

00576
2ej. 3

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CARACTERIZACION DE CATALIZADORES DE FIERRO POR
ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER Y FLUORESCENCIA DE RAYOS X

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
MAESTRO EN CIENCIAS NUCLEARES
P R E S E N T A

TOBIAS NOEL NAVA ENTZANA

MEXICO D.F.

1989

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.

CARACTERIZACION DE CATALIZADORES DE FIERRO POR ESPECTROSCOPIA
MOSSBAUER Y FLUORESCENCIA DE RAYOS X

RESUMEN .

INTRODUCCION

I. - QUIMICA DEL OXIDO DE FIERRO

1. - ACTIVIDAD CATALITICA

II. - ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

1. - CORRIMIENTO ISOMERICO

2. - DESDOBLAMIENTO CUADROPOLAR

3. - INTERACCION HIPERFINA

III. - FLUORESCENCIA DE RAYOS X

PROCESOS DE PRODUCCION DE RAYOS X

1. - EXCITACION CON TUBOS DE RAYOS X

2. - PROCESOS DE DISPERSION

2.1 POR RADIOISOTOPOS

2.2 POR ELECTRONES

2.3 POR PROTONES

3. - INTERACCION DEL NUCLEO CON LA NUBE ELECTRONICA

IV. - PARTE EXPERIMENTAL

1. - PREPARACION DE CATALIZADORES

2. - FLUORESCENCIA DE RAYOS X

3. - DIFRACCION DE RAYOS X

4. - EFECTO MOSSBAUER

V. - RESULTADOS

1. - FLUORESCENCIA DE RAYOS X

2. - DIFRACCION DE RAYOS X

3. - EFECTO MOSSBAUER

VI. - ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

LISTA DE FIGURAS

BIBLIOGRAFIA

RESUMEN

Se presenta un estudio espectroscópico del sistema catalítico usado en la transformación de 1-buteno a butadieno.

Los catalizadores analizados son ferritas del tipo $Zn_xFe_{2-x}O_3$ con valores de x que van de 0 a 1.4101

Las técnicas de espectroscopia usadas son Mössbauer, Fluorescencia de rayos x y Difracción de rayos x.

Se determinan los parámetros Mössbauer de los catalizadores de hierro-Zinc con cantidades variables de zinc, los resultados se comparan con los obtenidos por difracción de rayos x. Se determina la composición de hierro y Zinc en los catalizadores por fluorescencia de rayos x y se compara con la utilizada en la síntesis. Mediante los parámetros utilizados se observa el cambio de estructura cristalina al incrementarse la cantidad de Zinc en las muestras. La estructura corindón del $\alpha-Fe_2O_3$ se transforma a la de tipo espinela cuando el óxido de Zinc esta presente en cualquier cantidad. Mediante los parámetros Mössbauer se pone en evidencia una fuerte interacción electrónica entre la ferrita de Zinc y el óxido de Zinc presente en exceso.

Abstract

A spectroscopy study of a catalytic system used in the oxidation of 1-butene to butadiene is presented in this work.

The analysed catalysts are ferrites of the $Zn_xFe_{2-x}O_3$ type with values of x from 0 to 1.4101

The spectroscopy techniques used are Mössbauer, X ray Fluorescence and X ray diffraction .

The Mössbauer parameters of the Iron-Zinc catalysts are determined with variable amounts of Zinc. The results are compared with those obtained by X-ray diffraction .The composition of Iron and Zinc in the catalysts is found by X-ray fluorescence and compared with the calculated in the synthesis . Using the different parameters , a change in crystalline structure is observed when the amount of Zinc is increased in the samples . The corundum structure of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ changes to the spinel type when the Zinc oxide is present in any quantity . The Mössbauer parameters make evident a strong electronic interaction between the Zinc ferrite and the Zinc oxide in excess.

INTRODUCCION

Se han reportado algunos sistemas activos en la oxidación selectiva de hidrocarburos .

Algunos de ellos como efectivos en la conversión de hidrocarburos parafínicos ligeros a olefinas (particularmente de 1-buteno a butadieno); los sistemas reportados son :

bismuto-molibdeno (1,2) antimonio-estaño (3,4) , pentóxido de vanadio (5) ; y el molibdeno-titanio(6).

Sin embargo , los compuestos denominados ferritas son los que han provocado mayor interés debido a sus propiedades catalíticas (7,8)

De todo este grupo de sólidos , las ferritas de Zinc han demostrado una alta conversión y selectividad a butadieno (9,10).

En este trabajo se efectúa un estudio espectroscópico de catalizadores del tipo $Zn_xFe_{2-x}O_4$ con valores de x que van desde 0 a 1.4101 por efecto Mössbauer , y los resultados se comparan con los obtenidos por difracción de rayos x.

1.- QUÍMICA DEL ÓXIDO DE FIERRO

Existen algunas variedades de óxidos de hierro (II), las dos variedades de óxidos de hierro hidratado son:

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\gamma\text{-Fe}(\text{OH})_2$.

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ denominada goetita de estructura cristalina. Esta se transforma a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 300°C . bajo corriente de aire.

$\gamma\text{-Fe}(\text{OH})_2$ se denomina lepidocrocita, de estructura cristalina, que al descomponerse a 300°C en aire durante 1 hora se obtiene óxido férrico gamma.

Dentro del término "limonita" se engloba a todas las estructuras de óxido de hierro hidratadas con carácter cristalino poco desarrollado. Estas limonitas consisten en la mayoría de los casos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\gamma\text{-Fe}(\text{OH})_2$ en proporciones y tamaño de cristal variables.

La Goetita se obtiene por añejamiento de geles y sales de óxido de hierro básico susceptible de hidratarse; mientras la lepidocrocita se obtiene por oxidación de compuestos ferrosos.

El óxido de hierro monohidratado delta es otra especie sintética que se obtiene al oxidar un precipitado (obtenido a partir de sulfato ferroso o cloruro férrico con una solución fuerte de hidróxido de sodio o potasio), con agua oxigenada. Cuando se calienta a temperaturas superiores a 100°C se transforma

completamente a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Los principales óxidos de hierro anhidros encontrados en la naturaleza son :

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (óxido férrico) denominada Hematita , es de estructura romboédrica .

Fe_3O_4 (óxido ferroso férrico) denominada magnetita que tiene una estructura de tipo espinel inversa y es el prototipo de los óxidos con estructuras espinel ferromagnético cuyas propiedades magnéticas se deben a los arreglos de dipolos magnéticos incompletamente compensado . Se supone que los iones férricos están igualmente distribuidos en los sitios catiónicos tetrahédricos y octahédricos de la estructura de espinel ; mientras que los iones ferrosos se localizan en su totalidad en las posiciones tetrahédricas.

El óxido férrico gamma ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es comparativamente raro como mineral; se encuentra como magemita, probablemente un producto alterado de la magnetita .

El óxido de hierro en sus varias estructuras es de por si activo en la oxidación de moléculas orgánicas , siendo los compuestos con estructura de tipo espinel los más activos .

Los óxidos de hierro más interesantes desde el punto de vista catalítico son la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y el óxido férrico gamma ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ya que la magnetita (Fe_3O_4) no es estable bajo condiciones de oxidación y su estructura de tipo inverso tiende a la azarosa que posee el óxido férrico gamma.

En cuanto a la oxidación de 1-buteno se ha establecido que la estructura tipo espinel es mucho más activa y selectiva hacia la formación de olefinas, que la del tipo corindón que posee la hematita.

Cuando se conjunta la hematita con otros óxidos se da lugar a las ferritas con estructura de tipo espinel la cual es más activa y selectiva. Aunada al cambio de estructura se verifican cambios en la movilidad del oxígeno superficial que interviene en la reacción originando profundos cambios en cuanto a la selectividad, reduciendo considerablemente la oxidación total.

Se ha demostrado en régimen de pulsos la drástica disminución de CO al agregar ZnO a la red de la hematita, lo que supone que el oxígeno de la red cristalina y sobre todo de la superficie ha perdido movilidad bajo la nueva estructura de espinel normal más activa, debido a que posee vacancias catiónicas que no están presentes en la estructura hexagonal compacta; estas vacancias aumentan la basicidad de los oxígenos vecinos pudiendo extraer fácilmente los protones de las olefinas adsorbidas.

1. - Actividad Catalítica

Se midió la actividad catalítica de los sólidos A, B, C, D y E a nivel laboratorio en el Instituto Mexicano del Petróleo (división de catálisis) en un microreactor de vidrio a diferentes temperaturas, los resultados se muestran en la tabla 1

TABLA 1

Catalizador	Temperatura de reacción (°C)	Conversión (%)	Selectividad (%)		
			"C ₄ "s	"C ₄ "	CO ₂
A	450	7.8	43.7	3.3	52.9
α Fe ₂ O ₃	475	7.7	49.8	3.1	46.9
x = 0	500	7.5	44.2	7.8	47.8
B	450	4.6	20.4	0.3	79.1
Fe/Zn = 1.84	475	5.1	23.6	6.1	70.1
x = 0.70	500	5.4	20.6	15.4	63.9
C	450	10.4	24.4	38.3	37.2
Fe/Zn = 0.91	475	9.6	23.0	37.9	39.0
x = 1.04	500	9.4	29.9	30.9	39.1
D	450	8.6	18.1	40.6	41.2
Fe/Zn = 0.61	475	8.4	12.1	46.6	41.2
x = 1.23	500	8.4	12.2	39.5	48.2
E	450	9.0	32.6	26.0	41.3
Fe/Zn = 0.41	475	9.1	24.8	19.2	55.9
x = 1.41	500	10.4	20.5	14.6	64.8

De la tabla anterior se observa que al aumentar la cantidad de óxido de Zinc en la red del óxido de fierro , aumenta la selectividad a butadieno y se abate la producción de CO. Este efecto es más pronunciado a bajas temperaturas (450-475 °C)

II ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER

Esta espectroscopia se basa en el efecto Mössbauer o la absorción nuclear resonante de rayos gamma sin retroceso ; fué descubierto en 1957 por Rudolf L. Mössbauer.(12)

Esta espectroscopia está relacionada tanto con las propiedades del estado excitado (E_a) como con las propiedades del estado fundamental (E_b) y proporciona información nueva y en algunos casos única sobre el comportamiento nuclear y electrónico del átomo Mössbauer y sobre su relación con el compuesto de que forma parte.

EMISION DE RAYOS GAMMA POR UN NUCLEO

Si un núcleo excitado de masa M , emite un rayo γ de energía $E_0 = E_a - E_b$, el núcleo recibirá una energía de retroceso debido a la cual se moverá con velocidad v en dirección opuesta a la dirección de emisión del rayo γ . Antes de la emisión la energía del sistema es :

$$E_c = E_0 + (1/2) M V^2 \quad \text{-----} \quad 1$$

Después de la emisión, la energía es:

$$E_c = E_\gamma + (1/2) M C (V + v)^2 \quad \text{-----} \quad 2$$

donde , por conservación de momento lineal , $v = - E_\gamma / M C$

Por conservación de la energía se tiene, igualando 1 y 2

$$E_0 - E_\gamma = 1/2 M v^2 + M V v \quad 3$$

$$\delta E = E_R - E_\gamma V/C \quad \text{-----} \quad 4$$

donde $\delta E = E_0 - E_\gamma \quad \text{-----} \quad 5$

$$\text{y } E_R = (1/2) M v^2 = E_\gamma^2 / 2M C^2 \quad \text{-----} \quad 6$$

como E_R es muy pequeña comparada a E_0 , se supone $E_\gamma = E_0$ y

$$E_R = E_0^2 / 2M C^2$$

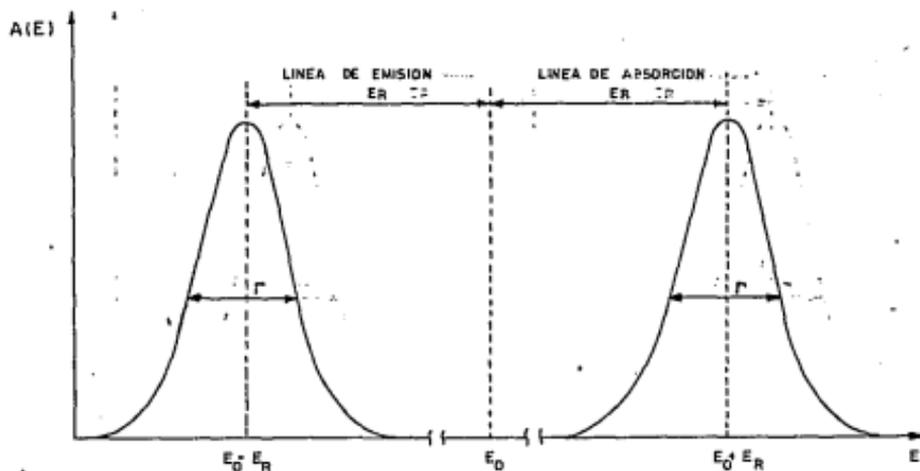


FIG. 1: SEPARACION ENTRE LAS LINEAS DE EMISION Y ABSORCION DEBIDA AL RETROCESO ($2E_R = 10^6 \text{ eV}$)

La fracción de energía disponible que es perdida por el átomo en retroceso es pequeña; para un rayo γ de 100 KeV, y un núcleo de número de masa 100, serían 5 partes en 10^7 siendo difícil de medir tales diferencias de energía.

Esta pérdida de energía se hace significativa cuando se compara con el ancho de línea del rayo γ .

Entonces la precisión de la energía de emisión queda definida por las propiedades del núcleo, como resultado del principio de incertidumbre de energía y tiempo.

$$\Delta E \Delta t > \hbar \quad \text{donde} \quad \hbar = 2\pi \hbar$$

La incertidumbre en energía corresponde al ancho, del estado nuclear y aparece como ancho de la línea del rayo γ , mientras que la incertidumbre en tiempo corresponde a la vida media del estado del núcleo (tiempo medio que pasa el núcleo en estado excitado).

Γ , es la anchura de la línea a la mitad de máximo.

$$\Gamma t = \hbar \quad \text{-----} \quad 7$$

$$\Gamma = 0.693 \hbar / t_{1/2} \quad \text{-----} \quad 8$$

Como se nota en la figura 1, las líneas de transición para la emisión y absorción están separadas por la cantidad $2E_k$ que es alrededor de 10 veces mayor que el ancho de la línea natural Γ , de aquí que el traslape de las dos líneas de transición y absorción no sea posible en átomos o moléculas que forman parte de un líquido o un gas.

