

**“ESTUDIO ESPECTROSCOPICO DEL  
SISTEMA Cu/TiO<sub>2</sub> SOL-GEL”.**

Tesis que presenta

**OBED ARNOLDO CHIMAL VALENCIA.**

para la obtención del grado de

**MAESTRÍA EN QUÍMICA.**

Mayo de 1998.

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA.**

# **SINODALES**

## **PRESIDENTE**

Dra. Tessy Ma. López Goerne.

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

## **SECRETARIO**

Dr. Maximiliano Asomoza Palacios.

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

## **VOCAL**

Dr. Juan Navarrete Bolaños.

Instituto Mexicano del Petróleo.

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio R-211 del área de Catálisis del Departamento de Química bajo la dirección de la Doctora Tessy Ma. López Goerne y del Doctor Maximiliano Asomoza Palacios.

Mayo de 1998.

Agradezco al

**CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA**

el apoyo económico otorgado para la realización de mis estudios de Maestría.

*Al Dr. Ricardo Gómez Romero:*

Por permitirme formar parte de su grupo de investigación y por permitirme tomar un poco de sus conocimientos.

*A la Dra. Tessy Ma. López Goerne:*

Por su apoyo, su confianza y por creer que nuestras investigaciones van más allá de lo promisorio que es el método *sol-gel*.

*Al Dr. Maximiliano Asomoza P.:*

Por el tiempo que compartimos en la búsqueda de nuevos resultados.

*Al Dr. Juan Navarrete B.:*

Por su dedicación y sugerencias para mejorar este manuscrito.

A Dios:

*Porque aún en la noche más eterna y oscura me miró y me dijo que él lo quería así....*

A mi Madre:

*Por todo el amor del mundo con el que me ha educado de otra manera.*

A mi Padre:

*Por enseñarme a correr detrás de mis sueños más allá de mis propios horizontes.*

A mis Hermanos:

*Porque seguimos estando juntos, porque seguimos siendo todos....*

A Beto:

*Porque un día alcanzaremos juntos la estrella que más brilla.*

A mi Abuelo:

*Que me sigue tomando mi mano para llevarme a la escuela y de noche me mira dormir.*

A mis Amigos:

*Los que continúan siendo camino.*

*A los que se quedan siempre en el mismo lugar....*

**A María:**

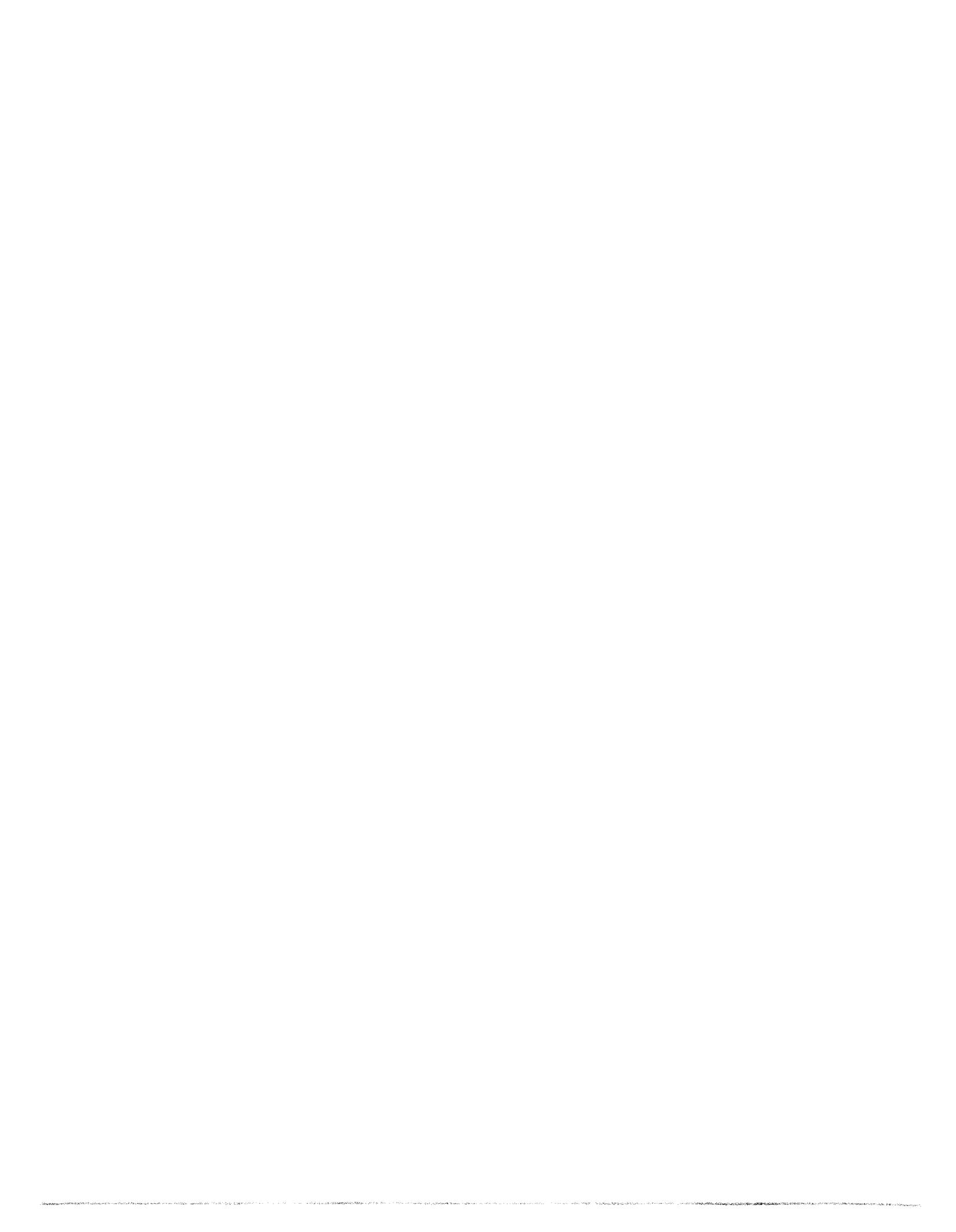
*.... Por esa noche más eterna y oscura en la que sobre su espalda brotaron un enorme par de alas azules y se convirtió en el unicornio que vive en mí, por siempre.*

# ÍNDICE.

	Pág.
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	
<b>DEDICATORIA</b>	
<b>1. INTRODUCCIÓN.</b>	1
<b>2. OBJETIVO</b>	3
<b>3. ANTECEDENTES.</b>	5
3.1. CATALIZADORES TRADICIONALES.	5
3.1.1. Catálisis	5
3.1.2. Catalizadores Metálicos	6
3.1.3. Preparación de catalizadores	8
3.1.3.1. Intercambio Ionico	9
3.1.3.2. Precipitación	9
3.1.3.3. Impregnación	10
3.2 RESEÑA HISTÓRICA DEL MÉTODO SOL-GEL.	12
3.2.1. Las primeras tecnologías Sol-Gel.	12
3.2.2. El avance de las primeras tecnologías cerámicas.	18
3.2.3. La aplicación de la teoría coloidal por la comunidad ceramista	21
3.3. EL PROCESO SOL-GEL: GENERALIDADES.	32
3.3.1. Efecto de la relación agua/alcóxido.	39
3.3.2. Efecto del pH.	41
3.3.3. Efecto del método de preparación y del precursor sobre las propiedades físicas de los materiales.	45
3.3.4. Ventajas del método Sol-Gel.	47
3.4. TITANIA (TiO <sub>2</sub> ): GENERALIDADES.	49

3.4.1. Preparación de TiO <sub>2</sub> .	49
3.4.2. Estructura de TiO <sub>2</sub> .	50
3.4.3. Propiedades fisicoquímicas de TiO <sub>2</sub> .	51
<b>3.5. CATALIZADORES TRADICIONALES Cu/TiO<sub>2</sub>.</b>	<b>55</b>
3.5.1. Difracción de Rayos X (DR-X)	55
3.5.2. Microscopia de Transmisión Electrónica (TEM).	57
3.5.3. Área específica.	59
3.5.4. Espectroscopia Ultravioleta-visible (UV-vis).	59
3.5.5. Reducción a Temperatura Programada (TPR).	60
<b>4. EXPERIMENTAL.</b>	<b>64</b>
4.1. SÍNTESIS DEL SISTEMA CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> SOL-GEL.	64
4.2. SÍNTESIS DEL SISTEMA CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> SOL-GEL.	64
<b>5. CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS Cu/TiO<sub>2</sub> SOL-GEL.</b>	<b>69</b>
5.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) y ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA).	69
5.2. ESTABILIZACIÓN TÉRMICA (Calcinación).	70
5.3. ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis/RD).	71
5.4. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES TEXTURALES (Método BET).	71
5.5. DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ESTRUCTURALES	72
5.5.1. Difracción de Rayos X (DR-X)	72
5.5.2. Refinación de la estructura (Método Rietveld)	72
5.6. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).	73
5.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).	73
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b>	<b>74</b>
6.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) y ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA).	74

6.2. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis/RD).	80
6.2.1. Cálculo de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ).	86
6.3. PROPIEDADES TEXTURALES (Método BET).	89
6.4. PROPIEDADES ESTRUCTURALES.	101
6.4.1. Difracción de Rayos X (DR-X).	101
6.4.2. Refinación de la estructura (Método Rietveld).	111
6.4.2.1. Materiales $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ .	115
6.4.2.2. Materiales $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ .	119
6.5. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).	120
6.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).	132
<b>7. CONCLUSIONES.</b>	140
<b>8. BIBLIOGRAFÍA.</b>	143
<b>9. APÉNDICE.</b>	155
9.1. ANÁLISIS TÉRMICO (AT).	157
9.1.1. Análisis Termogravimétrico (TGA).	159
9.1.2. Análisis Térmico Diferencial (DTA).	161
9.2. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE/REFLECTANCIA DIFUSA (UV-Vis/RD).	165
9.3. SEMICONDUCTORES.	172
9.4. PROPIEDADES TEXTURALES.	178
9.5. PROPIEDADES ESTRUCTURALES.	186
9.5.1. Difracción de Rayos X (DR-X).	186
9.5.2. Refinación de la estructura (Método Rietveld).	199
9.6. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).	207



## I. INTRODUCCIÓN.

Los óxidos de nitrógeno, conocidos comúnmente por el término  $\text{NO}_x$  (en donde se incluyen  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}/\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$  y  $\text{NO}_3$ ), son algunos de los contaminantes que se encuentran en la atmósfera, en su mayoría son generados por las maquinas de combustión interna, ya sean móviles o estacionarias. Este tipo de contaminantes son tóxicos para el hombre e irritan las vías respiratorias; en el medio ambiente causan daños a la vegetación, a la forestación, envenenan los mantos acuíferos, son responsables del efecto invernadero, generan la lluvia ácida y al combinarse con otros contaminantes provocan el deterioro de la capa de ozono [1].

La mayor parte de los catalizadores que se utilizan en el mejoramiento de las condiciones ambientales se obtienen a partir de los métodos tradicionales de síntesis (impregnación, precipitación, intercambio ionico, etc.) y están constituidos por metales como el Rutenio (Ru) [2], Platino (Pt), Paladio (Pd) [3]. Estos materiales son activos para la reducción de los  $\text{NO}_x$ , en la oxidación total de CO y de los hidrocarburos, pero presentan el inconveniente de tener un alto costo de fabricación y una fácil desactivación provocada por el envenenamiento de compuestos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) [4].

Como una alternativa para solucionar los problemas de contaminación por  $\text{NO}_x$ , se han sintetizado materiales que contienen elementos que desarrollan la misma función que los metales nobles y que presentan un bajo costo de obtención, tal es el caso de los catalizadores constituidos por cobre [5].

Como se sabe, los catalizadores de cobre presentan buena actividad en las reacciones de oxidación de monóxido de carbono (CO), así como en la reducción catalítica de los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) [6, 7].

En el presente trabajo se reportan los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico, térmico diferencial, espectroscopia ultravioleta visible, morfología, estructura cristalina, y reducibilidad metálica de los materiales Cu/TiO<sub>2</sub> obtenidos por el método SOL-GEL [8], en donde los precursores metálicos utilizados fueron sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>) y cloruro de cobre (CuCl<sub>2</sub>). Los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización nos indican que el grado de dispersión, así como la reducibilidad de las especies cúpricas dependen de la fase cristalográfica de la titania (anatasa y/o rutilo). Además, la morfología y la migración de las especies metálicas hacia la superficie del soporte, dependen de la temperatura de calcinación de los materiales.

## 2. OBJETIVO.

El objetivo principal del presente trabajo es la síntesis y caracterización de materiales Cu/TiO<sub>2</sub> *SOL-GEL*, los cuales son catalizadores para la reducción de los óxidos de nitrógeno, generalmente conocidos como NO<sub>x</sub>.

Para llegar al cumplimiento de éste objetivo general se han propuesto los siguientes objetivos particulares:

- 2.1. Establecer las condiciones de síntesis del método SOL-GEL para obtener materiales Cu/TiO<sub>2</sub>, utilizando como precursores sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>), cloruro de cobre (CuCl<sub>2</sub>) y etóxido de titanio (Ti(OEt)<sub>4</sub>). Los contenidos finales del metal activo en las diferentes muestras serán de 1, 3, 5, 10, 20 y 40% en peso.
- 2.2. Conocer el comportamiento térmico de los materiales.
- 2.3. Conocer las propiedades fotoconductoras de los materiales.
- 2.4. Determinar las propiedades texturales de los materiales (área específica, volumen de poro y diámetro promedio de poro).

- 2.5. Identificar las diferentes fases cristalinas de la titania.
  
- 2.6. Determinar la estructura de los materiales mediante el método de refinación Rietveld.
  
- 2.7. Determinar el grado de reducibilidad del cobre en los diferentes materiales.
  
- 2.8. Conocer la morfología de los materiales mediante microscopia electrónica de barrido (SEM).

### 3. ANTECEDENTES.

#### 3.2. CATALIZADORES TRADICIONALES.

##### 3.1.1. Catálisis.

El término *catálisis* fue empleado por Berzelius en 1836 para describir el efecto en un sistema reactivo de la presencia de una sustancia capaz de modificar la velocidad de la reacción sin que dicha sustancia aparezca en la ecuación estequiométrica. La palabra *catálisis* viene de dos palabras griegas; el prefijo *kata* que significa disminución y el verbo *lysis* cuyo significado es romper. Berzelius probablemente utilizó el vocablo *catálisis* para denotar la ruptura de las fuerzas que inhiben la reacción entre moléculas [9, 10]. Un *catalizador* es una entidad que cambia la velocidad de una reacción química, tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a ser un producto.

La catálisis puede clasificarse en dos grupos: a) *Catálisis homogénea*; que es cuando en una reacción todas las sustancias, incluyendo el catalizador, están en la misma fase y b) *catálisis heterogénea*: que se presenta cuando el catalizador está constituido por una fase diferente a la de los reactivos, generalmente es un sólido y la reacción se efectúa en la superficie de contacto.

De acuerdo con los conceptos de Langmuir, y Hougen y Watson [9], las reacciones que tienen lugar en la superficie de los catalizadores sólidos, transcurren a través de una serie de procesos físicos y químicos que se pueden representar por las siguientes etapas:

1. Difusión de los reactivos a la superficie del catalizador.
2. Adsorción de los reactivos sobre la superficie del catalizador.
3. Reacción de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador.
4. Desorción de los productos.
5. Difusión de los productos desde la superficie del catalizador.

La *actividad*, la *selectividad* y la *vida* de un catalizador dependen de la naturaleza de la fase activa y del soporte utilizado. Entendemos por actividad a la cantidad de reactante que se transforma bajo determinadas condiciones operacionales (temperatura, presión, velocidad espacial, etc.), al entrar en contacto con el catalizador, y selectividad de un producto como la cantidad obtenida de este producto, con relación al total de los productos [9].

### 3.1.2. Catalizadores Metálicos.

Los metales generalmente se emplean para catalizar las reacciones que involucran adición o remoción de hidrógeno, pero son malos catalizadores para la adición o remoción de oxígeno. Los metales son capaces de quimisorber especies gaseosas reversiblemente y por lo tanto, la acción de estos catalizadores se basa en la presencia de átomos coordinados en forma incompleta, los cuales tienen orbitales "d" disponibles. Pauling propone la existencia de tres tipos de orbitales "d" asociados a cada átomo en el estado sólido: a) los orbitales "d" de enlace, que participan en enlaces híbridos del tipo *dsp*; b) los orbitales "d" metálicos, que se encuentran involucrados en la conducción eléctrica; y c) los orbitales "d"

atómicos, que son de no enlace. El porcentaje de carácter “*d*” es una medida del grado de participación de los electrones “*d*” en los enlaces híbridos *dsp*.

Los catalizadores formados por óxidos metálicos pueden subdividirse de acuerdo a su conductividad eléctrica en *óxidos semiconductores* y *óxidos no conductores*. Los óxidos presentan cierta conductividad eléctrica y ganan o pierden oxígeno por la acción del calor. En este grupo se encuentran la mayoría de los óxidos de los elementos de las tres series de transición. La facilidad con que intercambian oxígeno superficial les permite ser buenos catalizadores en procesos de oxidación parcial o total. Los óxidos semiconductores que pierden oxígeno se conocen como *semiconductores tipo “n”* (negativo) un ejemplo de éstos son el ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; y los óxidos que ganan oxígeno se conocen como *semiconductores tipo “p”* (positivo), un ejemplo de éstos son el NiO, CoO y Cu<sub>2</sub>O, su comportamiento esta relacionado con la energía de estabilización del campo cristalino de los complejos superficiales formados durante el proceso catalítico.

En la clasificación de los catalizadores también hace una distinción entre los *catalizadores másicos* y *soportados*. Los másicos están exclusivamente constituidos por sustancias activas, aunque no por esto presentan centros activos en cualquier punto de su masa. En los catalizadores soportados, las especies activas están depositadas sobre un material que en principio se supone inerte con una área específica grande. La dispersión de la fase activa es función de la naturaleza del soporte. El contenido metálico que se adiciona a los soportes es variable y depende de su aplicación y del costo. En un principio los contenidos eran de 10 a 50% en peso, cantidad que ha variado a 0.1 y 1% en peso para

cuando se trata de catalizadores de platino o paladio depositado sobre  $\gamma$ -alúmina,  $\eta$ -alúmina, geles de sílice, de alúmina y sílice-alúmina entre otros.

La *dispersión del metal* sobre el soporte se define como la razón de átomos de metal en la superficie al número total de átomos metálicos. El soporte además de dispersar la fase activa permite la disipación del calor de reacción, reduce la sinterización de los cristalitas metálicos y reduce el envenenamiento, con lo que se aumenta la vida del catalizador.

El termino *catalizador bifuncional* también es importante[11, 12]. En este tipo de materiales tanto el metal como el soporte son catalíticamente activos y tienen diferentes aplicaciones. Un catalizador bifuncional consta de:

1. Un componente metálico para hidrogenar y deshidrogenar hidrocarburos, con porcentajes comprendidos entre 0.1 y 1.0% de peso.
2. Un soporte ácido, como alúmina, con una área específica entre 150 y 300 m<sup>2</sup>/g y un radio de poro promedio de 30 a 60 Å para isomerización de hidrocarburos saturados.

### **3.1.3. Preparación de catalizadores.**

El conocimiento de la composición química de un catalizador no es suficiente para entender su actividad catalítica. Las propiedades físicas y químicas son muy importantes en un catalizador y se determinan en gran medida por el método de preparación.

Comúnmente, la obtención de catalizadores metálicos soportados por alguna de las técnicas tradicionales siguen las siguientes etapas:

- 1) Adición de la fase activa al soporte; que puede ser por adsorción o intercambio iónico, precipitación o coprecipitación e impregnación.
- 2) Secado.
- 3) Activación.

#### **3.1.3.1. Intercambio iónico.**

Este método consiste en intercambiar grupos hidroxilos o protones del soporte con las especies aniónicas o cationicas que se encuentran en la solución de la sal metálica a impregnar. En este método es importante ajustar el pH de la solución, esto es con la finalidad de maximizar la interacción electrónica entre el soporte y el metal precursor. El conocimiento del punto isoeléctrico es esencial si se desea conocer el grado de dispersión [13, 14].

El objetivo de este método es lograr una mayor área metálica, lo que implica que se formen partículas muy pequeñas.

#### **3.1.3.2. Precipitación o Coprecipitación.**

La precipitación permite la preparación de compuestos a base de sulfuros, carbonatos y fosfatos, con actividad catalítica. El método consiste fundamentalmente en poner en contacto una sal metálica en solución con un álcali, el cual puede ser un hidróxido o carbonato de amonio; lo que causa la precipitación de un hidróxido o carbonato del metal. Una variante de este método es colocar en la solución el soporte formando una suspensión y

soportar así el componente activo en éste. La utilización como catalizador o como soporte del producto que se obtiene por este método exige un cuidadoso control de las posibles impurezas que pudieran quedar atrapadas en el material [15].

### 3.1.3.3. Impregnación.

El método de impregnación es el procedimiento más general para la preparación de catalizadores soportados, en este proceso se distinguen las etapas siguientes [9]:

- 1) **Preparación del soporte poroso;** Generalmente el soporte (sílice, alúmina, magnesia, titanía, zirconia, etc.), se somete a un tratamiento térmico para limpiar su superficie, sin llegar a condiciones extremas que puedan alterar sus propiedades fisicoquímicas.
- 2) **Impregnación.** El soporte se pone en contacto con una solución acuosa de una sal que contiene al compuesto a impregnar. Si toda la solución desaparece por la adsorción del soporte, se denomina *impregnación incipiente*. En caso de que la cantidad de disolución sea superior a la capacidad de adsorción del soporte, el disolvente se elimina por evaporación o bien se separa la solución sobrante [16, 17, 18].
- 3) **Secado.** En el secado por lo general se utilizan sistemas convencionales y la temperatura a la cual se realiza no excede más allá de los 100 °C.
- 4) **Descomposición.** En la mayoría de los casos, la sal impregnada debe descomponerse para formar el óxido correspondiente. Este paso se realiza sometiendo al material a un tratamiento térmico adecuado.
- 5) **Activación y estabilización.** En esta etapa se incluyen todos los tratamientos específicos que activan o estabilizan el catalizador preparado.

La impregnación da lugar a diferentes perfiles radiales de concentración de la fase activa sobre el soporte, lo que influye en el comportamiento catalítico del sólido obtenido. La actividad que presentan los catalizadores se encuentra relacionada directamente con efectos de metal-soporte, metal-metal, con el grado de dispersión del metal y con el área específica del soporte.

Los métodos tradicionales utilizados en la preparación de catalizadores presentan algunos parámetros que no se pueden controlar, como son:

1. Que el precursor metálico no se fije homogéneamente sobre la superficie del soporte.
2. Que el precursor metálico tienda a cristalizar (sinterización).
3. Que el precursor metálico se descomponga parcial o totalmente sobre la superficie del soporte.
4. Que la calcinación da lugar a que el óxido metálico se distribuya en forma heterogénea sobre la superficie del soporte, formando islas de metal y en consecuencia quedan zonas descubiertas que no contienen metal.
5. Que exista sublimación del metal durante los procesos de calcinación y reducción.

Para superar los inconvenientes que presentan los métodos de síntesis tradicionales, se han realizado una serie de investigaciones, dando origen a nuevos métodos de preparación de materiales con propiedades catalíticas y aplicaciones específicas, en donde sus parámetros de síntesis pueden ser controlados. Una de las nuevas rutas químicas para la obtención de materiales catalíticos es el proceso *Sol-Gel*, el cual ha sido considerado como una tecnología potencialmente útil en la preparación de materiales catalíticos altamente eficiente [19].

### 3.2. RESEÑA HISTÓRICA DE LA TECNOLOGÍA SOL-GEL.

La química se ha interrelacionado con la tecnología de los materiales desde la aparición del hombre. La aplicación de los métodos modernos para la síntesis de materiales, se ha visto modificada por el surgimiento de la tecnología *SOL-GEL*. El impacto del método sol-gel ha sido profundo, pero el origen de éste es un enigma. Para poder describir la historia de esta tecnología, primero debemos tener un exacto entendimiento de lo que comprende el *SOL-GEL*. Brinker y Scherer han definido al sol-gel como *"la obtención de materiales cerámicos por medio de la preparación de un sol, la gelación del sol y la eliminación del solvente"* [20]. Un *sol* es un fluido, una dispersión de partículas coloidales sólidas en una fase líquida, en donde las partículas son lo suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por el movimiento Browniano. Un *gel* es un sólido consistente de dos fases, en donde la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la fase líquida. Este novedoso proceso ha sido considerado como una técnica revolucionaria y las diferentes áreas de las ciencias y las ingenierías muestran un gran interés por el método. Algo muy importante aun son los ejemplos "verdaderos" de la tecnología sol-gel que aparecen en algunas patentes en donde se muestra que el método fue practicado en una escala comercial mucho antes de que este fuera reconocido como tal.

#### 3.2.1. Las primeras tecnologías sol-gel.

Algunos escritos antiguos revelan que las primeras civilizaciones disfrutaban de un notable entendimiento y una extensa manufactura de las cerámicas, una prueba de ello es el vidrio que se encuentra plasmado en las paredes de las antiguas Tumbas Egipcias cerca de

Thebes (1700-300 a. C.) [21]. Cuando Augusto conquistó Egipto, en el año 29 a. C., demandó que parte del tributo Egipcio fuera pagado en vidrio [21]. En el siglo cuarto, L. C. Lactantius describe el uso de vidrios para ventanas [22]. La fabricación de ladrillo por el proceso de cocimiento se menciona en los primeros capítulos de la Biblia [23]. Cato the Elder, en el año 150 a. C. proporciona referencias para la manufactura y el uso de la cal mortero [24]. En el primer centenario de nuestra era, Vitruvius admira la alta calidad del yeso Griego, con el cual fue adornado el Palacio Minoan, en Creta en el año 1550 a. C., describiéndolo como “vidrios muy brillantes” [25]. Sin embargo, los registros arqueológicos revelan que las piezas de vidrio encontradas están muy lejos de señalar su historia. De igual forma se han encontrado elementos de “control químico” en algunas de las primeras técnicas antiguas.

