



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS DE  $Al_2O_3$  POR COMBUSTIÓN QUÍMICA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

PRESENTA :

LUIS ROGELIO GALLARDO BECERRA

TUTORA

DRA. SILVIA BULBULIAN GARABEDIAN

2008





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.

ESTA TESIS SE REALIZÓ EN LAS INSTALACIONES DEL INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES (ININ) Y EN LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO (UNAM) BAJO LA DIRECCIÓN DE LOS DOCTORES SILVIA BULBULIAN GARABEDIAN Y FRANCISCO GRANADOS CORREA

AGRADEZCO A LAS AUTORIDADES DE AMBAS INSTITUCIONES LAS FACILIDADES QUE ME BRINDARON.

DEDICATORIA:

A MI ESPOSA GUADALUPE ESCALANTE GODÍNEZ  
POR SU PACIENCIA.

# ÍNDICE

# PÁGINA

Introducción.....	2
-------------------	---

## CAPÍTULO 1. GENERALIDADES

1.1. Óxidos metálicos.....	7
1.1.1. Óxido de aluminio.....	7
1.1.2. Síntesis del óxido de aluminio.....	11
1.1.2.1. Calcinación.....	12
1.1.2.2. Combustión química.....	13
1.2. Procesos de adsorción.....	15
1.2.1. Definiciones.....	15
1.3. Análisis por activación neutrónica.....	16
1.3.1. Reactor nuclear Triga Mark III.....	17

## CAPÍTULO 2. ASPECTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales y reactivos.....	21
2.1.2. Síntesis.....	21
2.1.2.1. Calcinación.....	21
2.1.2.2. Combustión química.....	22
2.2. Caracterización de los materiales.....	23
2.2.1. Difracción de rayos X.....	23
2.2.2. Área específica, volumen total de poro y radio de poro	24
2.2.3. Espectroscopía infrarroja.....	24
2.2.4. Microscopía electrónica de barrido.....	24
2.2.5. Análisis semicuantitativo microelemental.....	25
2.3. Experimentos de adsorción.....	25

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Síntesis.....	28
3.2. Caracterización.....	29
3.2.1. Difracción de rayos X.....	30
3.2.2. Área específica, volumen total de poro y radio de poro	35
3.2.3. Espectroscopía infrarroja.....	37
3.2.4. Microscopía electrónica de barrido.....	40
3.2.5. Análisis semicuantitativo microelemental .....	43
3.3. Experimentos de adsorción .....	47
Conclusiones.....	50
Referencias.....	51
Índice de Figuras y Tablas.....	55
Anexo.....	57
Índice del Anexo.....	58
Índice de Figuras y Tablas del Anexo.....	102



# **INTRODUCCIÓN**

## INTRODUCCIÓN

El objetivo de esta tesis es sintetizar el óxido de aluminio en forma de polvo, por el método de combustión, que es una técnica nueva. Los polvos están considerados como materiales policristalinos desde el punto de vista de la ciencia de los materiales, (Suryanarayana y Grant, 1998). Se delimitará el estudio del polvo del óxido de aluminio a dos fases: alfa y gamma. También se sintetizará el óxido de aluminio por el método de calcinación para las fases alfa y gamma y se compararán las propiedades del polvo entre ambos métodos. En la literatura que se refiere al óxido de aluminio se ha reportado el diagrama de fases del óxido de aluminio para los distintos minerales naturales y las temperaturas de elaboración (Gates, 1997).

La síntesis de óxidos metálicos, ha sido una de las actividades químicas fundamentales a través de todos los tiempos, esto se debe a la importancia que tienen los materiales inorgánicos en muchos aspectos de la industria. En particular se ha encontrado un gran número de aplicaciones del óxido de aluminio, entre estas aplicaciones están el uso catalítico de la alúmina en su fase gamma.

La primera aplicación de la alúmina fue su uso como el mineral más conveniente para obtener el aluminio puro. Charles Martin Hall fue uno de los primeros científicos que trató de encontrar un método barato para producir aluminio metálico. Hall sabía que sólo los metales más activos, como el sodio y el potasio, eran agentes suficientemente fuertes para reducir y liberar al aluminio del cloruro de aluminio fundido. Pero tanto el potasio como el sodio eran demasiado caros para ser utilizados en la producción industrial en masa del metal. Hall finalmente descartó todos los métodos que dependían de la acción

de un agente reductor y recurrió a la electrólisis, a pesar de saber que Davy, quien aisló los metales alcalinos por electrólisis, falló al intentar obtener aluminio puro por este método. La alúmina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , era el punto de partida lógico. En la forma hidratada, la alúmina es el componente principal de la bauxita, el mineral más rico en aluminio. Pero la alúmina tiene un punto de fusión tan extremadamente elevado (2045 °C) que Hall se dio cuenta de que era comercialmente impracticable fundir el óxido. Sin embargo, para que una corriente eléctrica pudiera liberar el aluminio de la alúmina, tenía que ser fundida o disuelta. Quizás, pensó Hall en uno de esos chispazos de genio, pudiera encontrarse algún mineral que actuara como disolvente del óxido de aluminio. Después de probar algunos de éstos, dio con un sólido vítreo, blanco lechoso, llamado criolita,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Fundió la criolita con alguna dificultad (punto de fusión = 1000 °C) y luego agregó algo de alúmina. La alúmina se disolvió con facilidad. Pasó una corriente eléctrica a través de la solución de alúmina y criolita y encontró que se depositaba aluminio metálico en el cátodo. (Choppin y Jaffe, 1968). Paul Héroult también aisló el aluminio metálico, de manera independiente, por un método idéntico al de Hall. (Choppin y Jaffe, 1968). El aluminio es el metal no ferroso de mayor uso en la actualidad.

En el capítulo primero se describen los usos generales del óxido de aluminio y sus propiedades químicas, térmicas, mecánicas, económicas, etc. Asimismo se ponen de relieve las definiciones esenciales de los procesos de adsorción. Se describe cómo se realiza el análisis por activación neutrónica y las características del reactor nuclear Triga Mark III, que se utilizó para hacer los estudios de adsorción de cobalto en medio acuoso sobre el óxido de aluminio sintetizado en forma de polvo.

En este trabajo se propuso una técnica nueva, que consiste esencialmente en la combustión química de un nitrato metálico que se combina con un combustible

orgánico para obtener un óxido metálico; el proceso es rápido y produce materiales con alta pureza. De esta técnica se deriva la síntesis vía combustión en solución para preparar una variedad de micromateriales con propiedades únicas desde el punto de vista químico, físico y óptico. Estos micromateriales tienen tamaños de partícula de 1 a 100 nm y se utilizan como sensores, catalizadores y como materiales adsorbente (Mimani y Patil, 2001; Kingsley y Patil, 1988; Chick et al., 1990; Patil et al., 2002).

En el capítulo segundo se mencionan los materiales y reactivos empleados, los métodos de síntesis y las técnicas de caracterización que se necesitan para la obtención del óxido de aluminio. Se especifica el porcentaje de pureza de los reactivos y el tipo de agua usada. A continuación, se mencionan las técnicas que permitieron caracterizar los óxidos sintetizados, específicamente para determinar las propiedades estructurales y superficiales de los óxidos de aluminio sintetizados. Posteriormente se realizaron los experimentos de adsorción utilizando el método tipo batch o por lotes para la adsorción de cobalto presente en solución acuosa y así determinar su cinética de adsorción.

En el tercer capítulo se reportan los resultados y discusión de los mismos comparándolos con lo establecido en la literatura consultada previamente. Se analizan los datos de difracción de rayos X, área específica, volumen de poro, radio de poro, espectroscopía infrarroja de transmisión, análisis semicuantitativo microelemental, adsorción de cobalto presente en solución acuosa y su estudio cinético, todos estos datos para el polvo del óxido de aluminio sintetizado por calcinación y combustión.

Se considera importante aplicar el óxido de aluminio en la adsorción de cobalto en solución acuosa, porque la primera aplicación del cobalto consiste en el cobaltado de ciertos instrumentos, en particular de cirugía, obtenido por vía

electrolítica. Las demás aplicaciones del cobalto conciernen a la preparación de esmaltes y pinturas. Además el óxido de cobalto se emplea en la impresión de billetes de banco; el óxido de cobalto conocido como "azul de Thénard", es muy tenaz, es el aluminato  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CoO}$  (Tombeck, 1982). Por esto, se considera una opción natural, estudiar la adsorción de cobalto en solución acuosa utilizando el óxido de aluminio. Para completar el panorama se menciona que el radio atómico metálico del aluminio es  $1.43 \text{ \AA}$  mayor que del cobalto que es  $1.25 \text{ \AA}$ , por lo que se espera que el cobalto se introduzca en los huecos que se formen al sintetizar el óxido de aluminio por el método de calcinación y el método de combustión.

Finalmente, se detallan las conclusiones que este estudio permitió alcanzar, entre ellas la principal se puede resumir en estas frases: la síntesis de la alúmina por el método de combustión química haciendo uso de urea como combustible químico, presenta ventajas al compararla con la realizada por el método de calcinación, ya que la técnica por combustión química durante 5 minutos, resultó ser rápida, de fácil síntesis y económica. Además se encontró que tiene buena capacidad para adsorber cobalto.

**CAPÍTULO 1**  
**GENERALIDADES**

## Capítulo 1. GENERALIDADES

### 1.1. Óxidos metálicos

Se ha definido el concepto de óxido metálico en la literatura científica histórica desde hace mucho tiempo. Se considera que la estancia de Priestley en París en 1774 durante la cual éste le habló de sus descubrimientos a Lavoisier, dio término al concepto de flogisto que se tenía en esa época y después Lavoisier creó la palabra oxígeno, y a partir de sus experimentos con el óxido de mercurio, consideró al oxígeno como la sustancia responsable de la oxidación de los metales (Choppin y Jaffe, 1968). Por lo tanto, se estableció una definición muy sencilla para los óxidos: El oxígeno es un elemento muy activo que forma directamente compuestos con todos los elementos, a excepción de los llamados gases raros. Se les llama óxidos a los compuestos simples que forma el oxígeno.

Al hacer un análisis cuidadoso de toda la tabla periódica, se ve que aproximadamente ochenta de los elementos químicos se clasifican como metales; los metales son aquellos elementos que tienden a donar electrones, es decir, a convertirse en cationes, en tanto que su segunda propiedad principal es la formación de óxidos no volátiles.

#### 1.1.1. Óxido de Aluminio

El óxido de aluminio, también llamado alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es un producto intermedio de la obtención de aluminio a partir de la bauxita (Tombeck, 1982). Se utiliza como revestimiento de protección y como adsorbente para purificar productos químicos. El

óxido de aluminio cristalino se llama corindón y es utilizado sobre todo como abrasivo. El corindón transparente (de origen natural) se llama rubí cuando es rojo y zafiro en los otros casos, utilizándose en joyería y en los emisores de rayos láser. El rubí y el zafiro también pueden ser producidos artificialmente.

El óxido de aluminio se halla en la naturaleza en estado anhidro y cristalino, generalmente coloreado por diversas impurezas (Tombeck, 1982). Considerado como piedra preciosa, es muy duro. Las variedades más importantes son: El corindón, incoloro, más o menos puro; el rubí oriental, rojo, coloreado por el cromo; el zafiro, azul, coloreado por el cobalto; la amatista oriental, violeta, coloreada por el manganeso; la esmeralda oriental, amarillo verdosa. El esmeril es una mezcla de alúmina y óxido de hierro. El óxido de aluminio se forma oxidando el metal en una corriente de oxígeno o por deshidratación del hidróxido  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . El óxido obtenido artificialmente es un polvo blanco, insoluble en el agua, soluble en los álcalis fundidos. Por fusión del óxido amorfo, se obtiene en forma cristalizada (piedras preciosas artificiales).

Regresando a la información proporcionada por Choppin y Jaffe, (1968): las formas hidratadas del óxido de aluminio (III),  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  se encuentran distribuidas ampliamente en la bauxita. Se han ideado métodos para sintetizar rubíes y zafiros a partir de mezclas fundidas de óxido de aluminio y óxido de cromo. Estas piedras preciosas no se distinguen fácilmente de las gemas naturales y se usan extensamente en formas variadas, tanto para instrumentos de precisión modernos como en joyería.

El *esmeril*, una alúmina natural, es extremadamente duro y se usa como abrasivo para moler, pulir, barrenar y cortar. La alúmina fundida (Alundum), que se usa como abrasivo, se prepara en grandes cantidades fundiendo alúmina natural (corundum)

en un horno eléctrico. Debido a su alto punto de fusión, la alúmina fundida es también un excelente material *refractario*. Se usa en recubrimientos para hornos y en ladrillos, bujías, crisoles y cementos refractarios. Como la alúmina es también químicamente inerte, se emplea como soporte de catalizadores y en algunos materiales de laboratorios, tales como placas porosas para el filtrado de soluciones químicas. La *alúmina activada* es un  $\text{Al}_2\text{O}_3$  muy poroso que se usa para adsorber humedad en algunos sistemas de aire acondicionado y para secar gases como el propano y butano, ambos combustibles importantes. Por otro lado, al consultar el libro de Wark y Warner, (1994), se encuentra que la alúmina activada, es un deshidratante que se reactiva al calentarse de 175 a 325 °C.

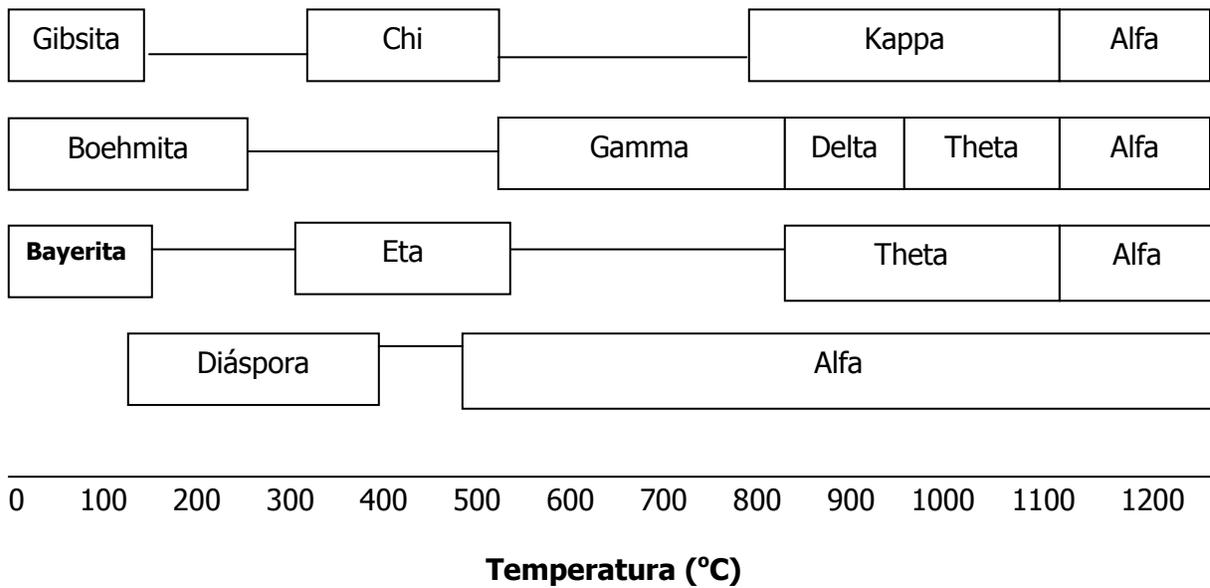
El óxido de aluminio se utiliza en la elaboración de cerámica y para revestir hornos. Es un catalizador importante (Tavard, 1996). Tiene un peso molecular de 101.96 (Cerac, 2007). La superficie de la alúmina es muy polar (Skoog y Leary, 1994). Se dice que las moléculas del óxido de aluminio son polares porque tienen una distribución desigual de cargas eléctricas (Choppin, 1968).

A su vez Gates, (1992), reporta que el catalizador más ampliamente aplicado es la  $\gamma$ -alúmina, que es el nombre más difundido de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , la cual es una de la familia de las alúminas de transición. Estas alúminas son sólidos metaestables formados a partir de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , cuando se calientan a varios cientos de grados Celsius, se descomponen en un óxido con un sistema microporo y un área superficial específica de cientos de metros cuadrados por gramo. Elevando la temperatura a alrededor de 1100 °C se producen transformaciones del sólido, con cambios en la estructura de las partículas primarias y colapso de la estructura del poro, llevando a la pérdida de casi toda el área superficial interna y dando por último la estructura sólida y extremadamente dura de la  $\alpha$ -alúmina,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , más conocida como corundum o

corindón, formada del  $\text{AlO}_6$  octaedral, que tiene un punto de fusión de 2100 °C (Gates, 1992).

Sin embargo, Mimani y Patil, (2001) mencionan que la  $\alpha$ -alúmina presenta geometría hexagonal y densidad 3.1 g/cm<sup>3</sup>. En el catálogo JCPDS se cita la referencia del Nacional Bureau Standard, Circular 539 9 3, USA (1960) y se da el valor de 3.987 g/cm<sup>3</sup> para la densidad. Para la  $\gamma$ -alúmina el catálogo JCPDS da el valor 3.674 g/cm<sup>3</sup>.

Retomando lo publicado por Gates, (1992), que dice que las alúminas de transición son los materiales de soporte para los catalizadores, más ampliamente usados, por varias razones: son inexpandibles, estables a temperaturas relativamente altas (aún bajo condiciones hidrotermales, como por ejemplo en la presencia de vapor); estables mecánicamente, se pueden formar fácilmente en procesos de extrusión con perfiles variados (típicamente, cilindros) con buena tenacidad física, y con facilidad se les puede formar con diversas estructuras de poro. Un camino para obtener la macroporosidad en una alúmina de transición, es agregar un material removible, tal como es el carbón negro, o polvo de sierra al cuerpo verde (un término usado en cerámica para denotar el sólido antes del encendido, es decir, el calentamiento al aire). El óxido metálico forma una estructura estable alrededor del material removible, y cuando este último es removido, por ejemplo, al ser quemado, deja macroporos con dimensiones determinadas por el material removible. En la Figura 1.1. se muestran las distintas fases del óxido de aluminio obtenidas a partir de distintos reactivos y temperaturas.

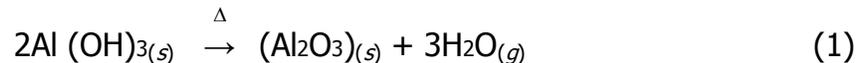


**Figura 1.1.** *Distintas fases del óxido de aluminio, obtenidas a partir de distintos reactivos y temperaturas.*

### 1.1.2. Síntesis del óxido de aluminio

Existen varios métodos para sintetizar el óxido de aluminio en forma de polvo, entre ellos se encuentran la calcinación y la combustión química.

Como referencia, y para poner de relieve el largo camino que ha representado la búsqueda de métodos más baratos, accesibles y rápidos que hagan uso de las sustancias nuevas como es el caso de la sustancias orgánicas que antes ni siquiera se contemplaban, se puede considerar clásica la manera de obtener óxido de aluminio, a partir del método citado por Choppin en 1968: Cuando se calienta el hidróxido de aluminio blanco gelatinoso, se forma el óxido blanco insoluble, la alúmina:



Gutiérrez-Campos y Díaz, (1999), describen en su artículo, que se han utilizado varios métodos para sintetizar óxidos metálicos tales como: depósito por capas atómicas, ruta de autoignición citrato nitrato, ruta modificada sol-gel, gelación y coprecipitación, ruta química, solución coloidal por pirólisis de vaporización, a partir del fundente, técnica de síntesis en una sola etapa, reacción de estado sólido, proceso sol-gel citrato, combustión, calcinación, etc. En esta investigación se utilizaron, los métodos de calcinación y de combustión.

### **1.1.2.1. Calcinación**

En este método se puede citar el resumen que Dewey y colaboradores en 1979 registraron como patente en Estados Unidos: es la descomposición de los cristales de nitrato de aluminio que comprende los siguientes pasos: *a)* fundir los cristales de nitrato de aluminio, temperatura de fusión: 73 °C, *b)* evaporarlos en un crisol a la temperatura de ebullición: 150 °C, por el tiempo suficiente para remover el agua y el ácido nítrico asociado para que el fluido tenga una concentración de agua y ácido nítrico menor que el 18% del peso inicial, *c)* continuar con la descomposición del producto del paso anterior, a una temperatura de entre 150 y 200 °C y disipar el calor de la condensación de los vapores resultantes, *d)* descomposición del producto del paso *c)* en una cama fluida a temperaturas de entre 300 y 400 °C para reducir las concentraciones residuales del nitrato entre 5 y 10 % del peso, *e)* descomponer el producto del paso *d)* en una cama fluida a temperaturas de entre 500 y 800 °C para reducir nuevamente las concentraciones de los nitratos residuales a menos de un 3% del peso y *f)* calcinar el producto del paso *e)* a una temperatura de al menos 1000 °C.

Por otro lado Freitas et al., (2006), reportaron que utilizaron hidróxido de aluminio y por el método de precipitación y subsecuente calcinación, obtuvieron alúmina porosa

con área superficial específica entre 35 y 250 m<sup>2</sup>/g y tamaño de partícula alrededor de 6 nm para temperaturas de calcinación menores a 1000 °C. Para temperaturas de calcinación superiores a 1000 °C el área superficial específica que reportaron fue de 35 m<sup>2</sup>/g y tamaño de partícula alrededor de 60 nm para  $\alpha$ -alúmina, y consideraron interesante a esta característica del proceso, porque el área superficial específica conocida en la literatura científica es de alrededor de 0 m<sup>2</sup>/g para un material aglomerado como lo es la fase alfa de la alúmina. Recalaron que un área superficial específica  $S > 35$  m<sup>2</sup>/g es muy buena para un material relativamente poroso, y que dependiendo del uso, se podría optimizar.

### **1.1.2.2. Combustión química**

La combustión química es cualquier reacción química que produzca calor. La combustión química implica destrucción y formación de enlaces químicos. En los últimos años se ha realizado una búsqueda de materiales que tengan propiedades distintas a las ya conocidas, utilizando combustibles orgánicos en la combustión química, como por ejemplo:

Chen y colaboradores en 2005, sintetizaron polvo de óxido de aluminio nanométrico por el método de síntesis por combustión química a baja temperatura (LCS) usando nitrato de aluminio nonahidratado y urea como materia prima. Las condiciones óptimas de síntesis que encontraron fueron con una razón molar 1:2 y la temperatura de ignición 700 °C, demostrando que este método tiene grandes ventajas comparado con los tradicionales, por ejemplo, es una síntesis rápida, fácil y económica ya que con tan solo 5 minutos de calentamiento, se pueden obtener óxidos de alta pureza y cristalinos, útiles para el tratamiento de contaminantes presentes en solución acuosa.

Bhaduri en 1997, utilizó nitrato de aluminio y nitrato de magnesio como reactivos y urea como combustible para sintetizar polvo de espinela nanocristalina binaria de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ .

Zhang et al., (1993), mencionaron en su estudio que se ha logrado sintetizar por combustión, compuestos de una sola fase, recubrimientos, cementos y polvos. Los materiales de una sola fase típicamente son cerámicos o intermetálicos. Estos investigadores mencionan en su artículo que la síntesis por combustión se ha usado para fabricar polvos cerámicos metálicos de óxidos simples o multicompuestos. Antes de aplicar este método, se mezclan los materiales precursores (reactivos) y se compactan, después se inicia la ignición a una temperatura elevada, de modo tal que la reacción química sólido-sólido se autopropague, convirtiendo los reactivos en productos.

Patil et al., (2002), llevaron a cabo una revisión a fondo sobre todas las aplicaciones de los distintos materiales que se pueden fabricar por medio de la síntesis por combustión química escribieron: "Ha surgido una técnica muy importante para la síntesis y procesamiento de cerámica avanzada (estructural y funcionalmente) para la catálisis, los compuestos, las aleaciones, los intermetálicos y los materiales: la síntesis por combustión química. La combustión química tiene los siguientes puntos de interés: la exotermicidad de la redox (reducción-oxidación o transferencia de electrones) se usa para producir materiales útiles, dependiendo de la naturaleza de los reactivos (sólidos, líquidos o gases) y la exotermicidad." Para terminar con lo que reportaron Patil et al., en 2002, y que es de interés para este estudio, es necesario mencionar que usaron la combustión química para sintetizar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de manera pura a alta temperatura.

Por otra parte Bhaduri et al., en 1997, aprovecharon las ventajas de la reacción exotérmica, para llegar a la composición estequiométrica de la mezcla

oxidante/combustible. Utilizó en su experimento nitrato de aluminio y urea; para llegar a la estequiometría deseada, las valencias de los reactivos oxidantes y reductores se determinaron por la razón equivalente que fue propuesta por Jain et al., (1981). La relación molar fue definida como 1:1, los reactivos fueron mezclados a la razón mencionada y puestos en un horno (Fisher Scientific, PA), mantenidos entre 450 y 500 °C. Los reactivos se fundieron y se descompusieron posteriormente con desprendimiento de gases terminando en una estructura esponjosa que entró en ignición, la reacción completa duró unos 4 a 5 minutos.

Mimani y Patil en 2001, encontraron un área superficial específica de 8 m<sup>2</sup>/g para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenido por combustión de nitrato de aluminio y urea. Se considera que este valor de área superficial específica para este material, es bueno para fines de uso como adsorbente en el tratamiento de desechos acuosos, además de su bajo costo.