Los átomos en un gas no están en reposo. Si la emisión de un rayo gamma sucede mientras el núcleo está en movimiento a una velocidad V_n , en la dirección de propagación del rayo γ , éste recibirá una energía Doppler E_D .

$$E_D = V_n E_\gamma / c, \quad \text{así se tiene que } E_\gamma = E_0 - E_k + E_D$$

El ensanchamiento promedio Doppler a la línea de transición se evalúa de la siguiente manera:

$$\bar{E}_D = (2E_k M V_n^2)^{1/2} = 2(E_k E_R)^{1/2} = E_\gamma (2E_k / M C^2)^{1/2} \quad \text{---} \quad 9$$

$$\text{donde } E_k = 1/2 M V_n^2 = 3/2 K_B T$$

es la energía cinética del núcleo en movimiento, E_D es del orden de magnitud de E_R ó mayor.

Cuando el átomo forma parte de un sólido, la situación es distinta a lo anterior. Aquí el átomo bajo consideración está rígidamente ligado a la red cristalina. Si el núcleo emite un rayo γ , la energía de retroceso constará de dos partes $E_R = E_t + E_v$.

E_t es la energía de traslación transferida a través del momento lineal al cristal en el que se encuentra el núcleo bajo consideración, E_v es la energía de vibración, E_R se puede calcular usando la ecuación (6), donde M es ahora la masa de todo el cristal,

comparada con la masa del núcleo. El tiende a ser muchas ordenes de magnitud menor que Γ y se puede despreciar.

En el efecto Mössbauer se deben distinguir tres casos:

a). - Si la energía de retroceso del átomo libre es mayor comparada con la energía de enlace del átomo en el sólido, el átomo será dislocado de su sitio.

b). - Si la energía de retroceso del átomo libre es mayor que la energía característica de la red, el átomo permanecerá en su sitio y disipará su energía produciendo vibración y calentando los alrededores.

c). - Si en el modelo de Einstein, la energía de retroceso es menor que la energía del fonón (10^{-2} ev. para sólidos), se produce un cambio en la energía de vibración de los osciladores correspondientes a múltiplos enteros de la energía del fonón $h \omega_E$ (ω_E es la frecuencia de Einstein).

Como la energía transferida por evento es exactamente la energía de retroceso del átomo libre, existe una probabilidad f de que no haya excitación de la red durante el proceso de emisión o absorción. A f se le llama la fracción libre de retroceso, y define la fracción de transiciones nucleares que ocurren sin retroceso así que se puede escribir (para $E_R \ll h \omega_E$).

$$E_R = (1-f) h \omega_E \quad \text{-----} \quad 10$$

$$\text{y } f = 1 - E_R/h \omega_E = \quad \text{-----} \quad 11$$

Se puede demostrar que esta expresión es equivalente a

$$f = 1 - K^2 \langle X^2 \rangle \quad \text{-----} \quad 11^1$$

donde $\langle X^2 \rangle$ es el valor esperado de la amplitud de vibración al cuadrado en la dirección X , y K es el vector de propagación.

La expresión más general para f es:

$$f = \exp(-E_R/h \omega_E) = \exp(-4\pi^2 \langle X^2 \rangle / \lambda^2) = \exp(-K^2 \langle X^2 \rangle) \quad \text{-----} \quad 12$$

donde λ es la longitud de onda del cuanto gamma que se emite.

$$K = 2\pi / \lambda = E / \hbar c$$

El modelo de Debye para sólidos lleva a la siguiente expresión para la fracción f :

$$f = \exp\left\{-\frac{E_R}{K_B \theta_D} \left(\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D}\right) \int_0^{\theta_D} \frac{x}{e^x - 1} dx\right)\right\} \quad \text{---- 13}$$

Que se reduce a :

$$f = \exp\left[-\left(\frac{E_R}{K_B \theta_D}\right) \left(\frac{3}{2} + \pi^2 \frac{T^2}{\theta_D^2}\right)\right] \quad \text{para } T \ll \theta_D$$

$$f = \exp\left[-\frac{E_R T}{K_B \theta_D^2}\right] \quad \text{para } T > \theta_D$$

K es la constante de Boltzman ($K = R / N = 1.3805 \times 10^{-16}$ erg / $^{\circ}\text{C}(\text{mol})$)

y $\theta_D = \hbar \omega_D / K_B$ es la temperatura de Debye .

Cuando el sólido es un compuesto de dos elementos , la temperatura de Debye se define como :

$\theta_{\text{eff}} = (M_0/M) \theta_D$ donde , M_0 se refieren a la matriz y M a la impureza .

A la temperatura de Debye se le puede considerar como una medida de la energía de unión entre el átomo Mössbauer y la red cristalina (θ_D es alta para sistemas metálicos y baja para complejos metal-orgánicos); $A f$ se le conoce como el factor Debye-Waller o Lamb-Mössbauer . Tambien es claro que el efecto Mössbauer es tanto mayor cuando más baja sea la temperatura .

El efecto de retroceso en un átomo libre es el de correr la línea de transición en una cantidad E_R y el movimiento térmico , por otra parte, ensancha la línea de transición al doble de la media geométrica de $E_R E_K$, (ec. 9) , Para que ocurra la absorción de rayos γ se requiere que las líneas de emisión y absorción coincidan , al menos parcialmente , ésto se logra por medio del efecto Doppler ,

para compensar por la pérdida de energía de retroceso.

El método para medir el efecto Mössbauer se esquematiza en la siguiente figura.

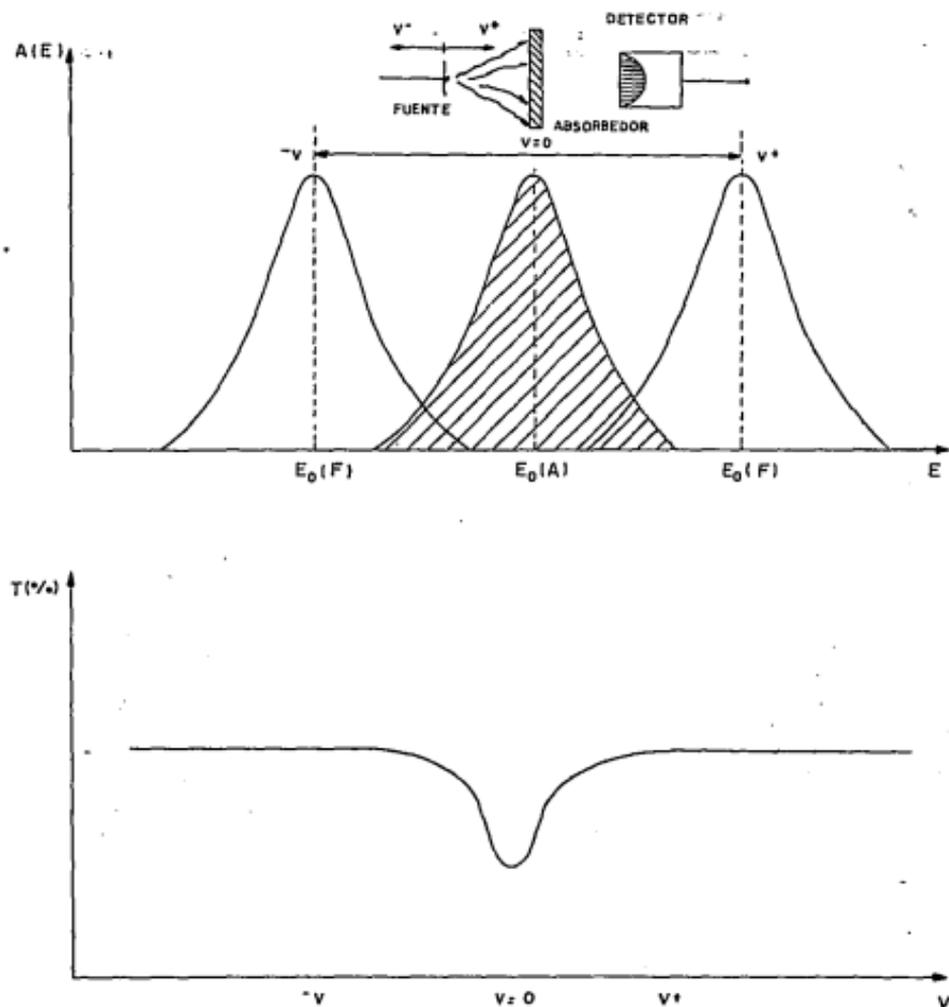


FIGURA 2: EFECTO MOSSBAUER

La fuente se montó en un vibrador que se mueve con aceleración constante, barriendo las velocidades desde $-v$ hasta $+v$ pasando por cero y la máxima resonancia se obtiene cuando las líneas tanto del absorbedor como del emisor coinciden.

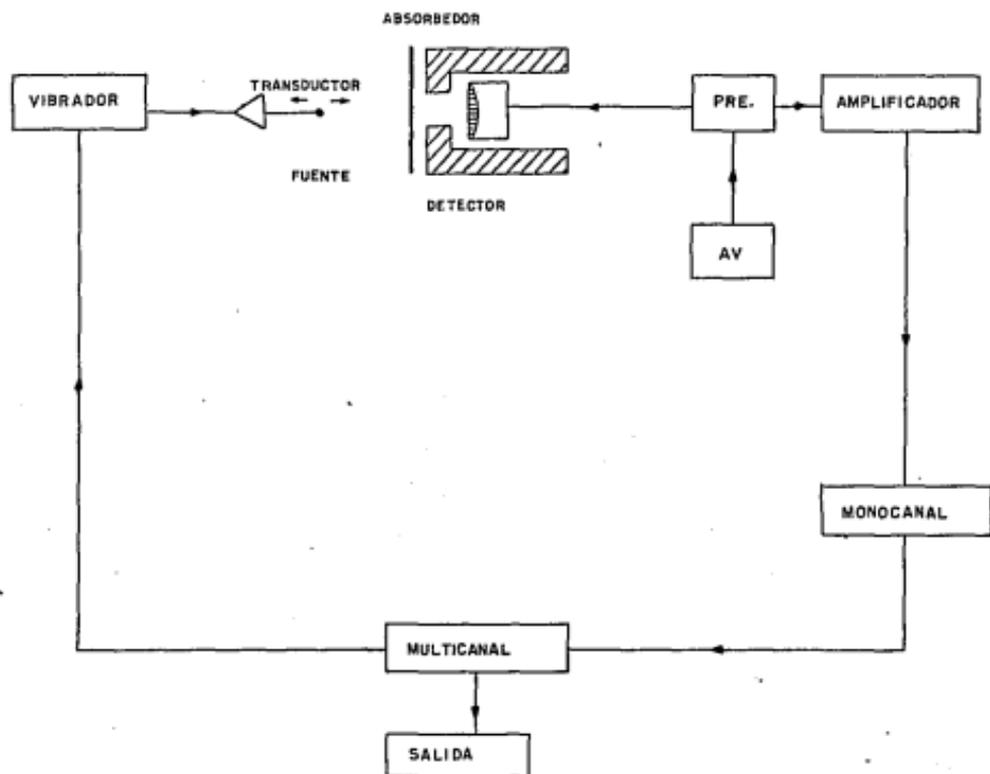


FIGURA 3: ESPECTROMETRO MOSSBAUER

Parámetros Mössbauer

Hay tres interacciones hiperfinas principales que pueden ser observadas y son :

1).- El corrimiento isomérico , 2).- Los desdoblamientos cuadrupolares y 3).- Las interacciones magnéticas hiperfinas o efecto Zeeman nuclear:

1.-Corrimiento isomérico. En química es el parámetro más importante. Como el núcleo está rodeado y penetrado por una carga electrónica con la que interactúa electrostáticamente, el corrimiento isomérico se produce porque el núcleo tiene un volumen finito que se altera al pasar del estado excitado al estado fundamental, la densidad de carga del núcleo varía como resultado de la transición y con ella la interacción coulombiana entre la carga positiva y la densidad de electrones "s" en el núcleo (14); que está dada por :

$$E_f = E_0 + (2/5)\pi Z e^2 \Psi(O)^2 (R_{ex}^2 - R_b^2) \quad \text{-----} \quad 14$$

Para la fuente; y para el absorbedor :

$$E_a = E_0 + (2/5)\pi Z e^2 \Psi_a(O)^2 (R_{ex}^2 - R_b^2) \quad \text{-----} \quad 15$$

Donde R_{ex} y R_b son los radios de los núcleos del estado excitado y fundamental respectivamente; y $\Psi(O)$ y $\Psi_a(O)$ son las densidades electrónicas de la fuente y del absorbedor, respectivamente

El corrimiento isomérico es : $I.S. = E_a - E_f$

$$I.S. = (2/5)\pi Z e^2 (\Psi_a(O)^2 - \Psi(O)^2) (R_{ex} - R_b)$$

$$I.S. = (4/5)\pi Z e^2 R (\Delta R/R) (\Psi_a(O)^2 - \Psi(O)^2) \quad \text{----} \quad 16$$

donde $\Delta R = R_{ex} - R_b$

Esta última ecuación consiste de dos factores, El segundo contiene la densidad de carga electrónica, que es básicamente un pará-

metro atómico o químico ; el primero contiene sólo parámetros nucleares .

Por lo tanto la espectroscopia Mössbauer proporciona un medio sensible de observar variaciones de la densidad de electrones "s" en el núcleo y como tal densidad varía a su vez según sean los enlaces , también éstos pueden ser estudiados .