La tecnología de los materiales derivados de los minerales, se cree que tiene sus principios con la producción de óxidos en forma de polvos finos, los que eran utilizados como pigmentos en pinturas. La belleza y la complejidad de las pinturas encontradas en las cuevas de Lascaux, en Francia, testifican el poder de la creatividad del hombre antiguo [26]. Los primeros pigmentos consistían en arcillas dopadas con óxidos de fierro y carbón. La producción de pinturas requirió de métodos para la transformación de los minerales coloreados a polvos finos, los que posteriormente eran clasificados por sedimentación. La dispersión de los óxidos (polvos) en agua requirió del estudio de la interacción de la materia orgánica con los polvos. Los primeros ceramistas descubrieron que las resinas y los aceites podían ser utilizados como estabilizadores, así es como las cerámicas obtenidas a partir del “agua-soportada” inmediatamente encontraron una extensa aplicación en las expresiones

artísticas y religiosas de las primeras civilizaciones. Por otro lado, se cree que el descubrimiento del yeso precedió al desarrollo de la alfarería de las arcillas cocidas [27]. Gourdin y Kingery concuerdan en que, al parecer, el desarrollo del yeso coincide con la aparición de las primeras arquitecturas y de las primeras villas [28]. La manufactura a escala para el empleo de la cal-yeso a nivel industrial no fue una tarea fácil, ya que el uso extensivo del yeso requirió de la minería grandes cantidades de materia prima y el desarrollo de hornos capaces de alcanzar altas temperaturas ( $>800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y mantenerlas por largos periodos de tiempo. Malinowski y Garfinkel realizaron el hallazgo de numerosos pisos pulidos de cal-yeso a diez estratos de profundidad, de bajo de la ciudad de Jericho, destruida por Joshua al rededor del año 1200 a. C. [29]. En el sitio neolítico de Yiftah El, en Israel, se encontraron  $180\text{ m}^2$  de piso de yeso pulido con un espesor entre 30 y 80 mm. Se estima que esos pisos requirieron de 2.2 ton. de cal, utilizada como enlace, y de diez o más toneladas de madera para alimentar el horno [30]. No obstante los esfuerzos, los pisos de yeso ahora son considerados de “rutina” para los neolíticos del este [28]. Con el descubrimiento de los materiales de yeso ocurre un salto cuántico en la tecnología antigua y nace la pirotecnología inorgánica. El hombre aprende a alterar los minerales, no solo por la molienda, sino que también por la acción del calor, además del control químico de los crudos que permite que los precursores del yeso sean formados como un líquido para después solidificar y adquirir la forma deseada.

Una serie de importantes desarrollos se suscitaron con la llegada de la tecnología de cocimiento, ya que fue rápidamente empleada para la producción de cal y por la alfarería para producir ladrillos a base de arcillas. La obtención y el uso de estos materiales se

difundió por todas partes y facilitó el establecimiento de las grandes ciudades y las fortificaciones.

La tecnología de las cerámicas procedentes de líquidos continuó avanzando con la llegada de los vidrios. La tecnología de los vidrios se desarrolló en un principio para sellar la superficie porosa de las cerámicas [31]. Los primeros vidrios fueron dispersiones de arcillas con agentes fundentes y la cocción tuvo como resultado una fundición parcial de los vidrios, por lo que las cerámicas resultaron ser permeables. Sin embargo, el nacimiento de los vidrios trae consigo la búsqueda de aditivos químicos para ser utilizados como agentes fundentes y como controladores de la viscosidad.

Con estos desarrollos se llegó al entendimiento de que las condiciones de cocimiento podían variarse para modificar las propiedades ópticas de los vidrios. Los alfareros de Mesopotamia cambiaban el color de la arcilla calcinada variando la atmósfera de calcinación. Dentro de sus investigaciones Vandiver cita el hallazgo de vasijas vidriadas cuidadosamente decoradas [31-33]. Durante el proceso de fabricación de estas vasijas, se plasmaron finos detalles mediante la sedimentación de arcillas. Un vidriado hecho con una fina fracción de hematita fue dibujado sobre la loza y por medio de una calcinación en atmósfera de humo y pobre en oxígeno se logró que tanto el hierro en el vidrio, así como el hierro de la arcilla se redujera a una magnetita negra. El vidrio se sinterizó para formar una superficie negra brillante. Durante la calcinación el horno se ventiló para introducir oxígeno, esto tuvo como resultado la restauración del color rojo para las áreas no vidriadas, mientras que las áreas vidriadas permanecieron negras. El control químico de las cerámicas

por el control de la atmósfera de calcinación ahora quedaba establecido. Desde esta época se desarrollaba el proceso sol-gel sin ser llamado así.

El método de los vidrios faience de Egipto necesitaban la incorporación directa de sales de vidrios solubles sobre la pasta del precursor [32]. Controlando las condiciones de secado del material resultante y las condiciones de calcinación, podían obtenerse pequeños vidrios finamente divididos sobre su superficie. Los Egipcios descubrieron que cuando se utilizaban sales de cobre en la pasta se podía obtener un material vidrioso translucido de color azul [32]. Estos vidrios son un ejemplo de las primeras cerámicas que se obtuvieron a partir de una solución, en los cuales se tenía un estricto control sobre los materiales crudos para que sus propiedades fueran las deseadas (proceso sol-gel).

En China, la tecnología del vidrio tuvo un curso diferente gracias a su riqueza en arcillas refractarias y minerales con altos contenidos de cuarzo. Los primeros ceramistas Chinos empleaban estos materiales crudos para la producción de cerámicas y la construcción de hornos capaces de alcanzar altas temperaturas. En el año 2000 a. C. los artesanos Chinos establecieron el proceso de calcinación a altas temperaturas y descubrieron los vidrios con altos contenidos de calcio y silicato [34]. Así mismo, estos artesanos continuaron desarrollando las condiciones para la obtención de vidrios Celadon (vidrios de color verderojizo) [35].

Mientras las piro-cerámicas continuaron desarrollándose, las cerámicas obtenidas a partir del mortero y los cementos también continuaron refinándose. En el primer centenario de nuestra era, los ingenieros Romanos desarrollaron morteros y cementos con gran

resistencia y durabilidad para ser empleados en usos marítimos. El cemento Romano Pozzolan (llamado así por su semejanza a la piedra pómez encontrada en Pozzuoli, cerca de Naples), tenía la propiedad de endurecerse con el agua. Se descubrió que los morteros y los cementos eran notablemente estables al contacto con el agua. Estos materiales encontraron aplicación en los acueductos y en los puertos Romanos. Vitruvius describe la producción de 9 toneladas de concreto en forma de bloques para ser utilizados como rompeolas [36]. Malinowski y colaboradores examinaron las construcciones del centenario Romano en Caesarea, Israel, y sus comentarios fueron testimonio del avance tecnológico utilizado por los ingenieros Romanos [37]:

La cal-concreto y el mortero-yeso de las antiguas estructuras hidráulicas presentan una excelente durabilidad bajo condiciones agresivas (flujos de agua fresca, aire procedente de la playa, agua de mar y agua con alto contenido de minerales). A las mismas circunstancias y en las mismas localidades, los concretos actuales y ordinarios presentan daños muy considerables [37]

Con el declive del imperio Romano muchas de estas florecientes tecnologías también desaparecieron, y el arte de hacer cementos que se endurecían al contacto con el agua se perdió para el mundo del occidente por más de doce siglos. El arte de los vidrios continuó refinándose en China, Corea y en el mundo Musulmán, sin embargo, la tecnología de las cerámicas derivadas de soluciones se mantuvo relativamente estancada hasta su reaparición en el siglo XVI.

### 3.2.2. El avance de las primeras tecnologías cerámicas.

La moderna industria cementera nace en 1756 cuando John Smeaton es comisionado por el Parlamento para construir un faro en Eddystone, en el canal Ingles [38]. Para realizar ésta tarea Smeaton “redescubre de nuevo” el cemento pozzolan. En 1818, L. J. Vicat, comienza a experimentar con cementos obtenidos por la calcinación de mezclas de cal y arcillas [39]. En 1824, J. Aspdin, descubre que calentando una mezcla de arcilla y piedra caliza se mejoraba las características del cemento, el material se llamó Cemento Portland por su semejanza a los edificios de piedra en Portland [40]. Este material se mejoró en 1825 por el proceso de fusión incipiente y los cerámicos que se obtenían a partir de líquidos comenzaron a revolucionar la práctica de la construcción.

Los geles óxi-hidroxilados y los óxidos metálicos fueron ampliamente estudiados por los primeros químicos. Estos materiales se calcinaron varias veces para medir el porcentaje de sólidos y para caracterizar el tipo de material oxidado. L. N. Vauquelin reportó, en 1797, que los materiales translúcidos y brillantes podían ser preparados por el secado de geles de hidróxido de circonio [41]. Berthier y Vauquelin descubrieron que al calcinar los hidróxido de circonio se producía una sustancia dura capaz de rayar la superficie de los vidrios [41, 42].

En 1832 Berthier demostró que una mezcla de soluciones podía ser utilizada como precursor para la obtención de una mezcla de óxidos. Este autor preparó un circonato de cobre de color verde esmeralda mediante la calcinación de una mezcla de hidróxidos obtenidos por tratamientos de una solución de sales de circonilo y cobre con amoníaco [42].

Otros químicos también utilizaron hidróxidos metálicos y el método de geles para sintetizar óxidos. En 1892 K. von Chroustchhoff reporta la preparación de una "zirconopirofilita" por medio del calentamiento de una mezcla de hidróxido de circonio (en gel), sílice gel y alúmina gel en un tubo sellado [43]. J. J. Ebelmen sintetizó un óxido de uranio por el calentamiento de un hidróxido de uranio [44]. *“Es así como históricamente el proceso sol-gel va tomando mayor fuerza cada vez”*.

En 1644 J. B. von Helmont preparó **agua-cristal** mediante la digestión de materiales silíceos en una solución básica. El autor reportó que: *“Sí las gemas, la arena, el marfil, el pedernal, etc., se hierven en un álcali, éstos pueden disolverse, y cuando el líquido se trata con ácidos se obtiene como resultado un polvo (precipitado) en una cantidad (peso) igual a la del mineral utilizado originalmente”* [45]. J. N. von Fuchs encontró que el agua-cristal podía hacerse fácilmente mediante la disolución en agua de una mezcla fundida de arena blanca con carbonato de sodio [46]. Esto fue demostrado más tarde por Philips y Rose quienes encontraron que el agua-cristal con un alto contenido de sílice podía obtenerse por la disolución de sílice recién precipitada en una solución agua-cristal [47]. En 1779 T. Bergman descubre que si una determinada cantidad de ácido diluido se adicionaba al agua-cristal la mezcla que se obtenía gelaba completamente para dar lugar a la formación de un sólido [48]. Con esto se observó que el precursor en solución conducía a la formación de cerámicos, lo que es un elemento del moderno método químico **Sol-Gel**.

El agua-cristal rápidamente se hizo un importante producto industrial y Leibl propuso que el agua-cristal era como un vidrio en solución [19]. J. M. Ordway revisó la tecnología agua-cristal en 1861 y observó que el “poder de vitrificación” y a la “capacidad

de producir sílice soluble” eran dos de sus importantes propiedades [49]. Ordway sugiere el uso del agua-cristal para regular las mezclas de los precursores cerámicos en polvo para la manufactura de ladrillo refractario y porcelanas. Este autor también encontró que el agua-cristal podía ser usada para mejorar la calidad de los vidrios, ya que las mezclas con arena podían “*fundir en menor tiempo que las mezclas de vidrios ordinarias*” [49]. Este es posiblemente el primer registro de que los materiales cerámicos obtenidos a partir de una solución poseían una mayor reactividad [50].

En 1855 Kuhlmann describe el uso de silicato para el endurecimiento o “silicatización” de piedras porosas y blandas [51]. Ransome descubre un proceso de dos etapas en donde el agua-cristal se impregnó en un cuerpo poroso, seguido por una solución de cloruro de calcio para inducir a la *gelación* [52]. En 1844 Ransome adquiere una patente en Inglaterra para preparar materiales utilizando el método del agua-cristal y como precursores polvos de piedra caliza y arena, en donde para minimizar los problemas con respecto al secado de los materiales, los calienta en un espacio cerrado como medio para controlar la velocidad de secado [52].

En 1833, L. Kessler reporta el endurecimiento de piedras calcáreas por el tratamiento con sales de ácido fluosilícico. Esta observación posiblemente es lo que da origen al *primer proceso industrial Sol-Gel*, el cual sigue siendo practicado hasta nuestros días [53].

Los años 1800 fueron llamados “*Los años de oro de los coloides*”, debido a que fue cuando se iniciaron una serie de estudios referidos a este campo [54]. En 1843 Silmi

comienza un estudio sistematizado de los coloides y F. Wohler describe la preparación y las propiedades de los geles de titania [55]. En 1861 Becquerel mostró que la sílice gel podía ser preparada por electroforesis [56]. Faraday y Tyndall empiezan a desenredar los misterios de las propiedades ópticas de los coloides. Thomas Graham prepara organosoles de sílice en 1864 y acuña por primera vez las frases “*sol*” y “*gel*” [57]. Schulze investiga el fenómeno de la floculación y empieza a formular una teoría para predecir el comportamiento de los coloides [54].

### **3.2.3. La aplicación de la teoría coloidal por la comunidad ceramista.**

Aunque el vaciado en moldes de plástico probablemente se originó alrededor de 1700 [58], no fue sino hasta 1891 que se reconoció que el control de la concentración de electrolitos en el vaciado podía ser utilizada para controlar la reología [59]. Con los avances en el vaciado químico, el uso de floculantes químicos fue muy común en la industria del vaciado.

A principios de 1900 Walter A. Patrick, de *Sílice Gel Corporation*, comienza sus primeros trabajos en el área de los desecantes, adsorbentes y catalizadores derivados de la tecnología sol-gel. En 1918 este autor descubre que se podía preparar sílice porosa mediante el secado y la calcinación muy cuidadosa de la sílice gel libre de sales [60]. Después de la calcinación a temperatura de 700 °C, el producto fue descrito como: “una sustancia dura y transparente, muy cercana en apariencia al vidrio” [60]. Walter observó que la transparencia del gel se debía al contenido de agua y al tamaño de poro y en 1923 preparó un catalizador soportado de sílice mediante la impregnación parcial de sílice gel

seca con una solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  ó  $\text{Fe}(\text{OAc})_3$ , controlando el secado y la calcinación [61]. Posteriormente este mismo autor extiende su tecnología para incluir óxidos de Fe, Cr, Mn, Cu, Bi, Pb, Th, Ni y V obtenidos a partir de un gel [62].

En 1927, Walter mostró que los catalizadores y los adsorbentes podían prepararse mediante la reacción de sales hidrolizables, como lo eran la sal de fierro en una solución de silicato para formar una mezcla de geles [63]. En el mismo año, revela el método para sintetizar geles de sílice con óxidos de Fe, Cu ó Ni [64]. En 1928 Walter patenta el método Sol-Gel para la obtención de diferentes óxidos, entre los cuales se encuentra el óxido de tungsteno, óxido estánico, óxido de aluminio y óxido de titanio [65], y en 1929 Patrick desarrolla el método sol-gel para preparar catalizadores porosos de óxido de cobre-sílica y óxido de níquel-sílica [66]. La gran cantidad de patentes generadas por W. A. Patrick establecen los primeros procesos industriales del método sol-gel para sintetizar adsorbentes y catalizadores [67]. Años más tarde W. A. Patrick Jr. desarrolla óxidos derivados de gel como adsorbentes [68].

H. Holmes y J. Anderson estudiaron una mezcla de geles sintetizados por la reacción de una sal metálica en solución con una solución de silicato de sodio, de la que se obtenían geles de sílice con óxidos de aluminio, fierro, cromo, calcio, cobre o níquel [69].

En 1932 S. S. Kistler preparó aerogeles por la sustitución de agua con alcohol en una sílice gel, en donde la eliminación del alcohol se realiza por encima de su temperatura crítica. El gel ya seco presenta la característica de tener una densidad extremadamente baja

(0.02 g/cm.<sup>3</sup>) [70]. Kistler también examinó las propiedades químicas de los grupos silanoles en el interior del aerogel [71].

Se cree que la primera síntesis del “**alcóxido de silicio**” fue realizada por J. J. Ebelmen en 1846 [72]. Mendeleev identificó los productos de Ebelmen como un “éter neutro” de sílice en el año de 1860 [73]. Troost y Hautefeuille obtuvieron más tarde los derivados hidrolizados de alcóxidos de silicio [74]. En 1884 Grimaux demostró que la hidrólisis del tetrametoxisilano era un medio para la obtención de un gel de ácido silísico [75]. Grimaux también observó que la hidrólisis de un alcóxido de hierro podía ser utilizada para preparar óxidos de hierro coloidal [76].

Los usos para estos nuevos compuestos pronto aparecieron y las viejas aplicaciones continuaron para la preservación de las piedras [77]. En 1927 King y Threlfall obtuvieron una patente para utilizar una solución de alcoxisilano parcialmente hidrolizado para el recubrimiento y la impregnación de cuerpos porosos [78]. En 1931 un artículo de King, de *Silicon Ester Binder*, describe el método para hidrolizar alcoxisilanos para su aplicación en pinturas, cementos dentales, preservación de piedras y tratamiento de ladrillo y de concretos [79]. En una patente de 1934, A. B. Ray mostró la deposición de la sílice vía la hidrólisis de alcoxisilanos [80] y en 1938 C. P. Marsden patentó un método para recubrir con sílice las paredes interiores de los bulbos de luz y los bulbos de vacío utilizando para ello una solución de alcoxisilano hidrolizado [81].

En 1939 Walter Geffcken y Edwin Berger de *Jena Glaswerk Schott & Gen.* [82] patentaron un tratamiento diferente y novedoso para la superficie de los vidrios, la cual

involucra el rociado de un precursor fluidizado en el fondo de un vidrio caliente para precipitar como gel óxido hidratado sobre la superficie del vidrio. Esta patente muestra el uso de los alcóxidos de sílice, acetilacetonato de aluminio y mezclas de varios metales. Estos recubrimientos densificaban a bajas temperaturas y eran diseñados para mostrar antirreflección o propiedades resistentes a los rasguños. Geffcken, años más tarde, relacionó sus descubrimientos a las propiedades ópticas de los recubrimientos delgados sobre los vidrios [83]. Para 1953 esta tecnología empezó a tener aplicación en los espejos de los automóviles [84].

Al principio de los cuarentas se establecieron los elementos de la química sol-gel y el método comenzó a tener una gran variedad de aplicaciones industriales. En 1941 Carl Christensen de *Bell Telephone* patentó un aislador orgánico-inorgánico generado por la hidrólisis de un alcoxisilano en la presencia de un compuesto orgánico [85]. Por estas mismas fechas, Kreshkov y otros científicos Soviéticos estudiaron la hidrólisis de alcoxisilanos que contenían óxidos e hidróxidos finamente divididos como una ruta para la obtención de “materiales cerámicos” [86].

En 1949 G. A. Bole patentó un proceso para hacer cerámicas moldeables; los precursores reaccionan formando un gel, el cual solidifica para dar un polvo cerámico. El resultado de moldear este polvo cerámico era un material verde, que se secaba cuidadosamente y se calcinaba para dar lugar finalmente a un artículo cerámico [87].

En 1946 Cogan y Setterstrom [88] publicaron un trabajo sobre las propiedades del tetraetoxisilano como una fuente para obtener sílice. Esta referencia promovió la

investigación industrial para perfeccionar la utilización del método y la preparación de las soluciones de tetraetoxisilano parcialmente hidrolizadas. Los alcoxisilanos fueron utilizados como agentes enlazantes de partículas finas.

En 1938 Dan McLachlan de Corning Glass Works descubrió que se podían preparar óxidos finamente divididos utilizando una técnica de emulsión [89]. En este proceso, los complejos de metal hidroxidables (como lo es el alcóxido de silicio o los cloruros), se dispersaban en un medio inerte, transformándose a sus óxidos respectivos por la adición de agua. Este autor también describe la precipitación de los óxidos de aluminio y silicio para ser utilizados en la obtención de “compuestos refractarios” [89].

A principios de 1943 H. R. Moulton de *American Optical Company* patentó una serie de métodos para obtener recubrimientos mediante sol-gel [90]. En estas patentes, el autor revela la utilización de precursores como alcoxisilanos parcialmente hidrolizados, alcoxicloruros de titanio, cloruros de estaño, algunos coloides y mezclas seleccionadas de estos precursores para la producción de recubrimientos antireflejantes en vidrios.

E. A. Thurber desarrolló un importante proceso para preparar soluciones recubridoras a partir de la hidrólisis de alcoxisilanos con soluciones de ácido fórmico [91]. Por otro lado, S. McLean obtuvo más tarde recubrimientos antireflejantes utilizando sílice coloidal con uno o más compuestos de zinc, plata, cobre, níquel, fierro, titanio, estaño, plomo, manganeso y cromo [92].

En 1942 Iler y Kirk desarrollaron un proceso para la generación y la purificación de organosilanos hidrolizables (incluyendo los alcóxidos), a partir de soluciones acidificadas de silicatos [93]. Estos autores mostraron que dichos materiales podían utilizarse como precursores en los catalizadores o para incorporar polímeros orgánicos a los vidrios, aumentando con ello su dureza y adhesión. En 1948 John H. Willis y James F. Hazel descubrieron la generación de materiales orgánicos-inorgánicos mediante la co-gelación de una mezcla íntima de partículas finas de sílice coloidal y una emulsión orgánica, encontrándose que el tamaño individual de las partículas de sílice en esta composición estaba “en el límite de la resolución del microscopio electrónico” [94].

En la década de los 1940's, se incrementó notablemente la investigación industrial referente a los catalizadores cerámicos y catalizadores soportados derivados del método sol-gel. Los catalizadores Titania-gel-boria fueron patentados por G. C. Connolly *de Standard Oil Development Company* en 1942 [95]. En el mismo año, se patentó la preparación de alúmina, sílice-alúmina, sílice-toria y cuentas cerámicas derivadas de geles para ser utilizadas como soportes catalíticos [96]. E. M. Griest junto con otros investigadores patentaron un catalizador de zirconia gel en 1944 [97]. En este trabajo, los autores notaron que la estabilidad térmica de los materiales resultantes podía incrementarse por la combinación con sílice, alúmina o boria. En el año de 1943 G. C. Connolly observó que los “hidrosoles”, pasaban a ser “hidrogeles” [98]. J. A. Anderson y V. Voorhees patentaron un método para hacer partículas de gel esféricas, las cuales incluían partículas de sílice sol y alúmina sol [99]. En 1994 C. L. Thomas y E. C. Lee de *Universal Oil Products Company* patentan un catalizador de sílice-alúmina-zirconia [100]. Ese mismo

año, J. A. Pierce y C. N. Kimberlin Jr. mencionan el uso de geles a base de “sílice-alúmina” y los óxidos obtenidos a partir de hidrogeles de aluminio, fierro, titanio, tungsteno, níquel, cobalto y mezclas constituidas por alúmina-boria, alúmina-cromo y alúmina-molibdénico [101]. Los alcoxisilanos también se emplearon para la preparación de algunos catalizadores [102]. Una cita de una patente Británica en 1944 por J. G. Fife menciona la flexibilidad del proceso sol-gel desarrollado por la industria de los catalizadores [103]:

*“Es un método disponible para la preparación de catalizadores, el mayor de los constituyentes principales del catalizador se prepara en forma de sol, de gel o como un precipitado gelatinoso por la propia mezcla de los ingredientes necesarios. Cuando se emplean otros componentes, éstos se adicionan preferentemente como soles o como geles. Algunos de éstos componentes pueden adicionarse desde el principio para que se formen con el primer sol o gel. También pueden adicionarse precipitados no-coloidales o iones, los cuales se adsorben o se disuelven en el medio dispersante. En algunos casos se puede cambiar de gel a sol o de sol a gel mediante la adición de un peptizante o de un agente coagulante” [103].*

De las patentes en la literatura podemos considerar que las primeras investigaciones sobre catalizadores utilizaban el método sol-gel cerámico para controlar la homogeneidad de los sistemas multifase. Para propósitos de diseño, se introduce una segunda fase finamente dividida para adicionar estabilidad térmica al soporte cerámico poroso y para darle una mayor actividad catalítica al material obtenido. Franz Kainer realizó una

excelente revisión sobre los primeros trabajos del sistema alúmina-silica [104]. Los requerimientos de alta pureza en los catalizadores para la industria orientó a los laboratorios de desarrollo tecnológico al empleo de alcóxidos metálicos como precursores [105].

En 1953 Kimberlin descubrió que los alcóxidos de aluminio podían ser utilizados como precursores para preparar alúmina finamente dividida mediante la vaporización en una corriente de hidrógeno, seguido de un calentamiento controlado. Las partículas esféricas de alúmina que se obtuvieron se recolectaron sobre una superficie fría, llegando a obtener partículas con un diámetro que oscilaba entre 0.05 y 0.10 micrómetros [106]. Más tarde, Mazdiyazni mostró que una amplia variedad de alcóxidos metálicos podían ser usados para preparar polvos con tamaños de partículas muy pequeñas y con alta pureza [107]. Mazdiyazni observó que las mezclas de alcóxidos podían ser utilizadas para sintetizar mezclas de óxidos en forma de polvos [108]. Los cerámicos obtenidos a partir de alcóxidos mostraron que sinterizaban a bajas temperaturas [109].

En los 60's el proceso sol-gel empieza a ser empleado con éxito en la preparación de microesferas de toria y urania para la industria nuclear [110]. Para las aplicaciones nucleares de materiales sol-gel se desarrollaron nuevas gelaciones químicas y el proceso encontró aplicación en la preparación de carburos [111, 112]. Algunos autores han considerado el uso del proceso sol-gel en la industria nuclear como el inicio de la aplicación comercial de esta tecnología. Al parecer, el termino "sol-gel" fue inventado por trabajadores del campo nuclear. Una cita de los primeros investigadores en el campo nuclear dice lo siguiente:

“El proceso para la producción de partículas  $ThO_2$  o  $ThO_2$ - $UO_2$  se basa en la aplicación de ciertos principios empleados en la obtención de catalizadores para la industria del petróleo” [113].

Otra importante aplicación de la tecnología sol-gel es en partículas delgadas, los primeros trabajos realizados por Geffcken de *Schott Glaswerk* fueron continuados en los inicios de 1950 por Hubert Schroder, y posteriormente seguidos por Helmut Dislich. En 1956 Schroder descubre las películas delgadas antirreflejantes obtenidas a partir de compuestos orgánicos de silicio y de titanio [114]. En 1959 Schott inventa los espejos para autos con recubrimientos de  $TiO_2$ - $SiO_2$ - $TiO_2$  [115]. En 1969 Dislich resalta la importancia en la dirección de las reacciones de los alcóxidos metálicos en solución para obtener enlaces metal(I)-oxígeno-metal(II), teniendo de esta forma precursores complejos altamente homogéneos [116]. Este avance hizo posible la obtención de vidrios, vidrios cerámicos y cerámicas cristalinas a partir de un sistema de alcóxidos multicomponentes. En 1969 se introducen el IROX<sup>R</sup> y el Calorex<sup>R</sup> (películas de  $TiO_2$ ) como protectores solares en las ventanas [115]. Gracias a los esfuerzos de Dislich y sus colaboradores, en 1985, Schott vendió cerca de 50 productos ópticos diferentes con recubrimientos sol-gel.