## **1.2. Procesos de adsorción**

A través del tiempo ha sido necesario definir con mayor precisión el término adsorción porque en el ámbito de la química se han multiplicando las interacciones entre las distintas fases posibles de los materiales que forman una solución.

### **1.2.1. Definiciones**

Granados, (2004), en su tesis doctoral definió el término **sorción** que incluye la absorción y la adsorción, conjuntamente. La sorción es una expresión general para un proceso en el cual, un componente metálico contaminante se mueve desde una fase generalmente líquida para acumularse en otra que comúnmente es sólida. Por adsorción se entiende al proceso de adhesión de una sustancia sobre la superficie de sólidos sorbentes, mientras que la absorción es la penetración de las sustancias

dentro de los sólidos sorbentes. Cuando ocurren simultáneamente los dos procesos, al fenómeno se le llama sorción; el proceso inverso de la sorción se le conoce como *desorción*.

También Granados, (2004), definió en su tesis doctoral el término *sorbato*: como la sustancia que se mueve desde una fase para acumularse en otra y el material sobre el que lo hace es el *sorbente*.

### **1.3. Análisis por activación neutrónica**

La activación neutrónica es un método analítico que está basado en la irradiación con neutrones de un núclido estable, el cual puede transformarse en un núclido radiactivo, y de esta manera se puede realizar un análisis cuantitativo (Bulbulian, 2003). Este método tiene dos etapas principales:

1. Producción de átomos radiactivos mediante la irradiación de la muestra.
2. Medición e identificación de los mismos por medio de detectores. (López, 1990)

Este método, no permite establecer la forma química de los elementos, pero es altamente sensible y eficaz. Tiene la ventaja de poderse llevar a cabo de una manera completamente instrumental y es rápido. Es un método sensible y no es destructivo, no contamina la muestra después de la irradiación y es fácil identificar los elementos por medio de sus propiedades nucleares (Travesi, 1975).

De esta manera es posible encontrar directamente la concentración del elemento original sometido al análisis a partir de las radiaciones emitidas por los isótopos respectivos. Por medio del análisis por activación se pueden analizar cantidades

microscópicas de muchos elementos con precisión. Éste constituye una de las técnicas más recientes en el estudio multielemental de los materiales. La detección de la radiación se basa en el efecto ionizante causado por ésta, sobre materiales con los cuales interacciona. Los tipos de detectores más usados para producir los pulsos de la corriente al absorber los rayos gamma, son conocidos como detectores de centelleo y detectores semiconductores (Padilla, 2000).

### **1.3.1. Reactor nuclear Triga Mark III**

El reactor nuclear Triga Mark III, del Centro Nuclear "Dr. Nabor Carrillo Flores" es un reactor homogéneo de piscina, que se enfría con agua, se modera con hidruro de zirconio y agua y utiliza uranio enriquecido como combustible. Entre algunas de las aplicaciones que brinda este reactor, es en la investigación básica y tecnológica mediante el análisis por activación neutrónica.

El reactor opera en condiciones normales a una potencia de 1 Mw y puede liberar, en forma súbita, una cantidad de energía del orden de 23 Mw/s. En el núcleo del reactor se dispone de neutrones térmicos con un flujo aproximado de  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup> durante su operación a 1 Mw de potencia y con un flujo de alrededor de  $10^{16}$  n/cm<sup>2</sup> durante su operación pulsada. El reactor está diseñado para tener fácil acceso al interior del núcleo y a diversas posiciones experimentales (Fig. 1.2.) para poder irradiar diferentes materiales (Triga, 1968). (Ponce, 1980).

## DISPOSICION DE LOS ELEMENTOS DEL NUCLEO DEL REACTOR TRIGA MARK III

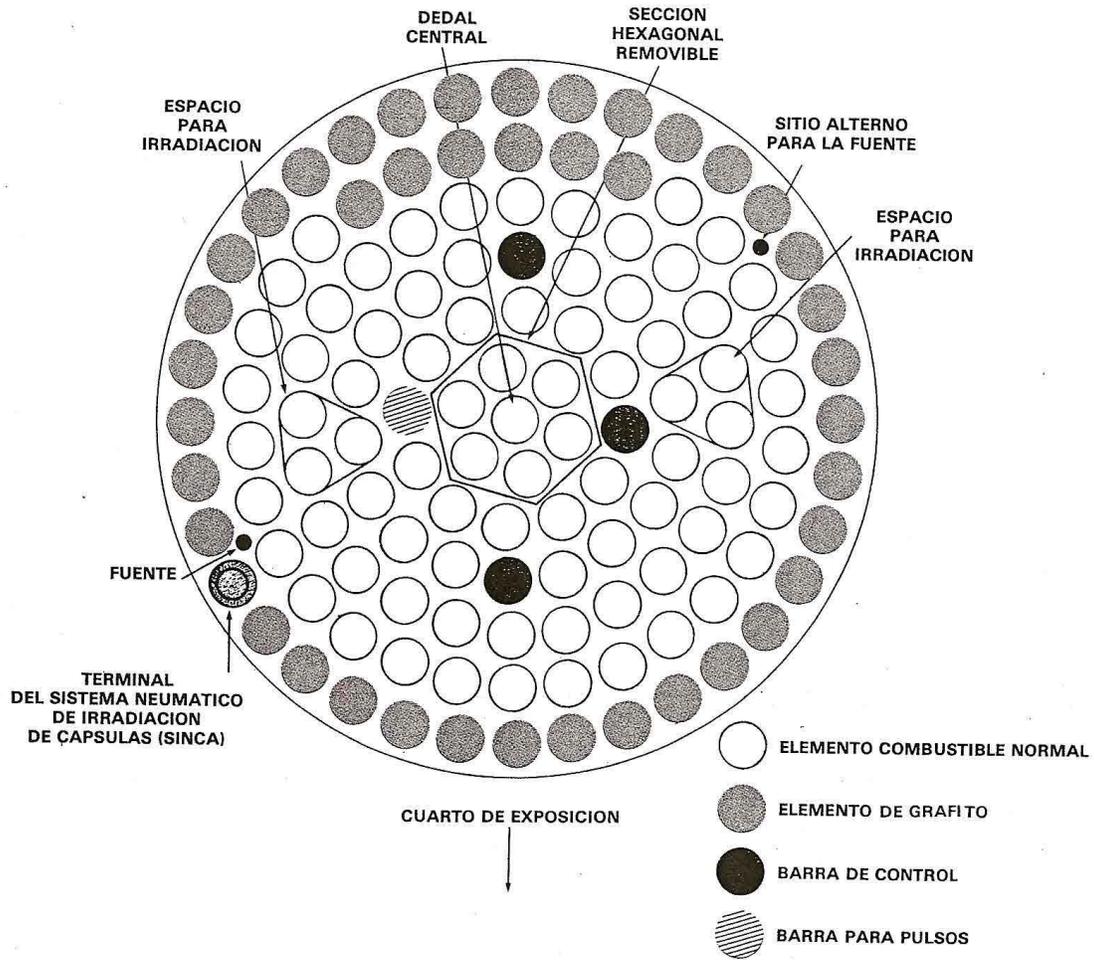
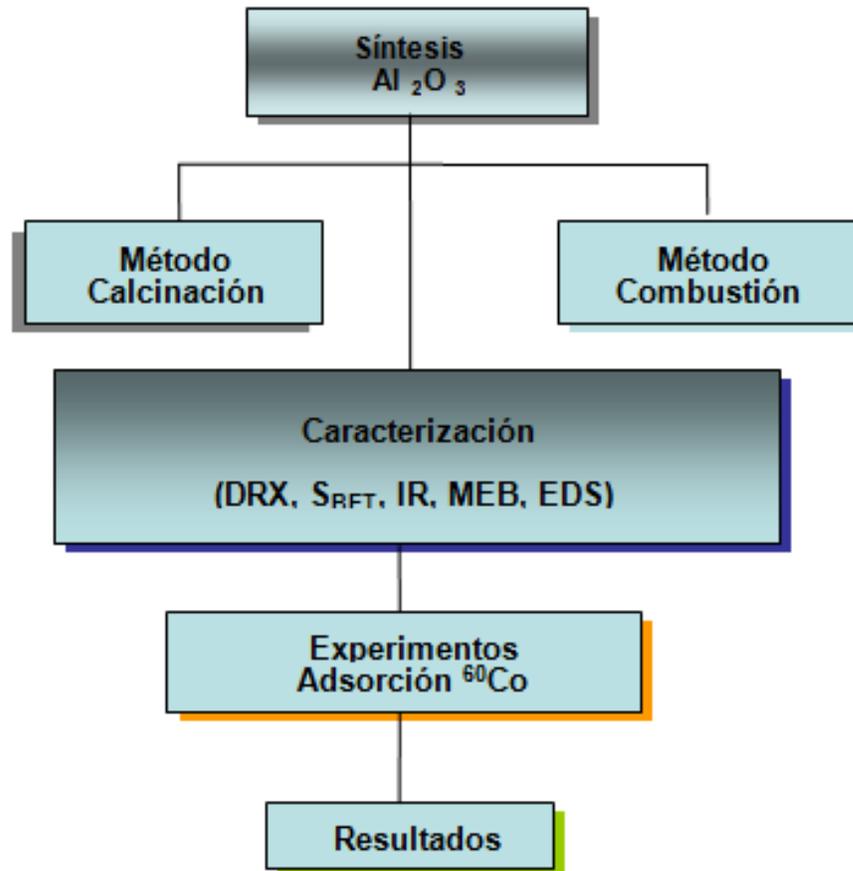


Figura 1.2. Reactor nuclear Triga Mark III

**CAPÍTULO 2**  
**ASPECTO EXPERIMENTAL**

## Capítulo 2. ASPECTO EXPERIMENTAL

El desarrollo del aspecto experimental de esta investigación, se llevó a cabo conforme al diagrama de flujo mostrado en la Figura 2.1.



**Figura 2.1.** *Diagrama de flujo*

## 2.1. Materiales y reactivos

Se emplearon los siguientes materiales y reactivos analíticos en esta investigación:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  al 98% de pureza, marca Sigma-Aldrich, Urea al 99-100.5% de pureza, marca Sigma Aldrich, para la obtención del cobalto se utilizó  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  al 98% de pureza marca J.T. Baker, agua destilada y desionizada para la preparación de las soluciones acuosas.

### 2.1.2. Síntesis

En este trabajo de investigación, para la obtención del óxido de aluminio se utilizaron el método de síntesis por combustión y el método por calcinación que a continuación se describen.

#### 2.1.2.1. Calcinación

Se pesaron, 0.4 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y se colocaron en un crisol de porcelana de 50 mL de capacidad, posteriormente se procedió a calcinar el reactivo durante dos horas a 1100 °C en una mufla, obteniéndose un polvo de color blanco de aspecto compacto, este polvo se denominará en lo sucesivo muestra  $A_{(\text{cal})}$ .

Se pesaron, 0.4 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y se colocaron en un crisol de porcelana de 50 mL de capacidad, posteriormente se calcinó el reactivo durante dos horas a 800 °C en una mufla, obteniéndose un polvo poroso de color blanco de aspecto compacto, este polvo se denominará muestra  $B_{(\text{cal})}$ .

### 2.1.2.2. Combustión química

Se pesaron 1.25 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y 0.4 g de urea, (relación molar 3.125:1), se colocaron dentro de un crisol de porcelana de 50 mL de capacidad, los reactivos se mezclaron homogéneamente con 1 mL de agua con la finalidad de obtener una mezcla uniforme, con la ayuda de una parrilla eléctrica se evaporó el agua para dejar la mezcla casi a sequedad, durante aproximadamente 15 minutos hasta obtener un sólido compacto, posteriormente la mezcla obtenida se calentó a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  en una mufla durante 5 minutos, obteniéndose un polvo poroso de color blanco. Este polvo se denomina muestra  $C_{(\text{comb})}$ .

Se pesaron 0.2 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y 0.4 g de urea, (relación molar 1:2), se colocaron dentro de un crisol de porcelana de 50 mL de capacidad, los reactivos se mezclaron homogéneamente con 1 mL de agua con la finalidad de obtener una mezcla uniforme, con la ayuda de una parrilla eléctrica se evaporó el agua para dejar la mezcla casi a sequedad, durante aproximadamente 2 minutos hasta obtener un sólido compacto, posteriormente la mezcla obtenida se calentó a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  en una mufla durante 5 minutos, obteniéndose un polvo poroso de color blanco. Este polvo se denomina muestra  $D_{(\text{comb})}$ .

Se pesaron 0.2 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y 0.4 g de urea, se colocaron dentro de un crisol de porcelana de 50 mL de capacidad, los reactivos se mezclaron homogéneamente con 1 mL de agua con la finalidad de obtener una mezcla uniforme, con la ayuda de una parrilla eléctrica se evaporó el agua para dejar la mezcla casi a sequedad, durante aproximadamente 2 minutos hasta obtener un sólido compacto, posteriormente la mezcla obtenida se calentó a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  en una mufla durante 5 minutos, obteniéndose un polvo poroso de color blanco. Este polvo se denomina muestra  $E_{(\text{comb})}$ .

## 2.2. Caracterización de los materiales

Los óxidos de aluminio sintetizados, fueron caracterizados estructuralmente y superficialmente empleando diferentes técnicas analíticas que a continuación se describen.

### 2.2.1. Difracción de rayos X

Los óxidos de aluminio que fueron sintetizados por los métodos de calcinación y combustión, fueron identificados mediante difracción de rayos X (DRX), se utilizó para ello un difractómetro de polvos SIEMENS D-5000 acoplado a un tubo de rayos X de ánodo de cobre. Se usó la línea de emisión  $K\alpha$  utilizando un monocromador de haz difractado. Se colocaron aproximadamente de 30 a 50 mg del material sintetizado seco ( $Al_2O_3$ ), sobre un portamuestras. Se empleó un intervalo angular de barrido comprendido entre 5 a 70° en "2 $\theta$ ". Los resultados obtenidos se compararon con las tarjetas número 42-1468 D (corundum) y 29-1486 D (gamma-óxido de aluminio) de los patrones de difracción reportados por el "Joint Comitté on Powder Diffraction Standards" (JCPDS). La línea de emisión  $K\alpha$  tiene una longitud de onda de 1.54056 Ångstroms, es el valor que se reporta en JCPDS, (1995), para el óxido de aluminio en fase alfa. La línea de emisión  $K\alpha$  tiene una longitud de onda de 1.5418 Ångstroms, es el valor que se reporta en JCPDS, (1995), para el óxido de aluminio en fase gamma.

### 2.2.2. Área específica, volumen total de poro y radio de poro

El área específica de los óxidos de aluminio sintetizados, fue determinada por el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) con la ayuda de un analizador Micromeritics Gemini 2359 empleando un tiempo de calentamiento de 2 h a 473 K. Posteriormente se midió el volumen total de poro ( $V_p$ ) de los sólidos inorgánicos sintetizados y se calcularon los valores de radio promedio de poro ( $r_p$ ) en nm, mediante la relación del volumen total de poro ( $V_p$ ) y el área específica BET ( $S_{BET}$ ) obtenidos y empleando la ecuación 2, descrita en la literatura (Lowel, 1979).

$$\frac{V_p}{S_{BET}} = \frac{r_p}{2} \quad (2)$$

El método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) puede aplicarse a sólidos porosos en los cuales la adsorción se realiza en n capas moleculares y está relacionada con el volumen del poro (Shaw, 2000).

### 2.2.3. Espectroscopía infrarroja

Para identificar la pureza de los materiales porosos sintetizados, se analizaron los óxidos de aluminio, mediante estudios de espectroscopía infrarroja, empleando el método de pastillado de KBr y utilizando un espectrofotómetro IR Nicolette 550.

### 2.2.4. Microscopía electrónica de barrido

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Philips XL-30, con 3.5 nm de resolución, un voltaje de aceleración de 30 kV y la ampliación 500X, con la finalidad de investigar la morfología de las superficies de las muestras obtenidas.

### **2.2.5. Análisis semicuantitativo microelemental**

Mediante el empleo del microscopio electrónico de barrido y empleando la técnica análisis por dispersión de rayos X (Energy dispersive X-ray análisis, también conocido como EDS, se procedió a la determinación del microanálisis químico elemental semicuantitativo de los óxidos sintetizados.

### **2.3. Experimentos de adsorción**

Los experimentos de adsorción sobre los óxidos de aluminio sintetizados, se realizaron utilizando una solución acuosa de cobalto (II) obtenida de una solución de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$   $1 \times 10^{-3}$  M, mediante experimentos estáticos tipo batch o por lotes. Los experimentos de adsorción fueron llevados a cabo a temperatura ambiente poniendo en contacto 100 mg del adsorbente con 10 mL de solución del ion metálico, el pH inicial de la solución de cobalto fue de 5.5, las fases sólidas y líquidas se agitaron por 2 horas a temperatura ambiente (20 °C) con la ayuda de un baño maría de temperatura controlada. Una vez concluido el tiempo de agitación, se procedió a separar las fases acuosas mediante centrifugación (5 minutos a 30000 rpm). A cada uno de los sobrenadantes obtenidos en la etapa anterior, se les determinó la cantidad de cobalto presente mediante análisis por activación neutrónica. Los sobrenadantes y sus respectivos patrones se irradiaron por 2 horas en la posición SIRCA (sistema rotatorio de cápsulas) del reactor TRIGA Mark III del Centro Nuclear con un flujo de neutrones de  $10^{12}$  a  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>s, midiéndose aproximadamente a los 6 días de decaimiento, las muestras se contaron por 10 minutos con una

geometría al contacto. El  $^{60}\text{Co}$  fue identificado por sus espectros de radiación gamma, se midieron los fotopicos a 1173 y 1322 keV (Lederer et al., 1967), (Leclerc y Cornu, 1974), usando un detector de Ge/hiperpuro acoplado a un analizador multicanal de 4096 canales, previamente calibrado con fuentes radiactivas de:  $^{204}\text{Tl}$ (70.84 keV),  $^{22}\text{Na}$  (511 y 1274.5 keV) y  $^{137}\text{Cs}$  (662 keV) y los resultados fueron procesados con la ayuda del programa computacional "Maestro". Los experimentos fueron realizados por triplicado para comprobar su reproducibilidad. Finalmente se procedió a determinar el porcentaje de adsorción de cobalto (II) en cada sólido sintetizado, mediante la medida del cobalto radiactivo en la solución patrón y en la solución remanente.

Se utilizó la siguiente relación:

$$\% \text{ Adsorción} = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100 \quad (3)$$

donde  $A_i$  y  $A_f$  corresponden a la radiactividad del  $^{60}\text{Co}^{+2}$  presente en los sobrenadantes antes y después de la adsorción, respectivamente.

**CAPÍTULO 3**  
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## Capítulo 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 3.1. Síntesis

A continuación se describen las propiedades físicas de los polvos sintetizados por las técnicas de calcinación y combustión química. La Tabla 3.1., muestra las técnicas utilizadas para preparar las muestras de óxido de aluminio.

Tabla 3.1. Muestras obtenidas por las técnicas de calcinación y combustión química.

Muestra	Técnicas utilizadas para preparar óxido de aluminio
$A_{(cal)}$	Calcinación de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ a 1100 °C por 2 horas
$B_{(cal)}$	Calcinación de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ a 800 °C por 2 horas
$C_{(comb)}$	Combustión de una mezcla de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y urea con una relación molar 3.25:1 a 1000 °C por 5 minutos
$D_{(comb)}$	Combustión de una mezcla de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y urea con una relación molar 1:2 a 800 °C por 5 minutos
$E_{(comb)}$	Combustión de una mezcla de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y urea con una relación molar 1:2 a 1100 °C por 5 minutos

Las muestras obtenidas por combustión se sintetizaron durante el mismo tiempo reportado por Kingsley, (1988), quien obtuvo una relación 1:2.5 y una densidad aproximada de 2.72 g/300 cm<sup>3</sup>. Mimani y Patil obtuvieron una densidad de 3.1/cm<sup>3</sup>.

Freitas et al., (2006), usaron el método de coprecipitación y como precursor el hidróxido de amonio con un calentamiento posterior, obtuvieron óxido de aluminio en fase gamma a 350 °C y óxido de aluminio en fase alfa a 1200 °C. Bhaduri et al., (1997) calcinaron a 1400 °C y 10 horas para obtener  $\alpha$ -alúmina.

Las características físicas de las muestras se enlistan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Características físicas de las muestras:  $A_{(cal)}$ ,  $B_{(cal)}$ ,  $C_{(comb)}$ ,  $D_{(comb)}$ ,  $E_{(comb)}$ .

Muestra	Color	Aspecto
$A_{(cal)}$	Blanco	Polvo
$B_{(cal)}$	Blanco	Polvo
$C_{(comb)}$	Blanco	Espuma
$D_{(comb)}$	Grisáceo	Laminar
$E_{(comb)}$	Blancuzco	Laminar

Es necesario hacer notar que la muestra  $C_{(comb)}$  resultó con el aspecto y color que reportó Biamino (2004). El producto obtenido tiene características de sólido espumoso.

### 3.2. Caracterización

Todas las muestras de alúmina sintetizadas por los métodos de calcinación y combustión, fueron caracterizadas mediante difracción de rayos X, área específica, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido y análisis semicuantitativo microelemental, a continuación se muestran los resultados obtenidos para cada análisis.

### 3.2.1. Difracción de rayos X

En la Figura 3.1., se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras de alúmina sintetizadas por los métodos de calcinación y de combustión química usando urea como combustible químico. Los difractogramas obtenidos fueron comparados con los patrones de difracción del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , revisando las tarjetas JCPDS 42-1468 para la  $\sigma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 10-0173 para el corundum ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), 29-0063 y 28-1486 para la gamma alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). La forma y posición de los picos en el ángulo  $2\theta$  de los difractogramas presentes en todas las muestras, indican que el compuesto obtenido corresponde al  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alúmina), las intensidades de estos picos revelan la presencia de fases cristalinas y amorfas.

Específicamente para la muestra  $A_{(\text{cal})}$  se observa, en la Figura 3.1.A., una serie de picos en el intervalo 25 a  $70^\circ$  de ángulo  $2\theta$ , la forma definida de estos picos indica una fase cristalina del compuesto, por lo que la alúmina sintetizada por calcinación está constituida por alúmina cristalina y pura en fase corundum. Este resultado coincide con Kingsley, que estudió el intervalo de  $27$  a  $60^\circ$  con 6 picos en la misma ubicación. En el catálogo JCPDS se reportan los picos por orden de intensidad en  $43.341^\circ$  (intensidad 100),  $35.151^\circ$  (intensidad 98),  $57.500^\circ$  (intensidad 96),  $25.577^\circ$  (intensidad 72),  $68.204^\circ$  (intensidad 57) y  $52.549^\circ$  (intensidad 48) como los seis primeros picos. Al observar el difractograma se observa que coincide con esta fase alfa del óxido de aluminio.

En la Figura 3.1.B. se ve el patrón de difracción para la muestra  $B_{(\text{cal})}$ , el cual tiene una serie de picos de baja intensidad y no bien definidos, localizados principalmente a  $35$ ,  $45$  y  $65^\circ$  para el ángulo  $2\theta$ , por la forma podemos determinar que esta muestra es alúmina en fase gamma. Guevara-Franco et. al., (2003), reportan en su síntesis de óxidos de aluminio en fase gamma, que los picos más notables están en  $45$  y  $67^\circ$ . El

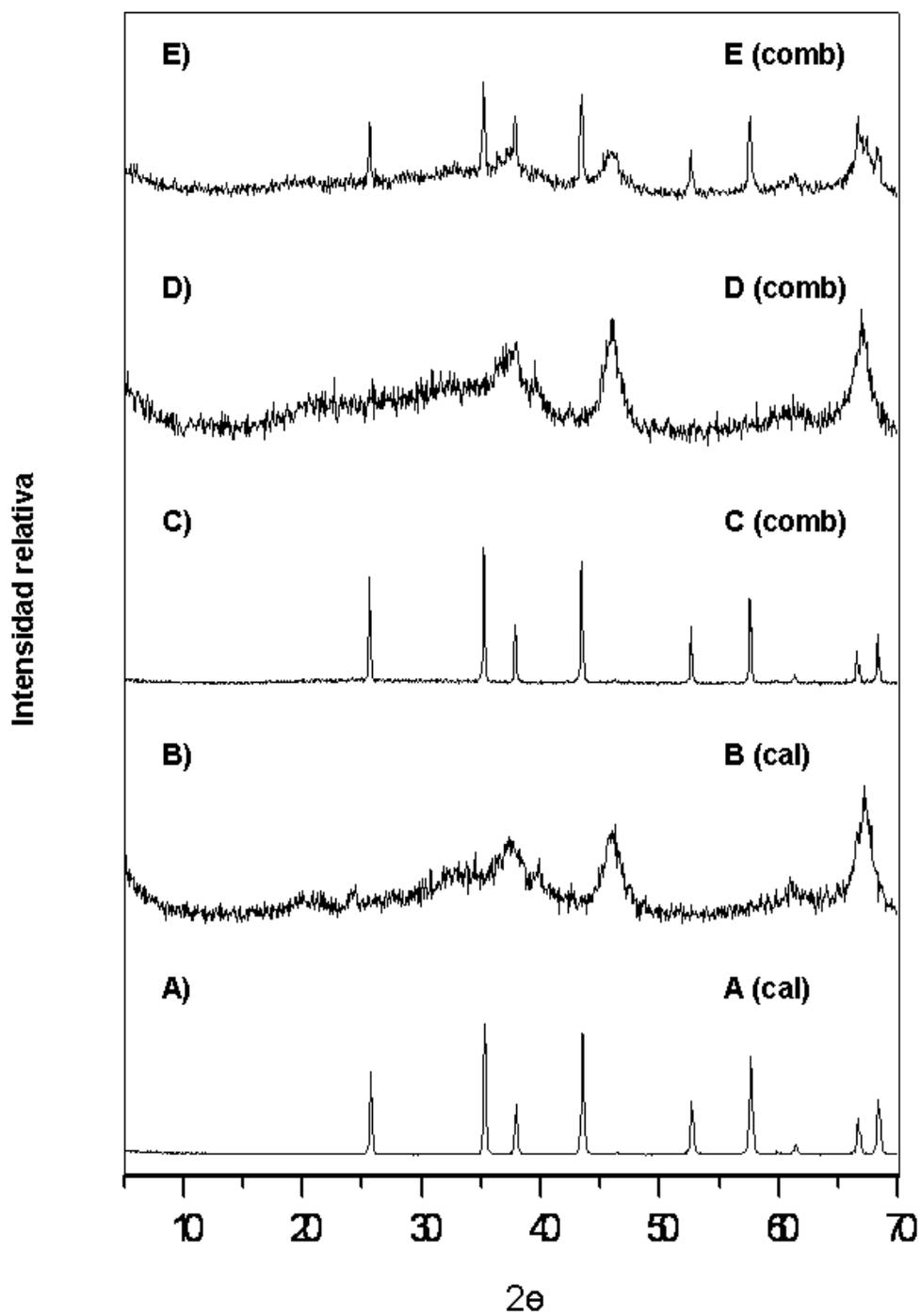
catálogo JCPDS se dan los picos con intensidad 100 en  $45.863^\circ$  y  $67.034^\circ$  para el ángulo  $2\theta$ ; y con intensidad 80, (que es la segunda en importancia), en el ángulo  $2\theta = 37.604^\circ$ , para esta fase gamma del óxido de aluminio. Por lo que esta fase queda identificada completamente.