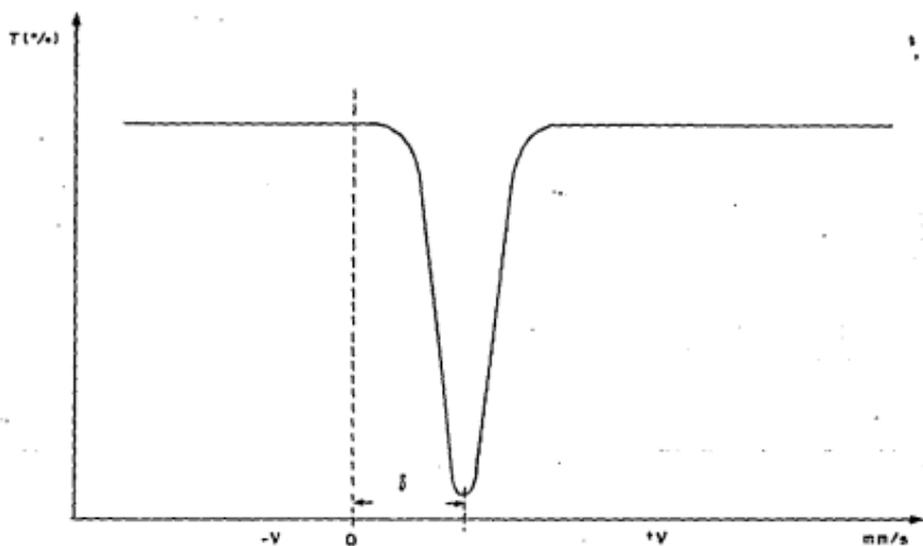
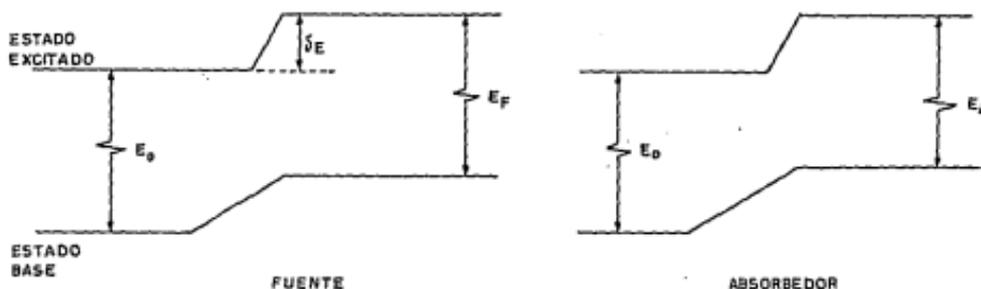


FIGURA 4: CORRIMIENTO ISOMERICO

En el corrimiento isomérico influyen cuatro factores que son :

- a). - El estado de oxidación o de valencia del elemento .
- b). - Los factores de covalencia , y los efectos de blindaje de un conjunto de electrones sobre otro . En un átomo cada electrón está distribuido sobre una región definida del volumen atómico y su interacción coulombiana con el núcleo está influenciada por su participación en el enlace químico , así como por la distribución electrónica y los efectos de blindaje de todos los demás electrones en el átomo .
- c). - El poder sustractor de electrones que tienen los grupos sustituyentes electronegativos altera claramente la densidad de electrones en el átomo central , y el corrimiento isomérico Mössbauer da una medida numérica de este efecto .
- d). - El problema de átomos de metales en complejos de coordinación que ceden algo de su densidad de electrones por retrodonación a sus ligandos , se ha encontrado que los estados fundamentales de oxidación en complejos de coordinación no reflejan la densidad real de electrones en el átomo central.

2.- Desdoblamiento Cuadrupolar ΔE_q (distancia entre picos)

El desdoblamiento cuadrupolar se debe a que la distribución de la carga positiva en el núcleo no tiene simetría esférica y por tanto cualquier estado nuclear con número cuántico de espín $I > 1/2$ tiene una distribución no esférica de carga que se caracteriza por un momento cuadrupolar , dando lugar en el caso más sencillo a dos energías de transición posibles .

Por tanto se utiliza un núcleo Mössbauer como indicador para tener

información acerca de las simetrías locales y los gradientes de campo dentro de un cristal (15).

El desdoblamiento cuadrupolar resulta de la interacción del gradiente de campo eléctrico con el momento cuadrupolar nuclear y se calcula (16) como:

$$\Delta E = \Delta E_q (I_z = 3/2) - \Delta E_q (I_z = 1/2) \quad \text{----- 17}$$

Donde

$$\Delta E_q (I_z) = [eqQ/4I(2I+1)] [3I_z^2 - I(I+1) + \eta/2 (I_+^2 + I_-^2)]$$

Donde

- eQ - Es el momento cuadrupolar nuclear
- e - Es la carga del electrón
- q - Es la componente del gradiente de campo eléctrico debido a una carga puntual a cierta distancia del núcleo
- η - Es un factor de asimetría .
- I - Es el número cuántico de espín nuclear.
- I_+ , I_- - Son los operadores de corrimiento .

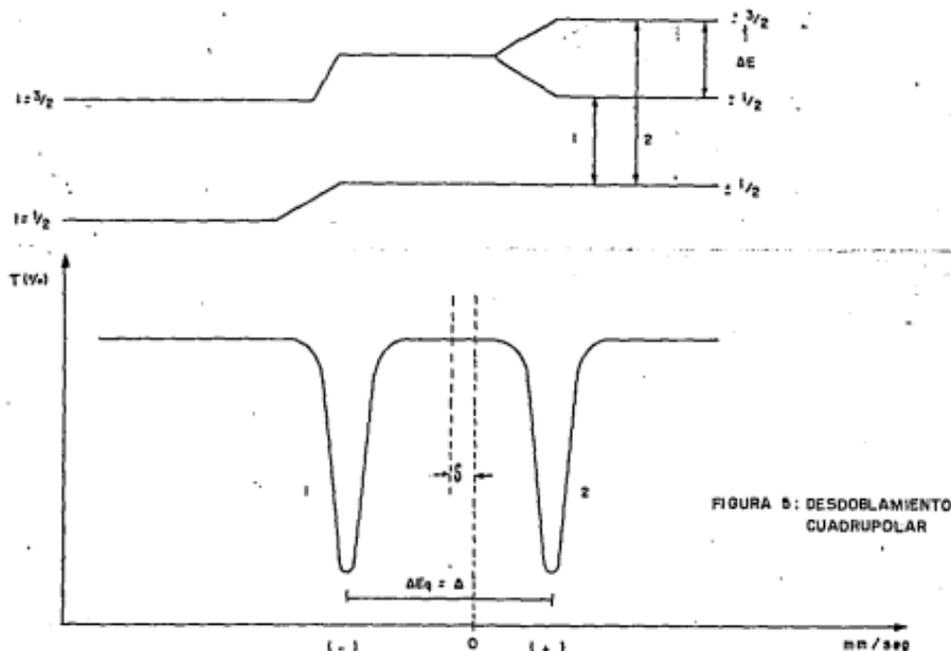


FIGURA 5: DESDOBLAMIENTO CUADRUPOLEAR

3. - Interacción Magnética Hiperfina

La interacción magnética o efecto Zeeman nuclear se lleva a cabo cuando se coloca en un campo magnético, un núcleo con número cuántico de espín I y por tanto su nivel de energía se divide en $2I+1$ niveles (para los niveles $3/2$ y $1/2$ del Fe-57)

Esto sucede porque el campo magnético intrínseco de un cristal paramagnético o ferromagnético dividirá las líneas en varias componentes, cuyo número dependerá de los espines de los núcleos en sus estados superiores y fundamental. La separación entre los niveles desdoblados es proporcional al campo en el núcleo y también depende de los espines y momentos magnéticos de aquellos estados.

La separación entre los niveles es directamente proporcional a la intensidad de campo magnético H en el núcleo y la espectroscopia Mössbauer proporciona un medio para medir la intensidad de campo magnético, y el sentido de este campo(17).

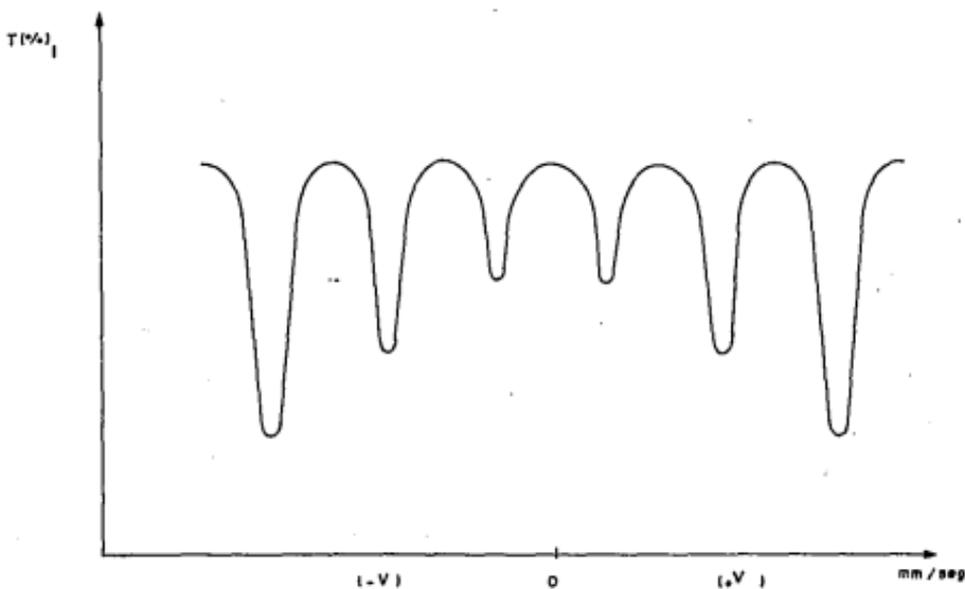
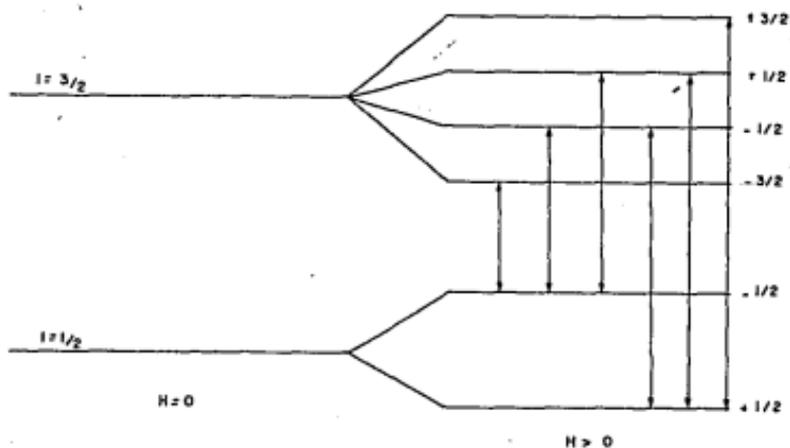


FIGURA 6 : INTERACCION MAGNETICA HIPERFINA PARA EL Fe^{57}

III.- FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Un método que utiliza el efecto Auger es la fluorescencia de rayos X, ya que al excitar un átomo puede haber una emisión de electrones (Auger) o bien la emisión de fotones y es a lo que se le denomina fluorescencia de rayos X (18).

Cuando en una capa electrónica se crea una vacante, ésta será llenada por otro electrón y se emitirá un fotón. Si el fotón pertenece a las capas internas, uno de los electrones de las capas externas pasará a ocupar la vacante y el fotón emitido será un rayo X.

Las transiciones a la capa K producen radiación dando unas líneas que constituyen la serie K; de las transiciones a la capa L resulta la serie L y así sucesivamente. De la transición de la capa L a la capa K resultan las líneas $K\alpha$. La línea K está compuesta por dos líneas $K\alpha$ y $K\beta$, cuyas energías son muy cercanas. Para un elemento dado, las longitudes de onda disminuyen desde la serie M a la L, a la serie K porque los electrones caen perdiendo más energía para llenar las vacantes en niveles sucesivamente más próximos al núcleo.

Procesos de producción de rayos X

Existen algunos procesos de producción de rayos X y son:

a).- Excitación con tubos de rayos X

b).- Proceso de dispersión, que se produce por excitación con radioisótopos, excitación por medio de electrones, o excitación por protones

c). - Interacción del núcleo con la nube electrónica

1). - Excitación con tubos de rayos x.

El método más comúnmente usado (19) para obtener rayos x, es por medio de electrones generados en un tubo de rayos x. Los electrones emitidos por un filamento (cátodo) se aceleran hacia un blanco (ánodo) por una diferencia de potencial de hasta 100 KV.

Cada electrón al llegar al ánodo ha adquirido una energía cinética

$$E = V q \text{ ----- eV.}$$

Es decir, si la diferencia de potencial del ánodo al cátodo es por ejemplo 50 KV, el electrón choca en el ánodo con una energía cinética de 50 KeV. La mayor parte de la energía transferida al electrón acelerado es disipada en el ánodo, y sólo una pequeña fracción de la energía resulta en la emisión de rayos x. Dos tipos de rayos x son producidos: Rayos x característicos así como bremsstrahlung.

Si la energía del electrón incidente es mayor que la energía del electrón enlazado a un átomo en particular, se lleva a cabo la ionización, generando rayos x que son característicos del elemento presente en el blanco. Si por ejemplo, el voltaje en el tubo de rayos x en un ánodo de molibdeno, es mayor que el potencial de ionización para la capa K del molibdeno, se generarán rayos x de la serie K del molibdeno.

El continuum de Bremsstrahlung que se produce es debido a los electrones dispersados por el átomo en el ánodo. En pocos casos donde el electrón es dispersado por el átomo, se emite un fotón de rayo x. La energía de este fotón puede variar de cero a la energía total del electrón incidente, entonces se genera un conti-

num de fotones de rayos x mientras se bombardea con electrones el ánodo el ánodo del tubo de rayos x.

La intensidad total del bremsstrahlung es proporcional al producto de la corriente del haz , del número atómico del blanco y el cuadrado del voltaje acelerador .

La forma del continuum está descrito por el modelo de Kramers.

$$I(E) dE = K i Z (E_{\text{máx}} - E) dE / E$$

Donde $I(E) dE$, es el número de fotones entre las energías E y $E + dE$; i , es la corriente del tubo de rayos x , K es una constante del aparato , y Z es el número atómico del ánodo .

La producción de fluorescencia de una capa electrónica dada está determinada por la probabilidad de que una vacante en esa capa sea llenada por una transición radiativa . Los procesos en competencia son , la emisión de electrones auger y las transiciones llamadas Coster-Kronig , entre las subcapas del mismo número cuántico principal , las probabilidades de transiciones radiativas de la capa K son proporcionales a Z^4 .

Existe una variedad de materiales usados como ánodos : Cromo , Rodio , Tungsteno , Molibdeno Aluminio , Cobre Plata , Oro , y Platino , las combinaciones Tungsteno con Cromo y Molibdeno con Tungsteno son las más usadas .

2).- Proceso de dispersión .

2.1- Excitación por medio de radioisótopos .

La excitación por radiación de un isótopo se produce cuando un núcleo de un isótopo inestable decae a otro isótopo .

Los radioisótopos usados en la fluorescencia de rayos x emiten fotones en forma de rayos gamma del núcleo o rayos x característicos

de la capa atómica . del elemento receptor . La mayoría de las fuentes emisoras de rayos x o rayos gamma son monocromáticas , en las cuales los fotones emitidos solo tienen algunas energías discretas.

Para aplicaciones comunes de fluorescencia la actividad de una fuente varía desde 0.5 a 100 mCi. , y es deseable usar fuentes de vida media larga , ya que ofrecen buena estabilidad .