A principios de 1960 se ve un impulso en el desarrollo de nuevos métodos de síntesis para generar coloides y particularmente precursores cerámicos. Ralph Iler y sus colaboradores, de la *E. I. Du Pont de Nemours and Company*, avanzan en la química de la sílice y desarrollan numerosos métodos industriales para preparar sílice coloidal [117]. P. Arthur Jr., O. B. Willcox y Bugosh descubrieron nuevos métodos de síntesis para obtener

bohemita, la cual se utilizó como precursor en los materiales cerámicos [118-120]. G. B. Alexander y A. Clearfield desarrollaron procesos para preparar zirconia coloidal finamente dividida [121, 122]. J. L. Woodhead rediseñó nuevas técnicas para generar sales metálicas básicas [123-125].

En 1963, R. H. Kelsey patentó un proceso para preparar filamentos sólidos, transparentes y flexibles con una menor cantidad de óxido metálico, este óxido podía ser de aluminio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, fierro, cobalto, níquel, itrio, zirconia, lantánidos y hafnio [126]. J. E. Blaze de la compañía *Babcock and Wilcox* probaron el fosfato de aluminio y fibras espínela en 1964 [127]. Ludwing Seufert de la *compañía E. I. du Pont de Nemours*, en 1967, desarrolló la primer fibra de alfa alúmina (con modulo y densidad alta), comprimiendo sub-micro cristales de éste material [128]. Más tarde Winter y colaboradores desarrollaron fibras cerámicas con módulos altos y alta resistencia comprimiendo al máximo grado las dos fases [129, 130]. En este sistema, el precursor en solución se utilizó para generar una matriz de óxido, la cual contenía ya fuera esencialmente metales extremadamente finos y dispersos, o bien, carburos de metales, nitridos, boridos o silicidos. Hal Sowman, *de la compañía 3M*, realizó estudios sobre el tipo de precursores químicos que pudieran solucionar el problema del control microestructural en las fibras cerámicas [131]. En 1969 Sowman presentó varios métodos para preparar fibras microestructurales de zirconia-sílice [132]. Los métodos por los cuales Sowman obtuvo fibras de alúmina-boria-sílice a partir de un sol continúan estando en el mercado actualmente. Este autor resaltó el potencial de crear materiales con diferentes formas (esferas, burbujas, hojuelas, y películas) y algunas de sus patentes describen la preparación

de una variedad de artículos cerámicos a partir de sistemas con un solo precursor [133]. En 1973 Howard y Sowman dan a conocer la composición de gránulos abrasivos, los cuales estaban constituidos por dos fases; una fase dura (como el diamante o un nitruro de boron), distribuido sobre una matriz blanda de óxido obtenida por sol-gel [134]. En años más recientes, Leitheiser y Sowman desarrollaron el primer abrasivo mineral de alúmina por sol-gel [135].

Como se ha podido observar, en un gran numero de patentes, la tecnología sol-gel ha sido aplicada a diversos procesos industriales. El método sol-gel pasa a otra etapa después de los hallazgos de Bulent Yoldas en 1973 [136], este autor encontró que los soles de alúmina, sintetizados por medio de una hidrólisis controlada de un alcóxido de aluminio, podían transformarse en un gel monolítico transparente. Estos geles cuando eran cuidadosamente deshidratados y calcinados se transformaban en una alúmina transparente y porosa. Los trabajos de este autor enfocaron su atención sobre las ventajas del proceso y simultáneamente en la posibilidad de formar cuerpos monolíticos cerámicos a partir de precursores moleculares con gran aplicación en el campo de la catálisis [136].

A manera de resumen podemos decir que la tecnología Sol-Gel se ha desarrollado por un largo periodo de tiempo gracias a las contribuciones de algunos investigadores. El arte de las patentes revela algunas aplicaciones industriales de la tecnología Sol-Gel, particularmente en el área de los recubrimientos y de los catalizadores desde antes de 1950 [137, 138]

### 3.3. EL PROCESO SOL-GEL: GENERALIDADES.

En este método de síntesis se emplean precursores metalorgánicos y precursores metálicos, los cuales se mezclan para formar una solución homogénea. El precursor metalorgánico se hidroliza por la adición de agua, mientras se controla cuidadosamente el pH y la temperatura de reacción. Conforme se realiza la hidrólisis y la polimerización, se van formando partículas coloidales o miscelas con un diámetro aproximado de 10 nm. Las partículas continúan incrementando su tamaño hasta la formación del gel de óxido metálico [139-147].

El solvente puede ser eliminado ya sea por medio de calentamiento en aire para dar lugar a lo que se conoce como *xerogel*, o bien, si el solvente se elimina en un autoclave bajo condiciones supercríticas se tiene la formación de un *aerogel*. Con éste método se pueden obtener materiales con propiedades catalíticas, así como materiales para ser empleados como soporte. Durante la realización de la síntesis sol-gel se puede tener un alto grado de control de las propiedades durante la preparación del catalizador, a diferencia de otros métodos tradicionales de síntesis, con lo que prácticamente se pueden hacer catalizadores “a la medida” para alguna aplicación en particular [148].

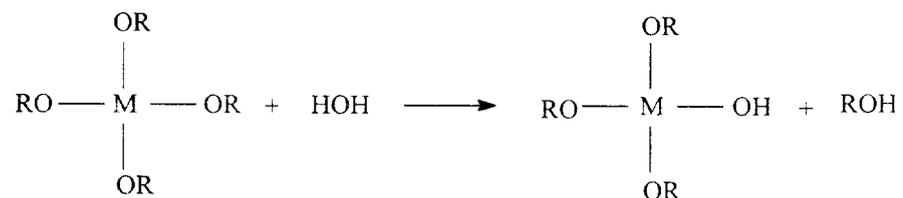
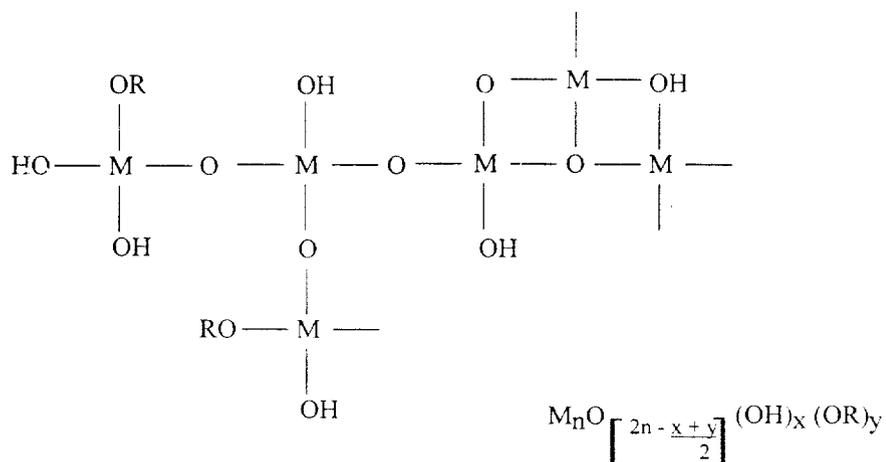
Los compuestos moleculares que se forman como resultado de la copolimerización de los precursores orgánicos e inorgánicos llegan a tener propiedades físicas y químicas inusuales. Estos compuestos copolimerizados forman estructuras sólidas estables con áreas específicas muy grandes a bajas temperaturas de reacción. El tamaño de las partículas se encuentra en el intervalo de las nanopartículas y poseen propiedades físicas y químicas

adicionales, lo que las hacen muy útiles como catalizadores o como soporte para catalizadores [149-152].

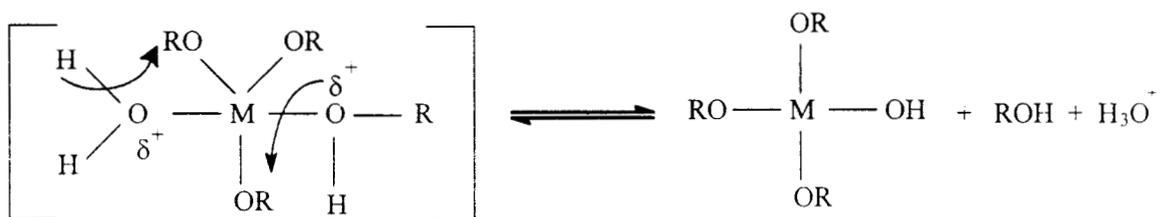
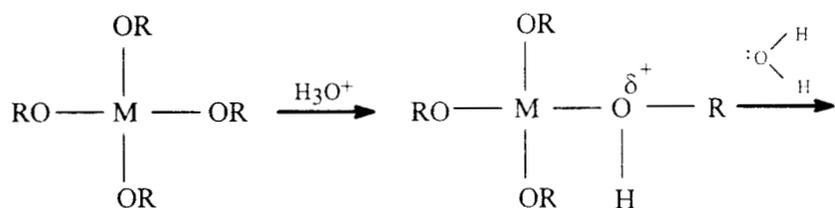
La síntesis de los xerogeles y aerogeles se realiza en dos etapas distintas. Durante la etapa inicial (*pregelación*), los reactantes (alcóxidos y el metal precursor) se hidrolizan y se condensan para formar un gel. La *hidrólisis* ocurre cuando el agua se adiciona al alcóxido, el cual generalmente se disuelve en alcohol o en algún otro solvente apropiado. Dentro de los intermediarios que se obtienen como resultado de esta reacción se encuentran los oligómeros del ácido que corresponden al alcóxido utilizado y otros oligómeros que finalmente se transforman en gel y que contienen grandes cantidades de agua en su estructura. Adicionalmente a la formación de este tipo de oligómeros también se forma una microestructura cristalina no-homogénea encapsulada dentro del sólido amorfo inicial (gel). En las reacciones de condensación o polimerización los grupos alcoxi (M-OR) reaccionan con los grupos hidroxilo (M-OH), formados durante la hidrólisis, para dar lugar a la formación de metaloxenos (M-O-M), estableciéndose la estructura primaria y las propiedades del gel. Las reacciones que tienen lugar en esta etapa se presentan en el Esquema 1. Las reacciones de hidrólisis y de condensación ocurren simultáneamente y generalmente no llegan a completarse. Las condiciones a las cuales ocurre la reacción de condensación son importantes en las propiedades del producto final, así como en las características del gel o del precipitado. Las reacciones de hidrólisis/condensación pueden realizarse por dos mecanismos diferentes, los cuales dependerán de la coordinación del átomo metálico central. Cuando la coordinación preferida se satisface ocurre la reacción de hidrólisis por sustitución nucleofílica ( $S_n$ ), Esquema 2.

**PRECURSOR**

donde M: metal correspondiente al alcóxido  
 m: valencia  
 R: alquil (CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, etc)

**HIDROLISIS****CONDENZACIÓN****PRODUCTOS**

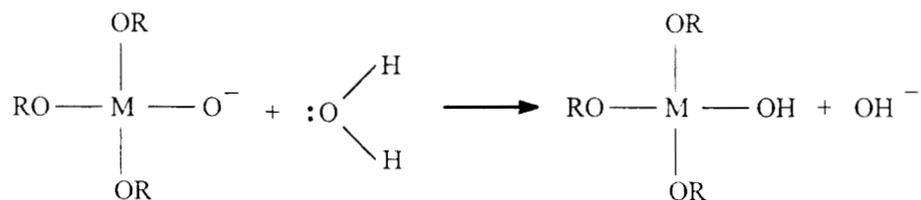
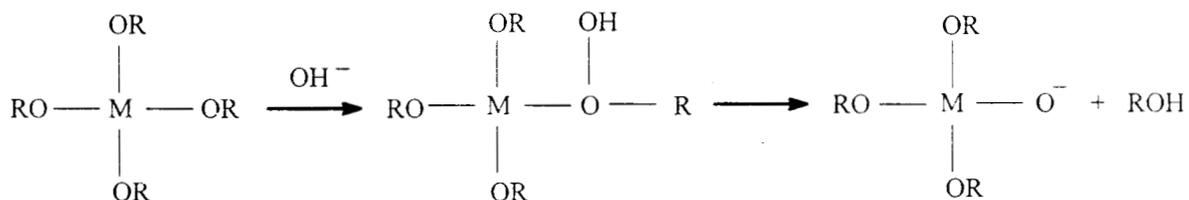
**Esquema 1.** Reacciones que ocurren durante la síntesis del método Sol-Gel.



Estado de transición con pentacoordinación

**Esquema 2.** Reacción de hidrólisis por sustitución nucleofílica ( $S_n$ ).

Cuando la coordinación preferente no se satisface, la reacción de hidrólisis puede efectuarse por adición nucleofílica ( $A_n$ ), Esquema 3.

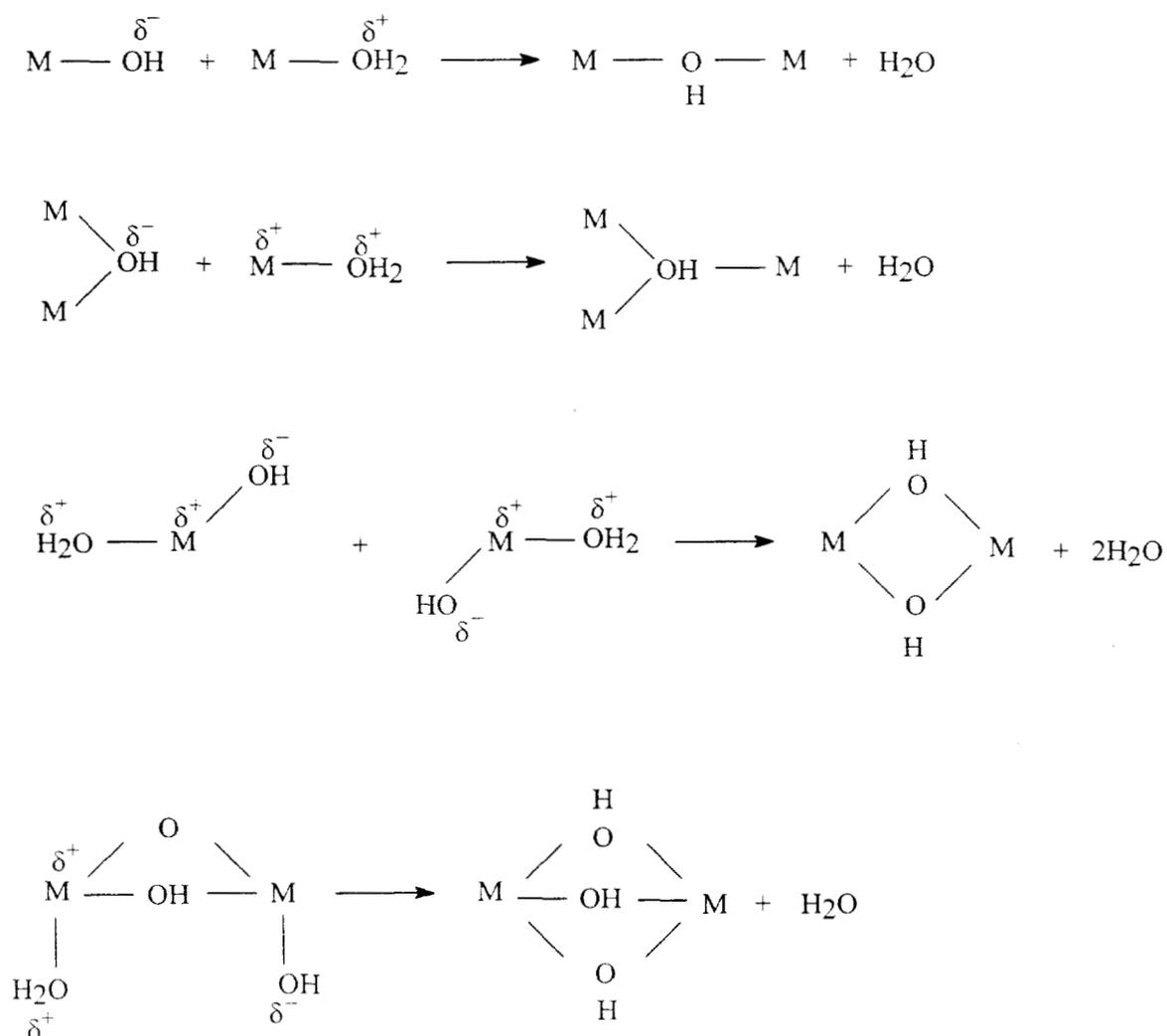


(nucleófilo)

**Esquema 3.** Reacción de hidrólisis por adición nucleofílica ( $A_n$ ).

Los mecanismos anteriores requieren que la coordinación del oxígeno se incremente de 2 a 3, como por ejemplo, en el caso de la titania. La generación de un enlace adicional involucra a un solo par de electrones del oxígeno y el enlace que se forma puede ser equivalente a los otros dos enlaces [153, 154].

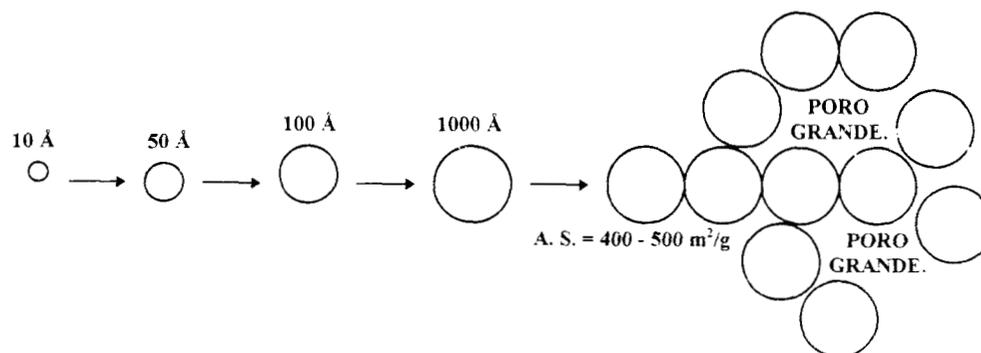
Durante la etapa de *condensación* se forman un gran número de grupos hidroxilo, estos grupos pueden ser grupos enlazantes entre los centros metálicos o ser simples ligandos OH [155-158], Esquema 4.



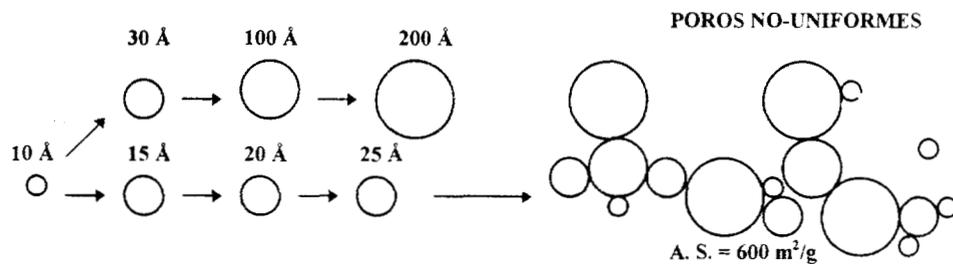
**Esquema 4.** Etapa de condensación del método Sol-Gel.

La segunda etapa en la síntesis del método sol-gel se refiere como *etapa de posgelación*. Los cambios que ocurren durante el secado y la calcinación del gel incluyen a la desorción de agua, la evaporación del solvente, la desorción de residuos orgánicos, reacciones de deshidroxilación y cambios estructurales. La evaporación del solvente durante el secado conduce a la formación de fuerzas capilares, las cuales se originan por la diferencia de energía interfacial entre el sólido-vapor y entre el sólido-líquido. La enorme área interfacial del gel (300-1000 m<sup>2</sup>/g.) puede dar como resultado presiones capilares del orden de 100 MPa [158]. La eliminación del solvente bajo condiciones de secado supercríticas (243 °C y 63 atm. para eliminar el etanol), tiene como resultado la eliminación de la interfase líquido-vapor y la preservación de la microestructura del gel (aerogel). Una comparación entre la microestructura del xerogel y el aerogel preparados a condiciones idénticas muestra que la adsorción de nitrógeno es muy diferente entre estos materiales [159]. Para el xerogel, la adsorción de H<sub>2</sub> es marcadamente Langmuir, mientras la adsorción de N<sub>2</sub> en el aerogel muestra una isoterma de adsorción BET del tipo II [139, 145]. Los volúmenes de poro para el aerogel y el xerogel difieren por un orden de magnitud. La densificación de un xerogel se presenta en el esquema 5.

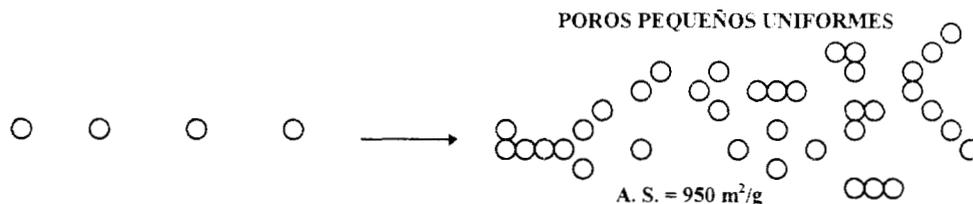
#### a) CONDICIONES BÁSICAS.



**b). CONDICIONES NEUTRAS.**



**c). CONDICIONES ÁCIDAS.**



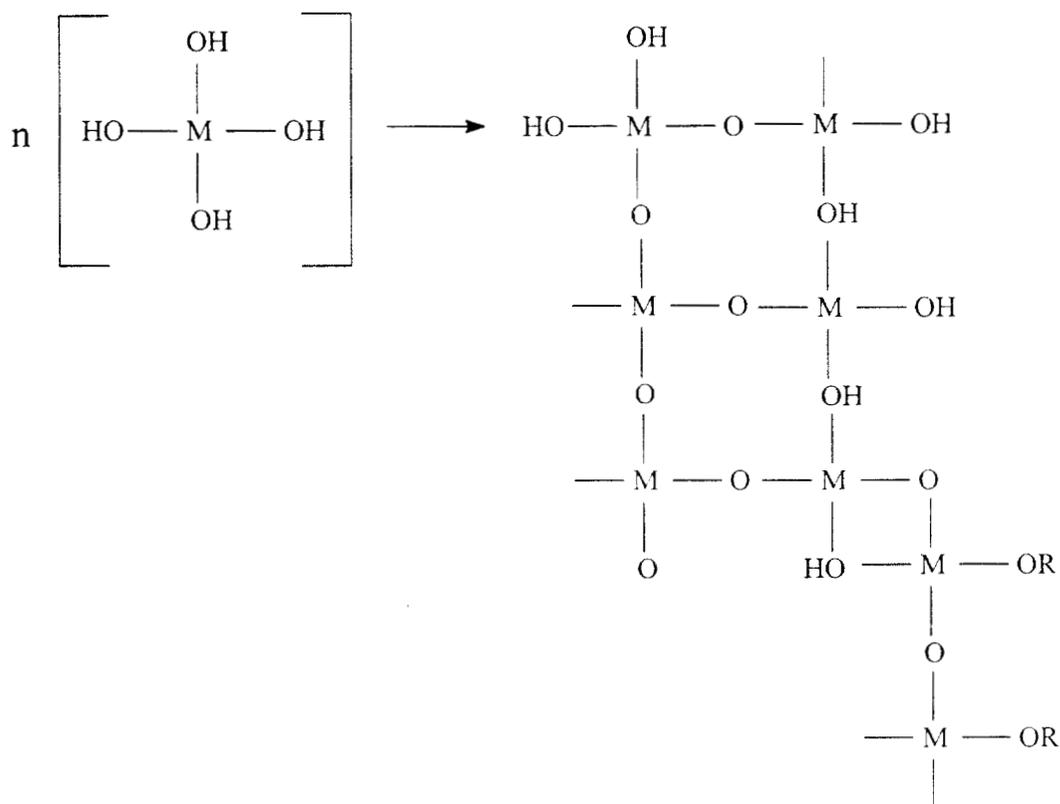
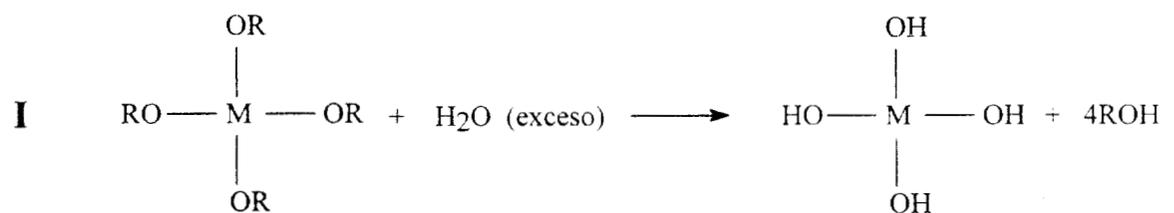
**Esquema 5.** Formación del gel a partir de una solución coloidal; a) Condiciones básicas, b) Condiciones neutras, c) Condiciones ácidas.

Dentro del método sol-gel es importante el considerar y entender los efectos de las condiciones a las cuales se obtienen los catalizadores y los soportes que se emplean en los materiales catalíticos, es decir, en la obtención de materiales por el método sol-gel es necesario tener en cuenta que la relación H<sub>2</sub>O/alcóxido, el pH de reacción, la influencia del solvente, el tiempo de gelación, la temperatura de reacción, el efecto de los diferentes grupos alquilo y el tipo de precursor utilizado, ya que estos efectos serán los responsables de las características fisicoquímicas de los materiales sintetizados.