Para la muestra  $C_{(comb)}$ , como se puede apreciar en la Figura 3.1.C., todos los picos de difracción de rayos X concuerdan con la posición e intensidad de la fase alfa alúmina (corundum) en fase cristalina.

Por otro lado, como se observa en la Figura 3.1.D., la muestra  $D_{(comb)}$ , presenta una serie de picos de baja intensidad localizados principalmente en el intervalo 25 a 70 grados del ángulo  $2\theta$ , la forma indefinida de estos picos, indica que se trata de la gamma alúmina en su fase amorfa.

Por último, en la Figura 3.1.E., la muestra  $E_{(comb)}$  presenta un patrón de difracción semejante a la alúmina, sin embargo se observa en el difractograma una serie de picos con altas y bajas intensidades por lo que este material está constituido de alúmina en fase amorfa y gamma en fase amorfa. Ozuna et al., (2004), reportaron que la transformación completa de gamma en alfa no ocurre hasta que se alcanzan temperaturas mayores que  $1100^\circ\text{C}$ .

De los resultados anteriores, cabe destacar que la temperatura es un parámetro importante para la formación de fases cristalinas, ya que los materiales sometidos a temperaturas alrededor de  $800^\circ\text{C}$  dan como producto materiales en fase gamma amorfa y los materiales sometidos a  $1100^\circ\text{C}$  permiten ordenar más las estructuras atómicas y dan como producto final un material totalmente cristalino como es el corundum ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Esto, para la misma relación molar 1:2, que es el caso de las muestras  $D_{(comb)}$  y  $E_{(comb)}$ . Se obtiene una fase cristalina a  $1000^\circ\text{C}$ , cuando la relación molar es 3.125:1, que es el caso de la muestra  $C_{(comb)}$ .



**Figura 3.1.** Espectros de difracción de rayos X del óxido de aluminio: Muestras:  $A_{(cal)}$ ,  $B_{(cal)}$ ,  $C_{(comb)}$ ,  $D_{(comb)}$ ,  $E_{(comb)}$ .

La Tabla 3.3., resume la información obtenida por difracción de rayos X para el óxido de aluminio obtenido por los métodos de calcinación y combustión química.

**Tabla 3.3.** Productos obtenidos por calcinación y combustión química.

Muestra	Producto obtenido
(cal)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
B <sub>(cal)</sub>	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
C <sub>(comb)</sub>	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
D <sub>(comb)</sub>	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
E <sub>(comb)</sub>	$\alpha\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En las Tablas 3.4. y 3.5. se presentan los índices de Miller (h k l) relativos a los planos cristalográficos en los cuales se da la difracción de rayos X, para el óxido de aluminio en fase alfa y alfa gamma respectivamente. (JCPDS, 1995). En la cuarta columna de estas tablas se da la distancia interplanar d calculada para cada uno de los ángulos  $2\theta$ .

**Tabla 3.4.** Ángulo  $2\theta$  de las mayores intensidades para el óxido de aluminio en fase alfa

Ángulo $2\theta$	Intensidad	Índices de Miller (h k l)	Distancia interplanar d (Å)
43.341	100	1 1 3	2,085
35.151	98	1 0 4	2,551
57.500	96	1 1 6	1,601
25.577	72	0 1 2	3,480
68.204	57	3 0 0	1,374
52.549	48	0 2 4	1,740

**Tabla 3.5.** Ángulo  $2\theta$  de las mayores intensidades para el óxido de aluminio en fase gamma

Ángulo $2\theta$	Intensidad	Índices de Miller (h k l)	Distancia interplanar d (Å)
45.863	100	4 0 0	1,975
67.034	100	4 4 0	1,397
37.604	80	3 1 1	2,382
39.492	50	2 2 2	2,281
19.451	40	1 1 1	4,561
60.899	30	5 1 1	1,520

### 3.2.2. Área específica, volumen total de poro y radio de poro

En la Tabla 3.6., se muestran los valores de las áreas específicas ( $S_{BET}$ ), del volumen total de poro y del radio de poro de las muestras sintetizadas por los métodos de calcinación y combustión química.

Como se ve en los resultados, se obtienen materiales con áreas específicas comprendidas entre 1.2083 a 80.5577 m<sup>2</sup>/g.

Los volúmenes de poro están comprendidos entre 0.0016 y 0.0841 cm<sup>3</sup>/g.

Los radios de poro, que se calculan con la ecuación 2:

$$\frac{V_p}{S_{BET}} = \frac{r_p}{2} \quad (2)$$

Tienen el valor mínimo 1.5610 nm y el máximo 4.4710 nm.

Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura por Freitas et al., (2006), que obtuvieron materiales de alúmina relativamente porosos con áreas específicas mayores a 35 m<sup>2</sup>/g para el óxido de aluminio en fase alfa. Mimani y Patil, (2001) obtuvieron un área específica de 8 m<sup>2</sup>/g para el óxido de aluminio en fase alfa. La muestra **C** (comb) alcanzó 55.87 m<sup>2</sup>/g, valor superior al reportado por Kingsley, que obtuvo 8.3 m<sup>2</sup>/g quien utilizó el método de combustión. Ozuna et al., (2004), reportaron 7 m<sup>2</sup>/g para el óxido de aluminio en fase alfa y 104 m<sup>2</sup>/g para el óxido de aluminio en fase gamma.

Como se puede observar en la Tabla 3.6., el material que presenta mayor área específica es la **B** (cal) sintetizada por calcinación y el que presenta menor área específica es la **A** (cal) también sintetizada por calcinación.

### Volumen total de poro

Es evidente que de las dos fases formadas por el método de calcinación, la gamma presenta un valor mayor del volumen total de poro comparada con la fase alfa y concuerda con lo establecido por Gates en 1992. Los valores del volumen total de poro obtenido por el método de combustión para las muestras  $C_{(comb)}$ ,  $D_{(comb)}$  y  $E_{(comb)}$  no muestran una diferencia tan grande entre sí, como las muestras  $A_{(cal)}$  y  $B_{(cal)}$  obtenidas por el método de calcinación.

### Radio de poro

En cuanto a los valores del radio de poro que se obtuvieron en este estudio son mayores que los reportados por los investigadores Deng y Lin que en 1997 lograron valores de 0.71 y 0.75 nm después de haber calcinado durante 6 horas. Los resultados obtenidos muestran que los materiales sintetizados son mesoporosos en general, porque Gregg y Sing (1982), clasificaron el tamaño de poro como microporosos cuando son <2 nm, mesoporos entre 2 y 50 nm y macroporos cuando son >50 nm.

**Tabla 3.6.** *Valores del área específica, volumen total de poro y radio de poro para el óxido de aluminio obtenido. Muestras:  $A_{(cal)}$ ,  $B_{(cal)}$ ,  $C_{(comb)}$ ,  $D_{(comb)}$ ,  $E_{(comb)}$ .*

Muestra	Fase	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$v_p$ ( $cm^3/g$ )	$r_p$ (nm)
$A_{(cal)}$	$\alpha-Al_2O_3$	1.2083	0.0016	2.6483
$B_{(cal)}$	$\gamma-Al_2O_3$	80.5577	0.0841	2.0879
$C_{(comb)}$	$\alpha-Al_2O_3$	55.8700	0.0436	1.5608
$D_{(comb)}$	$\gamma-Al_2O_3$	34.4856	0.0771	4.4714
$E_{(comb)}$	$\alpha\gamma-Al_2O_3$	48.4979	0.0519	2.1403

### 3.2.3. Espectroscopía infrarroja

Se reportan los resultados de la Espectroscopía infrarroja de transmisión. En la Figura 3.2., se exhiben los espectrogramas de las muestras  $A_{(cal)}$ ,  $B_{(CAL)}$ ,  $C_{(comb)}$ ,  $D_{(comb)}$ ,  $E_{(comb)}$ . En ellos se puede observar que las bandas de adsorción no fueron las mismas.

En la Figura 3.2.A. se puede ver para la muestra  $A_{(cal)}$  que las bandas de adsorción se ubicaron en 400 y 575  $\text{cm}^{-1}$ , las dos tienen un perfil agudo y están asociadas al enlace Al-O. Chen et al., (2005), encontraron bandas de adsorción en 400, 600 y 800  $\text{cm}^{-1}$ . Este espectrograma tiene una banda de adsorción en 3350  $\text{cm}^{-1}$  con un perfil que no es agudo y que se asocia a la torsión del enlace O-H, volviendo a citar el trabajo de Chen et al., (2005), que reportaron bandas de adsorción en 1500  $\text{cm}^{-1}$ , debido a un estiramiento del enlace O-H, y en 3300  $\text{cm}^{-1}$ , también mencionado por Kim, (2007).

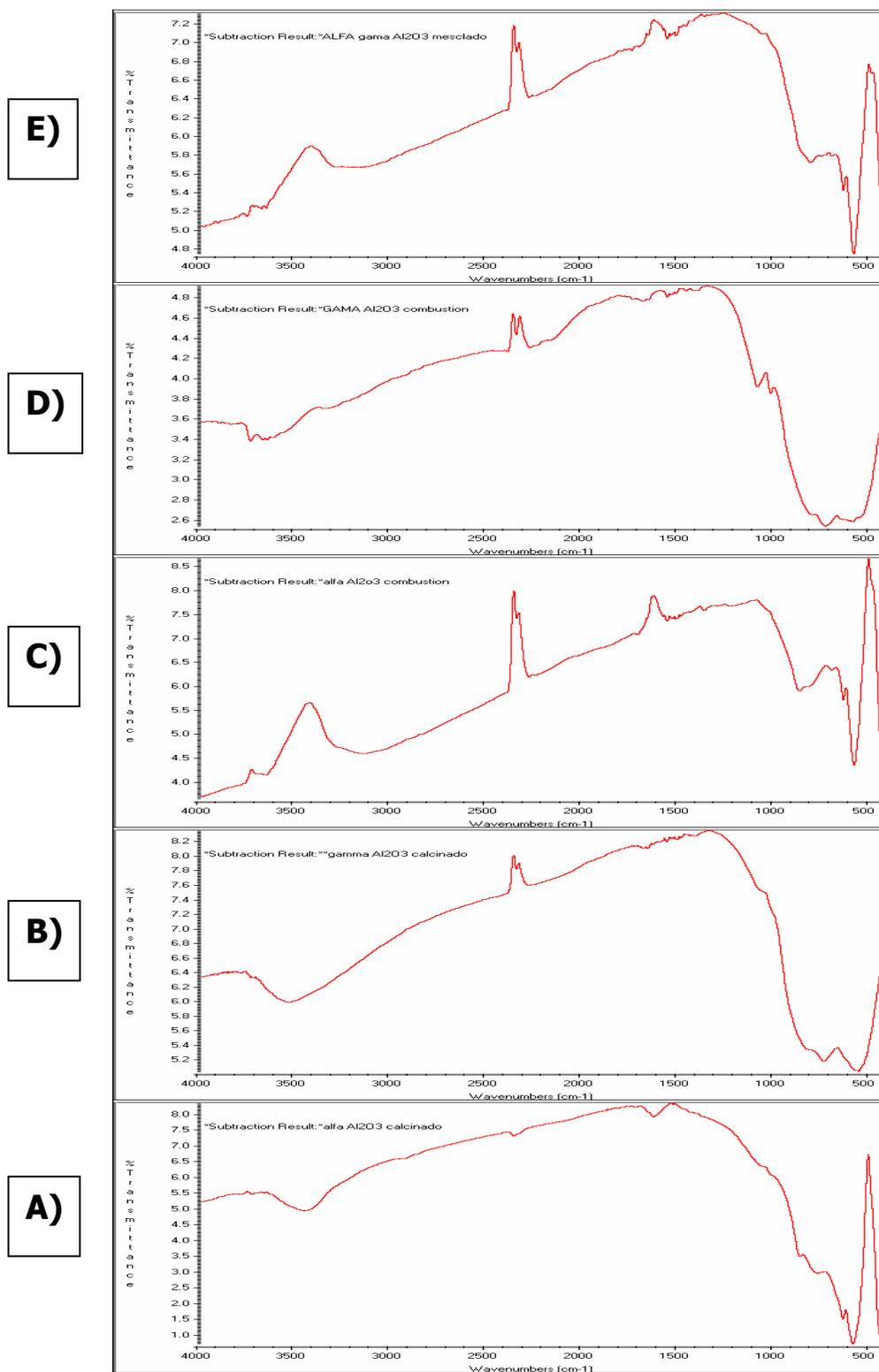
En la Figura 3.2.B., en el espectrograma para la muestra  $B_{(cal)}$  se observa que la banda de adsorción más notable está en 3,500  $\text{cm}^{-1}$  la cual corresponde al enlace O-H; por otro lado, es pertinente hacer notar que la banda de 1400  $\text{cm}^{-1}$  que Chen y colaboradores (2005) mencionaron, es prácticamente imperceptible, y la cual se asocia al enlace O-H (Chen et al., 2005). Además, en el extremo opuesto, están las bandas de adsorción de 525 y 700  $\text{cm}^{-1}$  que estos investigadores asocian al enlace Al-O.

En la Figura 3.2.C. correspondiente para la muestra  $C_{(comb)}$ , en el espectrograma se observan las bandas de adsorción que se asocian al enlace Al-O, y se encuentran en 400, 550 y 700  $\text{cm}^{-1}$ , con un perfil agudo. Raharjo et al., (2000), reportaron haber observado la banda de adsorción en 703  $\text{cm}^{-1}$  cuando sintetizaron óxido de aluminio en fase alfa.

En la Figura 3.2.D. para la muestra  $D_{(comb)}$ , se ve la banda de adsorción en  $700\text{ cm}^{-1}$  con un perfil muy agudo y que se asocia al enlace Al-O; la banda que aparece en 3600 tiene un perfil menos agudo y está asociada al enlace O-H, también mencionado por Kim, (2007).

Por último, en la Figura 3.2.E. la muestra  $E_{(comb)}$ , tiene un espectrograma infrarrojo con las bandas de adsorción que son la superposición de las bandas de adsorción de las fases alfa y gamma. Esto demuestra que el óxido de aluminio, obtenido por el método de combustión y utilizando urea como combustible, al llegar a  $1000\text{ °C}$  de temperatura, presenta las dos fases.

Raharjo et al., (2000), explicaron las diferencias observadas en las bandas de adsorción que se obtuvieron por espectroscopía infrarroja de transmisión, considerando que se deben a la influencia de la forma esférica de las partículas de los óxidos de aluminio sintetizados.



**Figura 3.2.** Espectrogramas infrarrojos de las muestras:  $A_{(cal)}$ ,  $B_{(cal)}$ ,  $C_{(comb)}$ ,  $D_{(comb)}$ ,  $E_{(comb)}$ .

### 3.2.4. Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 3.3., se muestran las fotografías del óxido de aluminio de microscopía electrónica de barrido con aumento de 500X y por medio de un detector de electrones retrodispersados, para las muestras:  $A_{(cal)}$ ,  $B_{(cal)}$ ,  $C_{(comb)}$ ,  $D_{(comb)}$ ,  $E_{(comb)}$ .

Se comparan las muestras  $A_{(cal)}$  y  $E_{(comb)}$  que fueron sintetizadas a 1100 °C y presentan una gran semejanza entre sí. Las muestras  $B_{(cal)}$  y  $D_{(comb)}$  sintetizadas a 800 °C también presentan un gran parecido una a la otra. Por último, la muestra  $C_{(comb)}$  sintetizada a 1000 °C tiene una apariencia distinta a las de las otras cuatro muestras. En general el tamaño de las partículas aglomeradas está en el mismo rango: de 2 a 50  $\mu\text{m}$  y son porosas, se afirma esto porque no son superficies continuas y presentan roturas, fisuras, cráteres, etc. que son característicos de las superficies porosas.

En la Figura 3.3.A., se puede observar la imagen de microscopía electrónica de barrido con aumento de 500X, que se obtuvo para la muestra  $A_{(cal)}$ ; en esta fotografía se aprecia que el tamaño promedio de las partículas de óxido de aluminio en fase alfa obtenido por calcinación, es en general de 20  $\mu\text{m}$  y el conjunto da la impresión de hojuelas aglomeradas, que conforman un material poroso. Este tamaño promedio de partícula coincide con lo reportado por de Patil, (2002). Por otra parte Freitas et al., (2006) reportaron un tamaño de partícula de 60 nm para  $\alpha$ -alúmina.

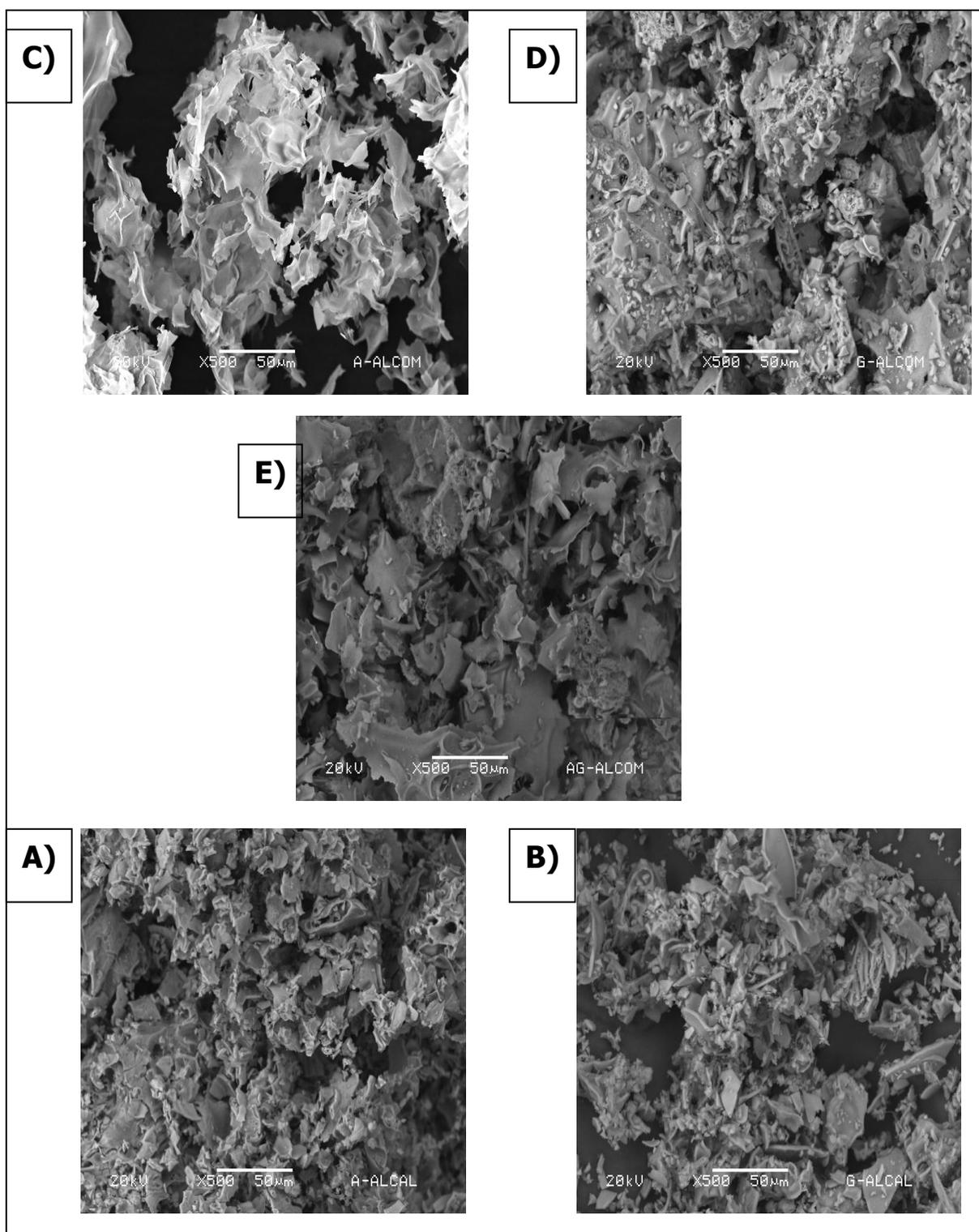
En la Figura 3.3.B., se puede observar la imagen de microscopía electrónica de barrido con aumento de 500X, que se obtuvo para la muestra  $B_{(cal)}$ ; en esta fotografía se aprecia que el tamaño promedio de las partículas de óxido de aluminio obtenido por calcinación fase gamma, es en general más irregular y la mayoría es mayor o menor que 20  $\mu\text{m}$  y el conjunto da la impresión de material aglomerado, poroso.

En la Figura 3.3.C., se puede observar la imagen de microscopía electrónica de barrido con aumento de 500X, que se obtuvo para la muestra  $C_{(comb)}$ ; en esta fotografía no se aprecia el tamaño promedio de las partículas de óxido de aluminio en fase alfa, obtenido por combustión debido a que tiene el aspecto de papel cebolla arrugado, con bordes muy deshilachados. Ozuna et al., (2004), reportaron un tamaño de partícula de 55 nm.

En la Figura 3.3.D., se puede observar la imagen de microscopía electrónica de barrido con aumento de 500X, que se obtuvo para la muestra  $D_{(comb)}$ ; en esta fotografía se aprecia que el tamaño promedio de las partículas de óxido de aluminio fase gamma, obtenido por combustión, es más irregular que las anteriores y se aprecian muchas partículas menores que  $1\ \mu\text{m}$  depositadas sobre estructuras con forma de ampolla y mayores a  $20\ \mu\text{m}$  y el conjunto da la impresión de un material poroso que forma un todo.

En la Figura 3.3.E., se puede observar la imagen de microscopía electrónica de barrido con aumento de 500X, que se obtuvo para la muestra  $E_{(comb)}$ ; en esta fotografía se aprecia que el tamaño promedio de las partículas de óxido de aluminio con las fases alfa gamma mezcladas, obtenido por combustión, también es muy irregular en cuanto al tamaño de las partículas y la morfología: aparecen partículas con forma de hojuelas lisas, otras son hojuelas de aspecto tubular, de agujas (acidular), de láminas redondeadas, etc. Es un material poroso.

En el libro de Kay, (1966), se puede observar una capa de óxido de aluminio obtenido electrolíticamente a 500 V y que presenta una apariencia rugosa, con una morfología menos variada que las obtenidas en este estudio.



**Figura 3.3.** Fotografías de Microscopía electrónica de barrido del óxido de aluminio: Muestras  $A_{(cal)}$ ,  $B_{(cal)}$ ,  $C_{(comb)}$ ,  $D_{(comb)}$ ,  $E_{(comb)}$ . Ampliación 500X en todos los casos.