Las fuentes comunmente usadas son Fe-55 , Cd-109 , Am-241 , Co-57 Pu-238 . La geometría usada se indica en la figura 7

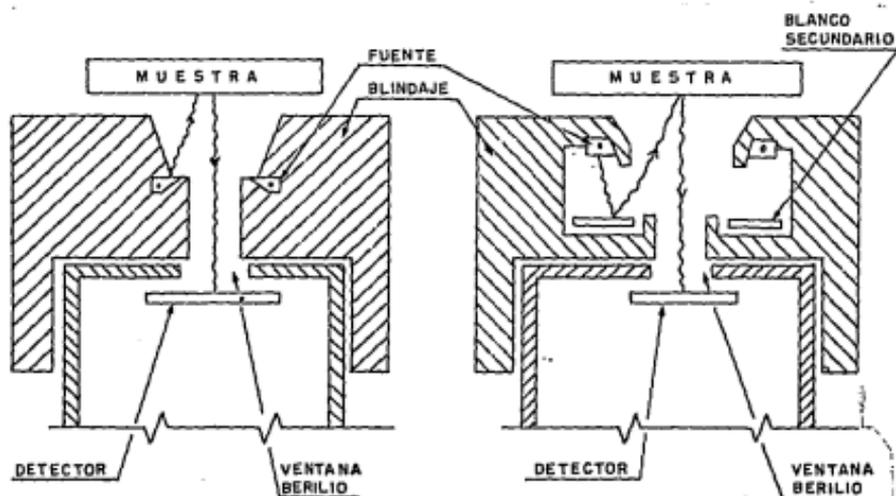


FIGURA 7: PRINCIPIOS DE LA ESPECTROMETRIA DE FLOURESCENCIA DE LOS RAYOS X

El sistema analizador de rayos x es :

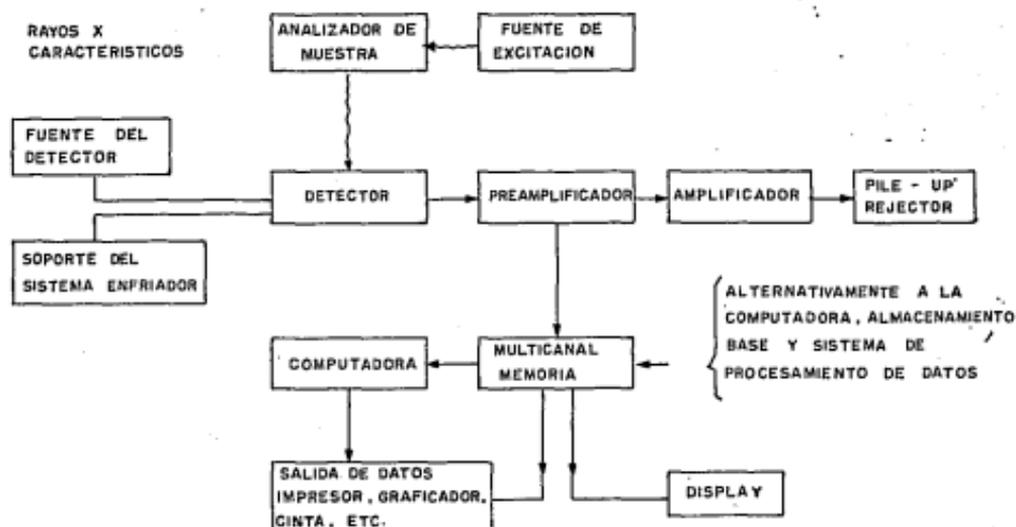


FIGURA 8: DIAGRAMA DE UN SISTEMA ANALIZADOR DE RAYOS X

El sistema consta de los siguientes componentes básicos :

- 1).- fuente radiactiva sellada .
 - 2).- Sistema de detección que selecciona las energías de los rayos x característicos de excitación y mida sus intensidades .
 - 3).- Un sistema electrónico de lectura cuya salida relaciona la lista de elementos presentes en las muestras y concentraciones .
- Las especificaciones que debe satisfacer son por ejemplo ; máxima eficiencia geométrica , fondo despreciable debido a la dispersión de la estructura instrumental , sensibilidad mínima al movimiento

de la muestra relativo al detector , blindaje apropiado para reducir la dosis de radiación fuera del campo de medición .

2.2.- Excitación por electrones .

Otro método usado para producir rayos x, es por medio de un barrido electrónico , donde un haz es usado para analizar la microcomposición de la superficie de un espécimen . La energía de estos electrones es del orden de 5 a 50 KV. La fuente de electrones es un alambre caliente de tungsteno , el cual es mantenido a un potencial negativo en relación al blanco.

Este metodo es similar al del tubo de rayos x , excepto que el ánodo es un multielemento

La fuente de electrones proporciona una alta eficiencia de excitación para las longitudes de onda de las líneas características.

2.3 .- Excitación por protones

La excitación de rayos x característicos se puede hacer también por bombardeo de partículas cargadas. En este caso la excitación se efectúa por medio de protones provenientes de ciclotrones y aceleradores Van de Graff . El intervalo de potencial que producen los aceleradores va desde 0.1 a 10 Mv. la ventaja principal que ofrece este método es el bajo fondo que produce .En la excitación por medio de electrones se produce un fondo por desaceleración del electrón al interaccionar con los electrones orbitales ;En este caso los protones no son dispersados por los electrones orbitales de la muestra. Este método es más sensible que los otros metodos de excitación , logrando determinar cantidades bajas en una

muestra.

3).- Interacción del núcleo con la nube electrónica .

En este proceso la interacción deja una vacante en la capa K . Los radioisótopos que decaen por emisión gamma pueden conducir a un proceso de conversión interna ; el fotón gamma se absorbe en el átomo que lo originó cediendo su energía a un electrón orbital . Los isótopos que decaen por emisión beta pueden también conducir a un proceso de conversión interna.

Una partícula beta resulta de la conversión de un neutrón a protón dentro del núcleo ; Esta partícula beta puede transferir alguna energía a un electrón de la capa K y crear una vacante.

Existe otro proceso que puede conducir a la obtención de vacantes en las capas internas , Esto es la captura electrónica orbital , donde un electrón de la capa K ó L , es capturado por el núcleo según la siguiente reacción :



El espectro continuo o Bremsstrahlung , se genera cuando la partícula cargada va desacelerandose paulatinamente en la materia y transforma su energía cinética en radiación .

IV. - PARTE EXPERIMENTAL

1. - Preparación de Catalizadores

Preparación de α -Fe₂O₃

Se parte de una solución de nitrato férrico (Fe(NO₃)₃ 9H₂O) precipitándose con hidróxido de amonio diluido, y variando el PH de 2 a 7.5 con amoníaco. El óxido de hierro hidratado (α -Fe₂O₃ H₂O, goetita) se filtra, se lava con agua desmineralizada, se seca a vacío a 118^oC durante 18 horas, posteriormente se calcina a 650^oC durante 19 horas.

En forma similar se prepararon los sólidos Zn_xFe_{2-x}O₃ mezclando el Fe(NO₃)₃ 9H₂O y Zn(NO₃)₂ 6H₂O según la relación Fe a Zn deseada.

Se prepararon los sólidos Zn_xFe_{2-x}O₃, con un valor de x que va de 0 a 1.41 a los que se les denominó B, C, D y E respectivamente y cuyas relaciones atómicas son 1.8413, 0.9198, 0.6137 y 0.4183 según la tabla 2.

TABLA 2

Catalizador	Fe(NO ₃) ₃ 9H ₂ O (g)	Zn(NO ₃) ₂ 6H ₂ O (g)	Fe/Zn	x en Zn _x Fe _{2-x} O ₃
A	Catalizador exento de Zn			
B	202.4	59.2	1.8413	0.7038
C	202.4	118.5	0.9198	1.0417
D	202.4	177.6	0.6137	1.2394
E	202.4	236.8	0.4183	1.4101

2.- Fluorescencia de rayos x

Las mediciones por fluorescencia de rayos x fueron realizadas en la Facultad de Química de la UNAM, las características del equipo son :

Detector de Germanio hiperpuro, con ventana de Berilio de una milésima de pulgada de espesor.

La fuente radiactiva de Americio-241

La actividad de la fuente es de 40 mCi.

Multicanal Norland Inotech 5300

La geometría usada es la mostrada en la figura 7 ; y el sistema de detección es el mostrado en la figura 8

3.- Difracción de rayos x

Las ferritas fueron analizadas por difracción de rayos x, en el equipo de Instituto Mexicano del petróleo, cuyas características son :

Difractómetro Horizontal .

Marca : Philips

Modelo : 1380

Monocromador de haz secundario de radiación de molibdeno .

$K\alpha = 0.71 \text{ \AA}$

Energía de emisión de 40 Kev.

Y una corriente de 40 mA.

La velocidad de la carta fué de 2 grados / minuto.

4. - Efecto Mössbauer

Los espectros de las muestras fueron obtenidos en el espectrómetro del Instituto Nacional De Investigaciones Nucleares

El diagrama del equipo usado es el mostrado en la figura 9

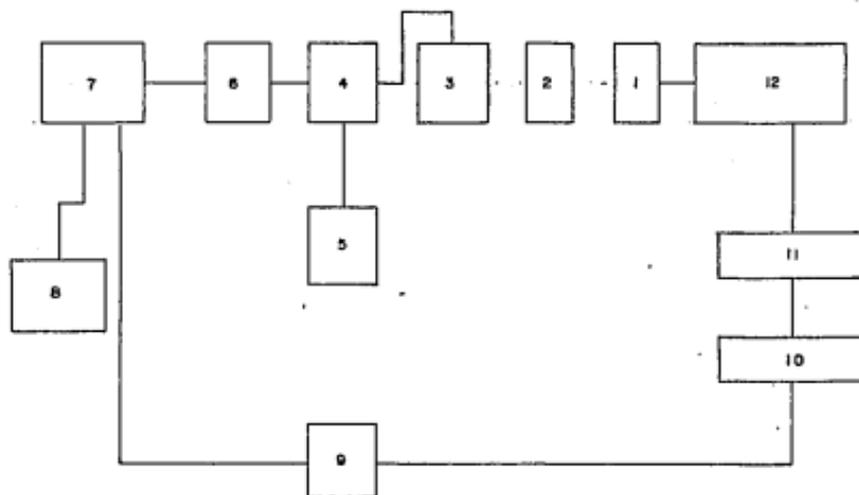


FIGURA 9: ESPECTROMETRO MOSSBAUER

Las partes de las que esta formado el espectrómetro son :

- 1.- Fuente radiactiva de Cobalto-57 de 25 mCi. en una matriz de Rodio.
- 2.- Muestra ferrosa
- 3.- Detector Reuter Stokes de Argón a 2 atmosferas , 4 % CH₄
- 4.- Preamplificador EGG-ORTEC 142PC
- 5.- Fuente de alto voltaje EGG-ORTEC 459
- 6.- Amplificador y monocanal EGG-ORTEC 490B
- 7.- Analizador Multicanal Norland Inotech 5300
- 8.- Computadora IBM
- 9.- Switch
- 10.- Generador de funciones  y  Wissel DFG 1200
- 11.- Unidad de marcha (driving unit) Wissel HDU 1000
- 12.- Transductor Wissel MVT-1000

V. - RESULTADOS

1.-Fluorescencia de rayos x

para determinar el porcentaje de Hierro y Zinc , en los catalizadores , se tomaron muestras y se pesaron segun la tabla 3

tabla 3
C A T A L I Z A D O R

	Fe/Zn	Zn-Fe-O (g)	Fe (g)	Zn (g)	% Fe	% Zn
A	--	0.82	0.57	--	100	--
B	1.8413	1.14	0.56	0.26	61.0	38.9
C	0.9198	1.42	0.55	0.51	43.9	56.0
D	0.6137	1.09	0.34	0.48	34.3	65.6
E	0.4183	1.08	0.28	0.53	28.1	71.8

Nota : Los porcentajes determinados por fluorescencia de rayos x, están hechos suponiendo que el catalizador está formado solo por Fe y Zn

Posteriormente se prepararon estandares a partir de ZnO y α -Fe₂O₃ puros según la tabla 4

tabla 4
E S T A N D A R

Fe (g)	Zn (g)	% Fe	% Zn
0.2	0.8	17.8	82.1
0.4	0.6	36.7	63.2
0.6	0.4	56.6	43.3
0.8	0.2	77.7	22.2

Los resultados de la fluorescencia de rayos x se muestran en la tabla 5

tabla 5

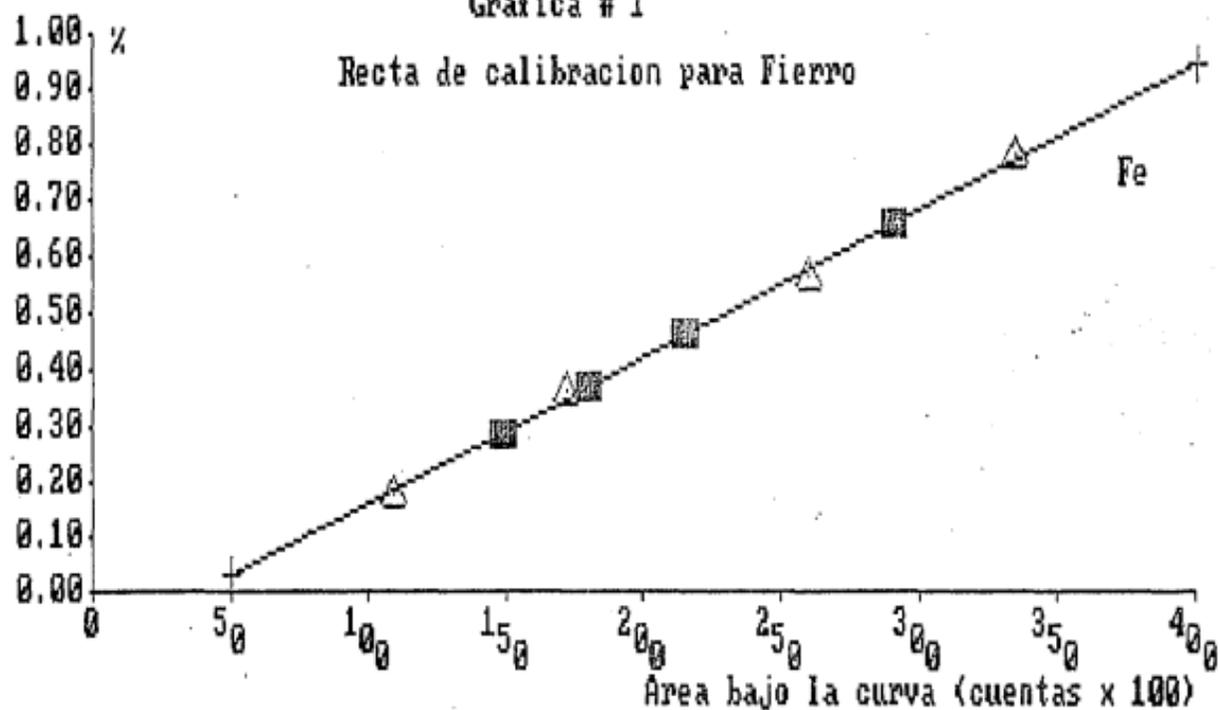
%	C P M (estandar)		C P M (catalizador)	
	Fe	Zn	Fe	Zn
17.8	10900	5500	B 29100	8400
36.7	17200	11050	C 21500	15080
56.6	26000	18700	D 18000	17980
77.7	33400	24900	E 14900	19900

Donde CPM son las cuentas por minuto obtenidas .