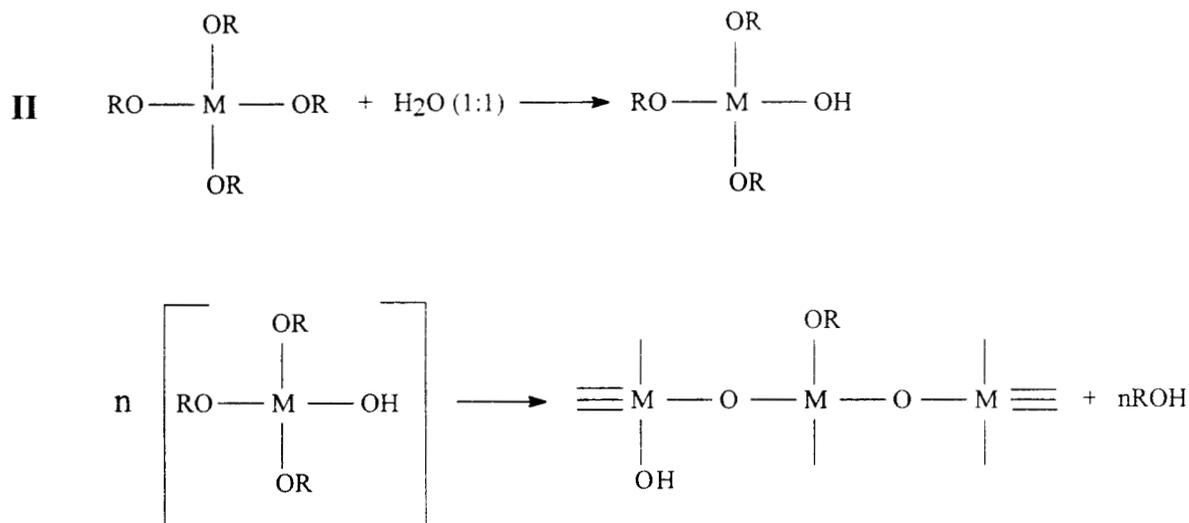
### 3.3.1. Efecto de la relación Agua/alcóxido.

Existen un gran número de investigaciones referidas al estudio y entendimiento del efecto del agua sobre las propiedades del gel [158, 160-163]. El análisis de los productos de la reacción entre una cantidad de agua no estequiométrica y un alcóxido, por ejemplo el tetraetoxisilano (TEOS) o tetrametoxisilano (TMOS), mostraron que el grado de polimerización es dependiente del número de moles de agua adicionada. En el caso de una reacción con una cantidad subestequiométrica de agua, se observó que la hidrólisis del alcóxido no es completa y en consecuencia se obtuvieron oligómeros lineales en lugar de ramificados. Cuando la relación  $H_2O$ /alcóxido es mayor que la requerida por la estequiometría se observa que la hidrólisis se completa totalmente, aunque a mayor grado de hidrólisis se observó que se tiene productos poliméricos altamente ramificados, Esquema 6.

Cuando la relación  $H_2O$ /alcóxido se incrementa el tiempo de reacción para la formación del gel también aumenta. Este mismo comportamiento es similar para cuando el pH disminuye [139]. Yamane y col. [162], González y col. [139, 145] y López y col. [163, 164] reportan los resultados obtenidos en sus investigaciones referidas a la relación  $H_2O$ /alcóxido sobre las propiedades físicas y químicas de una serie de óxidos y mezclas de óxidos preparados por el método sol-gel. Estos autores observaron que a relaciones subestequiométricas agua/alcóxido se obtenían poros estrechos, y que a relaciones agua/alcóxido mayores que la estequiométrica se obtenían poros de mayor diámetro [145]. Así mismo, también observaron que el área superficial alcanzaba un máximo cuando la relación agua/alcóxido era cercana a la estequiométrica, Esquema 7.



**Esquema 6.** Relación H<sub>2</sub>O/alcóxido en exceso durante el proceso Sol-Gel.



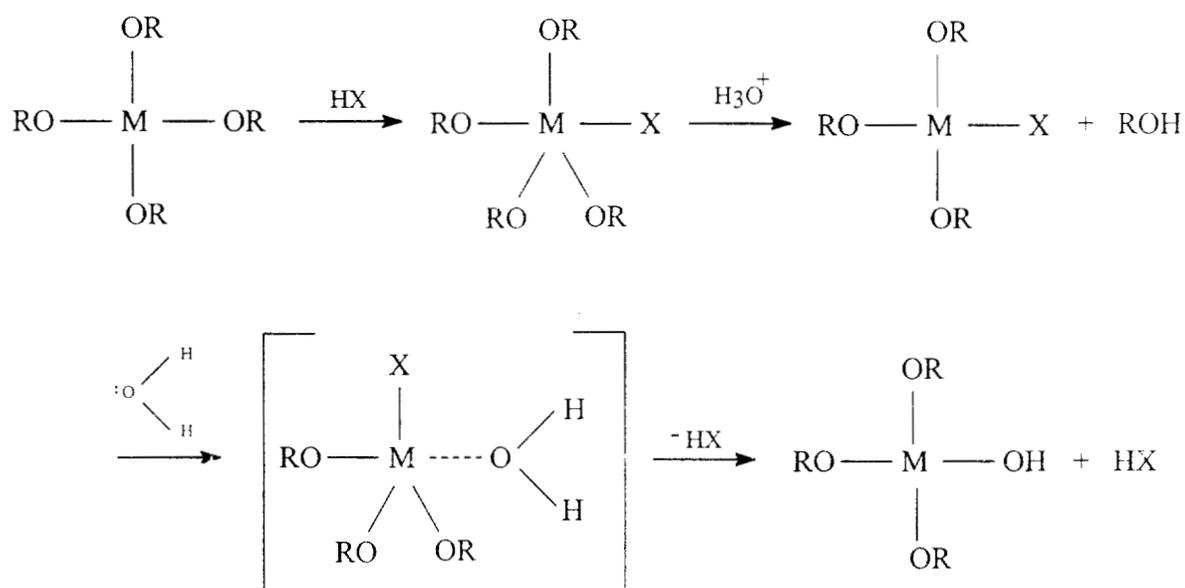
**Esquema 7.** Relación H<sub>2</sub>O/alcóxido equimolar durante el proceso Sol-Gel.

### 3.3.2. Efecto del pH.

La síntesis de catalizadores por el método sol-gel puede realizarse a condiciones ácidas (pH de 1.5 a 6), a condiciones básicas (pH de 8 a 11) o a condiciones neutras (pH = 7), para ello pueden utilizarse diferentes catalizadores durante la etapa de reacción de hidrólisis. En la obtención de materiales a condiciones ácidas pueden utilizarse ácidos fuertes como el HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HF etc. como catalizadores. Los ácidos y las bases débiles también pueden ser utilizados, un ejemplo de estos son el ácido acético, el ácido oxálico, el ácido fórmico o el amoníaco.

Boonstra reporta que a condiciones fuertemente ácidas la hidrólisis ocurre muy rápidamente y que el tiempo para la formación del gel se incrementa substancialmente [166]. Andrianov [167] propone que la reacción de hidrólisis en condiciones ácidas involucra el desplazamiento de los grupos OR por una reacción de

sustitución nucleofílica del tipo  $SN_2$ . Bajo condiciones ácidas el grupo alcóxido se protona muy rápidamente en una sola etapa, por ejemplo, la densidad electrónica del silicio se pierde haciéndose más electronegativo y más susceptible al ataque del agua, con lo que la molécula adquiere una carga parcial positiva. La carga positiva del alcóxido protonado se reduce y el resultado de esto es un estado de transición en donde la eliminación del grupo alcohol se facilita, Esquema 8.



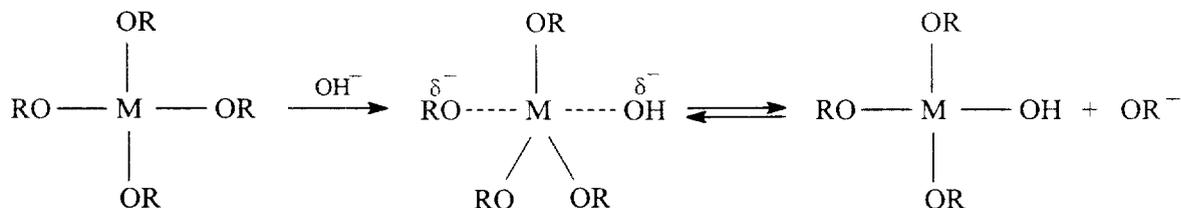
**Esquema 8.** Reacción de hidrólisis a condiciones ácidas.

El anion correspondiente al ácido ataca al átomo metálico central incrementando su coordinación. La hidrólisis tiene lugar por el enlace M-X de las especies del estado de transición. Cuando la hidrólisis ocurre a condiciones básicas la reacción sigue un camino de sustitución nucleofílica bimolecular, en donde la hidrólisis disminuye y la polimerización

es catalizada por la base. Bajo estas condiciones los tiempos de gelación son considerablemente menores.

Aelion [168] obtuvo las constantes de las velocidades de reacción para cuando esta se desarrolla a condiciones ácidas. La concentración del ácido y la fuerza ácida son dos variables importantes en la determinación de las velocidades de reacción de la hidrólisis. Este autor observó que para cuando se utiliza el HCl, como catalizador de la reacción, la dependencia era de primer orden (HCl). En este tipo de reacciones se obtienen como subproductos alcohol y agua, por lo que su concentración nunca llega a ser cero al termino de la reacción [169]. Al parecer las condiciones de temperatura y del solvente son menos significantes. Los ácidos fuertes tienen un comportamiento similar, mientras que los ácidos débiles requieren de tiempos de reacción mayores para alcanzar el mismo grado de reacción.

Cuando la reacción se desarrolla a condiciones básicas el orden de reacción se determina por la comparación entre los tiempos de reacción requeridos para alcanzar un grado de hidrólisis específico. Al utilizar una concentración diluida de una base fuerte se observa que la reacción presenta una dependencia de primer orden. Al emplear bases débiles como la piridina o el amoníaco, la velocidad de reacción sólo se incrementa a altas concentraciones de la base utilizada. A condiciones básicas la hidrólisis se realiza por un ataque nucleofílico de los grupos hidroxilos sobre el metal; un ion alcóxido es desplazado y este desplazamiento puede ser ayudado por enlaces de hidrógeno del ion alcóxido con el solvente, Esquema 9.



**Esquema 9.** Reacción de hidrólisis a condiciones básicas.

El metal adquiere una carga negativa durante el estado de transición. Los electrones sustitutos, tales como el -OH o -OM, ayudan a estabilizar la carga negativa sobre el metal, originando un incremento en la velocidad de hidrólisis por la sustitución de grupos OH.

El efecto de los diferentes catalizadores utilizados en las reacciones de hidrólisis y condensación han sido presentados por Pope y col. [170]. Estos estudios resaltan la importancia de los iones hidrógeno e hidroxilos sobre el tiempo requerido para que la gelación sea completa, sin olvidar que los iones conjugados de los ácidos y las bases también juegan un papel importante.

El pH de la reacción es importante en la determinación de las propiedades finales del material sintetizado. A condiciones básicas las partículas que se forman inicialmente tienen un diámetro de aproximadamente 1 nm., incrementando su tamaño conforme se realiza la síntesis. El gel resultante tiende a ser mesoporoso o macroporoso. Cuando la reacción se realiza a un pH de 7 el tamaño de las partículas en el sol se encuentran entre 2.5 y 20 nm., por lo que el gel que resulta en este tipo de reacción tienen una distribución de tamaño de poro no-uniforme. Bajo condiciones ácidas, las partículas en el sol y en el gel son muy uniformes, variando su tamaño entre 0.5 y 3.0 nm., lo que le da a los materiales la

propiedad de ser altamente porosos (Esquema 5). Bajo condiciones altamente ácidas existe un predominio de microporos ( $< 2$  nm) y la adsorción de nitrógeno se describe mejor utilizando la ecuación de Langmuir en lugar de la ecuación de BET [139].

Una disminución importante en el área, junto con el incremento en el tamaño de poro, fue observado para cuando se incrementa el valor de pH. La disminución del área superficial ocurre a un pH de aproximadamente 8.5, así mismo se ha observado que los poros meso (2 a 5 nm.) y los macroporos ( $> 50$  nm.) aumentan a expensas de los microporos ( $< 2.0$  nm.) cuando se tiene un incremento en el valor de pH [171]. En general, el volumen de poro de los meso y macroporos son mayores que los microporos por aproximadamente un orden de magnitud.

### **3.3.3. Efecto del método de preparación y del precursor metálico sobre las propiedades físicas de los materiales.**

Una gran variedad de precursores metálicos y técnicas de síntesis han sido utilizadas para dispersar metales sobre la superficie de los xerogeles y/o aerogeles. En la literatura encontramos que Zou y González [139, 144] prepararon una serie de xerogeles y aerogeles constituidos por Pt/SiO<sub>2</sub> y Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en donde estos materiales solo difieren en el procedimiento utilizado y en la forma de evaporación del solvente. Se observó que los xerogeles eran microporosos y que la adsorción de N<sub>2</sub> correspondía a una isoterma Langmuir del tipo 1. Por otro lado, el aerogel fue macroporoso y su isoterma correspondía a una isoterma BET del tipo II. Los diferentes volúmenes de poro difirieron por un orden de magnitud.

López y col. [172] emplearon diferentes métodos para sintetizar una serie de catalizadores constituidos por Pt/SiO<sub>2</sub>. Estos autores, en un primer método, mezclaron el alcóxido de silicio (TEOS), el solvente, el agua y la sal metálica para obtener la mezcla reaccionante. En un segundo método de síntesis, el TEOS se fue adicionando gota a gota a una solución formada por el solvente, el agua y la sal metálica. En un tercer método, el xerogel obtenido previamente, se impregnó con una solución de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> por la forma tradicional para obtener el material deseado.

Armor y col. prepararon diferentes materiales adicionando una solución de terbutóxido de aluminio (ATB) a otra solución que estaba formada por acetato de paladio disuelto en acetona, agregando la cantidad necesaria de agua hasta la etapa final de síntesis [173].

Zou y González [139] emplearon tres precursores metálicos diferentes para hacer una comparación entre la forma de preparar catalizadores Pt/SiO<sub>2</sub> por el método sol-gel. Los catalizadores se prepararon con contenidos metálicos idénticos. Cuando se utilizó H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> xH<sub>2</sub>O (pH = 1.4) y una relación H<sub>2</sub>O/TEOS igual a 6, el catalizador presentó una microporosidad, una área específica muy grande (653 m<sup>2</sup>/g.) y un volumen de poro muy pequeño (0.28 ml/g.). La dispersión, cuantificada por quimisorción de H<sub>2</sub> y TEM, fue muy baja. Cuando estos autores utilizaron como precursor metálico Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>) y una relación H<sub>2</sub>O/TEOS igual a 6 (pH = 4), los materiales presentaron una área BET de 480 m<sup>2</sup>/g., un diámetro de poro de 4 nm y su dispersión fue de aproximadamente de 80%. Los

materiales preparados con  $\text{Pt}(\text{AcAc})_2$  y una relación  $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$  igual a 10 presentaron una área superficial grande ( $632 \text{ m}^2/\text{g.}$ ) y una dispersión moderada ( $\sim 50\%$ ). Estos resultados fueron comprobados en base a las mediciones del potencial zeta. Se midió el punto isoeléctrico para el  $\text{SiO}_2$  y se encontró que corresponde a un pH de 2. Por esta razón, se esperaba que los precursores cationicos con pH de 4 pudieran dar altas dispersiones, mientras que los precursores anionicos con pH de 1.5 presentaran bajas dispersiones de metal.

Gran parte de los estudios enfocados a la impregnación del precursor metálico deseado sobre los xerogeles y aerogeles mediante los métodos tradicionales no han tenido el éxito deseado [139, 145, 172]. El problema radica principalmente en que la solución a impregnar no penetra en la estructura del soporte, lo que da como resultado un catalizador con baja dispersión metálica. López y col. reportan la disminución en el área superficial de un xerogel de sílica cuando se impregna con una solución de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [172]. Zou y González observaron una disminución más moderada ( $\sim 20\%$ ) en el área de la sílica después de haber sido impregnada [139].

#### **3.3.4. Ventajas del método Sol-Gel.**

El método sol-gel es una alternativa en la preparación de catalizadores o soportes metálicos. Algunas de las ventajas potenciales que presenta este método con respecto a las técnicas tradicionales de síntesis son las siguientes:

1. Mayor homogeneidad y pureza de los materiales obtenidos.
2. Mejor control microestructural de las partículas metálicas.
3. Áreas específicas (BET) altas.
4. Mejor estabilidad térmica de los metales soportados.
5. Distribución de tamaño de poro bien definida.
6. Facilidad en la adición de elementos en los materiales.
7. La obtención de estructuras inorgánicas pueden ser generadas en la solución.
8. Un excelente grado de control en la hidroxilación del soporte.

### 3.4. TITANIA (TiO<sub>2</sub>): GENERALIDADES.

En la actualidad existen una gran variedad de catalizadores soportados y sin soportar que encuentran diferentes aplicaciones dentro de la industria química, los más comunes son la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la sílice (SiO<sub>2</sub>), las zeolitas y el carbón activado entre otros. A partir de la década de los 70's los catalizadores a base de titania (TiO<sub>2</sub>), encuentran sus primeras aplicaciones comerciales en el control de la contaminación ambiental y se hacen objeto de una serie de estudios científicos. Se encontró que los catalizadores de titania podían ser usados en la reducción catalítica selectiva (SCR) de los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) con amoníaco. Este proceso se emplea para eliminar los NO<sub>x</sub> que se encuentran en los gases de emisión de las fuentes de combustión estacionarias. Actualmente la aplicación más importante de los procesos catalíticos se encuentra en el campo de los convertidores catalíticos para automóviles y en los procesos SCR.

La titania es un óxido de los metales de transición que posee características fisicoquímicas que lo han hecho tema de estudio científico y tecnológico en los últimos años. A continuación hacemos una breve descripción de sus características más importantes.

#### 3.4.1 Preparación de la TiO<sub>2</sub>.

Un catalizador a base de titania (TiO<sub>2</sub>), se define como aquel que contienen como componente principal el 70% o más de TiO<sub>2</sub>. La preparación de la TiO<sub>2</sub> empleando diferentes precursores se presenta en el Diagrama 1. En la preparación de la titania por lo general se forman dos tipos de ácidos de titanio como intermediarios: el ácido ortotitánico

$\text{Ti}(\text{OH})_4$  y el ácido metatitánico  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ . El primero de los intermediarios se forma por la neutralización de la solución ácida de la sal de titanio y el segundo se forma por hidrólisis. La fase anatasa puede ser obtenida por calcinación del ácido titánico entre 300 y 600 °C, esta fase es estable a temperaturas menores a 700 °C y generalmente se emplea cuando se requiere un soporte con área específica alta. La anatasa se convierte en la fase rutilo por calcinación a 700 °C, este cambio de fase viene acompañado por una sinterización y una drástica disminución en el área específica. Para la producción industrial de rutilo el ácido metatitánico se prepara por sembrado de rutilo (adición de cristales de rutilo), para realizar el cambio de fase a bajas temperaturas [174].

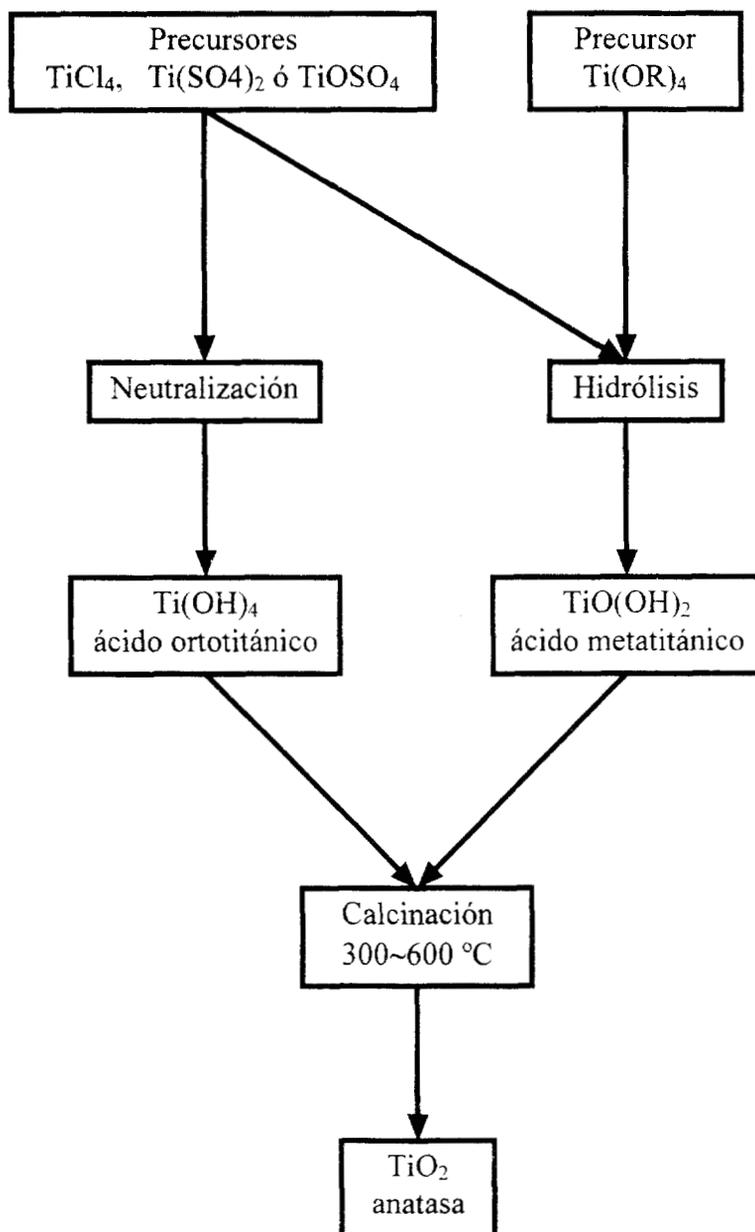
### 3.4.2. Estructura.

La titania puede estar forma por tres de sus diferentes formas alotrópicas: Brookita, Anatasa y Rutilo, en donde la cantidad y el predominio de algunas de sus fases dependen del método de preparación y de los reactivos empleados. La fase brookita presenta una estructura ortorrómbica y un grupo espacial  $Pcab$ , la fase anatasa tiene una estructura tetragonal y un grupo espacial  $I4_1/amd$ , y la fase rutilo presenta de igual forma una estructura tetragonal pero un grupo espacial  $P4_2/mnm$ . El rutilo es la fase termodinámicamente más estable ya que la brookita y la anatasa son consideradas metaestables, esto es porque se transforman a rutilo por efecto de la temperatura [175], aunque como ya se mencionó anteriormente, el método de preparación, el tipo de reactivos y el metal con que se dope a la titania también influye en el tipo de fase que se obtiene [176, 177].

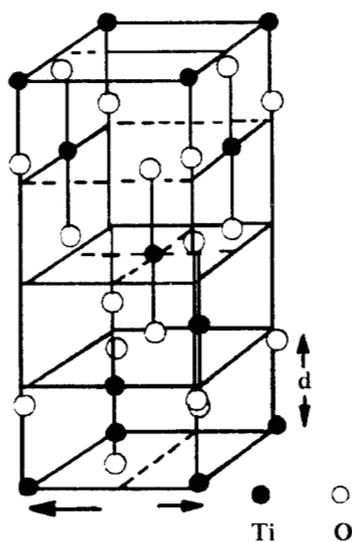
La estructura cristalina de la anatasa se presenta en la Figura 1. En esta fase los iones  $\text{Ti}^{4+}$  se encuentran octaédricamente coordinados con seis iones  $\text{O}^{2-}$ , presentando una ligera distorsión. Las distancias Ti-O se encuentran entre 1.91 y 1.95 Å, mientras que los iones  $\text{O}^{2-}$  se encuentran trigonalmente coordinados a tres iones Ti. Las distancias metal oxígeno en el  $\text{TiO}_2$  es mayor que la distancia que presentan soportes como la alúmina o la sílice [178].

### 3.4.3. Propiedades fisicoquímicas.

Las propiedades fisicoquímicas del  $\text{TiO}_2$  se presentan en la Tabla 1. El área específica del soporte  $\text{TiO}_2$  oscila entre 50 y 120  $\text{m}^2/\text{g}$  cuando se calcina a 500 °C, esta área puede resultar menor si la comparamos a la que poseen la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ó  $\text{SiO}_3$ . La estabilidad térmica que presenta es menor que la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ya que presenta una sinterización acompañada por un cambio de fase de la anatasa a rutilo a temperaturas de 700 °C. Una característica particular del  $\text{TiO}_2$  es su fácil reducibilidad que da origen a la formación de óxidos inferiores ya sean estequiométricos o no-estequiométricos ( $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ) [179]. La deficiencia en oxígeno de los óxidos de titanio se expresa como  $\text{TiO}_{2-x}$ , la cual origina que presenten una semiconductividad del tipo *n*. Las propiedades fisicoquímicas de los óxidos de titanio se presentan en la Tabla 2. Las propiedades termodinámicas que se han observado para el  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  son de cierta forma inciertas [179].



**Diagrama 1.** Preparación de la titania (TiO<sub>2</sub>).



Distancia M-O (Å)	1.91 (2)*
	1.95 (4)*
Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	3.90

\* Los números entre paréntesis indican el número de iones O<sup>2-</sup> equivalentes a la distancia del ion Ti<sup>4+</sup>.

**Figura 1.** Estructura cristalina de la titania (anatasa).

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas del TiO<sub>2</sub>.

Propiedad	TiO <sub>2</sub>
Densidad [g cm <sup>-3</sup> ]	3.90
Calor de formación [kcal mol <sup>-1</sup> ]	-218
Estabilidad térmica	700~800 °C anatasa→rutilo
Reducibilidad	Posible existencia de estados de oxidación menores
Área específica* [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	50~120

\* cuando el hidrato se calcina a 500 °C

**Tabla 2.** Propiedades fisicoquímicas de los óxidos de titanio a diferentes estados de oxidación.

Propiedad	TiO	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	
				anatasa	rutilo
Color	bronce	violeta-purpura	azul-negro	blanco	blanco
Calor de formación* H <sup>o</sup> <sub>f</sub> , 298. 15/kcal mol <sup>-1</sup>	-123	-181.5	-195.9	-218.1	-225.5
Punto de fusión °C	1737	2127	---	---	1830-50
Densidad, 25 °C g cm <sup>-3</sup>	4.888	4.486	4.21	3.90	4.27
Estructura	NaCl distorsionada	corundum	octaédrica distorsionada	anatasa	rutilo
Distancia Ti-O Å	2.09	2.01-2.08	1.83-2.18	1.95	1.94

\* por átomo de Ti.

La reducción del TiO<sub>2</sub> por hidrógeno se encuentra dada por la siguiente ecuación:



en donde esta reacción es ligeramente endotérmica. Termodinámicamente el TiO<sub>2</sub> es fácilmente reducible comparado con otros soportes. Frecuentemente se observa que su superficie cambia su color blanco a azul grisáceo cuando la reducción se realiza con H<sub>2</sub> a temperaturas elevadas.