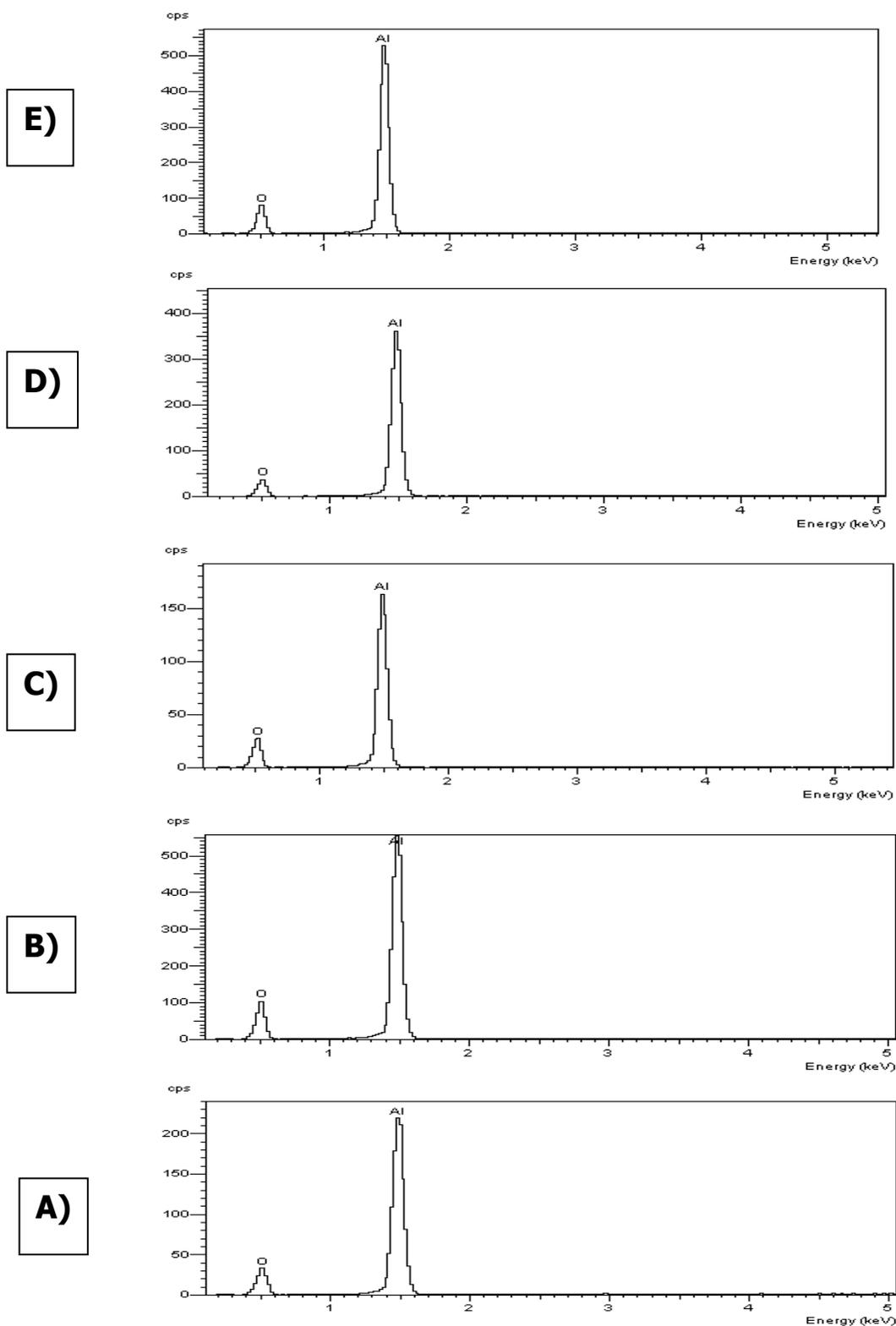
### 3.2.5. Análisis semicuantitativo microelemental

En la Tabla 3.7., se reportan los resultados del análisis semicuantitativo microelemental para las muestras  $A_{(cal)}$ ,  $B_{(cal)}$ ,  $C_{(comb)}$ ,  $D_{(comb)}$ ,  $E_{(comb)}$ . Se puede ver que los elementos constituyentes del óxido de aluminio son efectivamente aluminio y oxígeno.

Tabla 3.7. Análisis semicuantitativo microelemental de las muestras  $A_{(cal)}$ ,  $B_{(cal)}$ ,  $C_{(comb)}$ ,  $D_{(comb)}$ ,  $E_{(comb)}$ .

Muestra	Fase	Atomic(%) ( $Al_2/O_3$ teórica=47.06/52.94)	Element(%) ( $Al_2/O_3$ teórica=40/60)
$A_{(cal)}$	$\alpha-Al_2O_3$	46.68/53.32	40.38/59.62
$B_{(cal)}$	$\gamma-Al_2O_3$	43.25/56.75	43.76/56.24
$C_{(comb)}$	$\alpha-Al_2O_3$	45.13/54.87	41.89/58.11
$D_{(comb)}$	$\gamma-Al_2O_3$	47.06/52.94	40.02/59.98
$E_{(comb)}$	$\alpha\gamma-Al_2O_3$	46.61/53.39	34.11/65.89

Los resultados reportados del análisis semicuantitativo microelemental de las muestras  $A_{(cal)}$ ,  $B_{(cal)}$ ,  $C_{(comb)}$ ,  $D_{(comb)}$ ,  $E_{(comb)}$ , ponen en evidencia que los productos obtenidos son de óxido de aluminio y no contienen residuos de los reactivos que se emplearon, los espectros se pueden ver en la Figura 3.4.



**Figura 3.4.** Espectros de energía correspondiente al análisis semicuantitativo microelemental EDAX del óxido de aluminio: Muestras  $A_{(cal)}$ ,  $B_{(cal)}$ ,  $C_{(comb)}$ ,  $D_{(comb)}$ ,  $E_{(comb)}$ .

Analizando todos los resultados anteriores, se puede decir que el óxido de aluminio puede ser obtenido por ambos métodos de síntesis estudiados (método de calcinación y método de combustión química), sin embargo, de acuerdo al tratamiento térmico y la relación molar de sus precursores químicos para su síntesis, se puede establecer que se pueden formar diferentes fases cristalinas del óxido de aluminio tal como lo mostraron los patrones de difracción de rayos X de los materiales obtenidos, que fueron principalmente las fases ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Gates, (1992), establece que la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el soporte catalítico más ampliamente usado y que es una familia de las alúminas de transición, éstas son sólidos metaestables formados de Al(OH)<sub>3</sub> cuando se calienta a temperaturas de alrededor de 500 a 900 °C, tal como se muestra en el diagrama de las distintas fases de la alúmina obtenidas a partir de distintas temperaturas y reactivos (Figura 1.1., del capítulo I). También establece que cuando el sólido es calentado en aire, se descompone en un óxido con una morfología microporosa de gran área superficial. Cuando se calienta a temperaturas alrededor de 1100 °C, la estructura de sus partículas cambia y los poros se colapsan disminuyendo considerablemente su área superficial dando como resultado la fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corundum) que es totalmente cristalina, estable y extremadamente dura, la cual tiene un punto de ebullición bastante alto de 2100 °C. Entonces, las alúminas de transición como la familia de las  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, son los materiales más ampliamente usados para catálisis, por varias razones: son baratas, estables a temperaturas relativamente altas, mecánicamente estables, fácilmente formadas en proceso de extrusión (con varias formas, típicamente cilíndricas), presentan buena fuerza física y son fácilmente sintetizadas con una variedad de estructuras porosas. Una manera de construir macroporosidades en una alúmina de transición, es mediante la adición de un material removible tal como el carbón. El óxido metálico forma una estructura estable alrededor del material removible y cuando es removido, por ejemplo por combustión, forma macroporos con dimensiones determinadas por el material removible. Las dimensiones de los microporos son determinadas por la

compactación de las partículas primarias (cristalitos); los microporos y algunos mesoporos son espacios vacíos entre las partículas primarias que tienen dimensiones del orden de 10  $\mu\text{m}$ . Por lo analizado anteriormente y por la caracterización de los materiales sintetizados, se permite confirmar que la alúmina sintetizada por ambos métodos resulta ser un material poroso, con área superficial específica necesaria para estudios de adsorción, que presenta una buena estabilidad térmica, estas características le permiten ser un material ampliamente utilizado como adsorbente en el tratamiento un contaminante presente en solución acuosa. Se espera que las alúminas sintetizadas en fase cristalina gamma, presenten una mejor capacidad de adsorción frente a un contaminante, como en este estudio, el cobalto presente en solución acuosa. En este trabajo se supuso que el método de combustión química permitiría alcanzar las propiedades que ya se conocen por medio de la síntesis por calcinación, y se constató que sí son comparables las propiedades que se analizaron por ambos métodos.

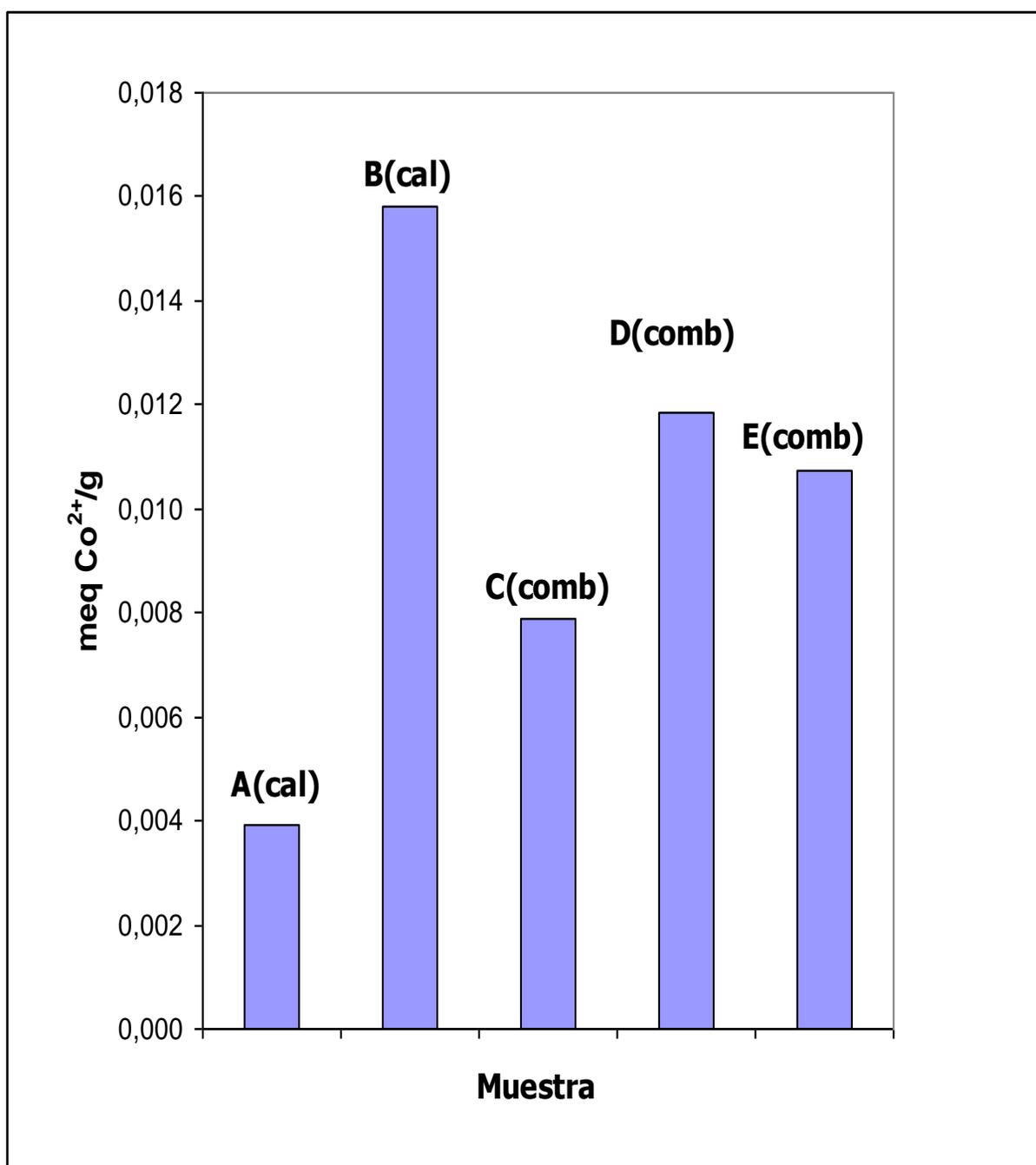
### 3.3. Experimentos de adsorción

La cantidad de cobalto adsorbido en miliequivalentes por gramo de óxido de aluminio y en porcentaje de adsorción sobre los materiales sintetizados por los métodos de calcinación y combustión química, se muestran en la Tabla 3.8. y la Figura 3.5. Se observa que la máxima capacidad de adsorción del cobalto sobre las alúminas sintetizadas, se presentó en el óxido de aluminio sintetizado por el método de calcinación (muestra  $B_{(cal)}$ ) ya que es mayor en comparación con las otras muestras estudiadas. Se establece que el óxido de aluminio obtenido por ambos métodos de síntesis estudiados, es capaz de adsorber el cobalto en solución acuosa, sin embargo, los resultados muestran que la estructura interna y superficial de los materiales es la responsable de la capacidad de adsorción del cobalto. Cuando la alúmina no se encuentra totalmente cristalina, permite que se adsorban materiales metálicos en su interior y por esto retiene el cobalto presente en solución acuosa, comportamiento que será disminuido cuando la estructura de la alúmina se encuentre totalmente cristalina, con sus átomos ordenados; cabe mencionar que el patrón de difracción de rayos X del material  $B_{(cal)}$  (Fig. 3.1.B) comprueba que se trata de una estructura mayormente amorfa y permite la introducción del cobalto en su estructura.

**Tabla 3.8.** Miliequivalentes de  $Co^{2+}$  adsorbidos en solución acuosa sobre el óxido de aluminio muestras.

Muestra	Fase	Meq $Co^{2+}$ /g	Adsorción relativa / $A_{(cal)}$
$A_{(cal)}$	$\alpha-Al_2O_3$	0.00394	1.0
$B_{(cal)}$	$\gamma-Al_2O_3$	0.01580	4.0
$C_{(comb)}$	$\alpha-Al_2O_3$	0.00790	2.0
$D_{(comb)}$	$\gamma-Al_2O_3$	0.01186	3.0
$E_{(comb)}$	$\alpha\gamma-Al_2O_3$	0.01074	2.7

Los resultados de la Tabla 3.8. y la Figura 3.5., muestran que la muestra  $B_{(cal)}$  es la que tiene mayor área superficial específica, y mayor volumen de poro, y lógicamente adsorbe mayor cantidad de cobalto (Tabla 3.8.). Sin embargo también se puede observar que la muestra  $D_{(comb)}$  adsorbe un 76% de lo que adsorbe  $B_{(cal)}$  teniendo la ventaja de que se puede preparar por combustión química con un tiempo de calentamiento muy pequeño (5 minutos) comparado con el tiempo de calcinación (2 horas) los dos a la misma temperatura de 800 °C.



**Figura 3.5.** Miliequivalentes de  $\text{Co}^{2+}$  adsorbidos en solución acuosa sobre óxido de aluminio: Muestras  $A_{(cal)}$ ,  $B_{(cal)}$ ,  $C_{(comb)}$ ,  $D_{(comb)}$ ,  $E_{(comb)}$ .

## CONCLUSIONES

El estudio del óxido de aluminio ya sea cristalino o amorfo, obtenidos por los métodos de calcinación y combustión química, mediante observaciones de la adsorción, mostraron que se logró una máxima capacidad para el cobalto presente en solución acuosa, sobre el óxido de aluminio sintetizado por el método de calcinación. La síntesis de la alúmina por el método de combustión química empleando urea como combustible químico, presentó ventajas comparada a la realizada por el método de calcinación, ya que la técnica por combustión química durante 5 minutos, resulta ser rápida, de fácil síntesis y económica y por otra parte tiene buena capacidad para adsorber cobalto, casi un 76% de lo que adsorbe la alúmina preparada por calcinación durante 2 horas. Este estudio muestra que la adsorción es función de las fases formadas durante las síntesis de la alúmina, las cuales dependen principalmente de la temperatura. En este caso, al calentar a 800 °C, temperatura, se forma una estructura amorfa de tipo gamma alúmina que permite alojar entre sus espacios al cobalto, comportamiento contrario cuando la estructura es totalmente cristalina, (corundum) alfa alúmina, al calentar los precursores a 1100 °C.

En un trabajo posterior sería interesante investigar los resultados que se obtengan al sintetizar óxido de aluminio por ambos métodos a temperaturas menores, 300 ó 400° C y analizar sus propiedades de adsorción.

## REFERENCIAS

- Bhaduri S., Zhou E., Bhaduri S. B., *Combustion synthesis of nanocrystalline powders in  $Al_2O_3 - MgO$  binary system*. Ceramic Engineering Science. **18** (1997) 645-652.
- Biamino S., Badini C., *Combustion synthesis of lanthanum chromite starting from water solutions: Investigations of process mechanism by DTA-TGA-MS*. Journal of the European Ceramic Society. **24** (2004) 3021-3034.
- Bulbulian S., *La Radiactividad*, La Ciencia **42**, Fondo de Cultura Económica (2003).
- Chen K.J., Zhai X.J., Chu G., Fu Y., Zhang X.S., Bai B., *Nanoparticles  $\alpha$ - $Al_2O_3$  prepared by combustion synthesis method*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. **15** (2005) 1103-1107.
- Chick L.A., Pederson L.R., Maupin G.D., Bates J.L., Thomas L.E., Exarhos, *Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders*. Materials Letters. **10**, (1,2) (1990) 6-12.
- Choppin G.R., Jaffe B., *Química ciencia de la materia, la energía y el cambio*. Publicaciones Culturales, México (1968).
- Deng S.G., Lin Y.S., *Microwave synthesis of mesoporous and microporous alumina powders*. Journal of Materials Science Letters. **16** (1997) 1291-1294.
- Dewey J., Rushing J., Scott C., *Decomposition of aluminum nitrate*. World Intellectual Property Organization, USA (1979).
- Freitas F. M., Mohallem T. D. S., Pereira F. R., Diniz C. F., Mohallem N.D.S., *Optimization study of laboratorial proceeds of alumina nanoparticulate synthesis for industrial scale application*. 29<sup>a</sup> Reunión Anual. Sociedad Brasileña de Química. Brasil (2006).
- Gates B.L., *Catalytic Chemistry*. Editions John Wiley & Sons. New York, USA (1992).
- Granados C.F., *Sorción de radioisótopos en sólidos inorgánicos*. Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana. México (2004).
- Gregg S.J., Sing K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press Inc. (London) LTD. Great Britain (1982).

- Guevara-Franco , Sandoval-Robles G., Domínguez-Esquivel, J.M., Zamora J. *Síntesis de óxidos mixtos de  $Al_2O_3$  -  $ZrO_2$  y el efecto de sulfatación*, Revista Mexicana de Ingeniería Química. **2** (2003) 29-33.
- Gutiérrez-Campos D., Díaz J. I., *Evolution of an alumina-magnesia/self-forming spinel castable. Part I: Microstructural features*. Cerámica. **45** (1999) 292-293.
- Halliday D., Resnick R., *Física*. Compañía Editorial Continental, S.A., México (1966).
- Jain S.R., Adiga, K.C., Paiverneker, V. R., *A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures*. Combustion and Flame. **40** (1981) 71.
- Joint Comitté on Powder Diffraction Standards. *Selected powder diffraction data for metals and alloys*. JCPDS International Centre for diffraction Data. Pennsylvania, USA (1995).
- Kay D.H., *Techniques for electron microscopy*. Davis Co. Philadelphia, USA (1966).
- Kim S., *Molecular diffusion, adsorption, and reaction on high area oxide surfaces as studied by FT-IR*. University of Pittsburgh. USA (2007).
- Kingsley J.J., Patil K.C., *A novel combustion process for the synthesis of fine particle  $\alpha$ -alumina and related oxide materials*. Materials Letters. **6**(11) (1988) 427–432.
- Leclerc J. C., Cornu A., *Neutron activation analysis Tables*. Heyden & Son Inc. London, Great Britain (1974).
- Lederer C.M., Hollander J.M., Perlman I., *Table of isotopes*. John Willey & Sons, Inc. New York, USA (1967).
- León L.E.G., *Física de los cristales*. Limusa. México (1984).
- Li J., Pan Y., Xiang C., Ge Q., Guo J., *Low temperature synthesis of ultrafine  $\alpha$ - $Al_2O_3$  powder by a simple aqueous sol-gel process*. Ceramics International. **32** (2006) 587-591.

- López R.C., *Análisis por activación neutrónica. Curso interregional de entrenamiento del OIEA sobre la aplicación de técnicas nucleares analíticas en recursos energéticos fósiles*. ININ, México (1990).
- Lowell S., *Introduction to powder surface area*. Interscience Publishers. Toronto, Canada (1979).
- Mimani T., Patil K. C., *Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites*. Materials Physical Mechanics. **4** (2001) 134-137.
- National Bureau Standards, Circular 539 9 3, USA (1960).
- Ozuna O., Hirata G.A., McKittrick J., *Pressure influenced combustion synthesis of  $\gamma$  and  $\alpha$ - $Al_2O_3$  nanocrystalline powders*. Journal of Physics: Condensed Matter. **16** (2004) 2585–2591.
- Padilla M., *Determinación de Hg en orina mediante análisis por activación neutrónica en odontólogos, como una medida de exposición ocupacional*. Tesis de Maestría. Gobierno del estado de México. México (2002) 18-20.
- Patil K. C., Aruna, S. T., Mimami T., *Combustion synthesis: an update*. Current Opinion in Solid State and Materials Science. **6** (2002) 507-512.
- Ponce M. A., *El reactor Triga Mark III del Centro Nuclear de México*. ININ, México (1980).
- Raharjo P., Ishizaki C., Ishizaki K. *Skeletal range FT-IR transmission spectra of submicron commercial high purity.  $\alpha$ - $Al_2O_3$  powders produced by different methods*. Journal of the Ceramic Society of Japan. **108** (2000) 1253.
- Shaw D.J., *Introduction to Colloid & Surface Chemistry*. Butterworth-Heinemann. London, Great Britain. (2000) 131.
- Skoog D. G., Leary J. J., *Análisis Instrumental*. España (1994).
- Suryanarayana C., Grant N. M., *X-Ray diffraction a practical approach*. Plenum Press, New York, USA (1998).
- Tavard A., *Enciclopedia científica. Tomo 2. Elementos del grupo 3*. Ediciones Larousse, S. A. México (1996).
- Tombeck D., *Enciclopedia de las ciencias, Larousse. Tomo 3. Metales térreos*. Ediciones Larousse, S. A. México (1982).

- Travesi A., *Análisis por activación neutrónica: teoría y práctica y aplicaciones*. Publicaciones Científicas de la Junta de Energía Nuclear. España (1975).
- Triga-Mark III Reactor: *Mechanical Maintenance and Operating Manual for Comisión Nacional de Energía Nuclear de México*. Gulf General Atomic. Inc. (1968).
- Wark K., Warner C.F., *Contaminación del aire, origen y control*. Limusa, Noriega Editores. México (1994).
- Zhang, Y., Stangle, G., *Ignitio criteria for self-propagation combustion synthesis*. Journal American Ceramic Society. **8** (1993) 1703-1711.

**Páginas electrónicas:**

Óxidos: <http://www.cerac.com/pubs/proddata/al2o3.htm>

Óxido de aluminio: <http://www.es.wikipedia.org/wiki/Aluminio.htm>

Reynolds Metals: <http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?wo=1981000401>

Sociedad Brasileña de Química: <http://www.s bq.org.br/29ra/>

SEM Aluminio: <http://met-tech.com/SEM1.html>

EDS: <http://pwtatlas.mt.umist.ac.uk/internetmicroscope/materials/edxa.html>

# **ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS**

**ÍNDICE DE FIGURAS**

FIGURA	CONTENIDO	PÁGINA
1.1.	Distintas fases del aluminio.	11
1.2.	Reactor nuclear Triga Mark III.	18
2.1.	Diagrama de flujo.	20
3.1.	Espectro de la difracción de rayos X del óxido de aluminio.	32
3.2.	Espectrogramas infrarrojos del óxido de aluminio.	39
3.3.	Fotografías de microscopía electrónica de barrido del óxido de aluminio.	42
3.4.	Espectros de energía correspondiente al análisis semicuantitativo microelemental EDAX del óxido de aluminio.	44
3.5.	Miliequivalentes de $\text{Co}^{2+}$ adsorbidos en solución acuosa sobre óxido de aluminio.	49

**ÍNDICE DE TABLAS**

TABLA	CONTENIDO	PÁGINA
3.1.	Muestras obtenidas por las técnicas de calcinación y combustión química.	28
3.2.	Características físicas de las muestras.	29
3.3.	Productos obtenidos por calcinación y combustión química.	33
3.4.	Ángulo $2\theta$ de las mayores intensidades para el óxido de aluminio en fase alfa.	34
3.5.	Ángulo $2\theta$ de las mayores intensidades para el óxido de aluminio en fase gamma.	34
3.6.	Valores del área específica, volumen y radio de poro.	36
3.7.	Análisis semicuantitativo microelemental.	43
3.8.	Miliequivalentes de $\text{Co}^{2+}$ adsorbidos en solución acuosa sobre óxido de aluminio.	48

**ANEXO**

## **INDICE DEL ANEXO**

**ÍNDICE DEL ANEXO**

SECCIÓN	CONTENIDO	PÁGINA	
A.1.	Ley de Bragg	60	
	Distancia $d$ entre planos adyacentes	66	
A.2.	Espectroscopía infrarroja	69	
	Transiciones rotacionales/vibracionales	71	
	Tipos de vibraciones moleculares	72	
	Acoplamiento vibracional	74	
	Aplicaciones cualitativas de la absorción en el infrarrojo medio	77	
	Región de frecuencias de grupo	80	
	La región de la "huella digital" entre $1200$ y $700\text{ cm}^{-1}$ ( $8$ a $14\ \mu\text{m}$ )	85	
	Limitaciones del uso de las gráficas de correlación	86	
	A.3.	Microscopía electrónica de barrido	88
		Fuente de electrones	90
Óptica para electrones		91	
Muestra y soporte de muestra		93	
Detectores		94	
Interacciones de los haces de electrones con los sólidos		94	
Dispersión elástica		95	
Interacciones inelásticas		96	
Producción de electrones secundarios		96	
Fluorescencia de rayos X		97	
Aplicaciones	97		
A.4.	Análisis semicuantitativo microelemental	99	

## A.1. Ley de Bragg

La ley de Bragg predice las condiciones en las cuales es posible la difracción de rayos X mediante un cristal. Al deducirla no se toma en cuenta la estructura de la celda unitaria, la cual está relacionada solamente con las intensidades de esos rayos. Las líneas llenas inclinadas en la Figura A.1.a., representan las intersecciones del plano de la figura con una serie arbitraria de planos que pasan por los centros difractores elementales. La distancia perpendicular entre los planos adyacentes se ha designado por  $d$ . Se pueden definir otras familias de planos como éstos, con diferentes espaciamentos interplanares.