Se construyeron las gráficas para el Fe y para el Zn (gráficas 1 y 2)

Grafica # 1

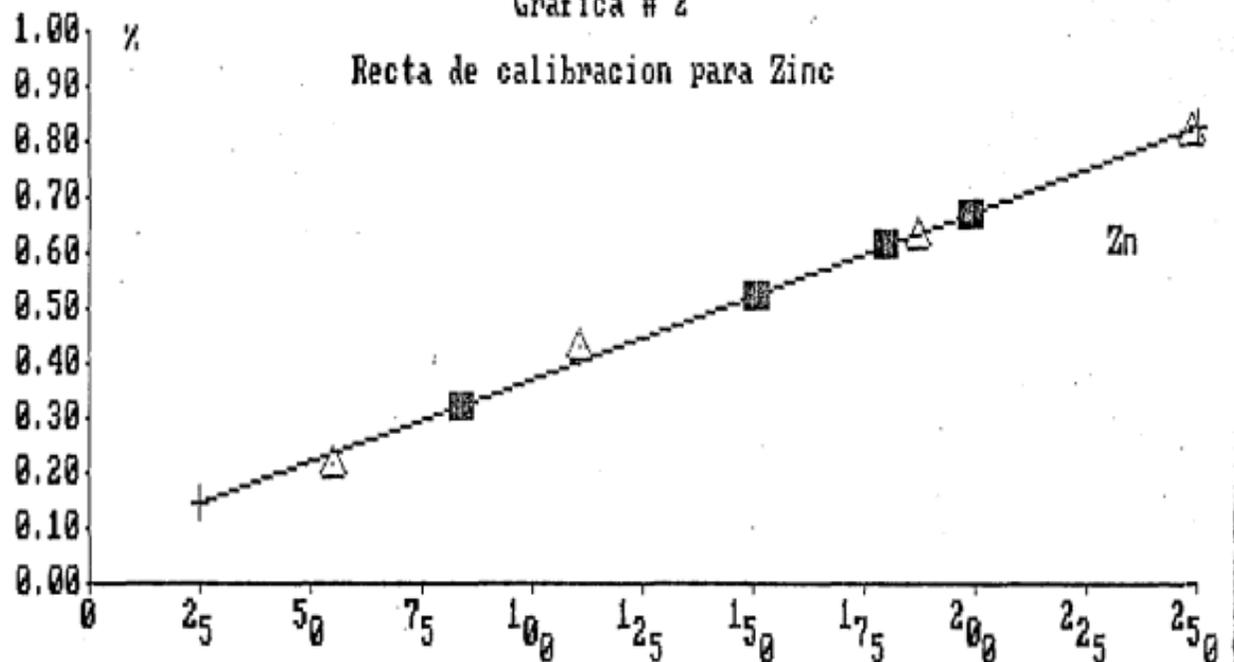
Recta de calibracion para Hierro



△ Estándar ■ Catalizador

Grafica # 2

Recta de calibracion para Zinc



Area bajo la curva (cuentas x 100)

△Estandar ■Catalizador

Las ecuaciones de las rectas corregidas por mínimos cuadrados son

Para el Hierro

$$Y = - 9.824312 + 0.002607968 X$$

Y para el Zn

$$Y = 7.405229 + 0.003015944 X$$

Se encontraron los siguientes resultados

tabla 6

Cataliz	%sint.) %med.) %dif.)			%sint.) %med.) %dif.)		
	Fe			Zn		
A	100	-	-	100	-	-
B	61.0	66.0	8.0	38.9	32.7	15
C	43.9	46.2	5.2	56.0	52.8	5.7
D	34.3	37.1	8.1	65.6	61.6	6.0
E	28.1	29.0	3.2	71.8	67.3	6.6

Donde

%sint.) , se refiere al porcentaje obtenido por síntesis química

%med.) , es el medido por fluorescencia de rayos x

%dif.) , es la diferencia del sintetizado al medido con respecto al sintetizado

2. Difracción de Rayos X

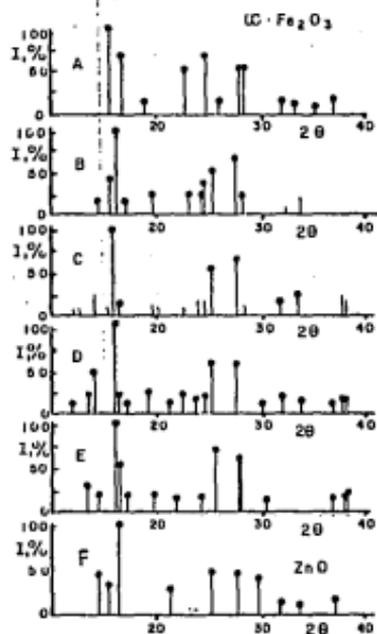


FIG. ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS-X DEL SISTEMA Fe-Zn-O

3. - Efecto Mössbauer

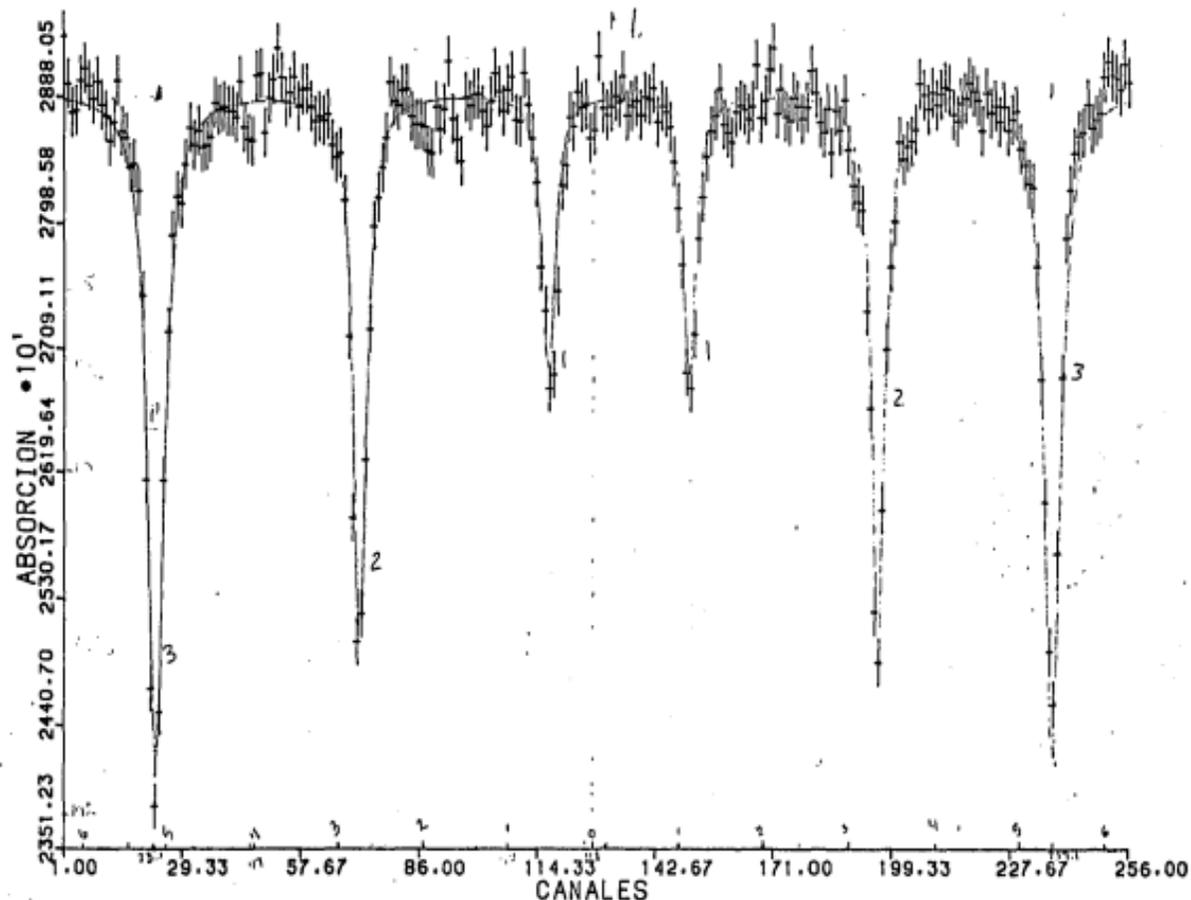
Los espectros obtenidos son los mostrados desde la figura 11 a la 15 , así como el número de cuentas por canal

Calibración.

Para calibrar el espectrómetro se procedió de la siguiente manera: Los datos obtenidos del espectrómetro y procesados por computadora son listados como número de cuentas por canal (0 a 255 canales) Se obtiene un listado con el número de cuentas sin ajuste ; posteriormente se tiene un listado de los parámetros Mössbauer como son Corrimiento isomérico I.S (milímetros/segundo) ; El ancho total promedio G.A.(mm/seg) ; El fondo menos la altura en el pico Hf (cuentas) ; El Desdoblamiento cuadrupolar ΔE_q (mm/seg.); El campo magnético producido CH .(Kilogauss) ; Parámetros de asimetría y cristalografía ; La posición de los picos en canales , y la gráfica del espectro .

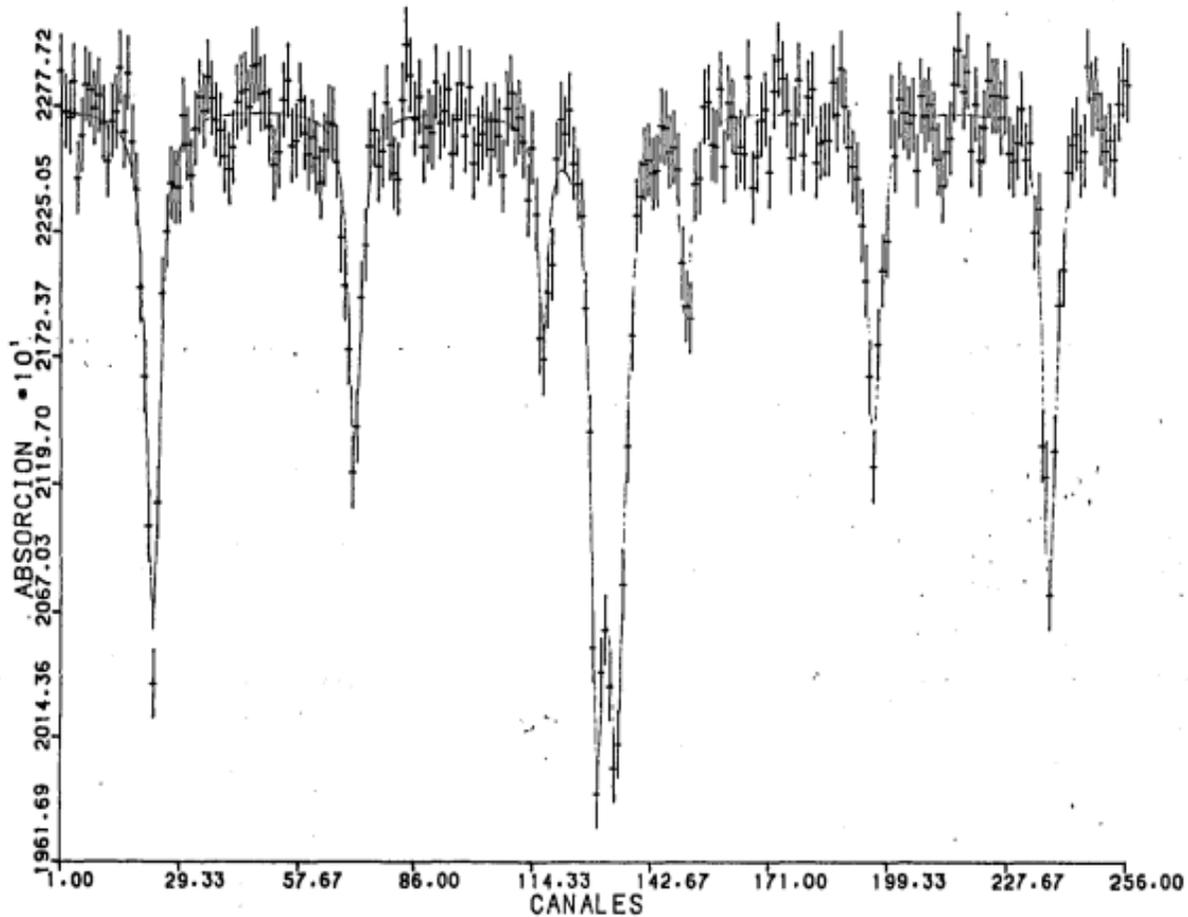
Para determinar la velocidad por canal en la gráfica del espectro de calibración (figura 11) , se restan los canales del primero y último pico , se divide entre 16.70 mm/seg. , determinandose de esta manera la velocidad por canal(19).