### 3.5. CATALIZADORES TRADICIONALES Cu/TiO<sub>2</sub>.

En los últimos años se han realizado diversas investigaciones referentes al estudio de catalizadores a base de cobre para la conversión de los óxidos de nitrógeno, principalmente para desarrollar nuevas tecnologías que permitan la descomposición directa del NO a N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> ó la reducción selectiva de NO con hidrocarburos en una atmósfera rica en oxígeno [180-183]. Los catalizadores que contienen cobre, ya sea en zeolitas o en algún óxido metálico, presentan una alta actividad en las reacciones de transformación de los óxidos de nitrógeno comparandolos con sistemas que no contienen cobre, por esta razón se han tomado como un modelo para entender el mecanismo de transformación de los óxidos de nitrógeno. Los sistemas que contienen cobre presentan la oportunidad de estudiar este problema desde diferentes puntos de vista, y han permitido verificar la validez de las hipótesis y teorías en reacciones análogas.

En esta parte de nuestro trabajo presentamos algunas técnicas de caracterización y los resultados obtenidos de los sistemas Cu/TiO<sub>2</sub> preparados por métodos tradicionales [184].

#### 3.5.1. Difracción de rayos X.

Wöllner y col. prepararon materiales Cu/TiO<sub>2</sub> por el método de impregnación, con titanía como soporte y una solución acuosa de nitrato de cobre, calcinados a 550 °C. Mediante difracción de rayos X se observó que la fase anatasa estaba presente en todas las muestras. Además se observó que para el intervalo de 2θ considerado entre 35.52 y

38.68°, los picos que se observaban en los espectros correspondían al óxido de cobre (CuO) [6].

Estos mismos autores plantean la posibilidad de que parte del cobre utilizado en la impregnación se encuentre en estado monovalente formando muy probablemente  $\text{Cu}_2\text{O}$  y que sea amorfo a los rayos X. Esto está de acuerdo a lo observado en los estudios de XPS (espectro fotometría de rayos X), en los cuales los espectros presentan una asimetría que sugiere la existencia de más de un estado de oxidación del cobre.

Margarita del Arco y colaboradores prepararon por el método de impregnación cobre soportado sobre las diferentes fases cristalográficas de la titanina (anatasa y rutilo). Los materiales con rutilo fueron calcinados a 400 °C y los que contienen anatasa a 720 °C durante 2 horas. Mediante difracción de rayos X observaron que los materiales con rutilo no presentan ningún pico diferente a esta fase que pudiera ser asignada a mezclas constituidas por Cu-O y Cu-Ti-O [185].

Los catalizadores constituidos por anatasa registraron un débil pico en cada una de sus muestras, señal atribuida a los planos de difracción (111) del CuO [186]. Resultados similares fueron obtenidos por Kobayashi y col. en los cuales observan que la cantidad de cobre modifica el estado final del catalizador y que a bajos contenidos de metal se tiene mayor dispersión sobre la superficie del soporte, lo que da lugar a que no sea muy evidente la presencia cristalina del cobre mediante difracción de rayos X [187]. Por otro lado, también observaron que si la cantidad de cobre aumenta existe una tendencia hacia la

formación de cluster de CuO. Este comportamiento también fue observado por Delk y Vavere [188].

La aparición de los picos correspondientes al CuO en las muestras de Del Arco y colaboradores son asignados a una fase soportada sin dispersar originada por la diferente interacción entre el cobre y la anatasa, lo cual no sucedió con el soporte rutilo, en donde no se identifica la presencia de CuO [185].

### **3.5.2. Microscopia de transmisión electrónica (TEM).**

De acuerdo a los estudios de microscopia electrónica (TEM) realizados por Margarita del Arco y col. no existen diferencia apreciables entre los soportes utilizados (anatasa y rutilo) y los correspondientes materiales obtenidos después de la impregnación. Las diferencias se presentan entre los materiales de un soporte y otro. Los catalizadores con soporte rutilo presentan una forma de cápsula cilíndrica, la cual tiene una superficie corrugada; los materiales con soporte anatasa presentan la forma de “cajitas” y la superficie es lisa [185]. Este mismo comportamiento ya había sido observado con anterioridad por Rives y col. a las mismas condiciones, por lo que las diferencias son ocasionadas por el tipo de soporte utilizado y no por la incorporación del cobre a la superficie de los diferentes soportes. Con estos estudios de TEM se observa que la mesoporosidad para los materiales con rutilo se relaciona a la superficie corrugada [189].

Boccuzzi y col. caracterizaron un sistema a base de Cu/TiO<sub>2</sub> impregnado, en la que utilizaron como precursor una solución de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y como soporte una titania Degusa

P-25, la cual estaba constituida en un 80% por anatasa y el resto rutilo. El área BET del soporte fue de 50 m<sup>2</sup>/gr. Mediante difracción de rayos X observaron el espectro correspondiente a la fase anatasa, al rutilo y al óxido de cobre (CuO). Notaron que si las muestras se reducían a 300 °C, el espectro de rayos X presentaba un pico que correspondía al Cu<sup>0</sup> con una distancia  $d = 2.9$  y  $1.81 \text{ \AA}$  [190].

Mediante microscopía de transmisión electrónica estos autores observaron que en las muestras calcinadas a 500 °C los microcristales del TiO<sub>2</sub> estaban casi completamente cubiertos por una película de CuO cuyo espesor era entre 2 y 3 nm., y el cual se había formado durante la descomposición del Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Por esta técnica, también observaron que durante la reducción la capa de CuO desaparecía y en su lugar se formaban pequeñas partículas de cobre y que conforme se aumentaba la temperatura de reducción el tamaño de la partícula también disminuía.

También se observó que la mayoría de las partículas presentaban una gran área de contacto con el soporte. En las muestras reducidas a alta temperatura (500 °C) las partículas parecían estar empotradas en el soporte y no obstante su pequeño tamaño, éstas no mostraban ninguna tendencia a coalescer. Este comportamiento mostró una fuerte interacción similar a la que se presenta en los elementos del grupo VIII soportados sobre titanía [190]. Algunas de estas partículas presentaban una especie de enrejado, en el cual el espacio medio era de 2.26 Å. Este espacio resultó ser mayor que el espacio interplanar del cobre ( $d_{111}=2.09 \text{ \AA}$ ) y es bastante cercano a los espacios interatómos cobre-titanía ( $d_{111}$  en CuTi<sub>3</sub> y  $d_{103}$  en CuTi<sub>2</sub>), y que es igual a 2.28 Å. [JCPDS 25-114 y 15-717 respectivamente] [190].

### 3.5.3. Área específica.

El soporte utilizado en la preparación de los materiales sintetizados por Wöllner y col. presentó una área BET de  $90 \text{ m}^2/\text{g}$ , la cual disminuye conforme se incrementa el contenido de metal impregnado [6].

Las isothermas de adsorción para los materiales de Margarita del Arco y col. pertenecen al tipo II, según la clasificación IUPAC [191]. Las isothermas de los materiales con soporte anatasa presentaron una fuerte adsorción a presiones bajas, la cual sugiere un carácter parcial de la isoterma del tipo I de la clasificación IUPAC. El área BET para estos materiales es de  $9.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ., presentando una microporosidad (poros con  $1.6 \text{ nm}$ .), de acuerdo a los resultados del método *t-plot* [192]. El área de los microporos equivale a  $1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ . El área BET para los materiales  $\text{CuO}/\text{TiO}_2$  (rutilo) de estos mismos autores, fue de  $13 \text{ m}^2/\text{g}$ .  $\pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$ ., el cual es un valor ligeramente menor al de  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ . que presentó el soporte rutilo cuando se calcinó a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Este comportamiento se atribuye a que el soporte anatasa fue calcinado a  $720 \text{ }^\circ\text{C}$  antes de ser impregnado, lo que le da una mayor estabilidad durante los tratamientos después que el cobre ha sido soportado [185].

### 3.5.4. Espectroscopia Ultravioleta-Visible/Reflectancia Difusa (UV-Vis/RD).

Las muestras de los materiales  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  (rutilo) son de un color gris-azul y su espectros UV-Vis/RD presenta una banda de absorción a  $780 \text{ nm}$ , mientras que los materiales  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  (anatasa) son de color azul cielo y presentan una banda a  $830 \text{ nm}$  [185]. En ambos casos, la banda registrada se asigna a la transición electrónica  ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$

de las especies  $\text{Cu}^{2+}$  en un octaedro rodeado por oxígenos y que esta distorsionado por el efecto John-Teller [193].

Las muestras con soporte rutilo y oxidadas tienen un color amarillo y su espectro de absorción UV-Vis/RD esta dominado por una banda a 420 nm, observándose además, una banda débil a 720 nm. Las muestras oxidadas del soporte anatasa presentan una absorción continua entre 800 y 400 nm, una absorción muy débil se registra a 720 nm. El origen de estas bandas se asigna a la presencia de especies superficiales peróxidas. Las señales a 720 y 770 nm se asocia a especies  $\text{Cu}^{2+}$  en un octaedro distorsionado y coordinado con oxígenos. Si las posiciones de las bandas se comparan con las bandas que presenta el espectros UV-Vis/RD del precursor, estas bandas se registraran a una longitud de onda más baja, lo que indica que la interacción  $\text{Cu}^{2+}$ -O aumenta después de la oxidación [185].

### **3.5.5. Reducción a Temperatura Programada (TPR).**

El perfil de reducción a temperatura programada (TPR) para el óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) presenta un pico a una temperatura de 377 °C y un hombro a 437 °C, este perfil se origina por las etapas de reducción de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  a cobre metálico [6]. Las etapas seguidas durante la reducción son las siguientes [194]:  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ .

Fiero y col. reportan que el óxido de cobre se reduce en una sola etapa y que el hombro que aparece en el perfil de reducción se origina por la sublimación del cobre metálico sobre las partículas del  $\text{CuO}$  que se encuentra sin reducir [195].

Wöllner y col. encontraron que la relación H:Cu durante la reducción de sistemas Cu/TiO<sub>2</sub> es igual a 2, y que cuando el CuO se soporta sobre la titania disminuye la temperatura a la cual se reduce el CuO. La diferencia que se presenta entre el cobre soportado y sin soportar puede ser originada por la fácil reducción del Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>+</sup> con estabilización del Cu<sup>+</sup> por el soporte [6].

Estudios de susceptibilidad magnética realizados por Vogt y Atkins durante la reducción del cobre disperso sobre varios soportes mostraron que la reducción es directa (Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>+</sup>) [196].

El CuO puede tener diferentes tamaños de partículas cuando se encuentra soportado sobre la titania [6]. Las partículas pequeñas son más fáciles de reducir que las de mayor tamaño y la temperatura de calcinación juega un papel importante en el perfil de reducción, ya que se ha observado que a mayor temperatura de calcinación los picos del perfil de reducción se desplazan a una mayor temperatura [194].

El tipo de soporte utilizado en los catalizadores también es un factor determinante para predecir el comportamiento del perfil de reducción, así, cuando el CuO se soporta sobre titania el máximo pico de reducción disminuye aproximadamente 170 °C en comparación al pico máximo que aparece en el perfil del CuO sin soportar. Robertson y col. observaron un comportamiento similar cuando soportaron CuO sobre sílice, en la que aparte de disminuir la temperatura de reducción la sílice tenía un efecto de agente dispersante, lo que aumentaba la reactividad del óxido hacia la reducción [197].

Existen dos posibilidades estructurales para el CuO soportado sobre TiO<sub>2</sub> [6].

- a) El CuO forma islas de metal sobre el soporte, lo cual trae como consecuencia que parte del soporte quede sin cubrir y en donde el soporte tiene la única función de agente dispersante.
- b) El óxido está homogéneamente distribuido sobre el soporte y con el cual tiene una fuerte interacción, lo que da lugar a las variaciones en las formas del perfil de reducción. La interacción puede promover la reducción.

Los átomos son móviles sobre la superficie del soporte, por lo que pueden difundirse a otros átomos para formar partículas reducidas de mayor tamaño [198]. Este proceso tiene un efecto autocatalítico sobre la reducción [199]. El soporte también puede incrementar la temperatura de reducción por el entorpecimiento de la difusión del hidrógeno activado. En este caso, se piensa que la reducción se promueve por la distribución homogénea del CuO sobre la titania. Esta suposición se confirma por el hecho de que la relación entre el hidrógeno y el metal es mayor de 2. Los valores experimentales de 2.4 sugieren que los iones  $Ti^{4+}$  se reducen parcialmente por el hidrógeno disociado que se encuentra sobre la superficie del cobre reducido vía hidrógeno spillover [200].

Del Arco y col. suponen que en los catalizadores Cu/TiO<sub>2</sub> preparados por impregnación y después de ser oxidados a 500 °C el cobre se encuentra en estado divalente (esto por el camino termodinámicamente favorecido) y que la cantidad de hidrógeno requerido para llevar a cabo la reacción  $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$  es de 305.3  $\mu$  molH<sub>2</sub>/g. de catalizador [185].

Sermon y col. observaron mediante XPS y TPR diferentes comportamientos que presenta el cobre cuando se soporta sobre anatasa y rutilo. Estos autores registraron dos picos durante la reducción del sistema Cu/TiO<sub>2</sub> y los relacionaron a la reducción de la pobre dispersión de las especies Cu<sup>2+</sup>, insistiendo además, que la reducción se realiza en dos etapas: Cu<sup>2+</sup> → Cu<sup>+</sup> → Cu<sup>0</sup> [201].

Kobayashi y col. reportan que la reducción a través del estado monovalente tiene lugar por las bajas cantidades de cobre [187]. Delk y Vavere reportan un solo pico para el perfil de reducción del sistema Cu/SiO<sub>2</sub> y descartan la posibilidad de que la reducción se realice en dos etapas [188].

Para cuando el cobre se soporta sobre sílice, zirconia y alúmina Kabayashi y col. reportan que existe una variación en el número de picos del TPR conforme la cantidad de cobre varía sobre el soporte. Estos autores relacionan estos diferentes comportamientos a las propiedades ácidas o básicas del soporte [187].

White y col. encontraron diferentes interacciones entre el cobre y el óxido, las cuales dependen de las propiedades semiconductoras tipo “*n*” o “*p*” del soporte, lo que conduce a diferentes propiedades electrónicas metal-soporte. Así, las propiedades conductoras del óxido, ya sea un aislador (sílice, alúmina), semiconductor tipo “*n*” (titania) o semiconductor tipo “*p*” (zirconia), pueden contribuir a las diferentes fuerzas de interacción y a la fácil reducción del soporte y la fase soportada [202].

## 4. EXPERIMENTAL.

### 4.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ SOL-GEL.

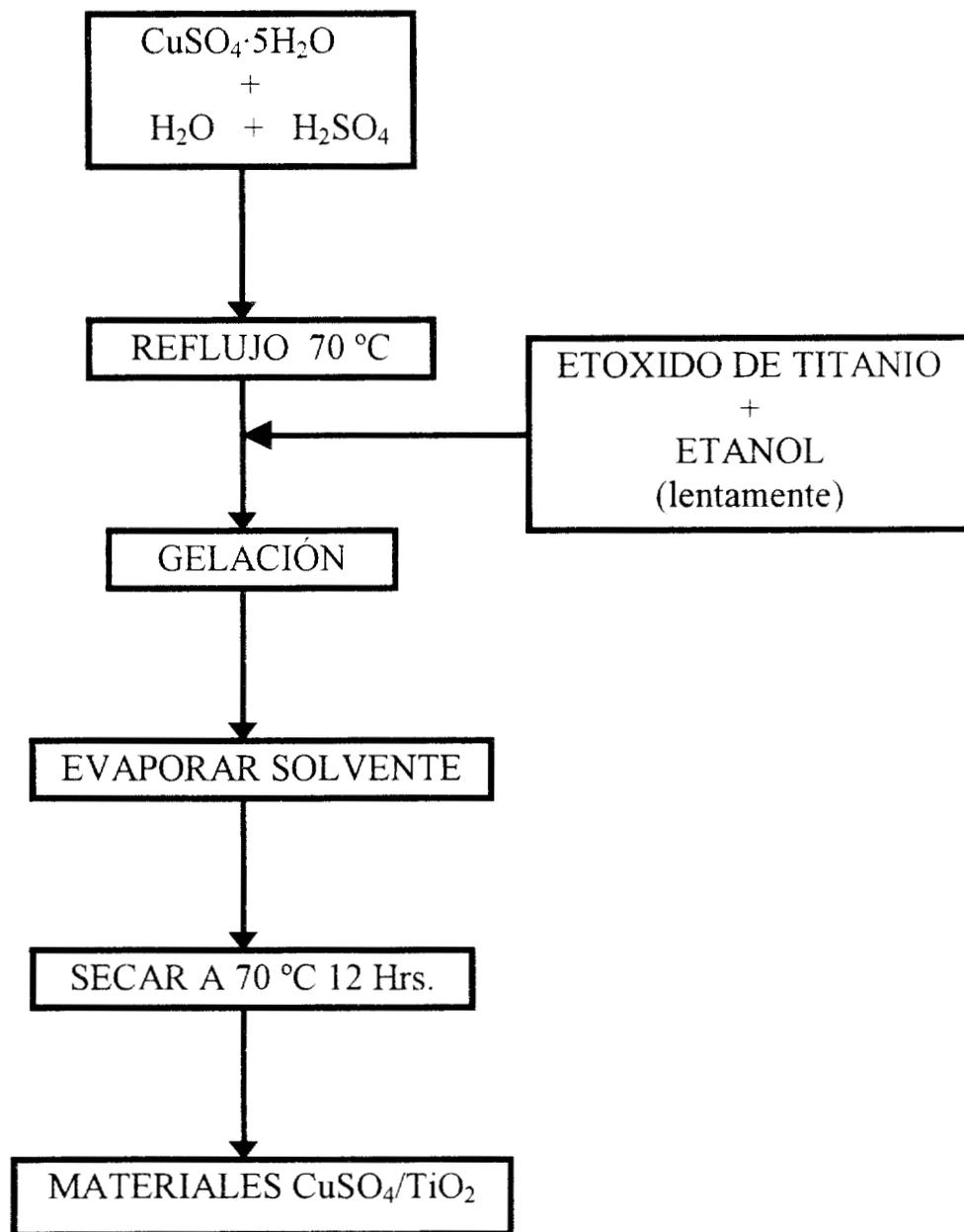
La síntesis de estos materiales se realizó de la siguiente manera: En un matraz de tres bocas se preparó una solución de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Baker 99.9%), agua destilada y desionizada y el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Baker 98%) necesario para obtener un medio con pH 3. El matraz se colocó en una parrilla con agitación magnética, el sistema se mantuvo a reflujo a 70 °C. Una vez homogeneizada esta solución acuosa se le agregó lentamente (gota a gota) el etóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ , Alfa Products 99%), previamente disuelto en etanol absoluto (Baker 99.9%). La solución se mantuvo con agitación y a reflujo uniforme hasta la formación del gel. Una vez que se llevó a cabo la gelificación se evaporó el solvente y el material sólido resultante se secó a 70 °C por 12 horas. Los materiales obtenidos en esta síntesis se etiquetaron como muestras  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$  Frescas.

### 4.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ SOL-GEL.

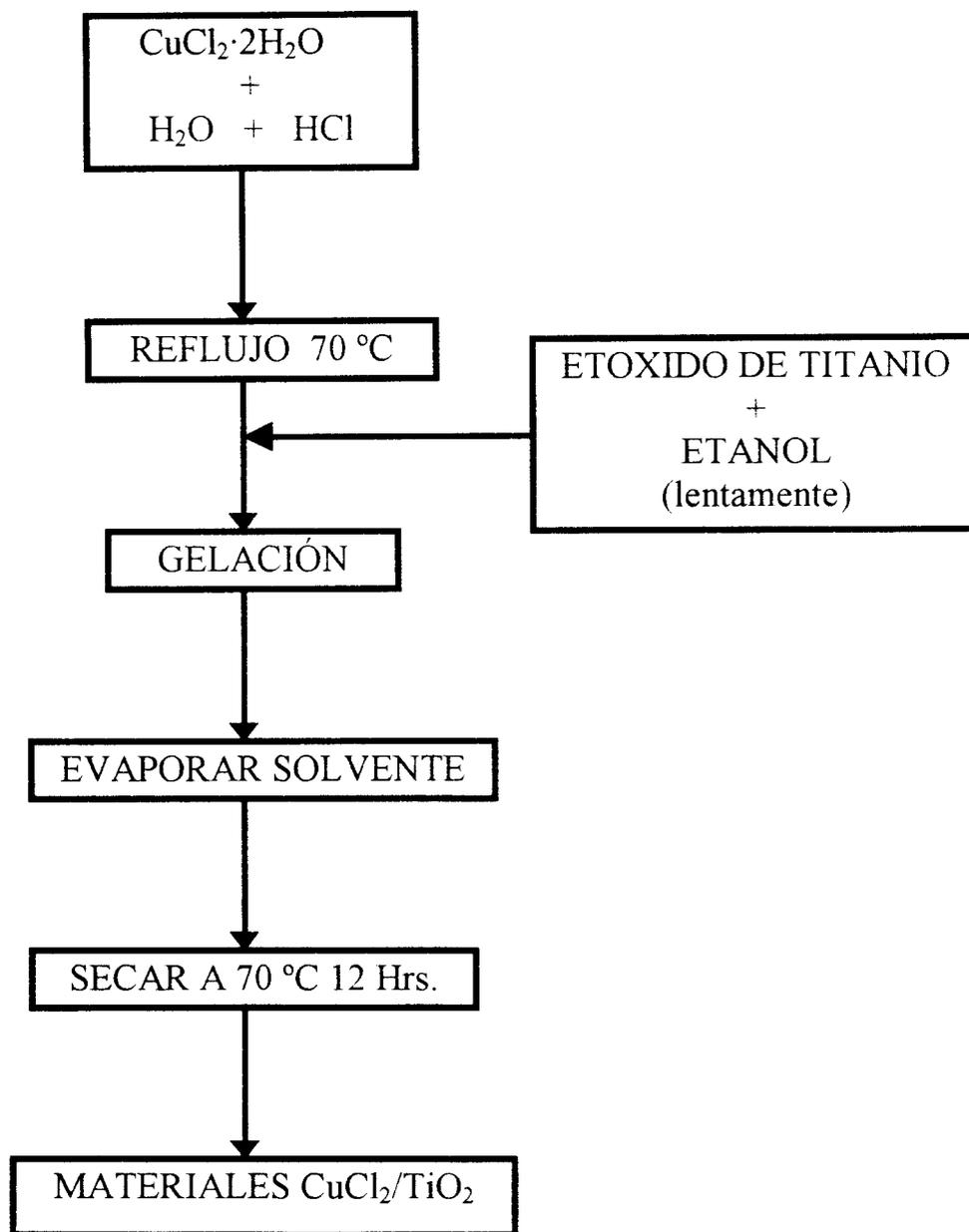
Las etapas seguidas en la obtención de estos materiales fueron similares a la síntesis anterior. En un matraz de tres bocas se preparó una solución acuosa de cloruro de cobre ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Baker 99%), agua destilada y desionizada y la cantidad de ácido clorhídrico (HCl, Baker 98%) necesaria para obtener un medio ácido (pH 3). La solución se mantuvo con agitación a reflujo constante a 70 °C. Cuando la solución se homogeneizó, se le agregó el etóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ , Alfa Products 99%), la adición

fue por goteo. La agitación y el reflujo se mantuvieron hasta la gelación. Una vez obtenido el gel, el solvente se evaporó y el sólido obtenido se secó a 70 °C por 12 horas. Los materiales de esta síntesis se etiquetaron como muestras CuCl<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Frescas.

La cantidad, en gramos, del precursor metálico empleado en cada síntesis fue la necesaria para obtener materiales cuyos contenidos en peso de cobre fuera de 1, 3, 5, 10, 20 y 40%. Las etapas de la síntesis de los diferentes materiales se presentan en el Diagrama 2 y 3, y en las Tablas 3 y 4 se da la descripción y notación de las muestras sintetizadas.



**Diagrama 2.** Síntesis de los materiales  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$  Sol-Gel.



**Diagrama 3.** Síntesis de los materiales  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$  Sol-Gel.

**Tabla 3.** Notación y composición para las muestras Frescas sintetizadas a partir del precursor sulfato.

NOTACIÓN	PRECURSOR	CONTENIDO DE COBRE %	TEMPERATURA DE SECADO °C
$\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2\text{-1\%-F}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1	70
$\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2\text{-3\%-F}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	3	70
$\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2\text{-5\%-F}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5	70
$\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2\text{-10\%-F}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10	70
$\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2\text{-20\%-F}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	20	70
$\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2\text{-40\%-F}$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	40	70

**Tabla 3.** Notación y composición para las muestras Frescas sintetizadas a partir del precursor Cloruro.

NOTACIÓN	PRECURSOR	CONTENIDO DE COBRE %	TEMPERATURA DE SECADO °C
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2\text{-1\%-F}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	70
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2\text{-3\%-F}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3	70
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2\text{-5\%-F}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	70
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2\text{-10\%-F}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10	70
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2\text{-20\%-F}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20	70
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2\text{-40\%-F}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	40	70

## 5. CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA Cu/TiO<sub>2</sub> SOL-GEL.

Las técnicas de caracterización empleadas en éste trabajo fueron el Análisis Termogravimétrico (TGA), Análisis Térmico Diferencial (DTA), la espectroscopia Ultravioleta Visible/Reflectancia Difusa (UV-Vis/RD); el método BET para la determinación de las propiedades texturales, la Difracción de Rayos X (DR-X) con refinación Rietveld, la Reducción a Temperatura Programada (TPR) y finalmente la microscopia electrónica de barrido (SEM). La metodología seguida en cada una de las diferentes técnicas se describe a continuación.

### 5.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) Y ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA).

Estas técnicas de caracterización se utilizaron únicamente para las muestras frescas, es decir, sólo secas a 70 °C. Los análisis TGA y DTA se realizaron en un Analizador Térmico Shimadzu modelo DT-30 equipado con termopares de Platino-Rutenio y portamuestras de Platino. La cantidad de muestra fresca utilizada fue de aproximadamente 18 mg. El termoanálisis se realizó de temperatura ambiente a 1100 °C en una atmósfera de nitrógeno con una velocidad de flujo igual a 25 ml/min.. La velocidad de calentamiento fue de 20 °C/min. y el material que se tomó como referencia fue  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 5.2. ESTABILIZACIÓN TÉRMICA (Calcinación).

Antes de continuar la caracterización de nuestros materiales mediante las técnicas restantes era necesario que estos fueran estables térmicamente y que los metales que los constituyen existieran en forma de sus óxidos correspondientes, por lo que los materiales se sometieron a un proceso de calcinación. Para ello se requirió de una mufla Lindberg y de un programa de calentamiento que nos permitió tener temperaturas de calcinación de 400 y 800 °C.

La velocidad de calentamiento fue de 20 °C/min. en flujo de aire durante 4 horas. La notación para las muestras calcinadas a las diferentes temperaturas se presenta en las Tablas 5 y 6.