La Figura A.1.b., muestra una onda plana que está en el plano de la figura, que llega a un miembro de la familia de planos definidos en la Figura A.1.a., formando los rayos incidentes un ángulo  $\theta$  con el plano. En la difracción de rayos X se acostumbra especificar la dirección de una onda dando el ángulo entre el rayo y el plano (el ángulo de llegada) y no el ángulo entre el rayo y la normal. Considérese una familia de rayos difractados que están en el plano de la Figura A.1.b. que contiene los centros difractores elementales. Los rayos difractados se combinarán para producir una intensidad máxima si la diferencia de trayectoria entre rayos adyacentes es un número entero de longitudes de onda, o sea,

$$a e - b d = h (\cos\beta - \cos\theta) = l \lambda \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{A01})$$

Para  $l = 0$  se obtiene  $\beta = \theta$

y el plano de los átomos obra como si fuera un espejo para la onda incidente, cualquiera que sea el valor de  $\theta$ .

Para otros valores de  $l$ ,  $\beta$  no es igual a  $\theta$ , pero el rayo difractado siempre se puede considerar como si fuera "reflejado" por una serie de planos diferentes de los mostrados en la Figura A.1.a., con un espaciamento interplanar diferente  $d$ . Ya que se desea describir cada haz difractado como una "reflexión" producida por un grupo dado de planos, y ya que en este análisis se trata sólo del grupo particular

de planos que se ven en la Figura A.1.a., se pasa por alto todos los valores de  $l$  diferentes de  $l = 0$  en la ecuación A01. También se puede demostrar que un plano de centros de difracción obra como un espejo (esto es,  $\beta = \theta$ ), ya sea que la onda incidente se encuentre o no en el plano de la Figura A.1.b.

La Figura A.1.c. muestra una onda incidente que llega a la familia de planos, de la cual se consideró un solo miembro en la Figura A.1.b. Para un solo plano ocurre "reflexión" tipo espejo para cualquier valor de  $\theta$  como se ha visto. Para tener una interferencia constructiva en el haz difractado por toda la familia de planos en la dirección  $\theta$ , los rayos que provienen de los diversos planos deben reforzarse unos a los otros. Esto quiere decir que la diferencia de trayectoria entre los rayos que provienen de planos adyacentes (abc en la Figura A.1.c.) deber ser un número entero de longitudes de onda, esto es:

$$2 d \sin \theta = m \lambda \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A02})$$

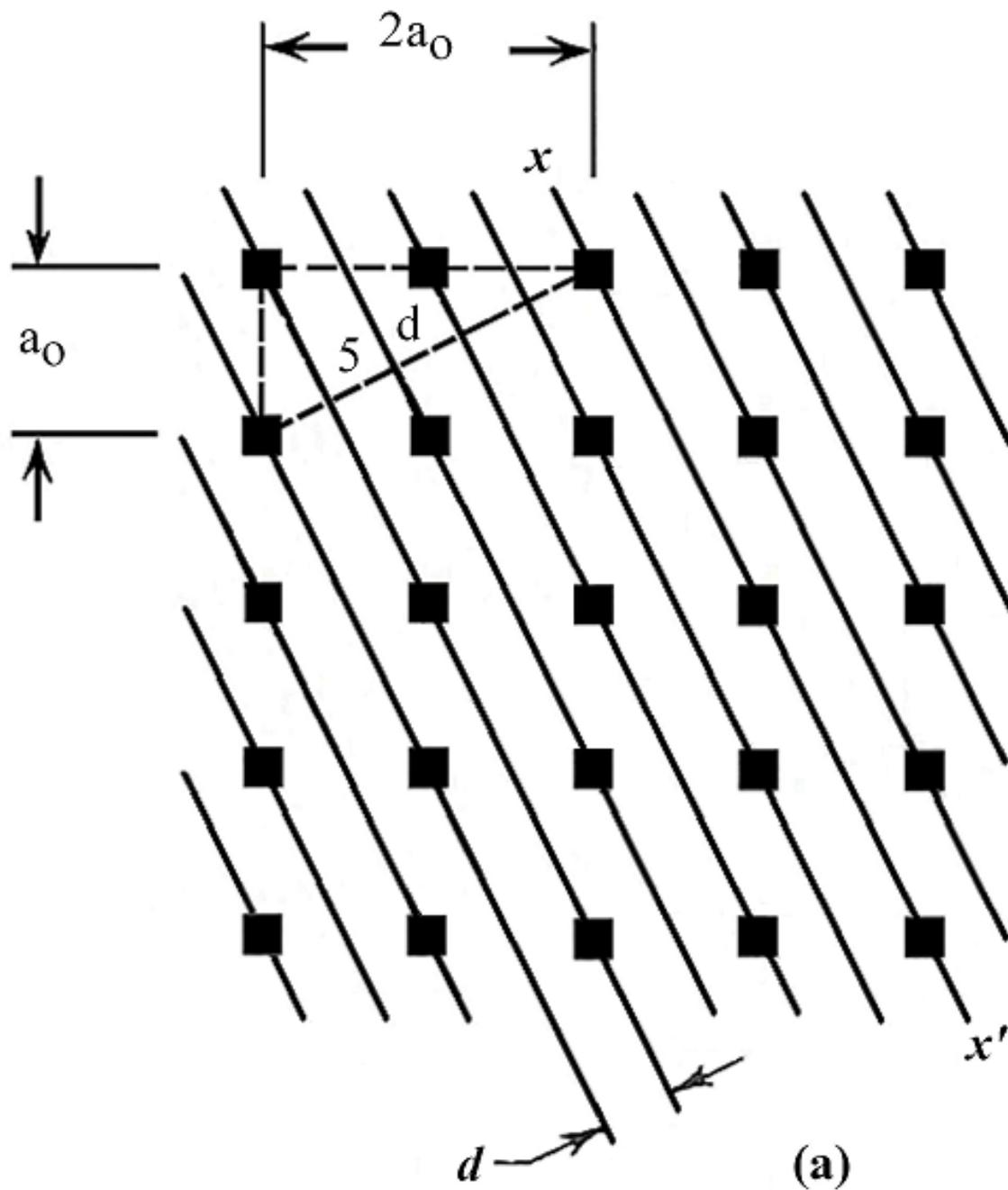
La relación anterior se llama ley de Bragg, en memoria de W. L. Bragg que fue quien primero la dedujo. La cantidad  $d$  en esta ecuación (el espaciamiento interplanar) es la distancia perpendicular entre los planos. Para los planos de la Figura A.1.a, el análisis muestra que  $d$  está relacionada con las dimensiones de la celda unitaria  $a$ , mediante la expresión:

$$d = a_0 / 5^{1/2} \quad (\text{A03})$$

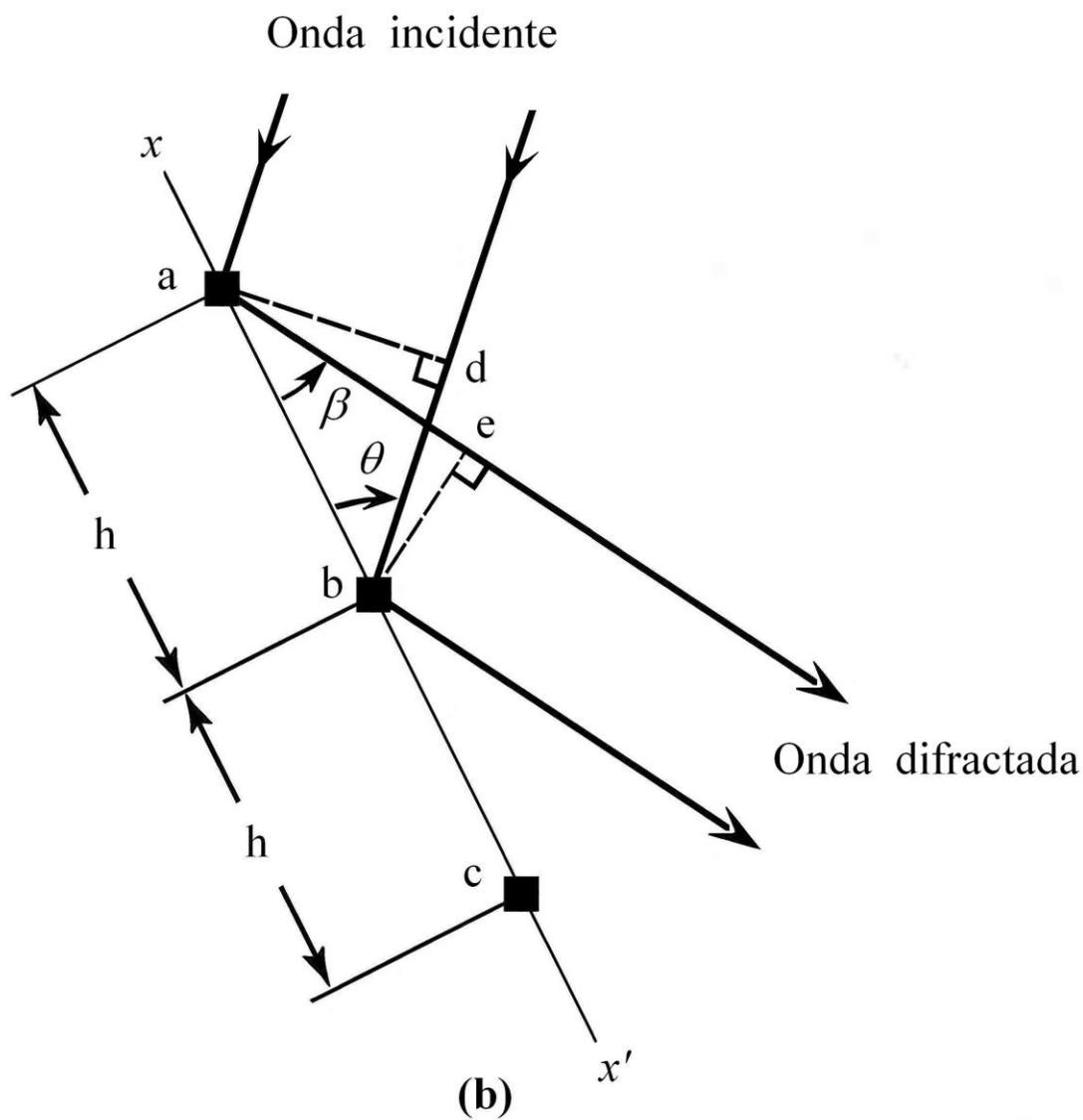
Si llega un rayo X monocromático incidente con un ángulo cualquiera  $\theta$  a un conjunto particular de planos atómicos, en general no se obtendrá un rayo difractado porque, en general, no quedará satisfecha la ecuación A02. Si los rayos X incidentes son de longitud de onda continua, se formarán rayos difractados cuando en el haz incidente (ecuación A02) haya longitudes de onda de valores

$$\lambda = (2 d \sin \theta) / m \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A04})$$

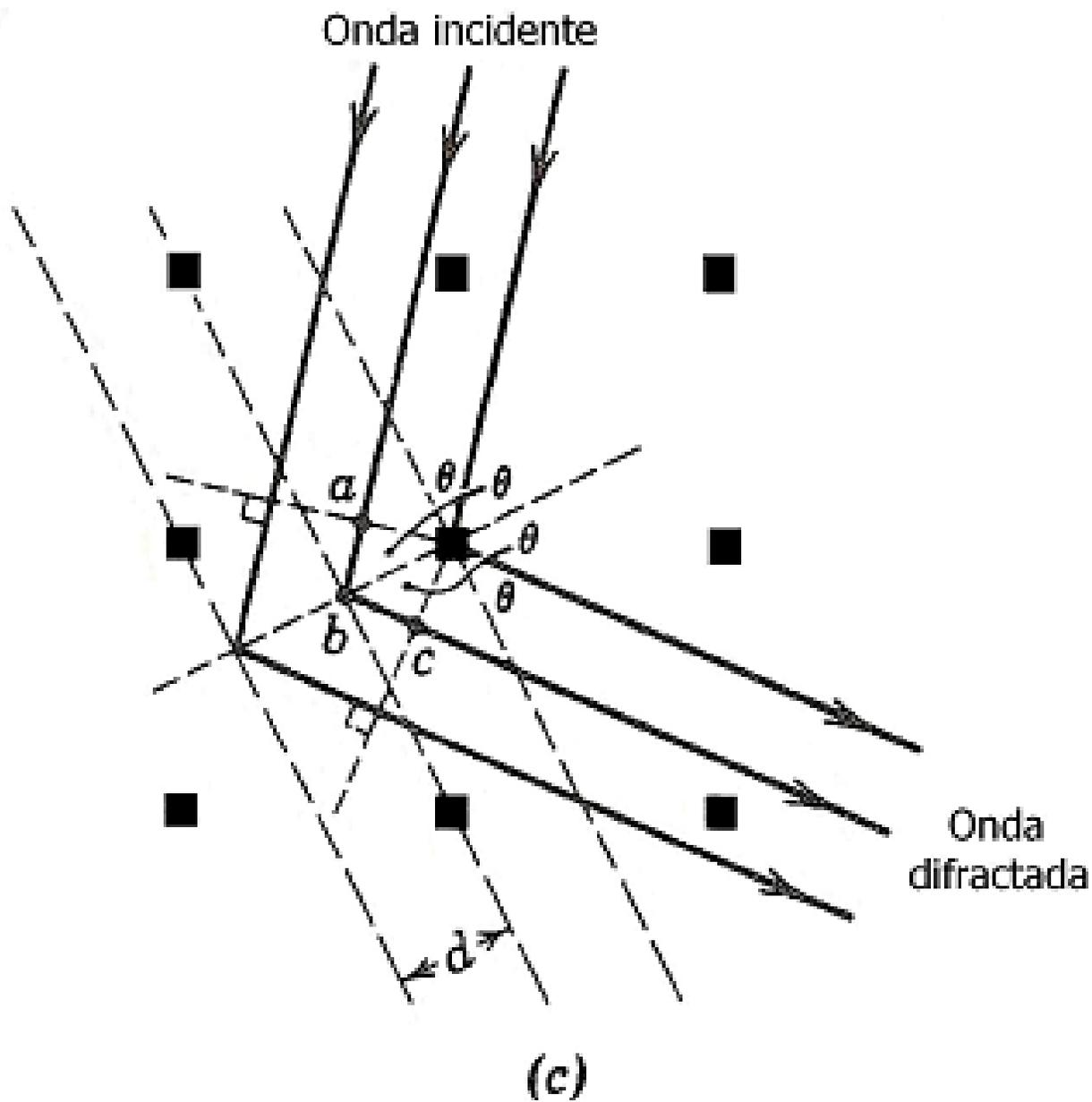
La difracción de los rayos X es un instrumento poderoso para estudiar la disposición de los átomos sobre los cristales. Para hacerlo cuantitativamente se requiere conocer la longitud de los rayos X. (Halliday y Resnick, 1966).



**Figura A.1.a.** Sección a través de una celda unitaria en una red. Las líneas delgadas inclinadas representan una familia arbitraria de planos, con un espaciamiento interplanar  $d$ .



**Figura A.1.b.** Una onda incidente llega con un ángulo muy pequeño  $\theta$ , sobre uno de los planos  $xx'$ , que se muestran en la Figura A.1.a.



**Figura A.1.c.** Una onda incidente llega sobre toda la familia de planos que se muestran en Figura A.1.a. Se forma una onda difractada intensa.

Regresando a la importancia de la difracción de los rayos X como un instrumento interesante para estudiar la disposición de los átomos sobre los cristales. Para hacerlo cuantitativamente se requiere conocer la longitud de onda de los rayos X. En una de las diversas maneras de atacar este problema, se determina la dimensión de la celda unitaria de NaCl, (tomada como ejemplo por la sencillez de su estructura), por un método que no tiene que ver los rayos X. Entonces las mediciones de difracción de los rayos X, para el NaCl se pueden usar para determinar la longitud de onda del haz de rayos X, los cuales entonces se pueden emplear en la determinación de estructuras de sólidos diferentes del NaCl.

Si  $\rho$  es la densidad del NaCl determinada experimentalmente, se tiene para la celda unitaria, recordando que cada celda unitaria contiene cuatro "moléculas" de NaCl.

$$\rho = m/V = (4m_{\text{NaCl}}) / a_0^3 \quad (\text{A05})$$

En esta expresión,  $m_{\text{NaCl}}$  la masa de una molécula de NaCl, está dada por

$$m_{\text{NaCl}} = M/N_0 \quad (\text{A06})$$

siendo M el peso molecular del NaCl y  $N_0$  el número de Avogadro, combinando estas dos ecuaciones y despejando a  $a_0$  resulta:

$$a_0 = (4M/N_0\rho)^{1/3} \quad (\text{A07})$$

que permite calcular a  $a_0$ . Una vez conocido  $a_0$  se pueden encontrar las longitudes de onda del haz de rayos X monocromáticos usando la Ley de Bragg.

### Distancia d entre planos adyacentes

Una vez conocida la distancia  $a = a_0$  y determinado el conjunto (h k l) de los índices de Miller, que se proporcionan en la tarjetas JCPDS se puede encontrar la distancia d entre planos adyacentes para una celda unitaria.

Para el óxido de aluminio en fase alfa, la celda unitaria tiene forma hexagonal y la relación de los índices de Miller y a y d, es:

$$d^2 = \left( \frac{4}{3}(h^2+hk+k^2)/a^2 + l^2/c^2 \right)^{-1} \quad (\text{A08})$$

En el caso de la celda unitaria cúbica, como es el caso del óxido de aluminio en fase gamma, se tiene la siguiente relación de los índices de Miller y a y d:

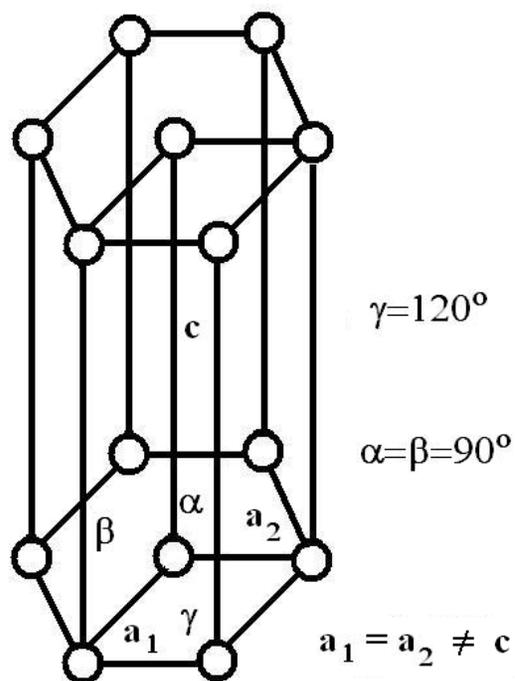
$$d^2 = a^2 / (h^2+k^2+l^2)^{1/2} \quad (\text{A09})$$

En las tarjetas JCPDS se reportan los valores siguientes:

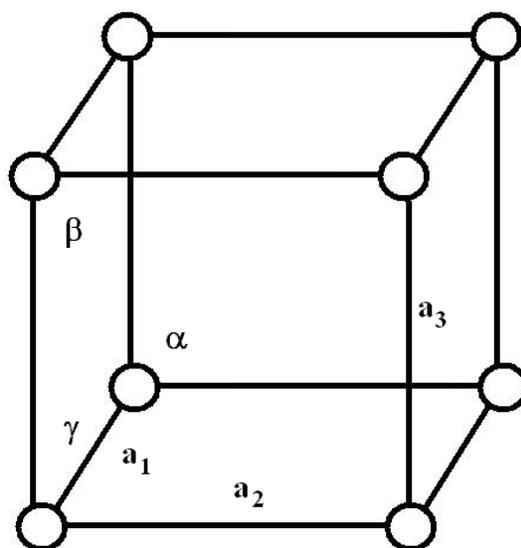
Para el óxido de aluminio en fase alfa  $a=4.7592 \text{ \AA}$  y  $c=12.992 \text{ \AA}$

Y para el óxido de aluminio en fase gamma  $a= 7.90 \text{ \AA}$ .

Los volúmenes respectivos son  $c ( 3 a^2 (3)^{1/2})/2 = 764.5322506 \text{ \AA}^3$  para el óxido de aluminio en fase alfa y  $(7.9 \text{ \AA})^3 = 493.039 \text{ \AA}^3$  para el óxido de aluminio en fase gamma. Estas distancias a y c se pueden observar en la Figura A.1.d.



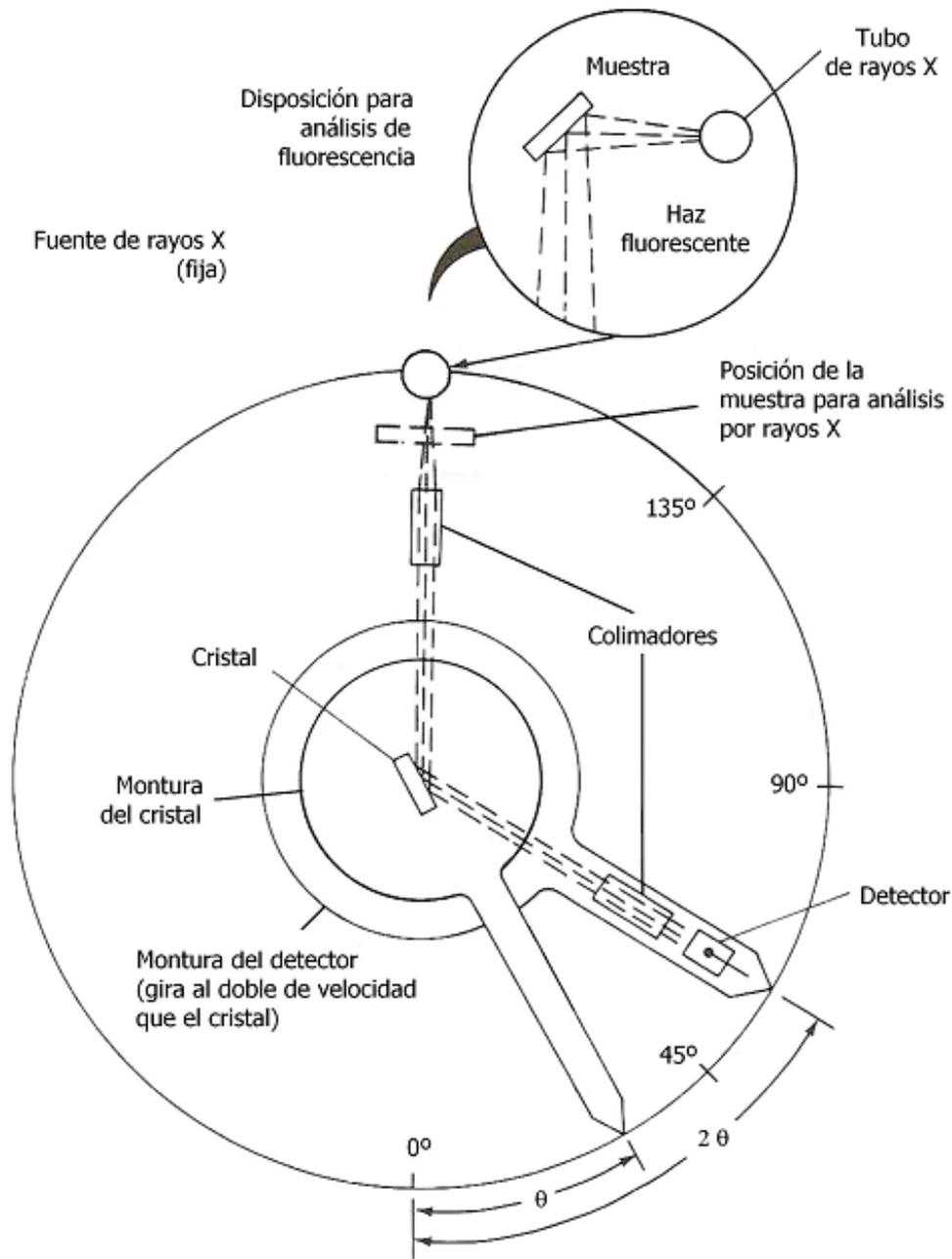
Hexagonal



Cúbico simple

$$a_1 = a_2 = a_3 \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

**Figura A.1.d.** Formas cristalinas del óxido de aluminio en fase alfa: Hexagonal. Forma cristalina del óxido de aluminio en fase gamma: cúbica simple.