En la tabla 12 se muestran los valores de los parámetros Mössbauer obtenidos



CORRIDA DE AFE203

FIGURA II



CORRIDA DE ZNFE207 CON (FE/ZN) = 4

FIGURA 12

CGV * 22E+00, 22E+00, 22E+00, 22E+00, 22E+00, 22E+00, 22E+00, 22E+00, 22E+00

UINGV * 13
USEND

22927.	22755.	22731.	22880.	22476.	22655.	22865.	22043.
22767.	22820.	22700.	22945.	22714.	22752.	22936.	22669.
22913.	22627.	22429.	22914.	22639.	22029.	20366.	21120.
22909.	22249.	22452.	22435.	22435.	22737.	22616.	22485.
22041.	22014.	22754.	22894.	22007.	22710.	22675.	22564.
22911.	22602.	22791.	22630.	22463.	22770.	22939.	22946.
22025.	22031.	22692.	22930.	22904.	22001.	22802.	22610.
22637.	22869.	22065.	22576.	22647.	22561.	22493.	22990.
22706.	22697.	22542.	22226.	22023.	22751.	22443.	22432.
22971.	22192.	22668.	22677.	22529.	22588.	22789.	22615.
22444.	22470.	22800.	22030.	22002.	22722.	22813.	22607.
22690.	22666.	22473.	22709.	22754.	22043.	22576.	22718.
22866.	22651.	22853.	22536.	22616.	22601.	22716.	22595.
22713.	22652.	22484.	22765.	22830.	22600.	22728.	22628.
22381.	22602.	22321.	22799.	22710.	22991.	22100.	22554.
22719.	22600.	22758.	22534.	22446.	22312.	22925.	22410.
20520.	22809.	20415.	20594.	20355.	20609.	20111.	20784.
21353.	22811.	22315.	22394.	22932.	22549.	22492.	22504.
22694.	22682.	22561.	22600.	22908.	22115.	22934.	22184.
22446.	22471.	22772.	22791.	22614.	22600.	22845.	22521.
22700.	22732.	22978.	22600.	22579.	22895.	22431.	22563.
22717.	22760.	22496.	22436.	22467.	22887.	22793.	22559.
22690.	22802.	22569.	22811.	22844.	22536.	22611.	22631.
22631.	22873.	22736.	22930.	22771.	22603.	22526.	22469.
22271.	22040.	22639.	22607.	22771.	22083.	22200.	22750.
22505.	22001.	22745.	22703.	22735.	22501.	22816.	22723.
22778.	22679.	22544.	22435.	22980.	22637.	22064.	22006.
22852.	22416.	22584.	22780.	22549.	22665.	22881.	22817.
22816.	22725.	22413.	22576.	22542.	22617.	22760.	22547.
22619.	22241.	22534.	22352.	22223.	20740.	22328.	22935.
22083.	22493.	22604.	22653.	22541.	22503.	22436.	22003.
22023.	22677.	22583.	22629.	22547.	22701.	22880.	22559.

TABLA 8

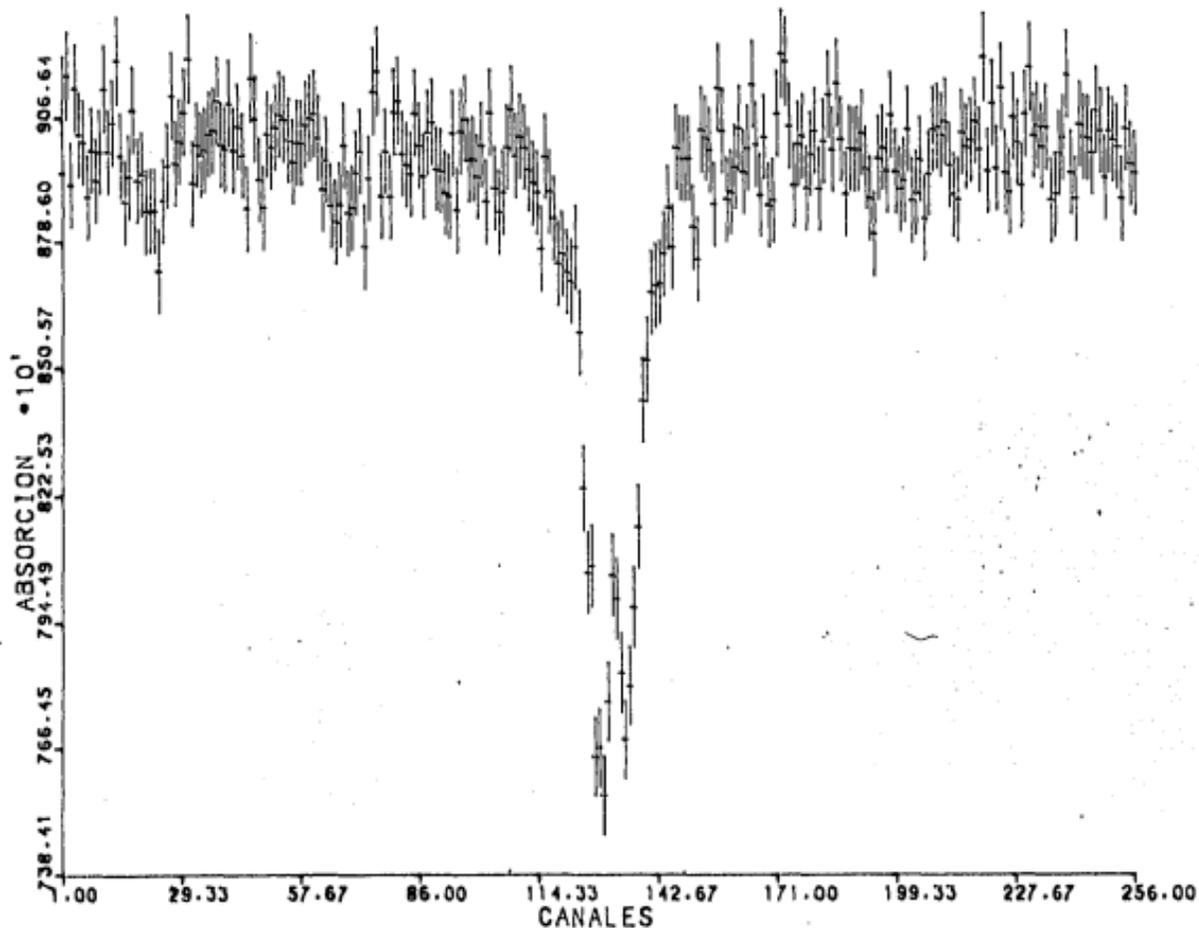
FIN DI LECTURES DES DIMENES

1

NUMERO DU PASAGE 4
B CALC 27000E+00 163611E+05 -25700E+00 50000E+03 190000E+00 190000E+00 1900
63610E+04 530001E+00 230001E+00 230001E+00 22750E+05

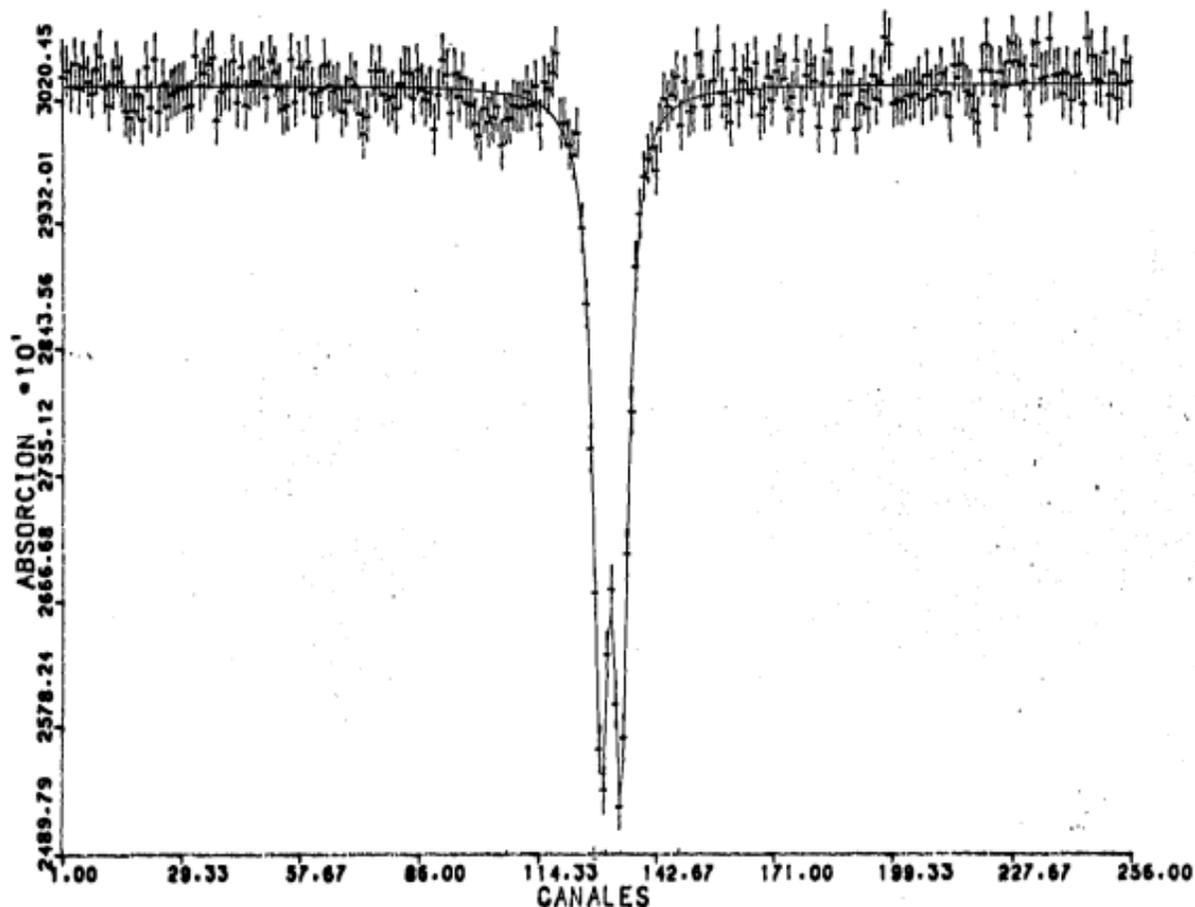
NUMERO DU PASAGE 1
B CALC 26938E+00 84197E+04 -25556E+00 50417E+03 17393E+00 22364E+00 2728
34171E+04 34256E+00 20157E+00 22326E+00 22840E+05

NUMERO DU PASAGE 2
B CALC 26734E+00 63374E+04 -26413E+00 51726E+03 14365E+00 22631E+00 3105
11491E+04 32091E+00 30021E+00 52940E+03 22017E+04



ESPECTRO DE ZNFE2O3 CON (FE/ZN) = 1.84

FIGURA 13



GNFE206 CON FE/ZN = 0.9198.

FIGURA 14

189/05/06

ONG 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,
 JGV 0,39E+00, 0,39E+00, 0,39E+00, 0,39E+00, 0,39E+00, 0,39E+00,
 G10GV 1,
 01END

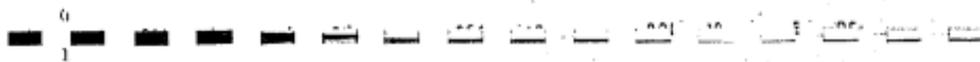
30369.	30412.	30296.	30459.	30282.	30436.	30331.	30248.
30423.	30512.	30288.	30159.	30313.	30434.	30334.	30123.
30073.	30120.	30244.	30062.	30438.	30152.	30495.	30114.
30308.	30156.	30240.	30265.	30282.	30293.	30148.	30162.
30514.	30303.	30389.	30458.	30502.	30053.	30260.	30312.
30303.	30482.	30183.	30434.	30158.	30304.	30333.	30328.
30427.	30213.	30476.	30397.	30275.	30133.	30157.	30487.
30184.	30429.	30274.	30473.	30249.	30079.	30267.	30448.
30299.	30259.	30280.	30115.	30188.	30344.	30293.	30100.
29956.	30075.	30403.	30286.	30399.	30239.	30196.	30224.
30136.	30313.	30391.	30389.	30207.	30407.	30265.	30192.
30247.	29905.	30230.	30480.	30374.	30102.	30380.	30221.
30351.	30175.	30160.	30024.	29941.	30135.	30038.	30074.
30148.	29874.	30050.	30064.	30152.	30141.	30143.	30252.
30156.	30291.	30013.	30322.	30272.	30388.	30525.	30024.
30031.	29872.	29798.	29957.	29275.	29744.	27735.	26720.
29617.	29335.	26280.	26743.	25924.	25219.	25696.	26997.
27989.	29001.	24374.	29642.	29764.	29851.	29688.	29987.
30201.	30146.	30224.	30353.	30006.	30317.	30106.	30139.

TABLE 10

30512.	30358.	30145.	30152.	30325.	30533.	30240.	30154.
30030.	30407.	30172.	30326.	30406.	30237.	30454.	30083.
30131.	30350.	30182.	30390.	30464.	30336.	30126.	30206.
30464.	30109.	30363.	30439.	30321.	29992.	30311.	30535.
30380.	29971.	30136.	30229.	30229.	30384.	29974.	30158.
30250.	30126.	30361.	30188.	30316.	30629.	30579.	30161.
30185.	30183.	30220.	30211.	30231.	30310.	30186.	30363.
30220.	30256.	30373.	30235.	30060.	30431.	30341.	30439.
30247.	30218.	30109.	30022.	30392.	30578.	30386.	30143.
30383.	30275.	30456.	30593.	30463.	30436.	30320.	30067.
30428.	30586.	30332.	30347.	30614.	30357.	30369.	30228.
30377.	30183.	30346.	30364.	30154.	30621.	30494.	30328.
30313.	30519.	30219.	30373.	30187.	30289.	30452.	30310.