**Tabla 5.** Notación para las muestras calcinadas del precursor sulfato.

NOTACIÓN	PRECURSOR	CONTENIDO DE COBRE %	TEMPERATURA DE CALCINACIÓN °C
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -1%-400	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1	400
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -1%-800	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1	800
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -3%-400	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	3	400
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -3%-800	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	3	800
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -5%-400	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	5	400
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -5%-800	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	5	800
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -10%-400	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	10	400
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -10%-800	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	10	800
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -20%-400	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	20	400
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -20%-800	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	20	800
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -40%-400	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	40	400
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -40%-800	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	40	800

**Tabla 6.** Notación para las muestras de calcinadas del precursor cloruro.

NOTACIÓN	PRECURSOR	CONTENIDO DE COBRE %	TEMPERATURA DE CALCINACIÓN °C
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -1%-400	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1	400
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -1%-800	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1	800
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -3%-400	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3	400
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -3%-800	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	3	800
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -5%-400	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	5	400
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -5%-800	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	5	800
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -10%-800	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	10	800
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -10%-400	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	10	400
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -20%-400	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	20	400
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -20%-800	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	20	800
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -40%-400	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	40	400
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -40%-800	CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	40	800

### 5.3. ESPECTROSCOPIA Ultravioleta-visible/Reflectancia Difusa (UV-Vis/RD).

Esta caracterización se realizó en un espectrofotómetro Ultravioleta-visible Varian Cary 1. Este equipo utiliza una esfera de integración para la reflectancia difusa. La obtención de los espectros de absorción se realizó a temperatura ambiente y las muestras fueron comprimidas y autosoportadas (puras). Se utilizó el MgO (100% de reflectancia) como muestra de referencia.

### 5.4. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES (Método BET).

Las propiedades texturales de los sólidos porosos son su área específica, diámetro promedio de poro, volumen de poro, distribución del tamaño de poro entre otras. Para realizar la determinación de estas propiedades se utilizó un equipo micromeritics ASAP 2000.

De los materiales calcinados se tomó una cantidad de muestra y se colocó en un portamuestras para ser desgasificada. Esta etapa se realiza a una temperatura de 350 °C, con vacío de 1  $\mu\text{mHg}$ . Posteriormente se llevan a cabo las determinaciones del área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), del diámetro promedio de poro ( $D_p$ ) y el volumen de poro ( $V_p$ ) mediante la isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno se evaluaron a la temperatura de ebullición normal del  $\text{N}_2$  líquido (-197.3 °C en la Ciudad de México).

## **5.5. PROPIEDADES ESTRUCTURALES.**

### **5.5.1. Difracción de Rayos X (DR-X).**

La estructura cristalina de las diferentes fases en los materiales fue caracterizada mediante la difracción de rayos X para polvos y refinada mediante el método Rietveld. Los análisis de difracción se realizaron a temperatura ambiente, para ello se utilizó un difractómetro Siemens D500 KRISTALLOFLEX equipado con un tubo de rayos X con anticatodo de cobre. Los difractogramas fueron obtenidos con una radiación  $K_{\alpha}$  monocromática de cobre, un filtro de níquel garantizó la radiación  $\text{CuK}_{\alpha}$ . Los datos se obtuvieron en un intervalo de  $2\Theta$  entre 6° y 70°, un step de 0.02° y un tiempo de medición de 4 segundos por punto.

### **5.5.2. Refinación de la estructura cristalina (Método Rietveld).**

Para el refinamiento de la estructura, los materiales fueron compactados sobre un portamuestras. Los patrones de difracción se realizaron a temperatura ambiente en un

difractómetro Siemens D-5000 empleando una radiación  $\text{CuK}_\alpha$  y un monocromador en el haz secundario. La intensidad se midió en el modo step scanning para ángulos  $2\Theta$  entre  $20^\circ$  y  $110^\circ$ , un step de  $0.02^\circ$  y un tiempo de medición de 2 segundos por punto.

### **5.6. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).**

Los experimentos de reducción a temperatura programada (TPR) se realizaron en un equipo TPD/TPR micromeritics 2900. Se pusieron 30 mg. de muestra calcinada en un portamuestras de cuarzo y se colocó en el equipo. Como gas reductor se utilizó una mezcla de gases hidrógeno/Argón (9.97% de  $\text{H}_2$  y el balance Argón, grado certificado, Linde), como gas oxidante se utilizó oxígeno (grado ultra alta pureza, Linde) y como gas inerte una mezcla de nitrógeno/helio (30% nitrógeno y el balance helio, grado patron de calibración, Linde). La velocidad de flujo de los gases fue de 10 ml/min. El perfil de reducción se realizó de temperatura ambiente a  $600^\circ\text{C}$ . La velocidad de calentamiento fue de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . y el consumo de hidrógeno fue monitoreado por un detector de conductividad térmica (TCD). Se utilizó una trampa de  $\text{CO}_2$ /etanol para eliminar el agua generada durante la reducción.

### **5.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).**

Para determinar la morfología de nuestros materiales se empleó un microscopio electrónico de barrido ZEISS DSM 940A (digital scanning microscope), nuestros materiales fueron dispersados en etanol y posteriormente recubiertos con una película de oro. Las condiciones de operación del microscopio (amplificación, voltaje, altura y escala), se ajustaron de tal forma que se pudiera tener una mejor resolución de la imagen de nuestros materiales.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

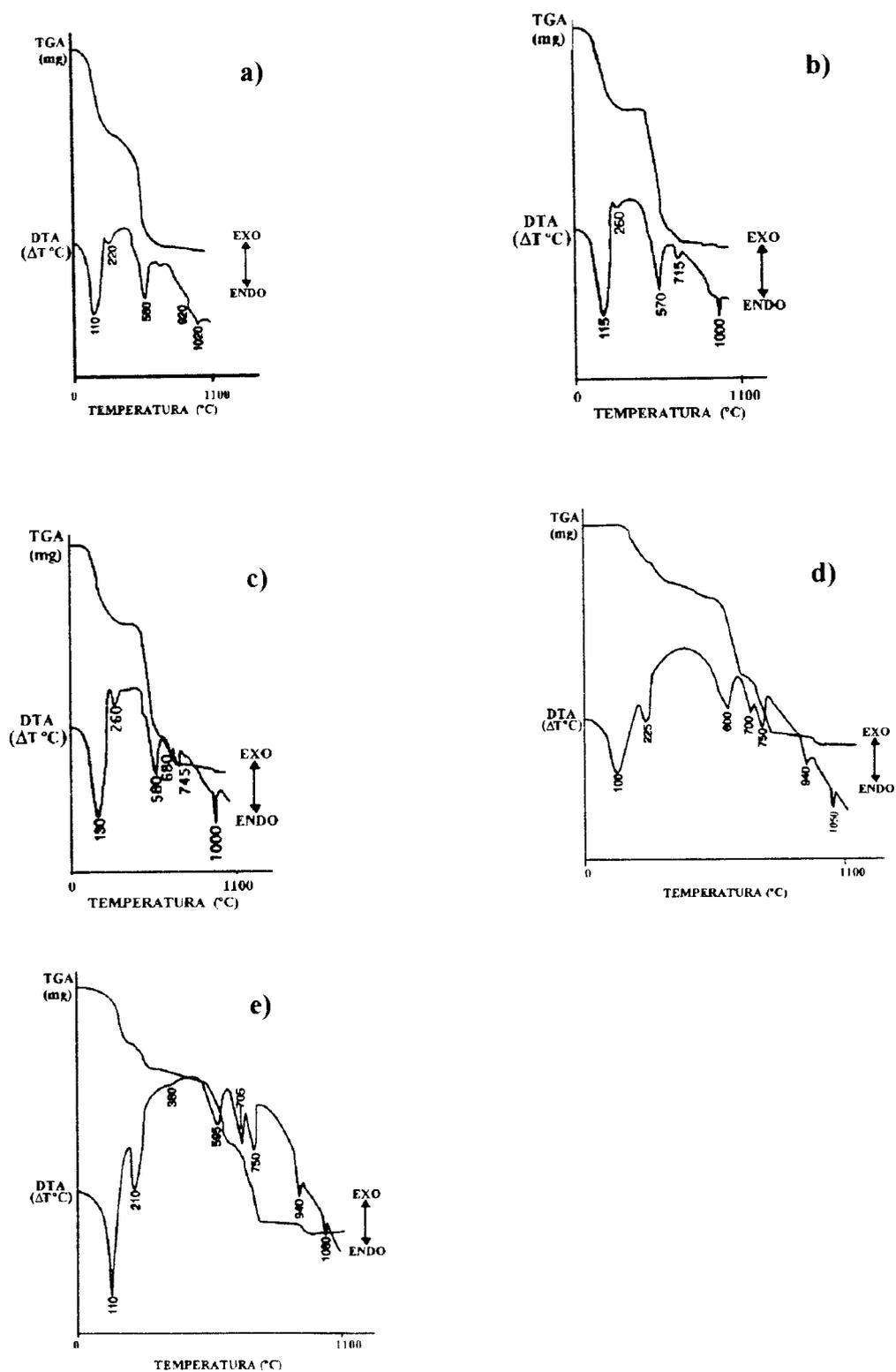
### 6.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) y ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA).

En la Figura 2 se presentan el comportamiento térmico de las muestras del sistema  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$  en sus diferentes contenidos metálicos.

En las curvas DTA de estas muestras se puede observar una serie de transiciones endotérmicas a diferentes temperaturas. Las primeras señales se registran entre los 100 y los 130 °C, estas transiciones las hemos atribuido a la pérdida o eliminación de humedad etanol y al agua de coordinación que se encuentran en los materiales. El agua de coordinación puede ser considerada como grupos OH débilmente enlazados a la superficie de los materiales.

Las señales que se observan entre los 210 y los 380 °C pueden ser asignados a dos fenómenos principalmente:

- 1°. Que estas señales indiquen la eliminación de residuos del agua fisisorbida y del etanol que se encontraban ocluidos en los materiales, esto es por el tamaño de la señal.
- 2°. Que sean originados por la pérdida de los primeros grupos hidróxilos que se encuentran en la superficie de los materiales. Estas señales se hacen más intensas conforme aumenta el contenido metálico de las muestras.



**Figura 2.** Análisis Termogravimétrico (TGA) y Térmico Diferencial (DTA) de los materiales CuSO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> sol-gel. a) 1%, b) 3%, c) 5%, d) 20% y e) 40%.

Las transiciones comprendidas entre las temperaturas de 560 y 1060 son originadas por la pérdidas de los hidróxilos que se encontraban fuertemente unidos a la estructura de los materiales. A este intervalo de temperatura las muestras se deshidroxilan completamente.

En esta figuras observamos que el número de transiciones aumenta mayor conforme se incrementa el contenido metálico. De las curvas del análisis termogravimétrico (TGA) observamos que existe una pérdida gradual de la masa de las muestras, esta pérdida se atribuye a la eliminación del solvente, la deshidratación y la deshidroxilación de los materiales. Estos cambios de masa coinciden con las transiciones endotérmicas de la curva DTA. El mayor porcentaje de la masa que se pierde se presenta en la primera etapa del análisis térmico y el resto ocurre conforme se va efectuando el programa de calentamiento. La cantidad de masa que se pierde es mayor conforme se incrementa el contenido metálico.

En la Tabla 7 se presentan las temperaturas a las que aparecen las señales endotérmicas, así como los porcentajes de la pérdida de masa total para cada una de las muestras de este sistema.

**Tabla 7.** Resultados del Análisis Termogravimétrico (TGA) y Térmico Diferencial (DTA).

MUESTRA	TEMPERATURA DE LA SEÑAL ENDOTÉRMICA °C	PERDIDA DE MASA TOTAL %
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -1%-F	110, 220, 560, 920, 1020	48.45
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -3%-F	115, 260, 570, 715, 1000	47.60
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -5%-F	130, 260, 580, 680, 745, 1000	48.94
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -10%-F	--	--
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -20%-F	100, 225, 600, 700, 750, 940, 1050	51.08
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -40%-F	110, 210, 380, 595, 705, 940, 1060	55.54

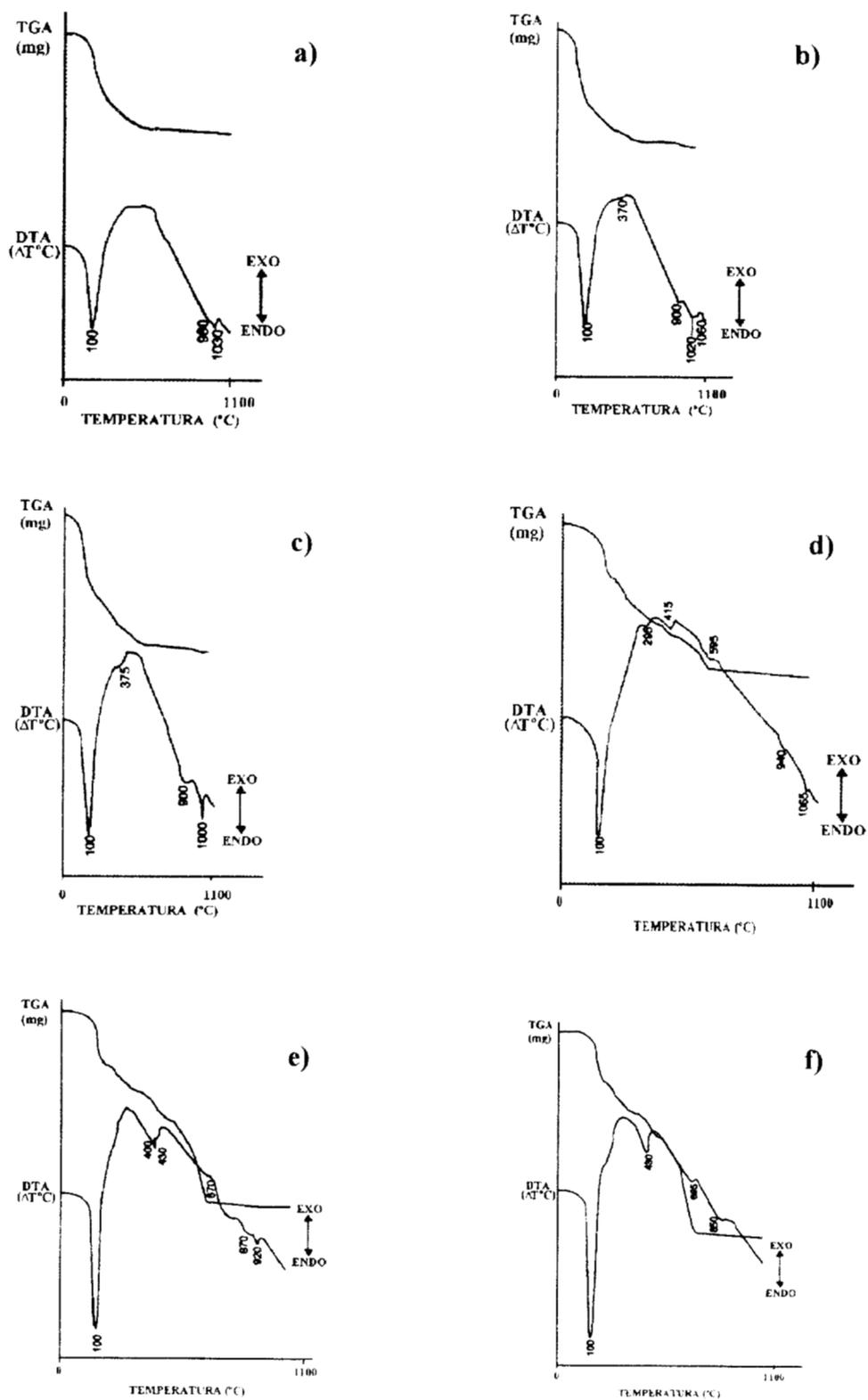
En la Figura 3 se presenta el comportamiento térmico de las muestras del sistema  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ . En las curvas DTA se observan una serie de señales endotérmicas, las primeras señales aparecen a los 100 °C, las cuales son originadas por la pérdida del solvente, de la humedad y del agua de coordinación. El resto de las señales son asignadas a las etapas de deshidroxilación de las muestras y son de menor tamaño que la primera señal, presentando en algunos casos sólo como pequeños hombros.

Las curvas TGA de estas figuras presentan una pérdida de masa gradual conforme aumenta la temperatura, estos cambios de masa corresponden a las transiciones endotérmicas de la curva DTA.

En la Tabla 8 se presentan las temperaturas de las señales DTA y la pérdida de masa total para cada una de las muestras, en esta tabla se observa que la cantidad perdida aumenta conforma se incrementa el contenido metálico de los materiales.

**Tabla 8.** Resultados del Análisis Termogravimétrico (TGA) y Térmico Diferencial (DTA).

MUESTRA	TEMPERATURA DE LA SEÑAL ENDOTÉRMICA °C	PERDIDA DE MASA TOTAL %
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -1%-F	100, 980, 1030	19.17
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -3%-F	100, 370, 900, 1020, 1060	25.84
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -5%-F	100, 375, 900, 1000	29.11
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -10%-F	100, 295, 415, 595, 940, 1065	33.82
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -20%-F	100, 400, 430, 670, 870, 920	49.68
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -40%-F	100, 430, 685, 850	59.13



**Figura 3.** Análisis Termogravimétrico (TGA) y Térmico Diferencial (DTA) de los materiales CuCl<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> sol-gel. a) 1%, b) 3%, c) 5%, d) 10%, e) 20% y f) 40%.

No se observan en señales exotérmicas en ninguno de los termogramas obtenidos, para las muestras de ambos sistemas, esto lo hemos atribuido a que dada la reactividad del óxido de titanio la reacción de síntesis se realiza en un 100%, obteniéndose únicamente como subproducto el alcohol correspondiente, el cual se evapora conforme se realiza el aumento de temperatura, originando las diferentes señales del análisis DTA.

Este comportamiento es similar a lo reportado López y col. [203] y por Dwivedi [204] quienes observaron que durante el análisis térmico los líquidos que inicialmente se encontraban presente en la muestra se perdían a diferentes porcentajes: en la primera etapa del análisis se perdía aproximadamente el 87% del líquido, en la segunda etapa el 8% y en la etapa final se perdía aproximadamente el 3%. Estos resultados son similares a los obtenidos en nuestros estudios.

## 6.2. ESPECTROSCOPIA Ultravioleta-Visible/Reflectancia Difusa (UV-Vis/RD).

Esta técnica de reflectancia difusa se empleó para estudiar las posibles transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción en las muestras de los diferentes sistemas.

En la Figura 4 se presentan los espectros de reflectancia difusa de las muestras frescas del sistema  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ , los espectros se obtuvieron en la región comprendida entre 800 (1.5 eV) y 200 nm (6.2 eV). En estos espectros se puede observar que existe una absorción continua en la región del espectro visible (800 - 400 nm), así mismo, una banda de absorción en la región del ultravioleta. Para las muestras frescas de este sistema las bandas inician aproximadamente a los 400 nm (3.1 eV) y se mantiene constante entre los 332 nm (3.7 eV).

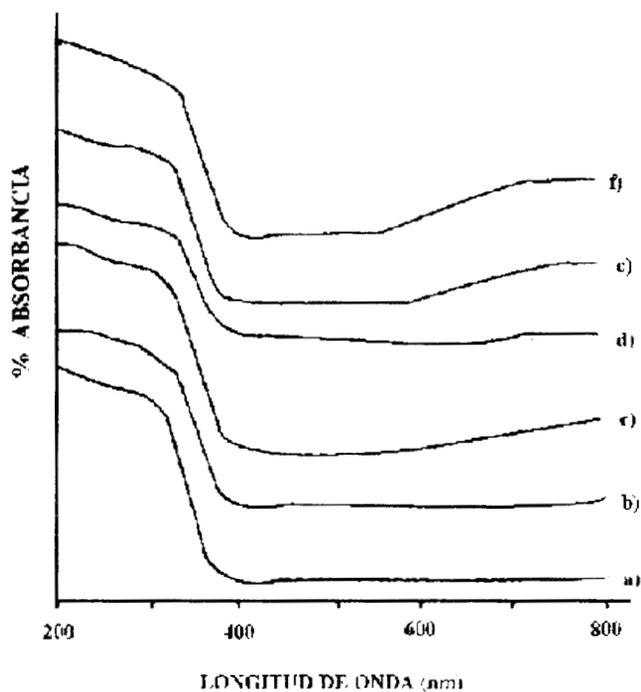
En las muestras calcinadas a 400 °C de este mismo sistema, Figura 5, se observa que la absorción en la región del ultravioleta inicia a 386 nm (3.2 eV) hasta 332 nm (3.7 eV), y en las muestras calcinadas a 800 °C la absorción inicia entre los 365 nm (3.3 eV) hasta 305 nm (4 eV), Figura 6. En las Tablas 9 y 10 se reporta la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) calculada para los materiales  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ .

Los espectros UV-Vis/RD de las muestras frescas del sistema  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$  se presentan en la Figura 7. En estas muestras se inicia la absorción a los 562 nm (2.2 eV) y termina a 368 nm (3.3 eV), en estos sólidos, al igual que en el sistema  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ ,

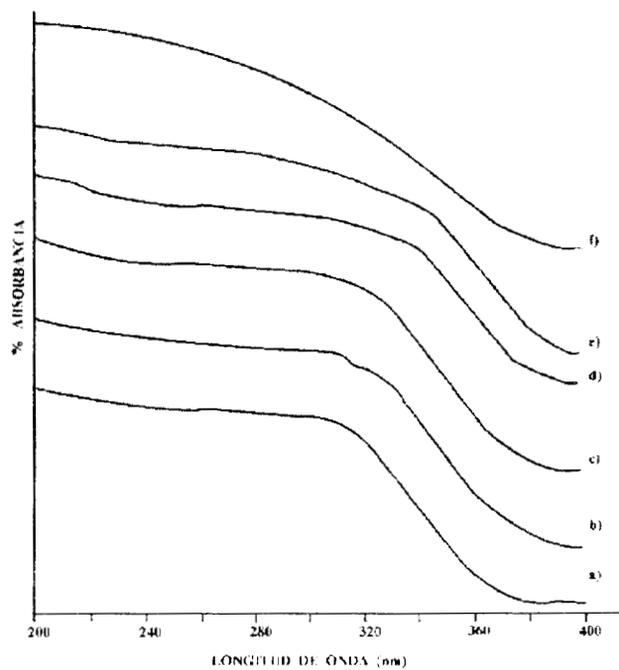
también hubo una absorción continua de radiación en la región del visible. A partir de estos espectros se calculó la energía de banda prohibida ( $E_g$ ), la cual resulto ser menor que la reportada para  $TiO_2$  pura [172]. Esta disminución en la energía de banda prohibida del sistema  $CuCl_2/TiO_2$  en comparación al valor reportado para la titania se atribuye a una transición de la banda de valencia de las partículas de  $CuO$  a la banda de conducción de las partículas de  $TiO_2$ , estas bandas están en íntimo contacto como consecuencia de la interdispersión de las dos fases producidas por el método sol-gel. La disminución observada en la energía de banda prohibida es similar a la que ocurre en el sistema  $Cu/ZnO$  [205].

Las bandas de absorción para las muestras del precursor cloruro calcinadas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 8), inician a  $408\text{ nm}$  ( $3.0\text{ eV}$ ) y termina a  $348\text{ nm}$  ( $3.5\text{ eV}$ ), para las muestras calcinadas a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  su banda de absorción inician a los  $403\text{ nm}$  ( $3\text{ eV}$ ) y termina a  $364\text{ nm}$  ( $3.4\text{ eV}$ ), Figura 9. La energía de banda prohibida de las muestras calcinadas fue mayor que la  $E_g$  de las muestras fresca, Tablas 9, 10 y 11.

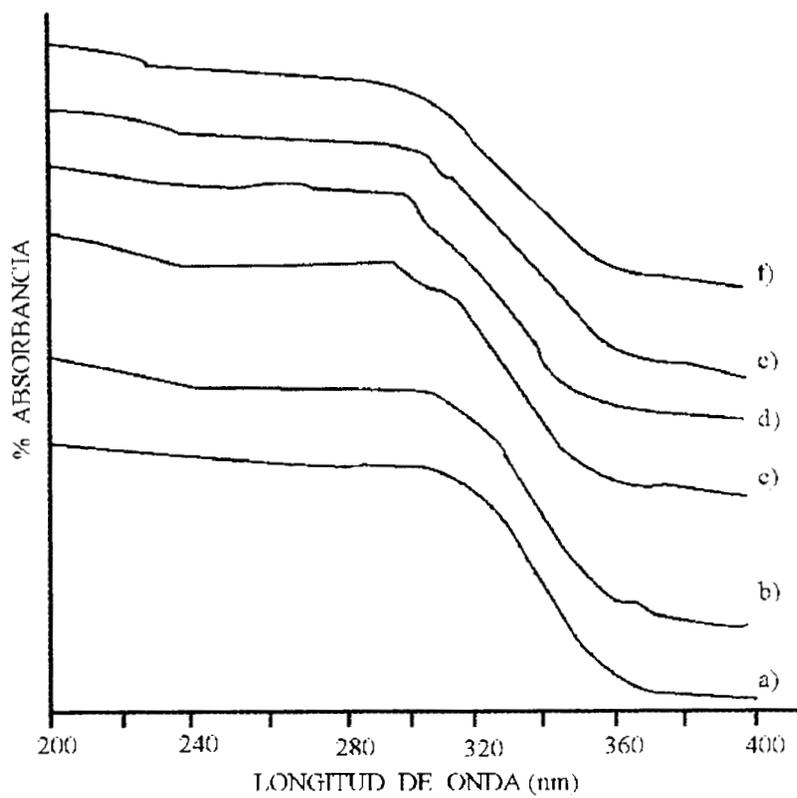
La banda de absorción que se ve en cada uno de los espectros de las diferentes muestras de los dos sistemas es característica a la que se reporta en los materiales semiconductores que poseen transiciones de banda directa, la cual se realiza desde el máximo de la banda de valencia hacia el mínimo de la banda de conducción [206].