**Figura A.2.** *Detector y monocromador de rayos X.*

En la figura A.2. se puede observar un detector y un monocromador de rayos X. Nótese que el ángulo del detector respecto al haz ( $2\theta$ ) es el doble que el de la cara del cristal. Para análisis de absorción, la fuente es un tubo de rayos X y la muestra se coloca en el haz tal como se muestra. Para trabajos de emisión, la muestra se transforma en una fuente fluorescente de rayos X como se muestra en la parte ampliada.

## A.2. Espectroscopía infrarroja

La región infrarroja del espectro incluye la radiación con números de onda comprendidos entre los 12,800 y los 10  $\text{cm}^{-1}$ , lo que corresponde a longitudes de onda de 0.78 a 1000  $\mu\text{m}$ . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los instrumentos, es conveniente subdividir el espectro infrarrojo en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano: en la siguiente tabla se indican aproximadamente los límites de cada una de ellas. Hasta la fecha la gran mayoría de las aplicaciones analíticas se han restringido al uso de una parte de la región del infrarrojo medio comprendida entre los 4000 y los 400  $\text{cm}^{-1}$  (de 2.5 a 25  $\mu\text{m}$ ). (Skoog, 1994)

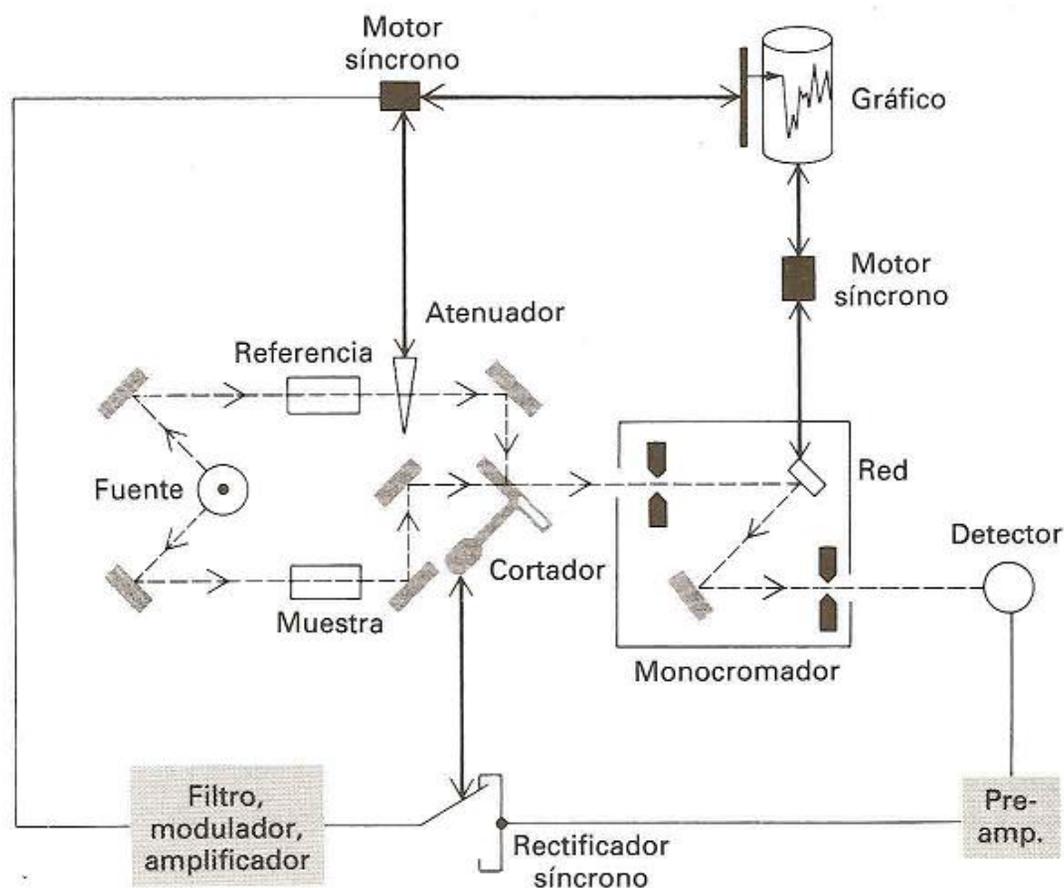
**Tabla A.1.** Regiones de la Espectroscopía Infrarroja.

Región	Intervalo de longitud de onda ( $\lambda$ ), $\mu\text{m}$	Intervalo de números de onda ( $\nu$ ), $\text{cm}^{-1}$	Intervalo de frecuencias ( $\nu$ ), Hz
Cercano	0.78 a 2.5	12800 a 4000	$3.8 \times 10^{14}$ a $1.2 \times 10^{14}$
Medio	2.5 a 50	4000 a 200	$1.2 \times 10^{14}$ a $6.0 \times 10^{12}$
Lejano	50 a 1000	200 a 10	$6.0 \times 10^{12}$ a $3.0 \times 10^{11}$
Más utilizada	2.5 a 670	4000 a 670	$1.2 \times 10^{14}$ a $2.0 \times 10^{13}$

El espectro infrarrojo medio de un compuesto orgánico proporciona una huella única, con unas características que se distinguen fácilmente de los modelos de absorción del resto de compuestos; los isómeros ópticos absorben exactamente de la misma forma.

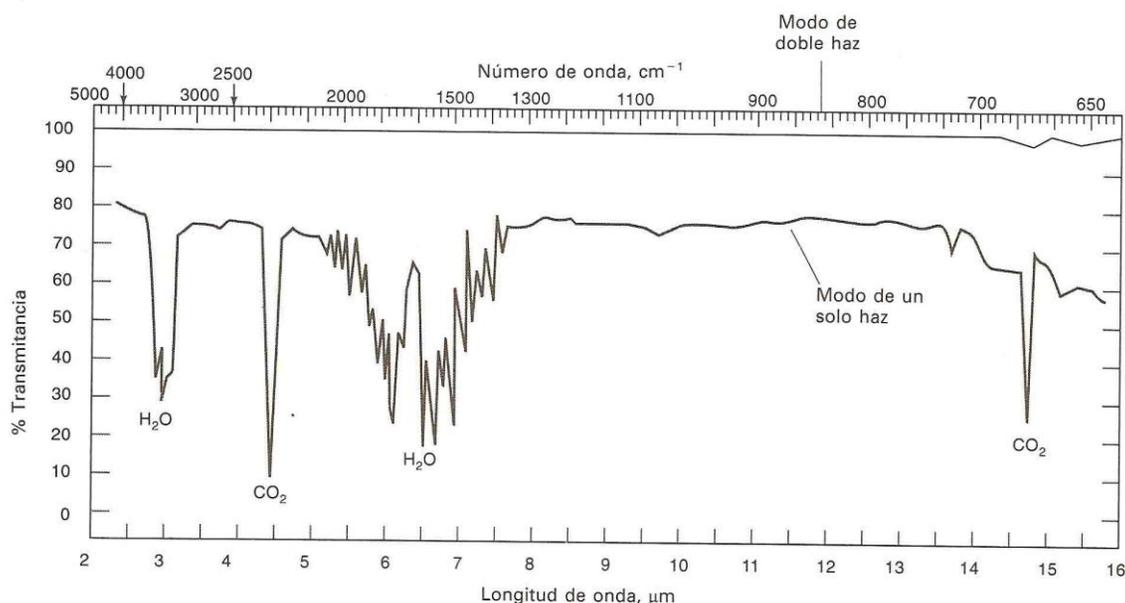
Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula, y causar así cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos.

Un esquema básico de un espectrómetro infrarrojo se encuentra en la Figura A3.



**Figura A.3.** Esquema de un espectrofotómetro de doble haz. Las líneas gruesas y oscuras indican una conexión mecánica; las líneas delgadas una conexión eléctrica; las líneas de trazos indican la trayectoria de la radiación.

Un espectro del vapor de agua y CO<sub>2</sub> atmosféricos se muestra en la figura A4.



**Figura A.4.** Espectros de un solo haz y de doble haz de vapor de agua y CO<sub>2</sub> atmosféricos. En la parte inferior, la señal de un solo haz, es evidente la absorción por los gases atmosféricos. En la parte superior la señal de doble haz muestra cómo el haz de referencia compensa casi perfectamente esta absorción y permite obtener una línea base estable 100% T.

### Transiciones rotacionales/vibracionales

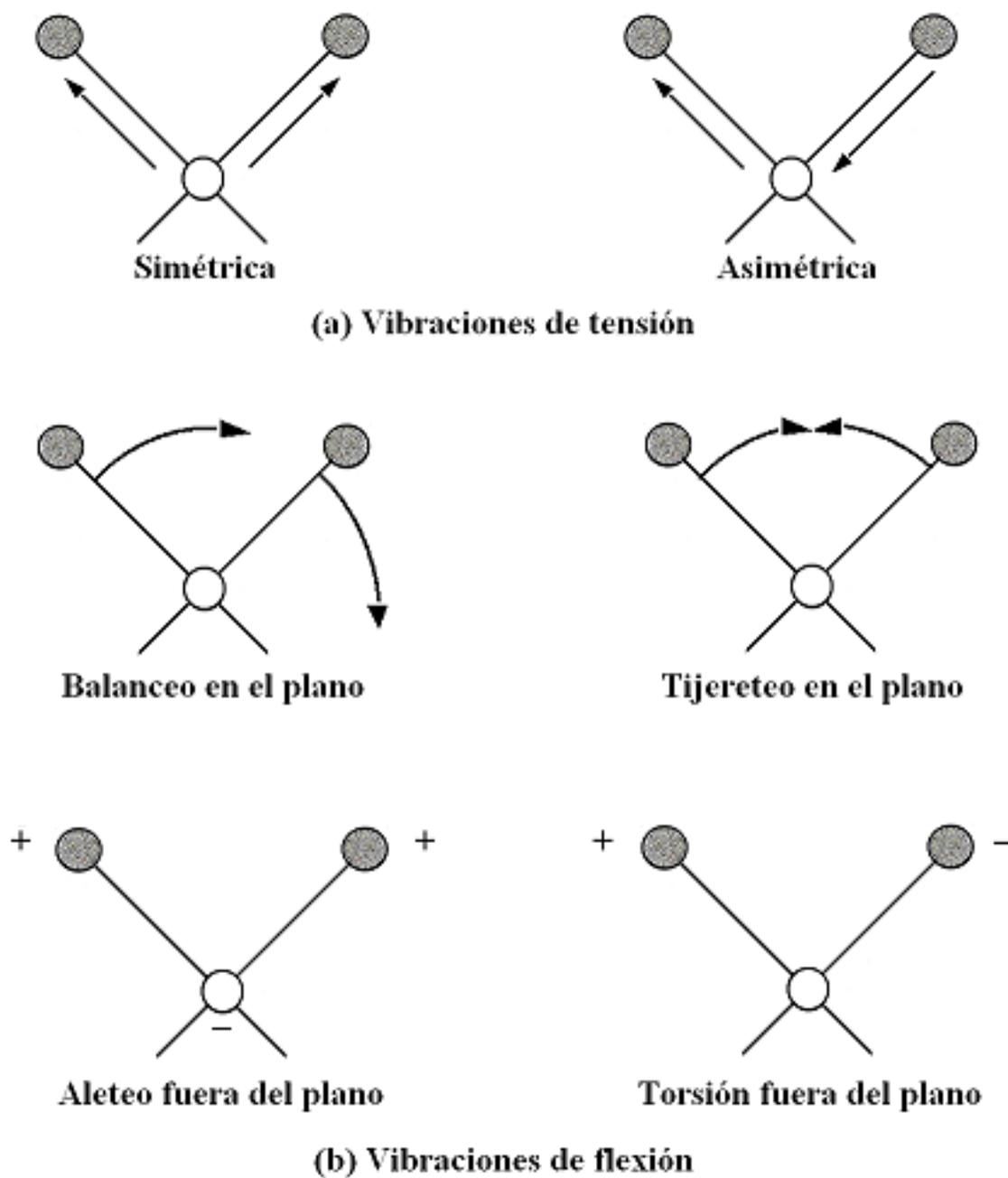
La energía necesaria para provocar un cambio a nivel rotacional es muy pequeño y corresponde a radiaciones de 100 cm<sup>-1</sup> o menores (>100 μm). Dado que los niveles rotacionales están cuantizados, la absorción por los gases en esta región del infrarrojo cercano se caracteriza por líneas discretas bien definidas. Sin embargo, en líquidos o sólidos los choques e interacciones intramoleculares causan el ensanchamiento de las líneas, resultando un espectro continuo. Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuánticos corresponden a la región del infrarrojo medio. El espectro infrarrojo de un gas consiste, por lo

general, en una serie de líneas muy próximas entre sí, debido a que existen varios estados energéticos rotacionales para cada estado vibracional. Por otra parte, en los sólidos y en los líquidos la rotación está muy restringida; con este tipo de muestras, las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen quedando sólo los picos vibracionales algo ensanchados.

### **Tipos de vibraciones moleculares**

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no están exactamente fijas, sino que fluctúan continuamente como consecuencia de multitud de diferentes tipos de vibración. Para una molécula simple biatómica o triatómica es fácil definir el número y la naturaleza de tales vibraciones, y relacionarlas con las energías de absorción. Sin embargo, con moléculas poliatómicas un análisis de esta clase se hace difícil, no solo a causa del gran número de centros vibratorios, sino también porque ocurren interacciones entre varios centros que deben tomarse en consideración.

Pueden distinguirse dos tipos básicos de vibraciones: de tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión. Los distintos tipos de vibraciones se representan en la Figura A.5.



**Figura A.5.** Tipos de vibraciones moleculares. El símbolo + indica un movimiento del plano de la página hacia el observador; el símbolo - indica un movimiento del plano de la página alejándose del observador.

En una molécula que contiene más de dos átomos, pueden tener lugar todos los tipos de vibraciones mostrados en la Figura A5. Además, puede producirse una interacción o acoplamiento de las vibraciones si éstas implican enlaces a un mismo átomo central. El resultado del acoplamiento es un cambio en las características de las vibraciones.

### **Acoplamiento vibracional**

La energía de una vibración  $\nu$ , por consiguiente, la longitud de una onda de su pico de absorción, puede estar afectada (o acoplada) por otros osciladores de la molécula, pudiéndose identificar algunos de los factores que influyen en el grado de estos acoplamientos.

1. Tan sólo ocurre un fuerte acoplamiento entre vibraciones de tensión cuando en las dos vibraciones hay un átomo común.
2. La interacción entre las vibraciones de flexión requiere un enlace común entre los grupos que vibran.
3. El acoplamiento entre una vibración de tensión y una vibración de flexión puede ocurrir si el enlace que sufre la tensión forma uno de los lados del ángulo que varía en la vibración de flexión.
4. La mayor interacción tiene lugar cuando las energías individuales de los grupos acoplados son aproximadamente iguales.
5. Se observa poca o ninguna interacción entre grupos separados por dos o más enlaces.
6. El acoplamiento requiere que las vibraciones pertenezcan al mismo grupo de simetría.

Como ejemplo de los efectos del acoplamiento, se considera a continuación el espectro infrarrojo del dióxido de carbono. Si no hubiera acoplamiento entre los dos enlaces C=O cabría esperar un pico de absorción con el mismo número de onda que el pico de vibración de tensión C=O de una cetona alifática (aproximadamente  $1700\text{ cm}^{-1}$ , o  $6\text{ }\mu\text{m}$ ). Experimentalmente se observa que el

dióxido de carbono presenta dos picos de absorción, uno de ellos a  $2330\text{ cm}^{-1}$ , ( $4.3\text{ }\mu\text{m}$ ) y el otro a  $667\text{ cm}^{-1}$  ( $15\text{ }\mu\text{m}$ ).

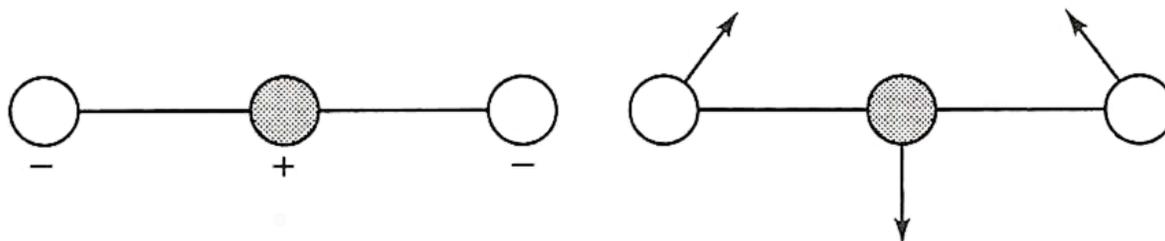
El dióxido de carbono es una molécula lineal, y por tanto, tiene cuatro modos normales de vibración ( $3 \times 3 - 5$ ). Pueden darse dos vibraciones de tensión y además puede haber interacción entre ellas porque los enlaces implicados tienen un átomo de carbono común. Como puede observarse, una de las vibraciones es simétrica y la otra es asimétrica.



**Figura A.6.** *Acoplamiento vibracional. A la izquierda vibración simétrica, a la derecha vibración asimétrica.*

La vibración simétrica no provoca cambio alguno en el dipolo, porque los dos átomos de oxígeno se mueven simultáneamente alejándose o acercándose del átomo de carbono central. De este modo, la vibración simétrica es inactiva en el infrarrojo. En la vibración asimétrica un oxígeno se mueve alejándose del átomo de carbono a la vez que éste se acerca al otro oxígeno. Como consecuencia hay un cambio neto periódico en la distribución de carga, que resulta en una absorción a  $2330\text{ cm}^{-1}$ .

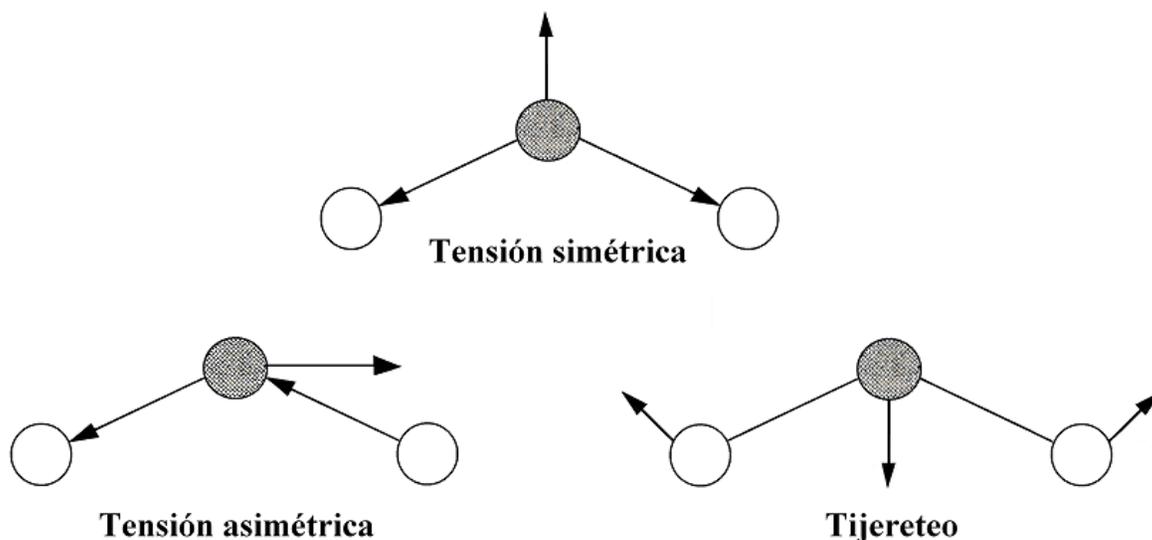
Los otros dos modos de vibración del dióxido de carbono son de tijereteo, tal como se ilustra a continuación:



**Figura A.7.** *Vibraciones de flexión de la molécula del dióxido de carbono.*

Las vibraciones de flexión de la molécula del dióxido de carbono son las componentes resultantes (perpendiculares) de los movimientos de flexión en todos los planos posibles alrededor del eje del enlace. Las dos vibraciones son idénticas en energía y, por tanto, producen un solo pico a  $667\text{ cm}^{-1}$ . (Cuando los estados cuánticos son de idéntica energía como en este caso, se dice que están degenerados.)

Es interesante comparar el espectro del dióxido de carbono con el de una molécula no lineal triatómica como el agua, el dióxido de azufre o el dióxido de nitrógeno. Estas moléculas tienen  $(3 \times 3 - 6)$ , o 3, modos de vibración con las siguientes características.



**Figura A.8.** *Vibraciones en una molécula triatómica como el agua.*

En este caso, debido a que el átomo central no está en línea con los otros dos, una vibración de tensión simétrica producirá una alteración del dipolo y por ello será responsable de la absorción infrarroja. Por ejemplo, para las vibraciones simétrica y asimétrica de la molécula de agua, se observan los picos de tensión a  $3650$  y  $3760\text{ cm}^{-1}$  ( $2.4$  y  $2.66\text{ }\mu\text{m}$ ). Para esta molécula no lineal sólo existe una vibración de tijereteo, debido a que el movimiento en el plano de la molécula constituye un grado de libertad rotacional. Para el agua, la vibración de flexión origina una

absorción a  $1595\text{ cm}^{-1}$  ( $6.27\text{ }\mu\text{m}$ ). El comportamiento distinto de las moléculas triatómicas lineales y no lineales (dos y tres picos de absorción, respectivamente) ilustra cómo puede a veces usarse la espectroscopía de absorción en el infrarrojo para deducir la forma de una molécula.

El acoplamiento de vibraciones es un fenómeno común y como resultado del mismo, no puede especificarse con exactitud la posición de un pico de absorción correspondiente a un grupo funcional orgánico determinado. Por ejemplo, la frecuencia de tensión C-O del metanol es  $1034\text{ cm}^{-1}$  ( $9.67\text{ }\mu\text{m}$ ); en el etanol es de  $1053\text{ cm}^{-1}$  ( $9.50\text{ }\mu\text{m}$ ) y en el 2-butanol es de  $1105\text{ cm}^{-1}$  ( $9.05\text{ }\mu\text{m}$ ). Estas variaciones son el resultado del acoplamiento de la tensión C-O con las vibraciones de tensión adyacentes C-C o C-H.

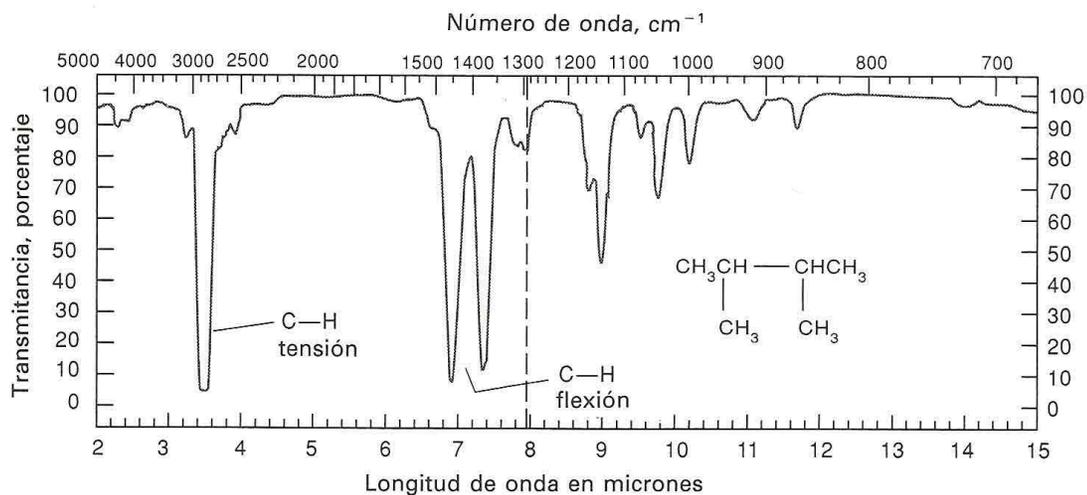
Aunque los efectos de la interacción pueden producir errores en la identificación de los grupos funcionales de un compuesto, estos efectos son los que proporcionan las características específicas de los espectros de infrarrojo, que son tan importantes para la identificación inequívoca de un compuesto determinado.