FIN DE LECTURES DES DONNEES

NUMERO DU PASAGE
 NUMERO DU PASAGE



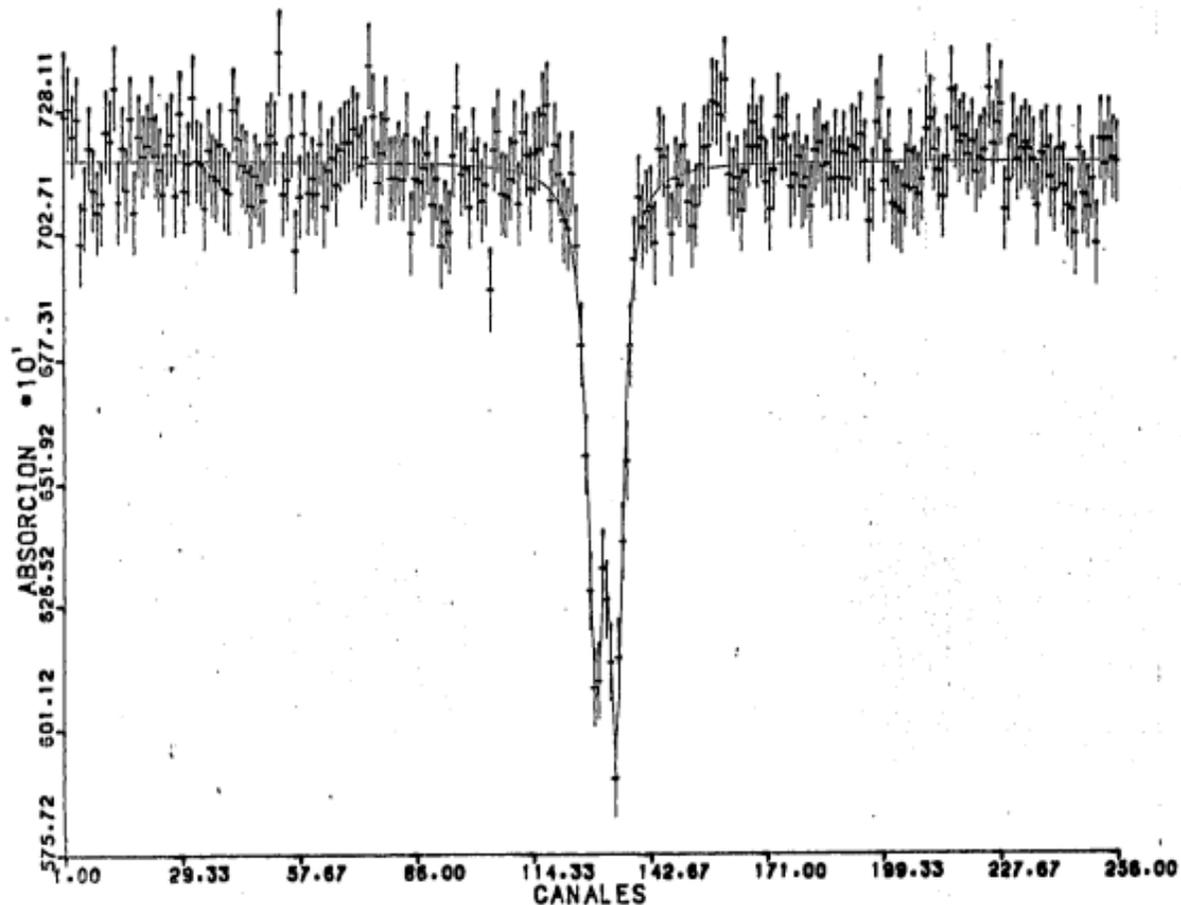


FIGURA 18

ONB * 1, 0, 1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0,
 ONG * 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0,
 GGV * .39E+00, .39E+00, .39E+00, .39E+00, .39E+00, .39E+00, .39E+00, .39E+00,
 010GV * 1,
 01END

7271.	7286.	7229.	7265.	7007.	7080.	7205.	7117.
7071.	7090.	7238.	7219.	7330.	7093.	7205.	7118.
7267.	7071.	7229.	7188.	7211.	7268.	7190.	7161.
7109.	7214.	7233.	7107.	7278.	7116.	7173.	7311.
7178.	7171.	7080.	7201.	7148.	7139.	7212.	7120.
7117.	7284.	7225.	7169.	7156.	7085.	7148.	7129.
7096.	7214.	7232.	7216.	7403.	7110.	7140.	7231.
6993.	7104.	7236.	7112.	7143.	7111.	7214.	7085.
7159.	7184.	7129.	7202.	7216.	7219.	7246.	7233.
7160.	7185.	7375.	7272.	7134.	7195.	7266.	7142.
7144.	7174.	7140.	7233.	7029.	7142.	7136.	7164.
7195.	7089.	7142.	7003.	7053.	7032.	7190.	7291.
7151.	7163.	7084.	7202.	7142.	7096.	7130.	6915.
7202.	7240.	7110.	7106.	7141.	7217.	7090.	7238.
7191.	7121.	7194.	7203.	7275.	7295.	7096.	7212.
7150.	7055.	7037.	7152.	7002.	6804.	6580.	6296.
6097.	6110.	6344.	6278.	6148.	5911.	6158.	6400.
6968.	6802.	6976.	7103.	7062.	7073.	7082.	7008.
7202.	7187.	7124.	7026.	7141.	7127.	7210.	7093.

TABLA II

7043.	7085.	7170.	7206.	7210.	7303.	7298.	7275.
7347.	7149.	7118.	7143.	7075.	7156.	7208.	7260.
7200.	7225.	7134.	7078.	7159.	7271.	7224.	7230.
7124.	7190.	7187.	7124.	7143.	7083.	7201.	7217.
7167.	7172.	7140.	7197.	7142.	7193.	7140.	7208.
7202.	7233.	7176.	7053.	7117.	7259.	7307.	7135.
7197.	7089.	7081.	7071.	7125.	7197.	7120.	7108.
7138.	7244.	7266.	7200.	7158.	7103.	7185.	7325.
7246.	7216.	7229.	7190.	7218.	7154.	7183.	7199.
7329.	7213.	7257.	7295.	7077.	7137.	7228.	7180.
7262.	7215.	7202.	7179.	7084.	7193.	7205.	7143.
7115.	7202.	7126.	7083.	7076.	7026.	7202.	7108.
7081.	7139.	7006.	7222.	7168.	7222.	7182.	7174.

FIN DE LECTURES DES DONNEES

tabla 12

PARAMETROS MOSSBAUER

	Fe/Zn	I.S. (mm/seg)	Eq (mm/seg)	C.M. (Kgauss)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	—	0.270	-0.257	513.84
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnFe}_2\text{O}_4$	4	0.255 0.291	-0.249 +0.360	515.55 0.00
$\text{ZnO} + \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ baja cantidad de Zn	1.8413	0.270	0.393	0.00
$\text{ZnO} + \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ mayor cantidad de Zn	0.9198	0.261	0.388	0.00
$\text{ZnO} + \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ exceso de ZnO	0.6137	0.254	0.393	0.00

Nota : el espectro del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se usa como escala de referencia para encontrar el cero de velocidad.

Los dos valores que aparecen en $\text{Fe/Zn} = 4$, se refieren al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y al ZnFe_2O_4 respectivamente.

VI .- ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En la figura 10A , se observa primero el espectro correspondientemente al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Corindón) ; Al adicionar Zinc a la preparación se observa (fig.10B) la aparición de la fase Espinela (ZnFe_2O_4) , y la disminución de la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Al seguir adicionando Zinc , se observa (fig.10C) la aparición de la fase del ZnO libre , con la fase ZnFe_2O_4 , y la desaparición de la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Al continuar agregando Zinc , se observa que aumenta la fase del ZnO libre , hasta tener su máximo en el catalizador E (figs.10 D,E) y sigue estando presente la fase del ZnFe_2O_4 .

El espectro de difracción de la figura 10F es del ZnO.

El espectro Mössbauer de la figura 11 , corresponde al de oxidación del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (seis picos) . Al agregar Zinc en la red $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se observa la formación de dos fases (fig 12) , una corresponde al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (seis picos característicos del hierro) , y la otra fase corresponde a la espinela (doblete) . Al agregar una cantidad mayor de Zinc , la fase Corindón ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) desaparece, y solo se observa la fase de la espinela (dobletes de las figuras 13, 14 , 15) .

Corrimiento Isomérico I.S En química es el parámetro más importante de un espectro Mössbauer . Se denomina corrimiento isomérico porque mide la diferencia de radio nuclear del estado excitado y el del estado base , también mide la densidad de carga electrónica en el núcleo. (Ver ec.16). Este parámetro es directamente sensible

a los electrones "S", e indirectamente a los electrones involucrados en el enlace químico (20).

En la gráfica 3, se muestra la tendencia del corrimiento isomérico al variar el contenido de fierro. Si aumenta el contenido de Zinc, disminuye el corrimiento isomérico.

De los valores obtenidos de corrimiento isomérico, cercanos a la velocidad cero (21), éstos corresponden al Fe^{+3} , tanto en la fase $\alpha-Fe_2O_3$, como en espinela ($ZnFe_2O_4$).

De la gráfica 3 se observa que al disminuir el contenido de fierro o al agregar Zinc en la red del catalizador, disminuye el corrimiento isomérico.

De :

$$I.S. = (4 \pi / 5) Z e r \Delta r / r [\psi_a(O)^2 - \psi(O)^2]$$

El valor $\Delta r / r$ es negativo, significa un aumento de la densidad de electrones "S" en el núcleo de fierro, ya que el corrimiento isomérico es causado por la interacción de los electrones "S" con el núcleo.

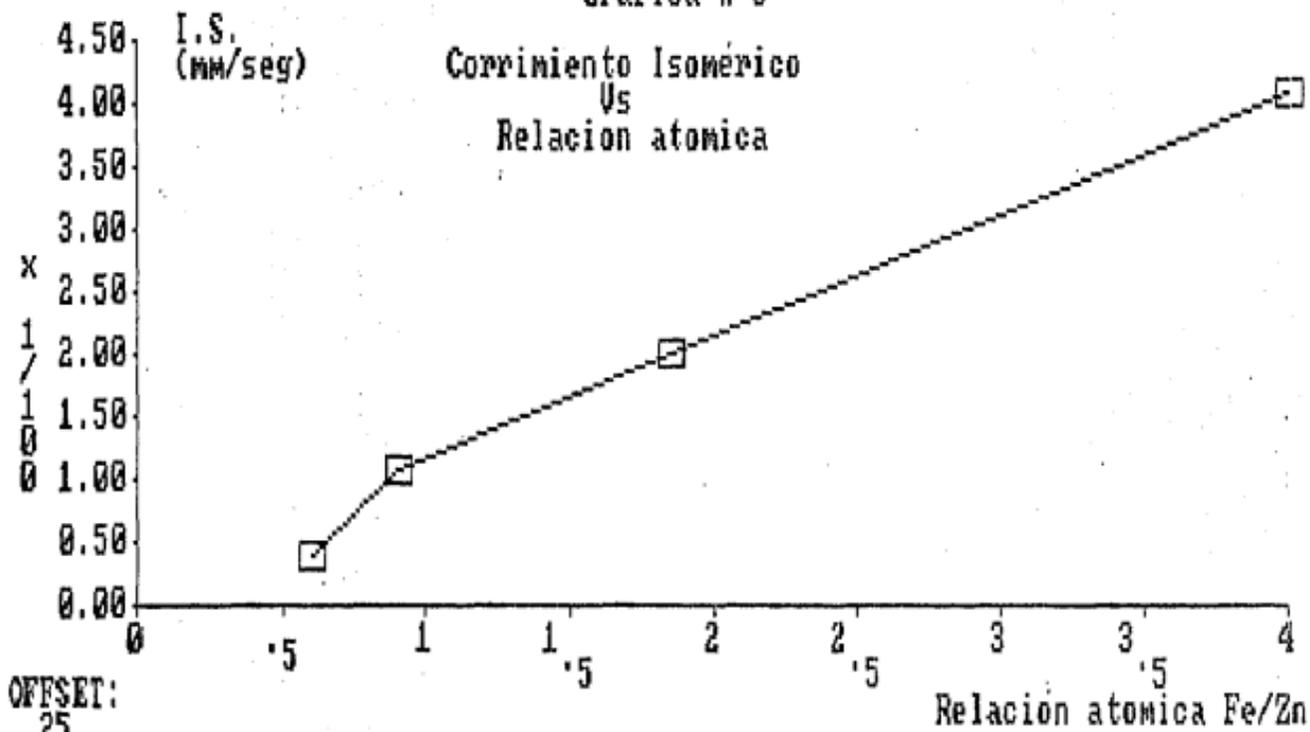
La disminución del corrimiento isomérico en los espectros (figs 11-15) y tabla 12, sugiere un aumento de la densidad de electrones "S" alrededor del núcleo de Fe^{+3} . Entonces la densidad de electrones "S" alrededor del núcleo de fierro en los catalizadores $ZnFe_2O_4$, se incrementa con la sustitución de fierro por Zinc, consecuentemente el incremento observado a valores negativos en el corrimiento sugiere un aumento de la covalencia en las muestras con el incremento de Zinc.

Para el caso de Fe^{+3} , el aumento de la densidad de electrones en el núcleo de fierro ocasiona un aumento del blindaje de los elec-

Gráfica # 3

I.S.
(mm/seg)

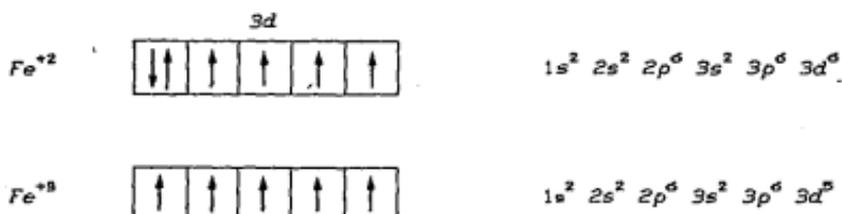
Corrimiento Isomérico
 v_s
Relacion atomica



OFFSET:
.25

trones adicionales alrededor del núcleo ,ocasionando que la diferencia de campo eléctrico disminuya .

Las configuraciones electrónicas del Fe^{+2} y Fe^{+3} son :



El valor de corriente isomérico que presenta en este caso el Fe^{+2} es mayor que el del Fe^{+3} debido al electrón adicional $3d$, y a que al haber un electrón más en el nivel $3d$, habría mayor blindaje.

Desdoblamiento cuadrupolar ΔE_q

El desdoblamiento cuadrupolar se debe a la interacción de la distribución de carga nuclear elipsoidal con el gradiente de campo eléctrico en las vecindades del átomo (22) es decir en los núcleos la energía depende de la orientación de la distribución de carga nuclear elipsoidal en el campo eléctrico de la red así como de la orientación del momento dipolar magnético nuclear en el campo magnético interno del átomo :

La desviación de la distribución de carga nuclear de la simetría esférica esta especificada por el momento cuadrupolar eléctrico nuclear , y lo que se mide es la separación del centro de la distribución de los electrones respecto al centro nuclear del átomo . De la tabla 12 , del desdoblamiento cuadrupolar se observa que la

distribución de carga en el núcleo de Fe^{+3} , en los catalizadores no está distribuida en forma simétrica ($\Delta E_q = 0$) y presenta valores positivos y negativos de desdoblamiento cuadrupolar.

Cuando el signo es positivo significa que el núcleo tiene una forma elongada (en forma de pastilla ovalada horizontal). Y cuando el signo es negativo, la forma que tiene el núcleo es en forma de capsula ovalada vertical; y cuando es cero, el núcleo tiene una forma esférica.