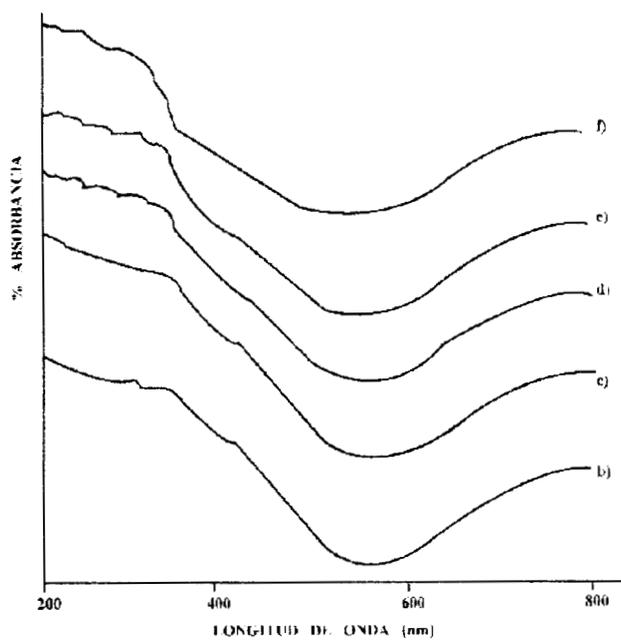
**Figura 4.** Espectros UV-vis/RD de los materiales  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$  tratados a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . a) 1%, b) 3%, c) 5%, d) 10%, e) 20% y f) 40%.



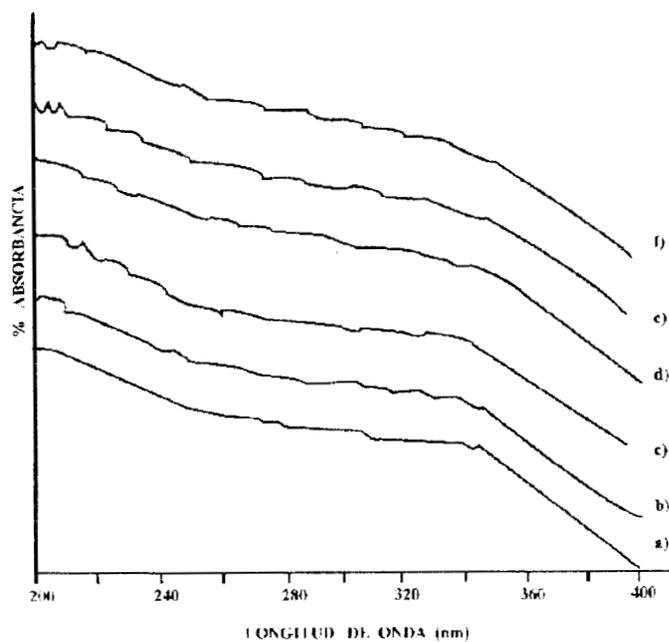
**Figura 5.** Espectros UV-vis/RD de los materiales  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$  calcinados a  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . a) 1%, b) 3%, c) 5%, d) 10%, e) 20% y f) 40%.



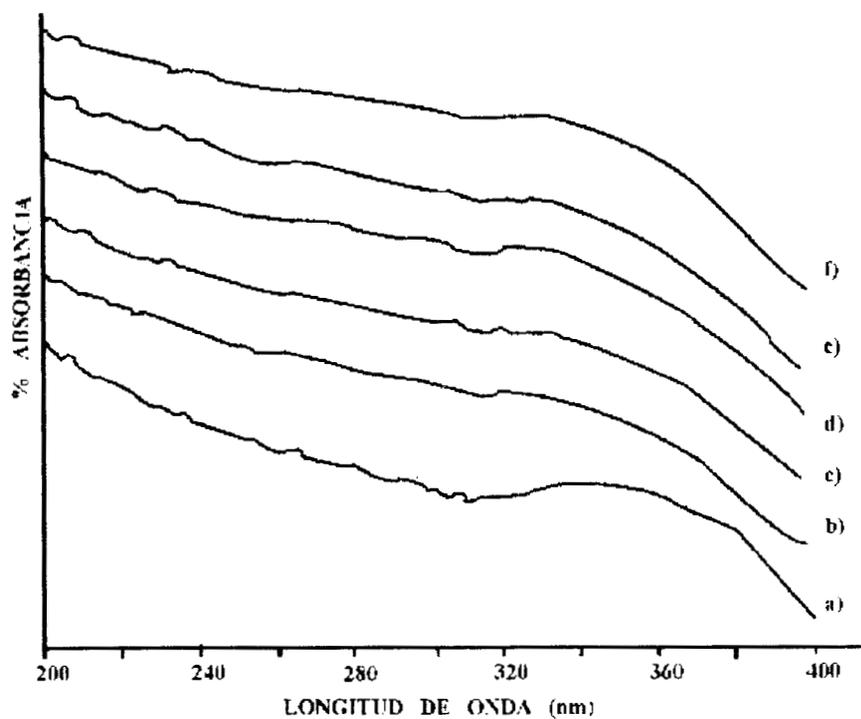
**Figura 6.** Espectros UV-vis/RD de los materiales CuSO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> calcinados a 800 °C. a) 1%, b) 3%, c) 5%, d) 10%, e) 20% y f) 40%.



**Figura 7.** Espectros UV-vis/RD de los materiales CuCl<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> tratados a 70 °C. b) 3%, c) 5%, d) 10%, e) 20% y f) 40%.



**Figura 8.** Espectros UV-vis/RD de los materiales CuCl<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> calcinados a 400 °C. a) 1%, b) 3%, c) 5%, d) 10%, e) 20% y f) 40%.



**Figura 9.** Espectros UV-vis/RD de los materiales  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$  calcinados a 800 °C. a) 1%, b) 3%, c) 5%, d) 10%, e) 20% y f) 40%.

En el caso del óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), la banda de valencia esta compuesta por orbitales atómicos 2p del oxígeno, éstos forman orbitales  $\Pi$  de enlace. La banda de conducción proviene de los orbitales atómicos 3d del titanio, los que originan el estado energético  $T_{2g}$  de no enlace y un orbital  $\Pi^*$ . Estos niveles de energía se sobreponen o se traslapan, lo que no deja en claro, desde el punto de teórico, que nivel es el que domina la banda de conducción [206-208].

### 6.2.1 Cálculo de la Energía de Banda Prohibida ( $E_g$ ).

Un aspecto importante de los semiconductores con respecto a la absorción de luz es el cálculo de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) directa e indirecta. En muchos semiconductores la transición indirecta se presenta a una energía menor que en la transición directa. La consecuencia práctica es que a diferencia de una transición directa, en un indirecta el coeficiente de absorción aumenta gradualmente conforme aumenta la energía del fotón incidente. Para determinar  $E_g$  en semiconductores generalmente se utiliza la ecuación:

$$\alpha(h\nu) = A (h\nu - E_g)^{m/2}$$

donde  $\alpha$  es el coeficiente de la absorción;  $h\nu$  es la energía del fotón. Si  $m$  es igual a 1 tendremos una transición directa entre bandas; y si  $m$  es igual 4 la transición será indirecta.

Lo que se hace en la práctica para conocer el valor de la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) es utilizar el espectro de absorción, y sobre la curva de absorción se traza una línea recta que pasa por la mayor cantidad de puntos en donde se registra el descenso de la curva.

sí la extrapolación de la línea coincide con el eje de las abscisas  $\alpha$  será igual a cero, por lo que se tiene que  $h\nu = E_g$ . De esta forma se determina el valor de la energía prohibida y fue la manera como se obtuvieron los valores  $E_g$  de nuestras muestras. Los valores obtenidos son los reportados en las Tablas 9, 10 y 11.

**Tabla 9.** Energía de Banda Prohibida de las muestras frescas.

Muestra	$E_g$ (eV)	Muestra	$E_g$ (eV)
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -1%	3.23	CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -1%	--
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -3%	3.18	CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -3%	2.30
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -5%	3.21	CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -5%	2.31
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -10%	2.95	CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -10%	2.30
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -20%	3.09	CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -20%	2.31
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -40%	3.09	CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -40%	2.27

eV = unidades de electrón-Volts.

**Tabla 10.** Energía de Banda Prohibida ( $E_g$ ) para las muestras calcinadas.

MUESTRA	400 °C	800 °C
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -1%	3.37	3.43
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -3%	3.35	3.43
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -5%	3.35	3.44
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -10%	3.32	3.44
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -20%	3.22	3.42
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -40%	3.20	3.38

$E_g$  en unidades de electrón-Volt (eV)

**Tabla 11.** Energía de Banda Prohibida ( $E_g$ ) para las muestras calcinadas.

MUESTRA	400 °C	800 °C
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -1%	3.07	3.08
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -3%	3.07	3.09
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -5%	3.04	3.07
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -10%	3.07	3.08
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -20%	3.06	3.09
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -40%	3.05	3.09

$E_g$  en unidades de electrón-Volt (eV)

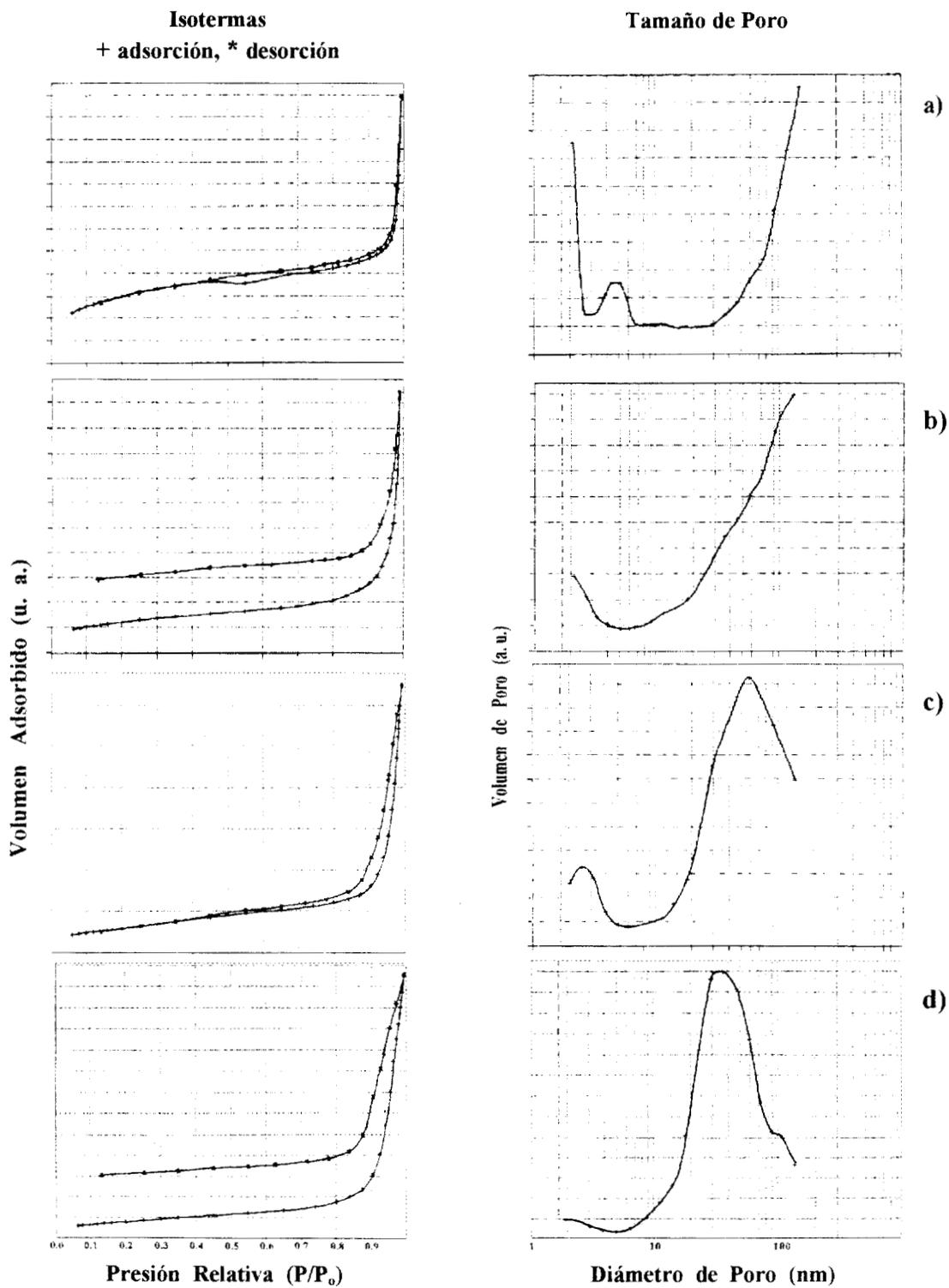
De las tablas anteriores podemos ver que, independientemente de la temperatura a la cual fueron calcinadas las muestras del sistema CuSO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>, el valor de las  $E_g$  permanece prácticamente constante, a diferencia de lo que sucede con los valores  $E_g$  de los materiales del sistema CuCl<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. En este sistema, las muestras frescas tienen valores de  $E_g$  ligeramente diferentes a los de las muestras calcinadas.

Se corrieron muestras puras de CuO (sin titania) y Titania (sin CuO) a las mismas condiciones de análisis. En el espectro del CuO se observó que no hubo absorción de radiación. En el espectro de la titania se observó que aparece un pico a 3.9 eV y otro a 5.05 eV, siendo característicos del semiconductor titania. Este resultado es similar al obtenido por H. Clark [207] y por López y col. [209]. Del Arco y colaboradores reportan que en una muestra de CuO puro tampoco hay absorción de radiación [210]. Estos mismo autores prepararon por el método de impregnación muestras de CuO depositado sobre las diferentes fases cristalográficas de la titania, específicamente Anatasa y Rutilo, y observaron que los espectros UV-Vis/RD de estas muestras presentaban únicamente una banda de absorción que apare a 420 nm. Y que fue asignada a la presencia de especies peroxi que se encuentran en la superficie de los materiales.

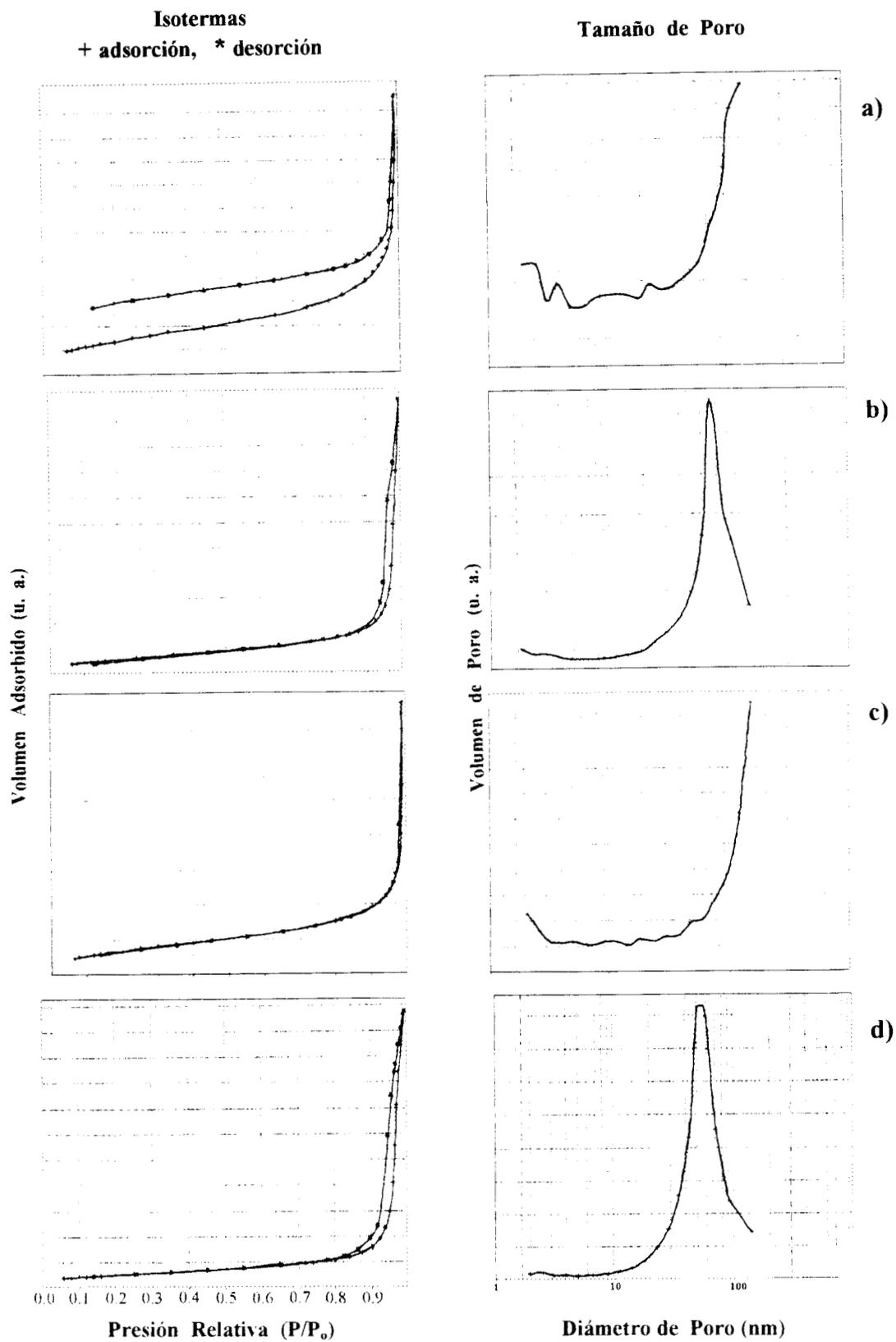
### 6.3 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES (Método BET).

Las áreas específica BET ( $S_{\text{BET}}$ ) que se reportan en este trabajo se calcularon tomando un valor de  $0.162 \text{ nm}^2$  para la sección transversal de la molécula de nitrógeno [211, 212]. Los valores de volumen de poro ( $V_p$ ) se calcularon de la correspondiente isoterma de adsorción y la distribución del tamaño de poro fue calculada aplicando el método Barret-Joyner-Halenda (BJH) [213] a la misma isoterma de adsorción. La valoración de la microporosidad se realizó utilizando la correlación Harkins-Jura (*método t-plot*) [214].

Las Figuras 10 y 11 corresponden a las isotermas de adsorción y a la distribución de tamaño de poro de las muestras del sistema  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$  calcinadas a  $400$  y  $800$  °C, en donde el contenido metálico fue de 1, 5, 20 y 40%. En estas Figuras se observa que las isotermas de adsorción son del **tipo III** y sus histéresis se encuentran clasificada como **tipo H3**, esto es de acuerdo a la clasificación IUPAC [212]. En estas mismas Figuras se observa la correspondiente curva de distribución del tamaño de los poros para cada muestra de este sistema. El área específica BET de las muestras de este sistema calcinadas  $400$  °C se encuentra entre  $10$  y  $219 \text{ m}^2/\text{g}$ . Las muestras con 1 y 5% de metal resultaron ser mesoporosas (tamaño de poro entre  $2$  y  $50 \text{ \AA}$ ); la muestra con 20% de cobre presentó una distribución de tamaño de poro bimodal, en donde se logra apreciar que esta muestra contiene una cierta cantidad de mesoporos y una mayor cantidad de macroporos (tamaño de poro mayor a  $50 \text{ \AA}$ ). Este comportamiento es similar a la muestra con 40% de cobre, sólo que esta muestra presenta una menor mesoporosidad.



**Figura 10.** Isotermas de adsorción y tamaño de poro de los materiales  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2\text{-400}$  °C. a) 1%, b) 5%, c) 20% y d) 40%.

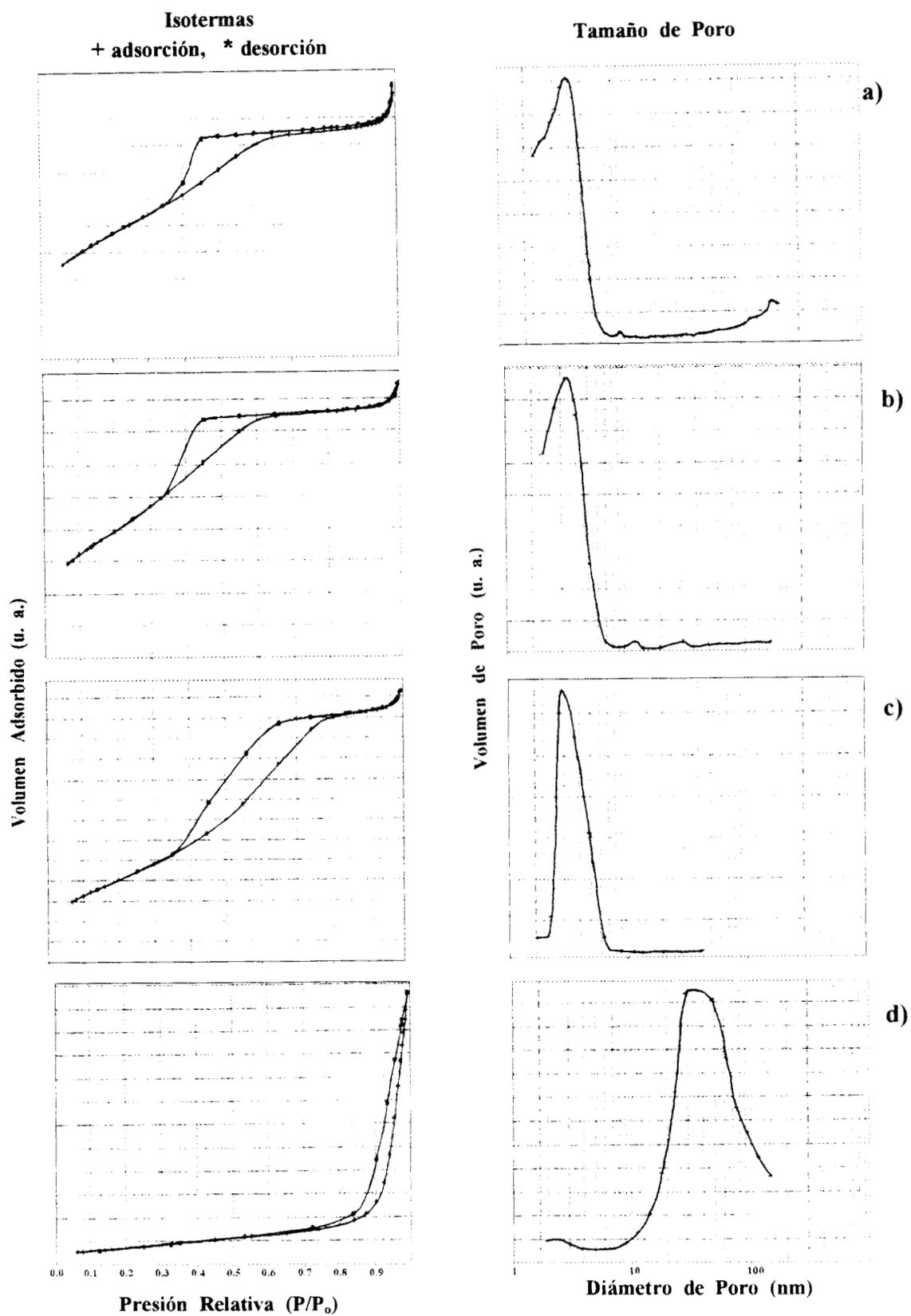


**Figura 11.** Isotermas de adsorción y tamaño de poro de los materiales  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2\text{-}800^\circ\text{C}$ . a) 1%, b) 5%, c) 20% y d) 40%.

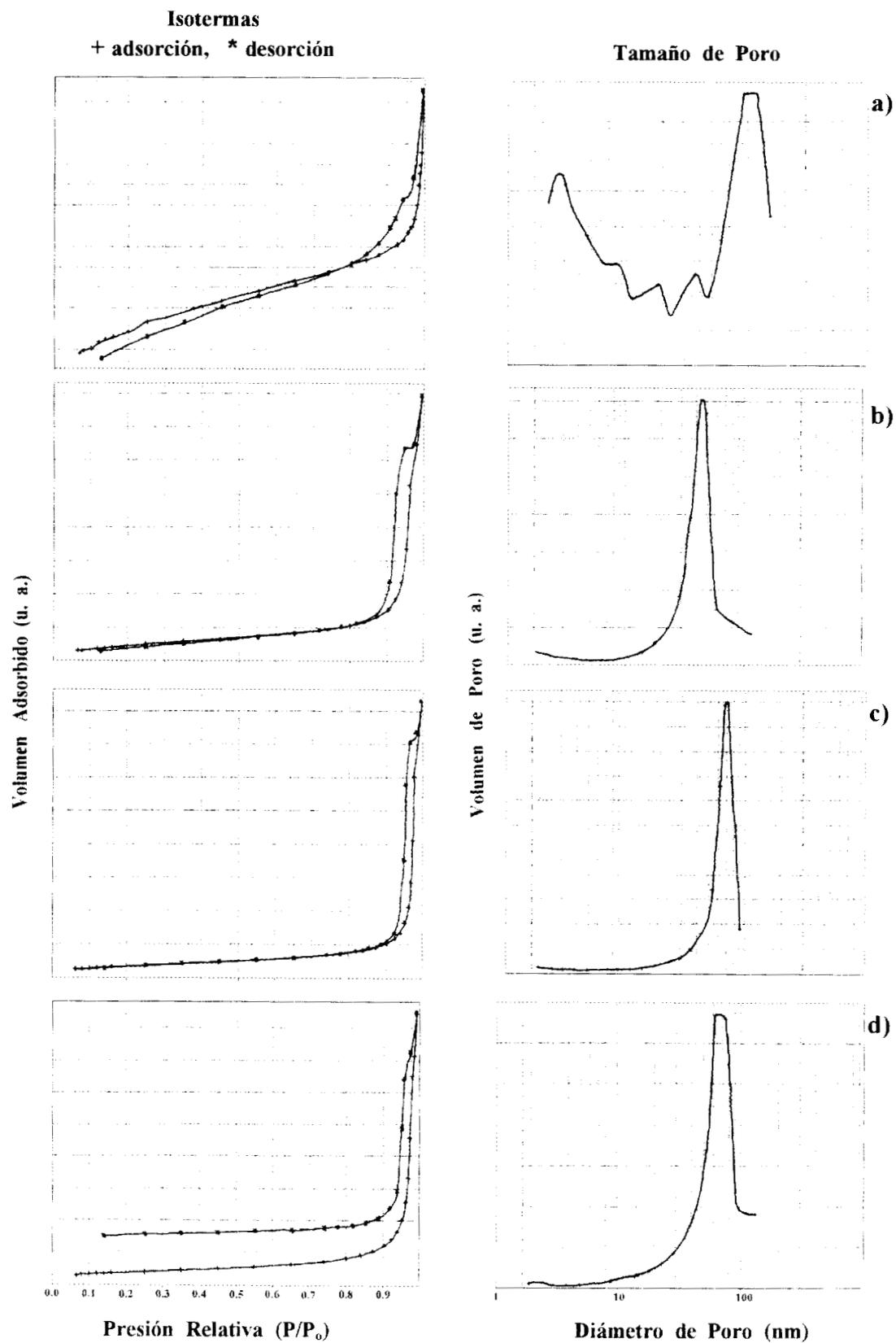
Las muestras calcinadas a 800 °C tienen áreas específicas comprendidas entre 2 y 22 m<sup>2</sup>/g. Las muestras con contenidos metálicos de 1 y 20% de cobre presentan una distribución de tamaño de poro meso con una ligera tendencia hacia la macroporosidad. Los materiales calcinados a esta temperatura con porcentajes de 5 y 40% presentaron una distribución de poro unimodal en la región de los macroporos.