### **Aplicaciones cualitativas de la absorción en el infrarrojo medio**

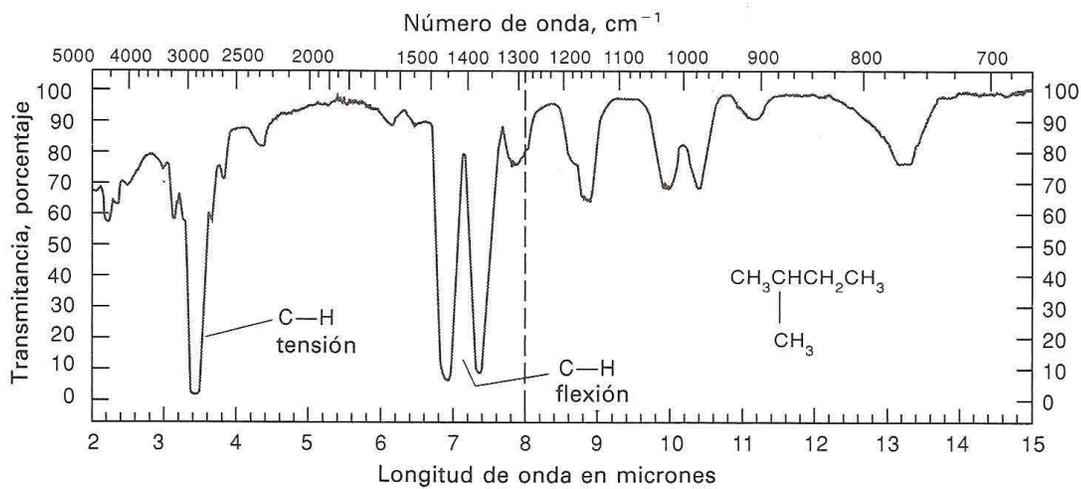
El uso generalizado por los químicos de la espectroscopía en el infrarrojo medio para la identificación de compuestos orgánicos se inició a finales de los cincuenta, con la aparición en el mercado de espectrofotómetros dispersivos de doble haz con registro que producían espectros en el intervalo de  $5000\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$  ( $2\text{ a }15\text{ }\mu\text{m}$ ). La aparición de este tipo de instrumentos (así como de los espectrómetros de resonancia magnética nuclear y de masas) revolucionó la forma con la que los químicos identifican las especies, orgánicas, inorgánicas y biológicas. De repente, el tiempo necesario para realizar una determinación estructural se redujo por un factor de diez, de cien, e incluso de mil.

La Figura A.9. (a), (b), (c), (d), muestran unos espectros característicos obtenidos con un instrumento dispersivo de doble haz y no muy caro. La identificación de un

compuesto orgánico a partir de este tipo de espectros es un proceso en dos etapas. La primera etapa implica la determinación de los grupos funcionales que parece más probable que estén presentes, examinando la región de "frecuencias de grupo", que abarca la radiación comprendida desde los  $3600\text{ cm}^{-1}$  a los  $1200\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente. La segunda etapa consiste en una comparación detallada del espectro desconocido con los espectros de compuestos puros que contienen los grupos funcionales encontrados en la primera etapa. En este caso, la "región de huella digital", de  $1200\text{ cm}^{-1}$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ , es muy útil, debido a que pequeñas diferencias en la estructura y la constitución de una molécula provocan cambios significativos en el aspecto y la distribución de los picos en esta región. En consecuencia, una gran coincidencia de la región de "huella digital" (así como en otras) entre los espectros de dos compuestos constituye casi una evidencia de su identidad.



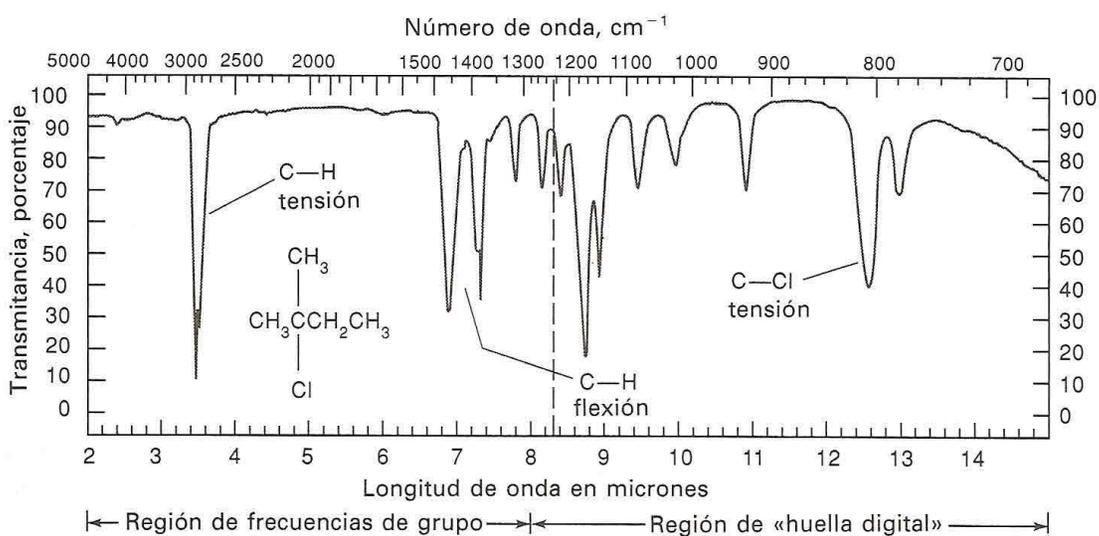
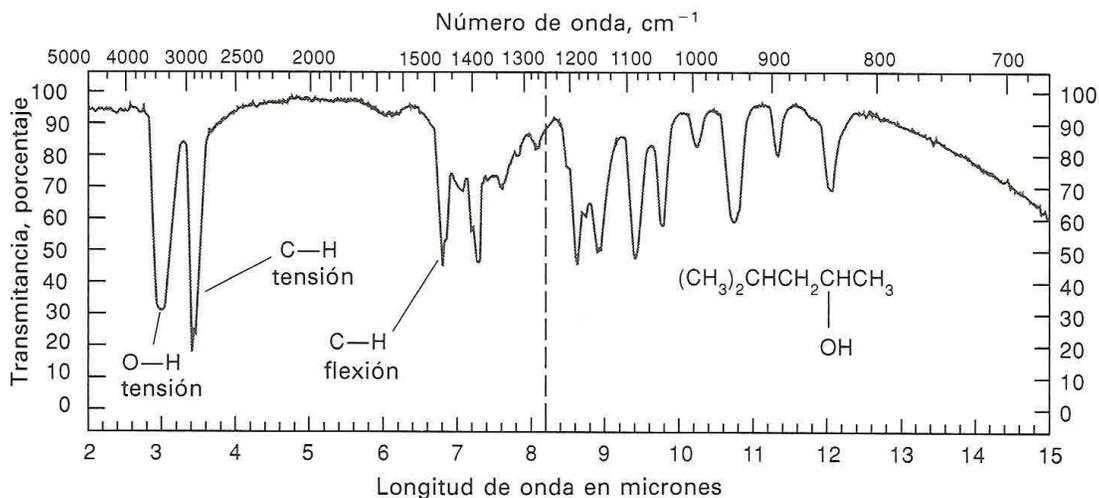
(a)



← Región de frecuencias de grupo → ← Región de «huella digital» →

(b)

**Figura A.9. (a) y (b).** Frecuencia de grupo y regiones de "huella digital" del espectro infrarrojo medio.



**Figura A.9. (c) y (d).** Frecuencia de grupo y regiones de "huella digital" del espectro infrarrojo medio.

### Región de frecuencias de grupo

Se ha explicado que la frecuencia aproximada (o número de onda) en la que un grupo funcional, como C=O, C=C, C-H, C≡C, u O-H, absorbe radiación infrarroja, se puede calcular a partir de las masas de los átomos y de la constante de fuerza del enlace entre ellos

$$\nu = \nu_m = (1/\pi)(k/\mu)^{1/2}$$

Donde  $\nu_m$  es la frecuencia natural y  $\mu$  es la masa reducida del sistema constituido por dos masas  $m_1$  y  $m_2$ :

$$\mu = (m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$$

Si se quiere expresar la radiación en número de onda, en  $\text{cm}^{-1}$  se debe sustituir el factor  $\pi$  por  $2\pi c$ , correspondiente a un pico de absorción,  $k$  es la constante de fuerza del enlace en newtons por metro (N/m),  $c$  es la velocidad de la luz en  $\text{cm/s}$  y  $m$  tiene unidades de  $\text{kg}$ .

Para determinar las constantes de fuerza de distintos tipos de enlaces químicos se ha empleado la ecuación para  $\nu$  y mediciones en el infrarrojo. Por lo general se ha hallado que  $k$  se encuentra entre  $3 \times 10^2$  y  $8 \times 10^2$  N/m en la mayoría de los enlaces simples; la cifra de  $5 \times 10^2$  se puede tomar como un valor medio razonable. De esta misma forma se ha establecido que los enlaces dobles y triples tienen una constante de fuerza de dos a tres veces este valor ( $1 \times 10^3$  y  $1.5 \times 10^3$  respectivamente). Con estos valores experimentales medios, puede emplearse la ecuación establecida para  $n$  para calcular el número de onda del pico de absorción fundamental (el pico de absorción debido a la transición del estado fundamental al primer estado excitado) para diferentes tipos de enlaces.

Retomando el concepto de región de frecuencias de grupo es necesario mencionar que debido a las interacciones con otras vibraciones asociadas con uno o ambos átomos que forman el grupo, estas frecuencias denominadas "frecuencias de grupo" rara vez permanecen invariables. Por otra parte, los efectos de las interacciones suelen ser pequeños; como consecuencia de ello, se puede asignar

un intervalo de frecuencias dentro del cual se muy probable encontrar el pico de absorción para un grupo funcional determinado. La Tabla A2. lista las frecuencias de grupo para algunos de los grupos funcionales más comunes. Una presentación más detallada de las frecuencias de grupo se da en el "gráfico de correlaciones" que se muestra en la Figura **A.10**. Obsérvese que aunque la mayoría de las frecuencias de grupo están en el intervalo de  $3600\text{ cm}^{-1}$  a  $1250\text{ cm}^{-1}$ , una pocas se encuentran en la región de la "huella digital". Éstas incluyen la vibración de tensión C-O-C a unos  $1200\text{ cm}^{-1}$  y la vibración de tensión C-Cl en  $700\text{ cm}^{-1}$  a  $800\text{ cm}^{-1}$ .

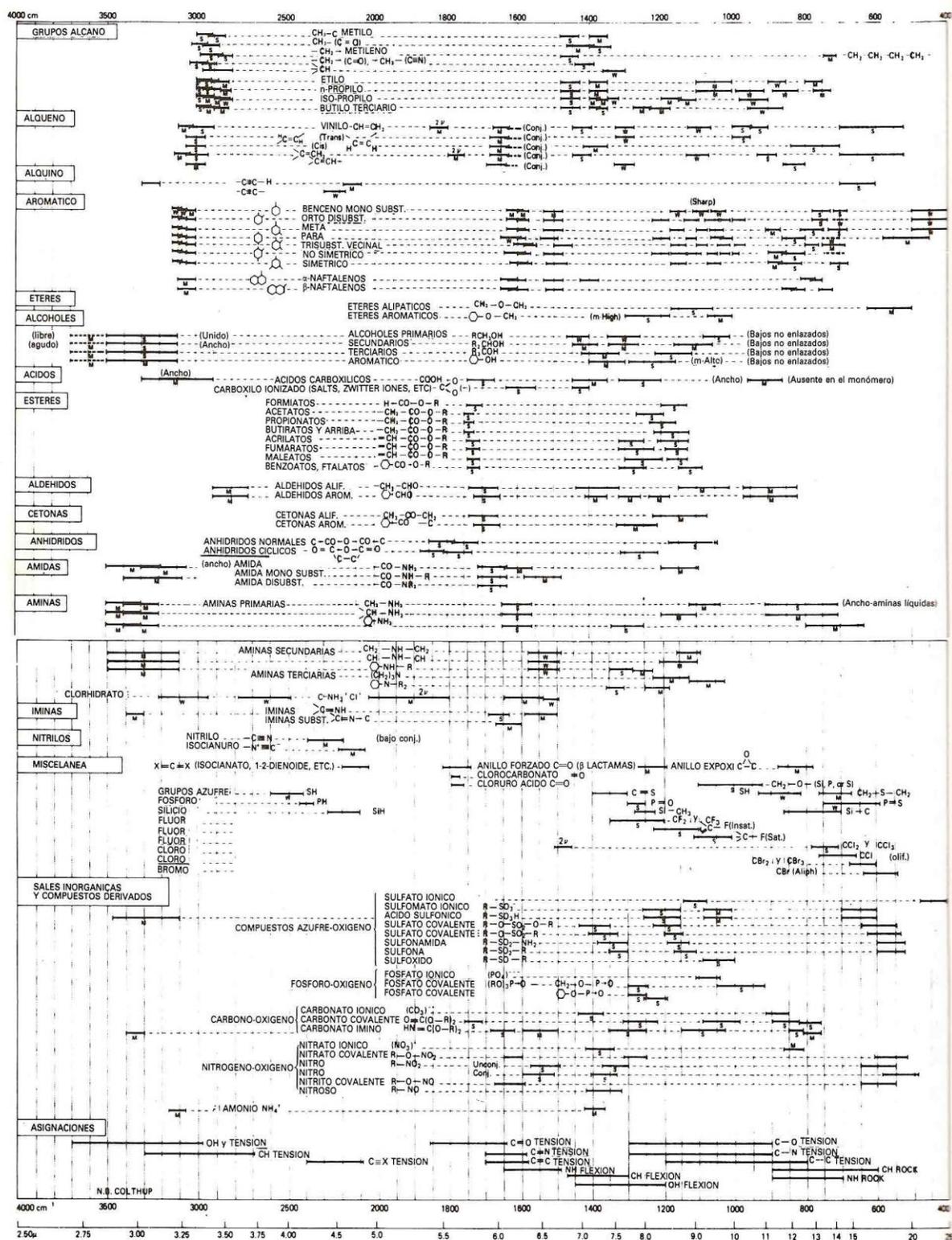
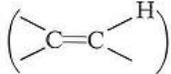


Figura A.10. Gráfico de correlaciones de las frecuencias de grupo.

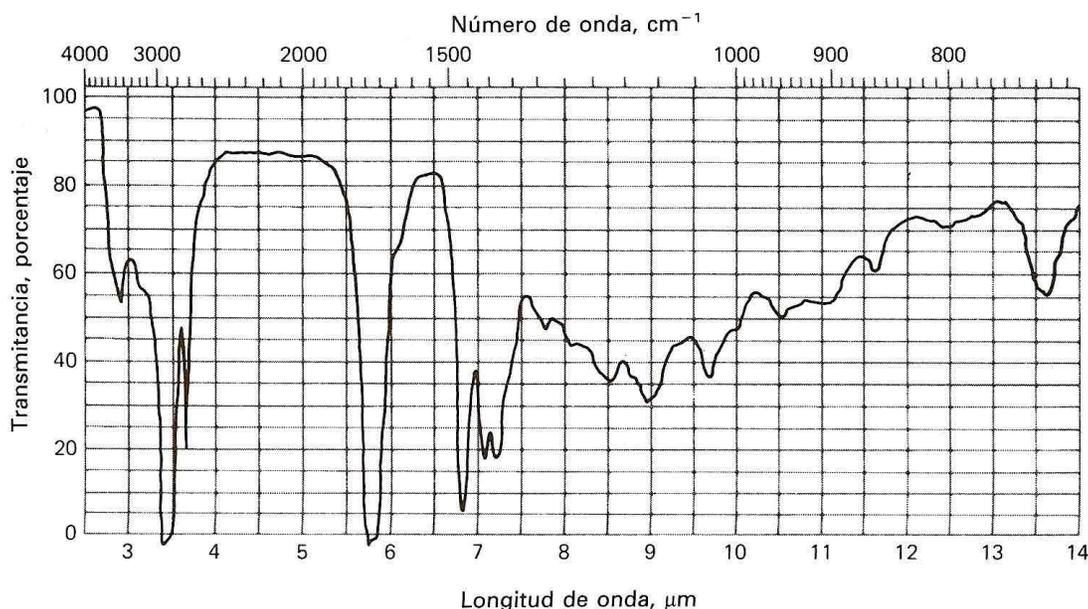
En los cuatro espectros de la Figura A9 se identifican algunas frecuencias de grupo. Los cuatro espectros a, b, c y d de la Figura A9. contienen un pico en el intervalo de  $2900\text{ cm}^{-1}$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a una vibración de tensión C-H, y por lo general indica la presencia de uno o más grupos alcanos (véase la Tabla A2).

**Tabla A.2.** Tabla abreviada de las frecuencias de grupo de los grupos orgánicos.

Enlace	Tipo de compuesto	Intervalo de frecuencias, $\text{cm}^{-1}$	Intensidad
C—H	Alcanos	2850-2970 1340-1470	Fuerte Fuerte
C—H	Alquenos (  )	3010-3095 675-995	Media Fuerte
C—H	Alquinos ( $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ )	3300	Fuerte
C—H	Anillos aromáticos	3010-3100 690-900	Media Fuerte
O—H	Alcoholes, fenoles	3590-3650	Variable
	Alcoholes con puente de hidrógeno, fenoles	3200-3600	Variable, a veces ancha
	Ácidos carboxílicos	3500-3650	Media
	Ácidos carboxílicos con puente de hidrógeno	2500-2700	Ancha
N—H	Aminas, amidas	3300-3500	Media
C=C	Alquenos	1610-1680	Variable
C=C	Anillos aromáticos	1500-1600	Variable
C≡C	Alquinos	2100-2260	Variable
C—N	Aminas, amidas	1180-1360	Fuerte
C≡N	Nitrilos	2210-2280	Fuerte
C—O	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres	1050-1300	Fuerte
C=O	Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1690-1760	Fuerte
NO <sub>2</sub>	Nitrocompuestos	1500-1570 1300-1370	Fuerte Fuerte

Los dos picos alrededor de  $1375\text{ cm}^{-1}$  y de  $1450\text{ cm}^{-1}$  son también frecuencias de grupo características de grupos C-H, y resultan de las vibraciones de flexión de la molécula. El espectro (c) ilustra la frecuencia de grupo para una vibración de tensión O-H alrededor de  $3200\text{ cm}^{-1}$  así como también las frecuencias de grupo de los alcanos (estos picos también están presentes en el espectro del n-hexanal que

se muestra en la Figura A10.) Por último, la frecuencia de grupo característica para la vibración de tensión de un C-Cl se muestra en el espectro (d) alrededor de  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura A.11.** Espectro infrarrojo del *n*-hexanal ilustrando el registro fuera de escala a valores bajos de  $T$ .

Las frecuencias de grupo y los gráficos de correlación permiten hacer estimaciones fundamentadas sobre qué grupos funcionales es probable que estén presentes o ausente en una molécula. Por lo general, es imposible identificar sin ambigüedad el origen de todos los picos presentes en un determinado espectro, o establecer la identidad exacta de una molécula; sin embargo, las frecuencias de grupo y las gráficas de correlación sirven como punto de partida en el proceso de identificación.

### La región de la "huella digital" entre $1200$ y $700 \text{ cm}^{-1}$ (8 a 14 $\mu\text{m}$ )

En esta región del espectro pequeñas diferencias en la estructura y la constitución de las moléculas originan cambios importantes en la distribución de los picos de absorción. Como consecuencia, la estrecha correspondencia entre dos espectros en esta región (y en otras) constituye una evidencia de la identidad de los

compuestos que producen los espectros. La mayoría de los enlaces simples originan bandas de absorción a estas frecuencias y como sus energías son aproximadamente iguales, se produce una fuerte interacción entre los enlaces vecinos. Las bandas de absorción son pues el resultado combinado de estas distintas interacciones y dependen de la estructura básica general de la molécula. Debido a su complejidad, raramente es posible la interpretación exacta de los espectros en esta región; por otra parte, esta complejidad es la que conduce a la singularidad y por consiguiente a la utilidad de la región para fines de identificación.

Las Figuras A9.a. y A9.b. ilustran el carácter único de los espectros de infrarrojo, particularmente en la región de la "huella digital". Las dos moléculas difieren en sólo por un grupo metilo; a pesar de todo los espectros difieren notablemente en el aspecto de la región de la "huella digital".

Como se muestra en la Figura A10 algunos grupos inorgánicos como sulfato, fosfato, nitrato y carbonato absorben en la región de la "huella digital" ( $<1200\text{ cm}^{-1}$  o  $>8.3\ \mu\text{m}$ ).

### **Limitaciones del uso de las gráficas de correlación**

El establecimiento inequívoco de la identidad o estructura de un compuesto raras veces es posible con la sola ayuda de los gráficos de correlación. Con frecuencia se dan incertidumbres debido a las superposición de frecuencias de grupo, a variaciones espectrales dependientes del estado físico de la muestra (es decir, si es una solución, una suspensión, una pastilla, etc.), y a limitaciones de los instrumentos.

Al emplear las frecuencias de grupo, es esencial que se considere e interrelacione el espectro completo, en vez de una pequeña parte. La interpretación basada en una parte del espectro se debe confirmar o rechazar al estudiar otras regiones.

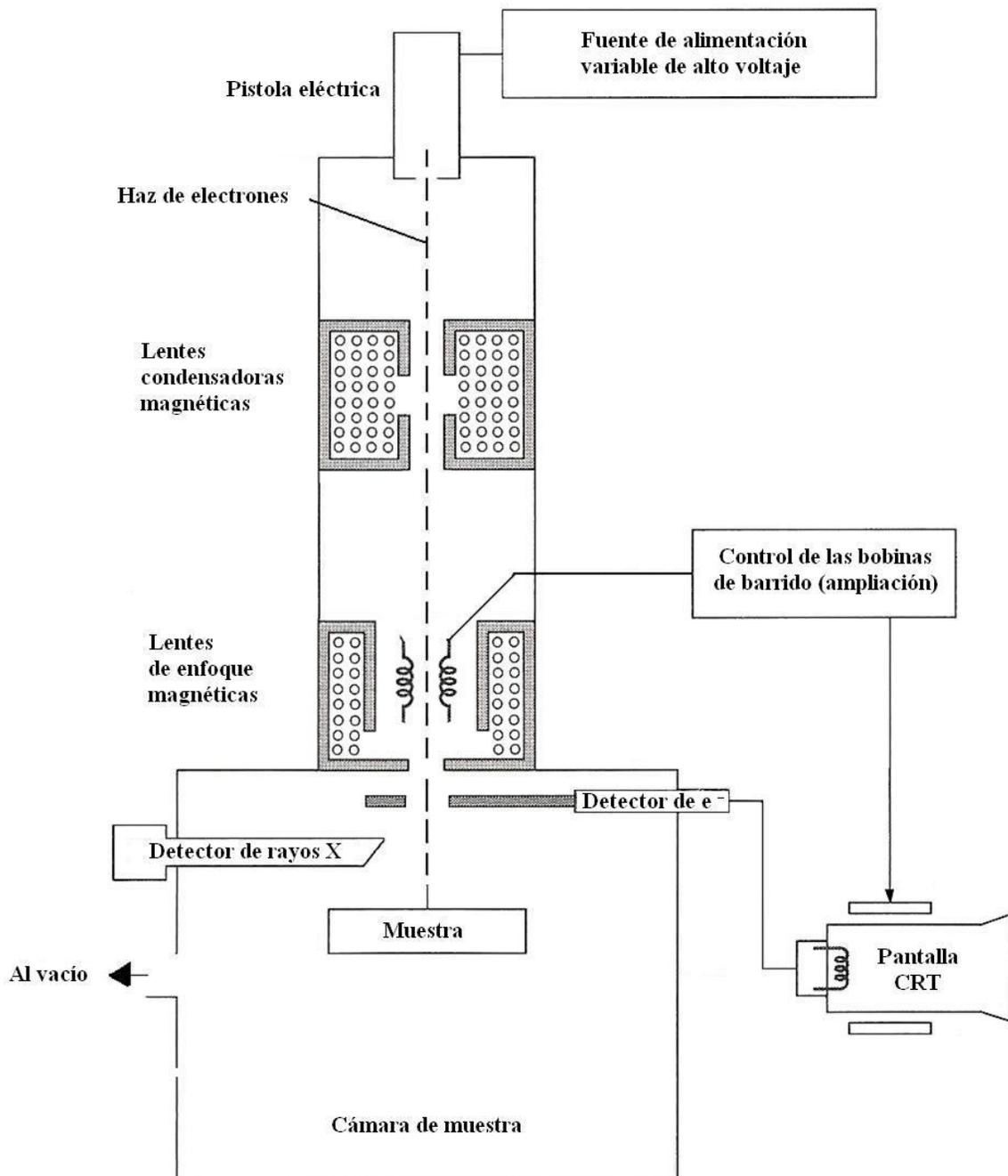
En resumen, las gráficas de correlación sólo sirven como guía para un posterior estudio más detenido. Algunas monografías excelentes describen con detalle las características de absorción de los grupos funcionales. Un estudio de éstas y otras propiedades físicas de la muestra permite a menudo la identificación inequívoca. La espectroscopía infrarroja, cuando se utiliza en combinación con otros métodos como la espectroscopia de masas, la resonancia magnética nuclear, y el análisis elemental, generalmente hace posible la identificación de una especie.

### **A.3. Microscopía electrónica de barrido**

En muchos campos de la química, de las ciencias de los materiales, de la geología y de la biología, es cada vez más importante el conocimiento detallado de la naturaleza física y de la composición química de las superficies de los sólidos a escala submicrométrica. Normalmente este conocimiento se obtiene por medio de la microscopía electrónica de barrido. Para obtener una imagen por microscopía electrónica de barrido, la superficie de una muestra sólida es barrida según un modelo raster con un haz de electrones muy fino. Un raster es un modelo de barrido similar al utilizado en un tubo de rayos catódicos, en el que un haz de electrones barre la superficie en línea recta, vuelve a la posición inicial y después es desplazado hacia abajo una distancia establecida. Este proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. Al barrer la superficie con una pistola de electrones de energía elevada se producen diversos tipos de señales. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger, además, fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías.

Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponde a electrones retrodispersados y secundarios, que sirven de base a la microscopía electrónica de barrido y a la fluorescencia de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones.

La Figura A12 muestra el esquema de un instrumento combinado que es a la vez un giroscopio de electrones y una microsonda de barrido de electrones. Se observa que se utiliza una fuente y un sistema de focalización de electrones común pero que el microscopio utiliza un detector de electrones, mientras que la microsonda utiliza un detector de rayos X.



**Figura A.12.** Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

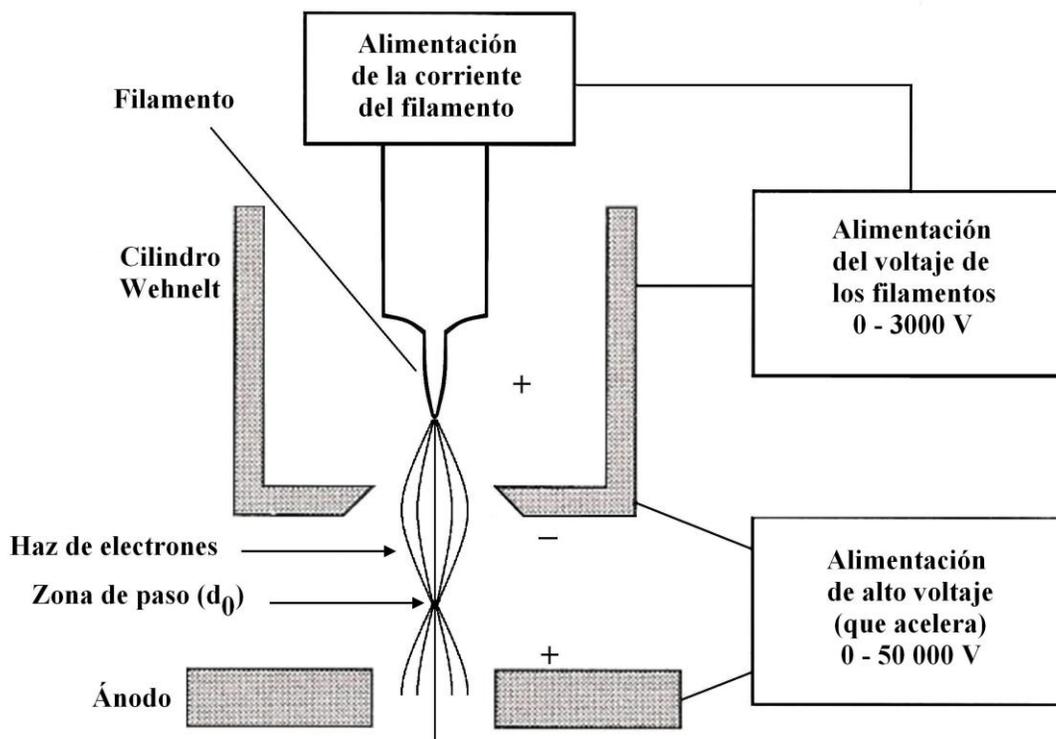
## Fuentes de electrones

Los electrones energéticos son introducidos en el sistema mediante una pistola de electrones, un esquema del tipo más común se muestra en la Figura A13 y consiste en un filamento caliente de tungsteno, que tiene normalmente un diámetro de 0.1 mm y está doblado en forma de horquilla con un extremo en forma de V. El filamento catódico se mantiene a un potencial de 1 a 50 kV respecto al ánodo colocado en la pistola. Rodeando al filamento hay una cápsula, o cilindro de Wehnelt, que está cargada negativamente respecto al filamento. El efecto del campo eléctrico en la pistola es el de provocar que los electrones emitidos converjan sobre un punto minúsculo llamado la zona de paso que tiene un diámetro  $d_0$ .

Cuando se necesita una pistola más luminosa se utilizan como cátodos en las pistolas de electrones, varillas de hexabromuro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ). Este tipo de fuente es caro y requiere un sistema de vacío mejor para prevenir la formación de óxidos, ya que éstos disminuyen rápidamente la eficacia de la fuente. Un tercer tipo de fuente se basa en un proceso llamado emisión de campo. En este caso, la fuente es un cátodo de tungsteno o de carbono diseñado de manera que tenga una punta muy aguda (100 nm o menos). Con este tipo de cátodo se alcanza un elevado potencial, el campo eléctrico en la punta es tan intenso ( $>10^7$  V/cm) que los electrones se producen por un "proceso de túnel" en el cual no se requiere energía térmica para liberar los electrones de la barrera de potencial que normalmente impide su emisión. Las fuentes de emisión de campo proporcionan un haz de electrones que tiene un diámetro de sólo 10 nm, comparado con los 10  $\mu\text{m}$  de las varillas de  $\text{LaB}_6$  y los 50  $\mu\text{m}$  de las horquillas de tungsteno. Las desventajas de este tipo de fuente son su fragilidad y el hecho que también requieren un vacío mejor que el requerido por una fuente de filamento corriente.

## Óptica para electrones

Los sistemas de lentes magnéticas, condensadoras y de enfoque, que se muestran en la Figura A13 sirven para reducir la imagen en la zona de paso ( $d_0 = 10\text{-}50\ \mu\text{m}$ ) a un tamaño final sobre la muestra de 5 a 200 nm. El sistema de lentes condensador, que puede constar de una o más lentes, es el responsable de que el haz de electrones llegue a las lentes de enfoque y éstas son las responsables del tamaño del haz de electrones que incide en la superficie de la muestra. Una lente particular típica es cilíndrica y simétrica de una altura entre 10 y 15 cm. Los detalles de la óptica de un sistema de lentes magnéticas constituyen un tema extenso por sí solo.



**Figura A.13.** Diagrama de bloque de una fuente de filamento de tungsteno.

En la microscopía electrónica de barrido, el barrido se lleva a cabo mediante los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes del objetivo (véase la Figura A13); uno de los pares desvía el haz en la dirección X hacia la muestra y el otro lo desvía en la dirección Y. El barrido se controla mediante la aplicación de una señal eléctrica a uno de los pares de las bobinas de barrido, de manera que el haz de electrones alcanza la muestra al lado del eje central del sistema de lentes. Variando en función del tiempo la señal eléctrica de este par de bobinas (esto es, las bobinas X) el haz de electrones se mueve en una línea recta a lo largo de la muestra y entonces vuelve a su posición inicial. Después de realizar este barrido lineal, se utiliza el otro par de bobinas (bobinas Y en este caso) para desviar el haz ligeramente y de nuevo se repite el movimiento del haz utilizando las bobinas X. Así, mediante movimientos rápidos del haz, la superficie entera de la muestra puede ser irradiada con el haz de electrones. Las señales que comandan las bobinas de barrido puede ser analógicas o digitales; los barridos digitales tienen la ventaja que ofrecen un movimiento y una colocación muy reproducible del haz de electrones; además, la señal S de la muestra puede ser codificada y almacenada en la forma  $S(X,Y)$ .

Las señales que se utilizan para mover el haz de electrones en las direcciones X e Y se utilizan también para llevar a cabo los barridos horizontal y vertical de un tubo de rayos catódicos (CRT). La imagen de la muestra se obtiene utilizando la salida de un detector que permite controlar la intensidad en un punto determinado con el CRT. De este modo, este método de barrido produce un mapa de la muestra en el que hay una relación única entre la señal producida en una posición particular en la superficie de la muestra y el punto correspondiente de la pantalla de CRT.

En contraste con otras formas de microscopía, en la microscopía electrónica de barrido no existe una imagen verdadera de la muestra. Toda la información sobre la muestra se obtiene directamente de la muestra. El aumento (M) alcanzado en la imagen de microscopía electrónica de barrido viene dado por  $M = W/w$  donde W es la anchura de la pantalla CRT y w es la anchura de una única línea de barrido

de la muestra. Ya que  $W$  es constante, el aumento crece si disminuye  $w$ . La relación inversa entre el aumento y la anchura del barrido en la muestra implica que si el haz de electrones fuera en un punto infinitamente pequeño podría proporcionar un aumento prácticamente infinito. Sin embargo, muchos otros factores limitan el aumento que se alcanza en un intervalo que va desde  $\times 10$  a  $\times 100\ 000$ .

### **Muestra y soporte de muestra**

Las cámaras de muestra están diseñadas para permitir cambios rápidos de muestras y para eso, se utilizan bombas de vacío de alta capacidad que permiten disminuir la presión hasta  $10^{-4}$  torr o incluso menos. El soporte de la muestra, o portaobjeto es, en muchos instrumentos, capaz de sujetar muestras de varios centímetros por el borde, moverse en las direcciones X, Y y Z y rotar alrededor de cada uno de los ejes, como consecuencia, las superficies de las muestras se pueden observar desde casi cualquier perspectiva.

Las muestras que conducen la electricidad son las más fáciles de estudiar, ya que la circulación de los electrones permite minimizar los problemas asociados con la generación de carga. Además, las muestras que son buenas conductoras de la electricidad son también buenas conductoras del calor, lo que minimiza la probabilidad de su degradación térmica. Desafortunadamente, muchos especímenes biológicos y muchas muestras minerales no son conductoras. Por ello, se han desarrollado una gran variedad de técnicas que permiten obtener imágenes por microscopía electrónica de barrido de muestras no conductoras; de entre ellas, las más comunes implican el recubrimiento de la superficie de la muestra con una película metálica delgada producida por chisporroteo o por evaporación al vacío. Independientemente del método que se utiliza para obtener un recubrimiento conductor, se debe encontrar el grosor adecuado para que sea conductor y no enmascarar los detalles de la superficie.

## Detectores

El tipo más común de detector de electrones utilizado en microscopía electrónica de barrido es el detector de centelleo que funciona igual que los detectores de centelleo de rayos X. En este caso, el detector consiste en un vidrio dopado o una placa de plástico que emite una cascada de fotones visibles cuando es alcanzado por un electrón. Los fotones son conducidos por un tubo de luz a un fotomultiplicador que está situado fuera de la región de alto vacío del instrumento. Las ganancias típicas con detectores de centelleo son de  $10^5$  a  $10^6$ .

Los detectores de semiconductor, que están formados por obleas planas de semiconductor, se utilizan también en microscopía electrónica de barrido. Cuando un electrón de alta energía alcanza el detector, se producen unos pares agujero-electrón que dan lugar a un aumento de la conductividad. Las ganancias de corriente con los detectores de semiconductor son de  $10^3$  a  $10^4$ , ahora bien, este tipo de detector es tan pequeño que se puede situar junto a la muestra, lo que permite obtener una elevada eficacia. Además estos detectores son fáciles de utilizar y son menos caros que los detectores de centelleo. En muchos casos, estas ventajas compensan con creces la baja ganancia del detector de semiconductor.

Los rayos X producidos en el microscopio electrónico de barrido son normalmente detectados y medidos con un sistema dispersivo de energías. Los sistemas dispersivos de longitud de onda también se han utilizado en análisis con microsonda de electrones.

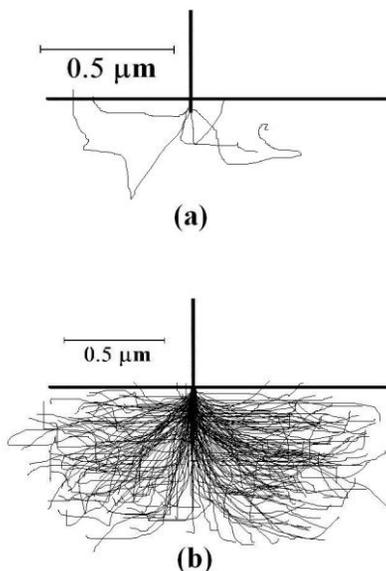
## Interacciones de los haces de electrones con los sólidos

La versatilidad del microscopio electrónico de barrido para el estudio de sólidos proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interacciona con el sólido. A continuación se consideran sólo tres de

estas señales: los electrones retrodispersados, los electrones secundarios y la fluorescencia de rayos X. Las interacciones de un sólido con un haz de electrones se puede dividir en dos categorías: interacciones elásticas que afectan a las trayectorias de los electrones en el haz sin que se alteren significativamente sus energías e interacciones inelásticas, que resultan de transferir al sólido una parte o toda la energía de los electrones. El sólido excitado emite entonces electrones secundarios, electrones Auger, rayos X y a veces fotones de longitudes de onda largas.

### **Dispersión elástica**

En la dispersión elástica, la colisión de un electrón con un átomo provoca un cambio en la componente de dirección del electrón pero deja virtualmente intacta la velocidad del mismo; por tanto la energía cinética del electrón permanece prácticamente constante. El ángulo de desviación de una colisión es aleatorio y puede variar desde 0 hasta 180 grados. La Figura A14 muestra una simulación obtenida con un ordenador del comportamiento aleatorio de 5 y 100 electrones cuando entran en un sólido perpendicularmente a su superficie. La energía del haz se supone que es de 20 keV, valor relativamente corriente. Hay que señalar que los electrones penetran hasta una profundidad de 1.5  $\mu\text{m}$  o más. Algunos de los electrones pierden su energía por colisiones inelásticas y permanecen en el sólido; sin embargo, la mayoría experimenta numerosas colisiones y como resultado, acaban saliendo de la superficie como electrones retrodispersados. Es importante señalar que el haz de electrones retrodispersado tiene un diámetro mucho mayor que el haz incidente; por ejemplo, para un haz incidente de 5 nm, el haz retrodispersado puede tener un diámetro de varios micrómetros. El diámetro del haz retrodispersado es uno de los factores que limitan la resolución de los microscopios electrónicos.



**Figura A.14.** Simulación de la trayectoria de los electrones que muestra el volumen en el que se dispersan los electrones de 20 keV en una muestra de hierro (a) 5 electrones; (b) 100 electrones.

### Interacciones inelásticas

En este apartado se considerarán dos de las señales más ampliamente utilizadas obtenidas en interacciones inelásticas entre electrones y átomos de la muestra.

### Producción de electrones secundarios

Se observa que cuando la superficie de un sólido se bombardea con un haz de electrones del orden de varios keV, se emiten de la superficie electrones con energías de menos de 50 eV junto con los electrones retrodispersados. El número de estos electrones secundarios es generalmente de la mitad a aproximadamente la quinta parte o incluso menos en los electrones retrodispersados. Los electrones secundarios, que tienen energías entre 3 y 5 eV, se producen como resultado de interacciones entre los electrones de elevada energía del haz y los electrones de la banda de conducción del sólido lo que da lugar a la expulsión de estos electrones con energías de unos pocos electronvoltios. Los electrones secundarios tan sólo se pueden producir a una profundidad de 5 a 500 Å y forman un haz que tiene un

diámetro algo superior al haz incidente. Puede evitarse que los electrones secundarios lleguen al detector desviando ligeramente la posición del mismo.

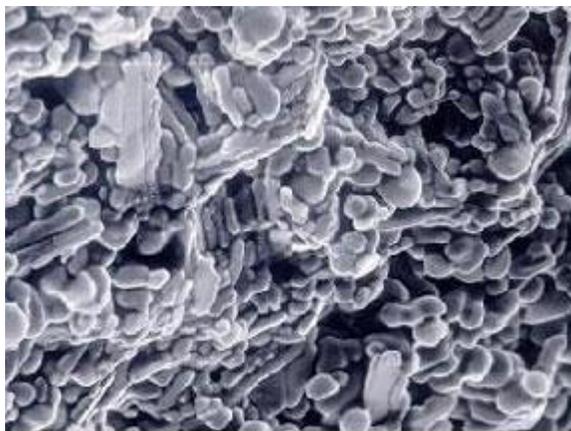
### **Fluorescencia de rayos X**

Un tercer efecto del bombardeo de electrones sobre un sólido es la obtención de fotones sobre un sólido es la obtención de fotones de fluorescencia de rayos X.

### **Aplicaciones**

La microscopía electrónica de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que son normalmente necesarias para entender el comportamiento de las superficies. Así, un análisis por microscopía electrónica es a menudo la primera etapa en el estudio de las propiedades de las superficies de un sólido.

Por último, en la figura A15 se observa una fotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido, de una fractura en la superficie de una pieza de aluminio que se obtuvo por vaciado, con un aumento de 1000X. Esta fotografía se encontró en la referencia [//met-tech.com/SEM1.html](http://met-tech.com/SEM1.html)



**Figura A.15.** *Fotografía de Microscopía electrónica de barrido de una fractura superficial de aluminio obtenido por vaciado. Ampliación 1000X. <http://www.met-tech.com/SEM1.html>*

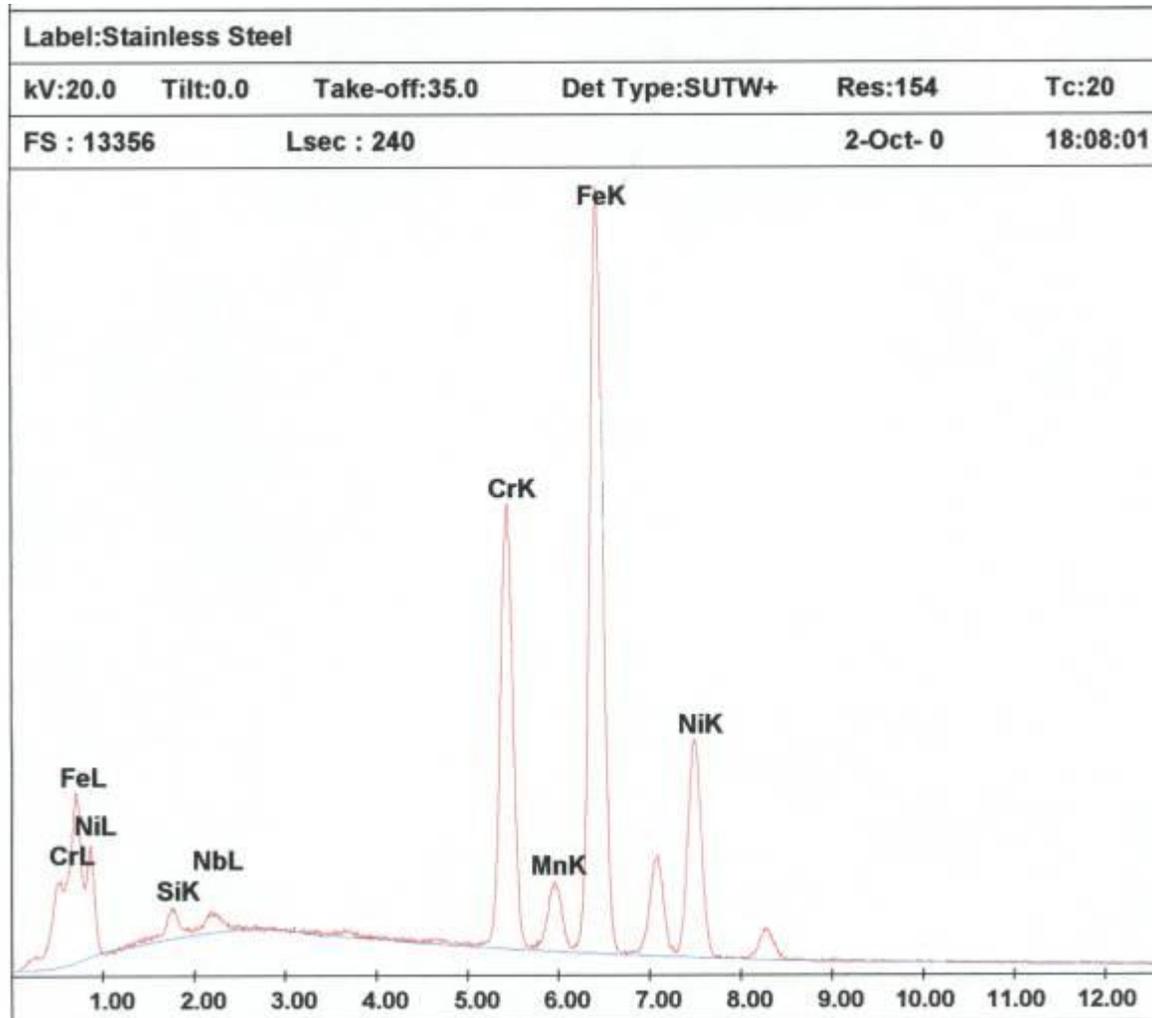
#### **A.4. Análisis semicuantitativo microelemental**

El Análisis semicuantitativo microelemental (EDS) es una técnica de microanálisis químico que se realiza en conjunción con la Microscopía electrónica de barrido (MEB). Esta técnica utiliza los rayos x que se emiten desde la muestra analizada durante el bombardeo por el rayo electrónico para caracterizar su composición elemental. Cuando la muestra es bombardeada por el rayo electrónico de la MEB, los electrones son expulsados por los átomos superficiales de la muestra. La vacante dejada por el electrón es ocupada por un electrón de una capa superior y se emite un rayo X, para balancear la diferencia de energía entre los dos electrones. El detector de rayos X del EDS mide la energía y el número de rayos X emitidos. La energía de los rayos X es característica del elemento que lo emitió. Entonces se obtiene el espectro de la energía versus las cuentas relativas de los rayos X detectados y se hacen determinaciones cualitativas y cuantitativas de los elementos presentes en la muestra.

El espectro EDS consiste en una serie de picos individuales, cuyas alturas son proporcionales a la cantidad de un elemento en particular, presente en la muestra. Combinando EDS y MEB es posible la identificación a nivel microestructural, de gradientes en los límites de los granos del material, fases, impurezas, inclusiones etc.

Esta técnica es incapaz de detectar elementos más ligeros que el carbono. La sensibilidad para detectar la presencia de un elemento por encima del nivel del ruido es de 0.1 % del peso. También se tiene una sensibilidad pobre para elementos de peso atómico ligero que se encuentren incrustados en una matriz. También algunos elementos tienen un traslape en sus energías, como por ejemplo el molibdeno y el azufre.

Un ejemplo típico de los resultados que proporciona la técnica EDS es el que se muestra en la Figura A.16.



**Figura A.16.** Espectro del análisis semicuantitativo microelemental de un acero inoxidable con alto contenido de níquel y cromo.

Rutinariamente se asocia una tabla de los elementos encontrados al espectro de análisis semicuantitativo microelemental. En esa tabla se dan los porcentajes pesos y de los átomos de cada uno de los elementos de la muestra analizada del acero inoxidable, como se ve en la Tabla A3.

<b>Element</b>	<b>Wt%</b>	<b>At%</b>
SiK	1.01	1.99
NbL	1.26	0.75
MnK	0.52	0.52
FeK	53.01	52.61
NiK	24.52	23.15
CrK	19.69	20.98
Total	100.00	100.00

**Tabla A.3.** *Porcentaje de los elementos encontrados en un acero inoxidable preparado para aplicaciones a altas temperaturas.*

Estos datos se obtuvieron en la dirección electrónica:

<http://pwatlas.mt.umist.ac.uk/internetmicroscope/materials/edxa.html>

**ANEXO**  
**ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS**

**ÍNDICE DE FIGURAS**

FIGURA	CONTENIDO	PÁGINA
A1.a.	Sección a través de una celda unitaria en una red.	62
A.1.b.	Onda incidente con un ángulo muy pequeño $\theta$ .	63
A.1.c.	Onda incidente sobre una familia de planos.	64
A.1.d.	Formas cristalinas del óxido de aluminio.	67
A.2.	Detector y monocromador de rayos X.	68
A.3.	Esquema de un espectrofotómetro de doble haz.	70
A.4.	Espectros de un solo haz y de doble haz de vapor de agua y CO <sub>2</sub> .	71
A.5.	Tipos de vibraciones moleculares.	73
A.6.	Acoplamiento vibracional de la molécula del dióxido de carbono.	75
A.7.	Vibraciones de flexión del dióxido de carbono.	75
A.8.	Vibraciones en una molécula triatómica como el agua.	76
A.9.(a) (b)	Frecuencia de grupo y regiones de "huella digital" del espectro infrarrojo medio.	79
A.9.(c) (d)	Frecuencia de grupo y regiones de "huella digital" del espectro infrarrojo medio.	80
A.10.	Gráfico de correlaciones de las frecuencias de grupo.	83
A.11.	Espectro infrarrojo del n-hexanal.	85
A.12.	Esquema de un microscopio electrónico de barrido.	89
A.13.	Diagrama de bloque de una fuente de filamento de tungsteno.	91
A.14.	Simulación de la trayectoria de los electrones que muestra el volumen en el que se dispersan los electrones de 20 keV en una muestra de hierro (a) 5 electrones; (b) 100 electrones.	96
A.15.	Fotografía de Microscopía electrónica de barrido de una fractura superficial de aluminio obtenido por vaciado.	97
A.16.	Espectro del análisis semicuantitativo microelemental de un acero inoxidable con alto contenido de níquel y cromo.	99

**ÍNDICE DE TABLAS**

TABLA	CONTENIDO	PÁGINA
A.1.	Regiones de la Espectroscopía Infrarroja.	69
A.2.	Tabla abreviada de las frecuencias de grupo de los grupos orgánicos.	84
A.3.	Porcentaje de los elementos encontrados en un acero inoxidable preparado para aplicaciones a altas temperaturas.	100