De los valores de desdoblamiento cuadrupolar (tabla 12) se observa que en la fase $\alpha-Fe_2O_3$ (hematita hexagonal compacta), el núcleo de Fe^{+3} tiene la forma ovalada vertical; y cuando se agrega Zinc en la red del $\alpha-Fe_2O_3$ cambia a la forma ovalada horizontal (corresponde a la espinela.)

En las muestras c, b, e de las figuras 13, 14 y 15, se presentan los espectros del compuesto $ZnFe_2O_4$ (espinela).

En la gráfica 4 se observa el comportamiento del desdoblamiento cuadrupolar. Si aumenta el contenido de Zinc, aumenta el desdoblamiento cuadrupolar.

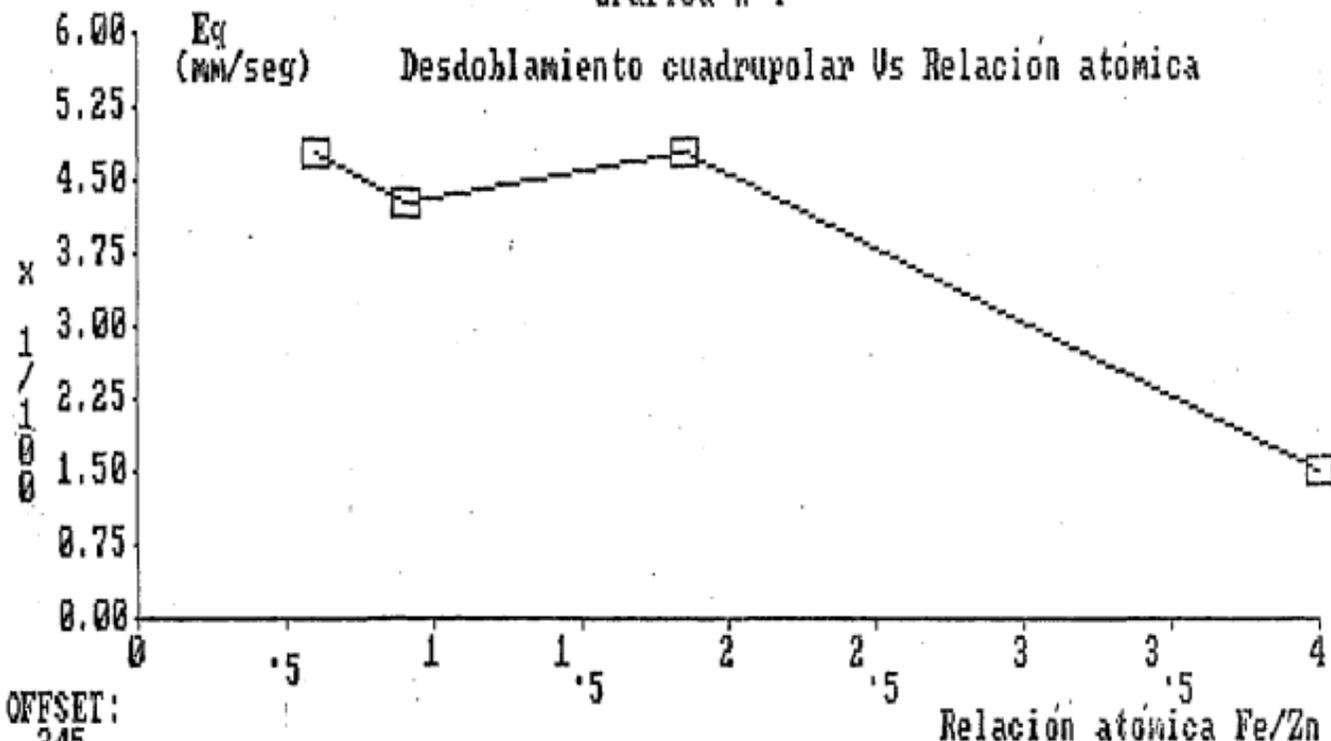
De la tabla 12, los valores de -0.257 y -0.249 , corresponden a la interacción electrónica que existe entre el hierro y Zinc en la fase $\alpha-Fe_2O_3$.

En un trabajo realizado por WANG HANQING(23) con catalizadores de hierro-Zinc, se observan los resultados mostrados en la tabla 13

Gráfica # 4

Eq
(MM/seg)

Desdoblamiento cuadrupolar vs Relación atómica



OFFSET:
.345

tabla 13

Catalizador	I. S(mm/seg)	ΔE_q (mm/seg)
ZnFe ₂ O ₃	0.18	0.17
ZnCrFe ₂ O ₄	0.18	0.17
	0.18	0.17
ZnCr ₂ O ₄ /SiO ₂	0.18	0.35
	0.18	0.35

Los dos valores de corrimiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar se refieren al catalizador nuevo y al usado .El espectro del ^{57}Fe fue empleado para determinar el cero de velocidad.

De la tabla 13 , ellos observan que cuando las ferritas estan soportadas en SiO_2 , los picos del espectro Mössbauer se hacen más anchos , y ocasionan un aumento en el desdoblamiento cuadrupolar (de 0.17 a 0.35 mm/seg) y concluyen que existe interacción electrónica entre el acarreador (SiO_2) y las componentes activas del catalizador , y por tanto esto ocasiona que se esté alterando el medio químico que rodea los iones Fe^{+3}

El aumento observado de desdoblamiento cuadrupolar en las ferritas (de 0.360 a 0.393 mm/seg.) se puede atribuir a que además de la interacción electrónica entre el fierro y el Zinc en la espinela (ZnFe_2O_3) , el aumento en la interacción es debida a la presencia del ZnO libre ; y por lo tanto se está alterando el medio químico

que rodea los iones Fe^{+3} .

Esta interacción es constante cuando existe ZnO libre en cualquier cantidad. (gráfica 4)

INTERACCION HIPERFINA

Un núcleo atómico en un estado de energía E con número cuántico de espín $I > 0$ posee un momento dipolar magnético μ , diferente de cero, y puede interactuar con un campo magnético H en el átomo.

La interacción hiperfina permite determinar las propiedades magnéticas de estos compuestos.

$$H_{\text{efectivo}} = H_{\text{intrínseco}} + \chi H_{\text{medido}}$$

Donde

χ es la susceptibilidad magnética, y $H_{\text{intrínseco}}$ es el campo magnético intrínseco.

De los valores de campo magnético (tabla 12), se observa que el compuesto $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es paramagnético, ya que cuando se coloca un campo magnético externo sus niveles de energía se dividen en $2I+1$ niveles (seis picos del espectro 11).

El magnetismo que presenta el hierro, se debe a la banda $3d$; Esta capa se encuentra parcialmente llena, y los electrones tienden a permanecer desapareados (paralelos), y así evitar que la suma de sus momentos de dipolo magnético de espín se cancelen; y entonces el hierro posee un momento magnético resultante grande.

Al agregar Zinc en la red del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la ferrita pierde sus propiedades magnéticas transformándose en antiferromagnético (fig 16)



Fig. 16

ferromagnético

antiferromagnético

La pérdida de las propiedades magnéticas del α -Fe₂O₃ al pasar a la espinela, puede ser causado por un incremento de la densidad de electrones "4 s" o una disminución de electrones "3 d" o un apareamiento de esta banda del núcleo de hierro. Esta disminución de electrones "3 d" debe pertenecer a la banda de espín alto (de los electrones con espín paralelo).

Las fases observadas por difracción de rayos x, también son observadas por Mössbauer, excepto que la fase del ZnO libre, no se observa por Mössbauer.

Los valores de corrimiento isomérico (de 0.291 a 0.254) corresponden al Fe⁺³. Este estado de oxidación obtenido por Mössbauer se verifica por difracción de rayos x, y corresponde a la espinela.

Una espinela es un arreglo tridimensional compacto en el cual la celda unitaria está compuesta por cationes y oxígeno; los primeros ocupando posiciones tetrahédricas u octahédricas. Si la espinela está formada por cationes divalentes ocupando la totalidad de las posiciones tetrahédricas y los trivalentes la totalidad de las posiciones octahédricas se llama espinela normal.

Si la totalidad de los cationes divalentes ocupan posiciones octahédricas y el cincuenta por ciento de los trivalentes ocupan po-

si ciones tetrahédricas y octahédricas se tiene una espinela de tipo inversa.

y finalmente se tienen espinelas de estructura azarosa donde las caciones divalentes y trivalentes ocupan indiferentemente los sitios tetrahédricos y octahédricos.

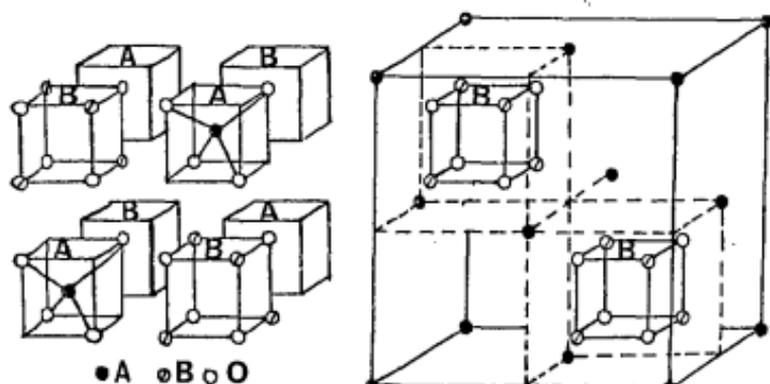


FIG. 17

De los resultados obtenidos (corrimiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar) puede presentar cualquiera de las estructuras

Al agregar ZnO en la red del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se observa por difracción de rayos x (figura 10a), la disminución de la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (la línea del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es más corta en 10a que en 10a). En el caso de la disminución se manifiesta en la disminución del corrimiento isomérico de la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que cambia de 0.270 a 0.255 nm^{-1} para la misma fase (tabla 12). De acuerdo a los valores obtenidos por corrimiento isomérico y a los obtenidos por Wang Hanqin (1983), se observa que el hierro de la espinela segrega (extrae) el hierro de la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para su formación, ocasionando que disminuya la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cuando están presentes la espinela y la estructura corindón.

Se resumen los resultados obtenidos por efecto Mössbauer en el estudio de los catalizadores de hierro y zinc.

1.- Por medio del corrimiento isomérico.

a).- Estado de oxidación del hierro

b).- efecto de la covalencia en la sustitución de hierro por zinc

c).- la disminución de la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ al agregar ZnO.

2.- Por medio del desdoblamiento cuadrupolar

a).- el cambio en la forma del núcleo de hierro o en la sustitución de hierro por zinc

b).- se manifiesta la presencia del ZnO en exceso.

3.- Interacción hiperfina

a).- el cambio en las propiedades magnéticas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Lista de figuras

	pag.	
fig 1	Lineas de absorción y emisión	12
fig 2	Efecto Mössbauer	16
fig 3	Espectrómetro Mössbauer	17
fig 4	Corrimiento isomérico	19
fig 5	Desdoblamiento cuadrupolar	22
fig 6	Interacción hiperfina para el Fe ⁵⁷	23
fig 7	Principios de la espectrometría de fluorescencia de rayos x	27
fig 8	Analizador de rayos x	28
fig 9	Espectrómetro Mössbauer del ININ	33
fig 10	Espectro de difracción de rayos x del sistema Fe-Zn-O	40
fig 11	Espectro Mössbauer del α -Fe ₂ O ₃	42
fig 12	" " " " +ZnFe ₂ O ₄	44
fig 13	" " " ZnFe ₂ O ₄	46
fig 14	" " " "	48
fig 15	" " " "	50
fig 16	ferromagnetismo	61
fig 17	Estructuras de las espinelas	62

BIBLIOGRAFIA

1. - *Battist A. Pk* , *J. Chem Tech. Biotechnol.* , 29 , 451-466 1949
2. - *Taylor G. Hughes R.* *J. Chem Tech. Biotechnol.* 29 8-18, 1979
3. - *Herniman H. J. Pyke .D.R. Reid R.* *J of catal* , 58 , 68-73 1979
4. - *Cross Y. H. Pyke D.R.* *J. of catal* , 58 , 61-67 1979
5. - *Morselli L. ,Trifiro F. Urban L.* , *J. of catal.* 57 ,112,1982
6. - *Vanhove D. ,Op S.R. Fernandez A.* , *J.of catal.* 57 ,253,1979
7. - *Centi G. Trifiro F. Vaccari A. ,Pajonk G.H. ,Teichner S.J.* , *Bull. Soc Chim. France* , NO.7-8 pag. 290, 1981
8. - *Cares W.R. ,Hightower J.W.* , *of catal.* , 39 , 36 , 1975
9. - *Massoth F.E. , Scarpiello D.A.* , *Prepr. Acs. Houston Meeting.*
Feb 22-27 , 1970 .pp-B86-B94
10. - *Kung H.H. ,Kung .A.C. Yang B.L.* *J. of catal* ,69 ,506-510,1981
11. - *Brown G.* , "The x-Ray identification and crystal structures of Clay minerals" , *Mineralogical Society* , London 1961
12. - *Frauenfelder H.* *Cedit* (1962) "The Mössbauer effect" (Benjamin, N.Y.)
13. - *Wertheim G.K.* (1964) "Mössbauer effect. Principles and applications" (Academic , N.Y.)
14. - *Greenwood N.N. , Gibb.T.C.* (1971) "Mössbauer Spectroscopy" (Chapman London).
15. - *Gonser U.* *Cedit.* (1981) "Mössbauer Spectroscopy II" (Spriner, Berlin).
16. - *Castro P. , Arriola H.* *Rev. de la Soc. Química de México* , 24, No. 1 (1980)

- 17.-A. Jiménez ,H. Arriola . *Rev. de la Soc. Química de México* 23
No.6 (1979)
- 18.- X-Ray photoelectron Spectroscopy "Methods of Surface Analysis" New York 1975.
- 19.-Pedro Castro V. "Construcción de un espectrómetro Mössbauer automático " *Testis de fisico* 1969
- 20.-Mainz and Saarbrücken 1978 P.G.R.L.A.T.
- 21.-Dozent Dr. "Mössbauer effect and its significance in Chemistry" *Angewandte Chemie* 1963
- 22.- N.N. Greenwood "The Mössbauer Spectra of Chemical Compounds" *Chemistry in Britain* 1967
- 23.-Wang Hanqing , Feng Liangpo "Structural and catalytic activity Studies of the ferric oxide-Zinc Systems." *Scientia Sinica* 1979
- 24.-Stlin, Lyjang and P. Chiang "Mössbauer Studies of Amorphous $Fe_{80-x}Cr_xBi_4Si_4$. *J. Phys. Met.* 17 (1987) .