En las muestras calcinadas a 400 °C existe una disminución en el área específica conforme se aumenta el contenido de metal. Cuando los materiales son calcinados a una mayor temperatura (800 °C) puede notarse que existe una variación en el comportamiento de sus áreas específicas, la única que se mantiene aproximadamente en el mismo intervalo es la muestra que contiene 5% de cobre.

Las isothermas de adsorción y la distribución de tamaño de poro de los materiales sintetizados con el precursor cloruro se presentan en las Figuras 12 y 13. Al igual que en el caso anterior estas isothermas corresponden a las muestras con porcentajes de 1, 5, 20 y 40% de cobre calcinadas a 400 y 800 °C. Sus isothermas de adsorción son similares a las del tipo III, IV y VI de la clasificación IUPAC [212], y sus histéresis se encuentran entre los tipos H1, H2 y H3, también de la clasificación IUPAC. Las áreas para las muestras del sistema CuCl<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> calcinadas a 400 °C oscilan entre 13 y 85 m<sup>2</sup>/g. La curva de distribución de tamaño de poro para las muestras con 1, 5, y 20% fue unimodal, todas ellas con mesoporos. La distribución de poro para la muestra con 40% de cobre fue bimodal, el tipo de porosidad para esta muestra fue macroporosa.



**Figura 12.** Isotermas de adsorción y tamaño de poro de los materiales  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -400 °C. a) 1%, b) 5%, c) 20% y d) 40%.



**Figura 13.** Isotermas de adsorción y tamaño de poro de los materiales  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -800 °C. a) 1%, b) 5%, c) 20% y d) 40%.

Al calcinar a 800 °C se observa que existe una disminución en el valor de las área en comparación con las muestras calcinadas a 400 °C y su valor se encuentra entre 4 y 17 m<sup>2</sup>/gr. La muestra con 1% de metal resulto ser mesoporosa con una cierta cantidad de macroporos, mientras que el resto de las muestras de este sistema fueron unimodales en la región de los macroporos.

### ISOTERMAS DE ADSORCIÓN.

La forma o el tipo de isoterma de adsorción que presentan los diferentes materiales porosos no es más que el reflejo de las características texturales de cada una de ella y de las condiciones a las que fueron sintetizadas. A continuación se describen algunas características de estas isotermas.

La *isoterma del tipo II* es la más común que se presenta cuando la adsorción se realiza sobre materiales no porosos o en polvos que poseen un diámetro de poro mayor que los microporos. El punto de inflexión o “rodilla” que se observa en la isoterma de adsorción generalmente ocurre cuando se ha completado la formación de la primera capa de adsorbato sobre el adsorbente (formación de la monocapa). Conforme se incrementa la presión relativa se tiene la formación de la segunda y las demás capas consecutivas, las cuales son en un número infinito hasta que se produce la saturación. La isoterma del tipo II, por lo tanto, representa una adsorción en monocapa multicapa sin restricciones. Se admite frecuentemente que el punto B (el principio de la parte central casi lineal de la isoterma), señala el momento en que el recubrimiento de la monocapa esta completo y esta a punto de comenzar la adsorción en multicapa.

La *isoterma reversible del tipo III* presenta una curva convexa hasta el eje  $p/p^\circ$  en todo su curso, por lo que no presenta el llamado punto B. Las isothermas de este tipo no son muy comunes, pero hay un cierto número de sistemas que presentan este tipo de isoterma, como ejemplo podemos citar la adsorción de nitrógeno sobre polietileno, en este sistema se obtienen isothermas con una curva gradual y un punto B indiscernible. En estos casos las interacciones adsorbato-adsorbato juegan un papel muy importante. Esta isoterma se caracteriza por poseer calores de adsorción menores a los calores de licuefacción del adsorbato. Conforme la adsorción avanza, ésta se favorece por la interacción del adsorbato con las capas ya adsorbidas, la cual es mayor que la ejercida entre el adsorbato y la superficie adsorbente.

En la *isoterma del tipo IV* se observan rasgos característicos en su ciclo de histéresis (que son asociados a la condensación capilar en mesoporos), y en el límite de la cantidad adsorbida en un intervalo de presión relativa alta. La parte inicial de la isoterma del tipo IV se atribuye a la adsorción en monocapa-multicapa, ya que sigue el mismo camino que la parte correspondiente al de una isoterma del tipo II (obtenida con el mismo adsorbible sobre la misma área superficial del adsorbente en forma no porosa). La pendiente de esta isoterma se incrementa a presiones elevadas, indicando que hay un aumento en el consumo de adsorbato conforme los poros se van llenando. Con frecuencia este tipo de isoterma se asocia con adsorbentes porosos, los cuales tienen diámetros de poro de aproximadamente 15-1000 Å.

La *isoterma del tipo VI* es un tipo de isoterma generalmente raro, en donde se presentan una serie de etapas durante la adsorción, presentándose una adsorción escalonada

en multicapas sobre una superficie uniforme no porosa. La definición de los escalones dependerá del sistema y de su temperatura. La altura del escalón representa la capacidad de la monocapa para cada capa adsorbida y, en el caso más simple, permanece casi constante en dos o tres capas. Entre los mejores ejemplos de isoterma del tipo VI están las obtenidas con argón o kriptón sobre negros de carbón a la temperatura del nitrógeno líquido.

### **HISTÉRESIS DE ADSORCIÓN.**

La histéresis que aparece en la zona de multicapa de las isotermas de fisisorción se asocia generalmente a la condensación capilar en estructuras mesoporosas, las cuales pueden presentar una amplia variedad de formas.

Aunque no está completamente entendido el efecto de varios factores sobre la histéresis de adsorción la forma que presentan los ciclos de histéresis se han identificado frecuentemente con estructuras específicas de poro.

En la Histéresis del **tipo H1** las dos ramas (adsorción y desorción), son casi verticales y aproximadamente paralelos en un intervalo apreciable de la cantidad adsorbida. Este comportamiento se asocia habitualmente a los materiales porosos, de los que se sabe por otros medios, que consiste en aglomerados o empaquetamientos compactos de esferas aproximadamente uniformes dispuestas de manera bastante regular y que, por tanto, tienen distribuciones estrechas de tamaños de poro.

Un *aglomerado* es el conjunto de partículas rígidas y unidas entre sí.

En los sistemas que presentan una histéresis del **tipo H2** la distribución del tamaño y la forma del poro no están bien definidas. Ciertamente, el ciclo del tipo **H2** es especialmente difícil de interpretar; en el pasado se le atribuyó a una diferencia en el mecanismo de los procesos de condensación y evaporación que tienen lugar en poros con cuellos estrechos y cuerpos anchos conocidos frecuentemente como poros en forma de “cuello de botella”, pero ahora se reconoce que esta es una visión demasiado simplificada y que deben de tenerse en cuenta los efectos de interconexión en la red de los poros. Algunos adsorbentes porosos como los geles de óxidos inorgánicos y vidrios presentan este tipo de histéresis.

El ciclo del **tipo H3**, que no presenta una adsorción límite a  $p/p^0$  alta, se encuentra en agregados de partículas en forma de placas, lo que da lugar a poros en forma de rendijas.

Un *agregado* es el conjunto de partículas adheridas menos estrechamente.

En las isotermas de adsorción/desorción de las muestras del sistema  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$  (5%-400, 40%-400, 1%-800) y la muestra  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -40%-800 puede observarse que la parte final de la curva que describe la desorción no coincide con la parte inicial de la curva de adsorción, es decir, estas dos ramas quedan abiertas, dando lugar a lo que se conoce como *Histéresis a baja presión* [212]. Este comportamiento también es conocido como “swelling” (hinchamiento) y se asocia a varios factores:

- a) Al hinchamiento ocasionado por la falta de rigidez en la estructura porosa conforme se va adsorbiendo el adsorbato y con el aumento de la presión relativa.

- b) A la retención irreversible de moléculas en poros (o a través de entradas de poros), de aproximadamente la misma anchura de la molécula de adsorbato.
- c) En algunos casos este comportamiento se atribuye a una interacción química irreversible entre el adsorbato y el adsorbente.

Otra característica importante que se observa en las isotermas de adsorción que estamos describiendo es el hombro que aparece a presiones relativas altas en la curva de desorción de las muestras calcinadas a 800 °C del sistema  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$  (1, 5, 20 y 40%) y en la muestra  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -5%-800. Este hombro puede considerarse como característico de algunos sistemas y es conocido como *percolación*, el cual se origina por el impedimento a salir del sólido que presentan las moléculas que ya fueron desorbidas al disminuir la presión por las moléculas que aún no se desorben..

En las Tablas 12 y 13 se presentan los parámetros texturales más importantes que fueron obtenidos de las isotermas de adsorción/desorción de los diferentes sistemas.

**Tabla 12.** Propiedades Texturales de los materiales  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ .

Muestra	Área (BET) $\text{m}^2/\text{gr.}$	Volumen de poro $\text{cm.}^3/\text{gr.}$	Diámetro de poro $\text{Å}$	Tipo de isoterma	Tipo de histéresis	Tipo de porosidad
$\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -1%-400	219.52	0.26	77.90	III	H3	mesoporosa
$\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -5%-400	21.93	0.06	147.89	III	H3	mesoporosa
$\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -20%-400	10.74	0.04	153.14	III	H3	mesoporosa a macroporosa.
$\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -40%-400	14.43	0.06	147.80	III	H3	macroporosa
$\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -1%-800	5.03	0.01	99.44	III	H3	mesoporosa a macroporosa
$\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -5%-800	22.30	0.16	250.81	III	H3	macroporosa
$\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -20%-800	0.99	0.16	499.64	III	H3	mesoporosa
$\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -40%-800	18.06	0.16	338.29	III	H3	macroporosa

**Tabla 13.** Propiedades Texturales de los materiales  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ .

Muestra	Área (BET) $\text{m}^2/\text{gr.}$	Volumen de poro $\text{cm}^3/\text{gr.}$	Diámetro de poro $\text{Å}$	Tipo de isoterma	Tipo de histéresis	Tipo de porosidad
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -1%-400	85.53	0.08	34.67	IV	H2	mesoporosa
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -5%-400	73.95	0.06	32.48	IV	H2	mesoporosa
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -20%-400	75.46	0.01	41.86	IV	H2	mesoporosa
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -40%-400	13.57	0.08	218.36	III	H3	macroporosa
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -1%-800	4.63	0.006	54.82	VI	H3	mesoporosa a macroporosa
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -5%-800	17.62	0.12	229.30	III	H1	macroporosa
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -20%-800	13.06	0.11	320.37	III	H1	macroporosa
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -40%-800	13.19	0.13	366.05	III	H3	macroporosa

## 6.4. PROPIEDADES ESTRUCTURALES.

### 6.4.1. Difracción de Rayos X (DR-X).

Las Figuras 14, 15 y 16 corresponden a los espectros de difracción de rayos X de las muestras del sistema  $\text{CuSO}_2/\text{TiO}_2$ . En cada una de las Figuras se observan tres espectros; a) corresponde a la muestra fresca, b) a la muestra calcinada a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  y c) corresponde a la muestra calcinada a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Los picos de los espectros están señalados con las letras A, R y CuO, los cuales nos permiten identificar las fases cristalográficas de la titania ( $\text{TiO}_2$ ) Anatasa y Rutilo, así como al óxido de cobre (CuO, Tenorita).

En los espectros de las muestras frescas la fase cristalográfica de la titania que se identifica es la anatasa (A), ésta se encuentra acompañada de una fase amorfa. En los espectros de las muestras calcinadas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  se observa que aún esta presente la fase anatasa. En ninguno de los espectros de las muestras frescas y calcinadas a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  se observan picos asociados a compuestos de cobre, por lo que se sugiere que el cobre se encuentra altamente disperso sobre la anatasa o sobre la fase amorfa [215].

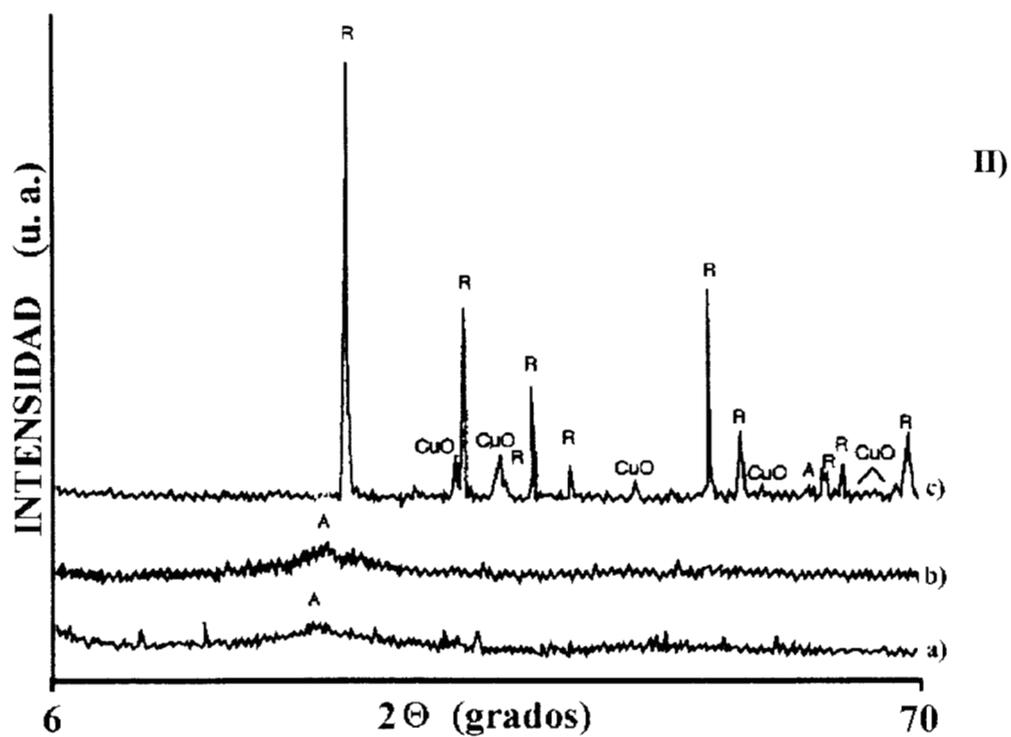
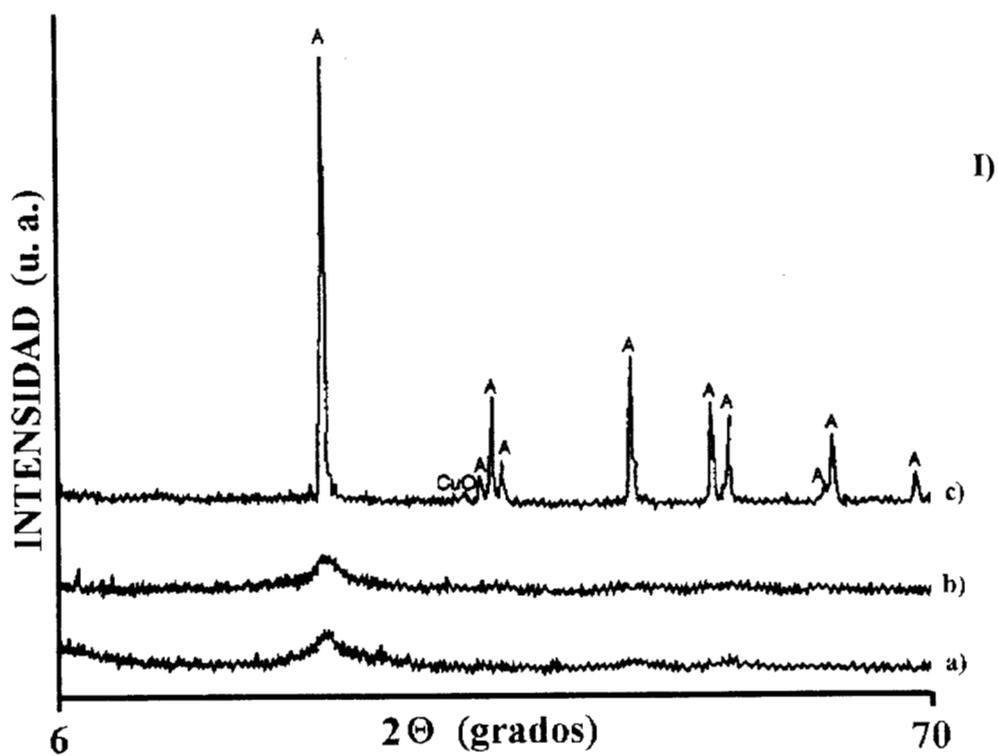
Los picos en los espectros de las muestras calcinadas a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  están más definidos debido a la recristalización de los materiales. En las muestras con 3 y 10% de cobre presentan una transformación de fase por el efecto de la temperatura, es decir, en estas muestras el mayor componente es la fase cristalográfica rutilo (R). Sin embargo, las muestras restantes siguen estando constituidas por la fase anatasa.

Los espectros de las muestras  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -20% y  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -40% frescas y calcinadas presentan una serie de picos diferentes que no corresponden a la fase anatasa, la intensidad de estos picos aumenta con el contenido metálico, sin embargo, disminuyen conforme se aumenta la temperatura de calcinación. Los picos que no corresponden a la fase anatasa fueron identificados como compuestos de cobre.

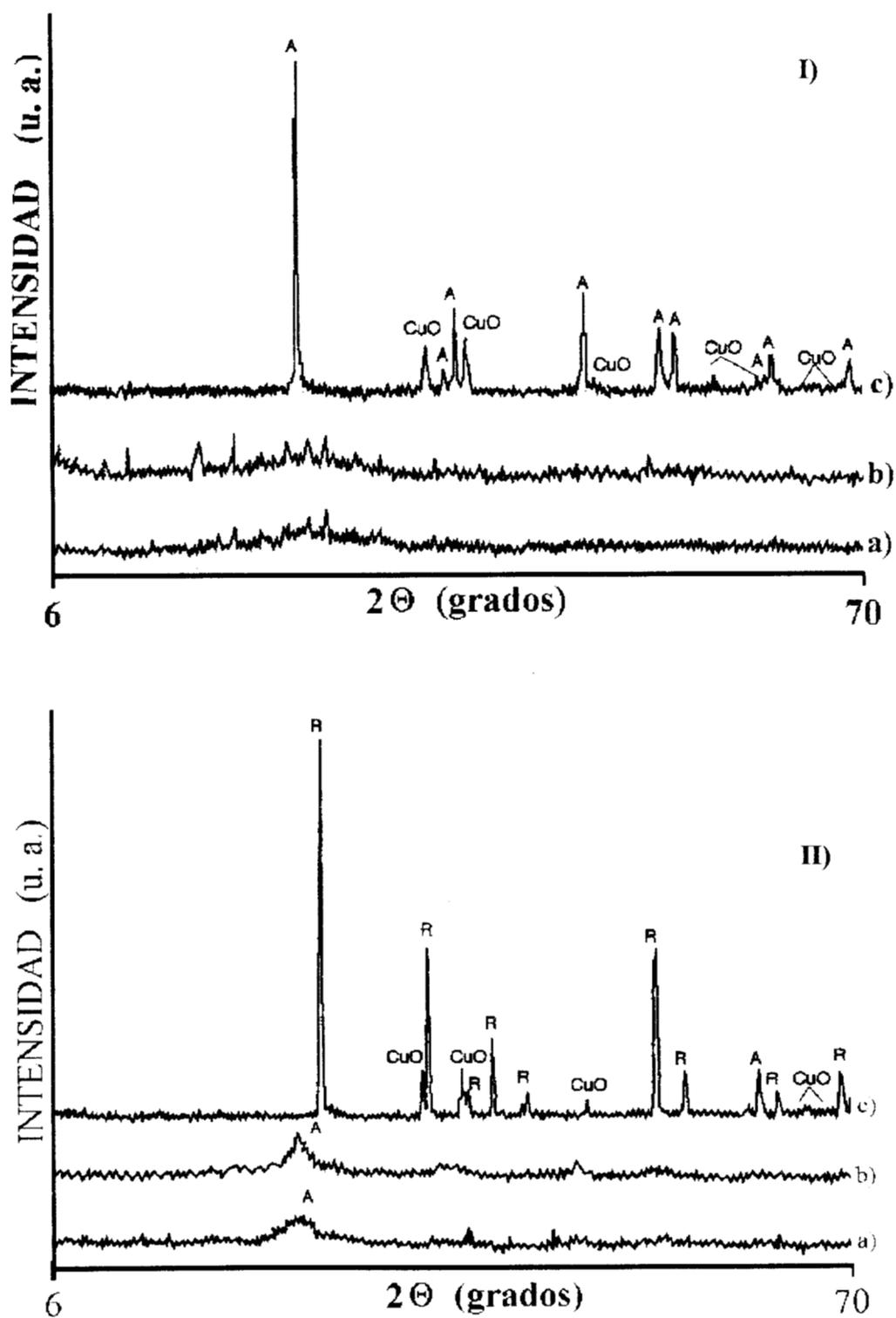
En los espectros de las muestras calcinadas a 800 °C se identificaron los picos correspondientes al óxido de cobre ( $\text{CuO}$ , Tenorita), en donde los más característicos se encuentra en una posición de  $2\Theta$  entre 35.52 y 38.68°.

En la Tabla 14 se presentan las fases cristalográficas que constituyen a los materiales de este sistema.

Las Figuras 17, 18 y 19 corresponden a los espectros de difracción de las muestras  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$  a diferentes contenidos metálicos. Al igual que en el caso anterior en cada Figura se observa tres espectros; a) corresponde a la muestra fresca), b) a la muestra calcinada a 400 °C y c) a la muestra calcinada a 800 °C La letra A se utilizó para designar a la fase Anatasa, la letra R para la fase Rutilo y  $\text{CuO}$  para identificar al óxido de cobre (Tenorita).



**Figura 14.** Difracción de rayos X de los materiales CuSO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> sol-gel; I) 1%, II) 3%. Calcinados a: a) 70 °C, b) 400 °C y c) 800 °C.



**Figura 15.** Difracción de rayos X de los materiales CuSO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> sol-gel; I) 5%, II) 10%. Calcinados a: a) 70 °C, b) 400 °C y c) 800 °C.

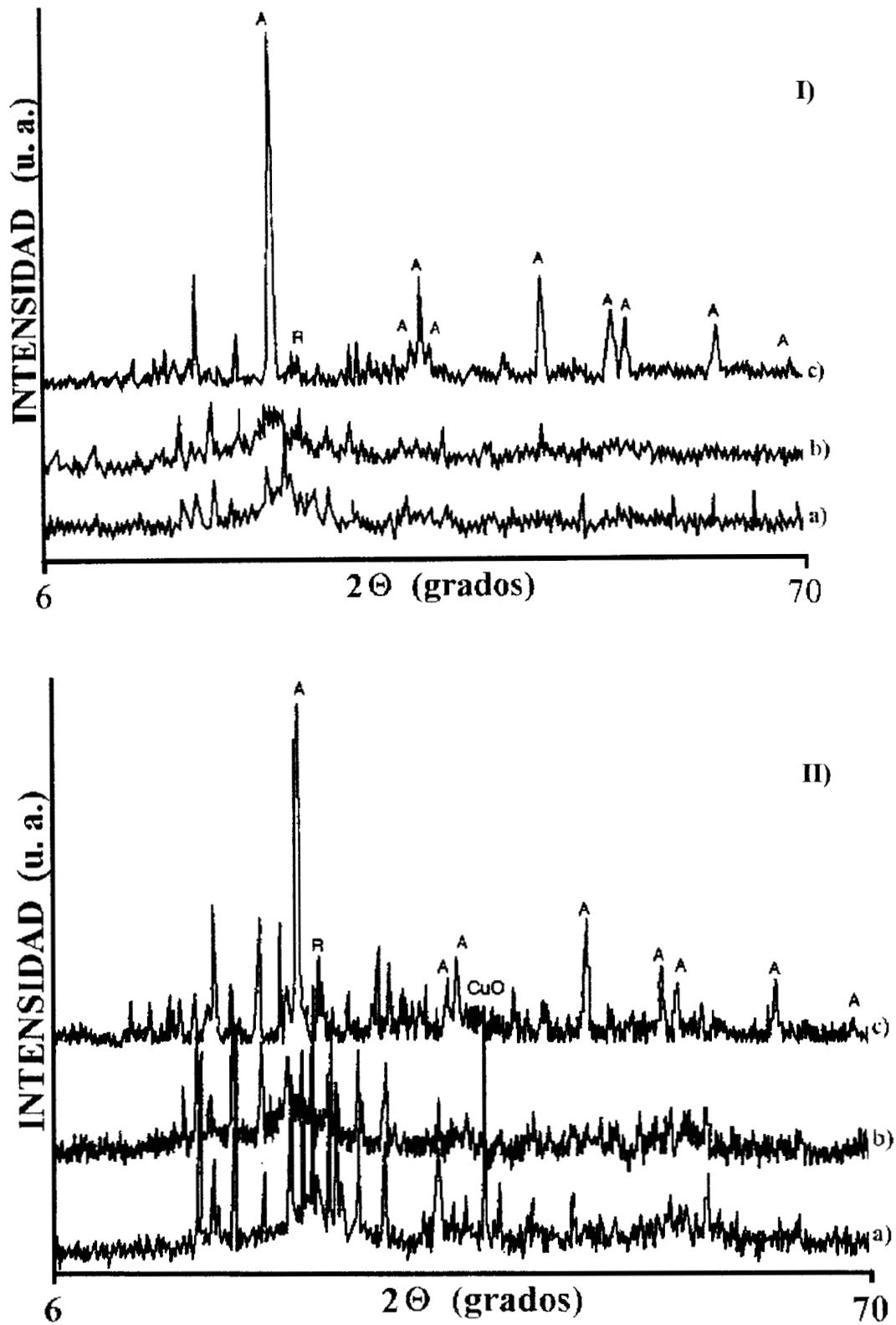


Figura 16. Difracción de rayos X de los materiales  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$  sol-gel; I) 20%, II) 40%. Calcinados a: a) 70 °C, b) 400 °C y c) 800 °C.

**Tabla 14.** Identificación de las fases cristalográficas en función de la temperatura.

MUESTRA	70 °C	400 °C	800 °C
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -1%	Anatasa	Anatasa	Anatasa CuO
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -3%	Anatasa	Anatasa	Rutilo CuO
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -5%	Anatasa	Anatasa	Anatasa CuO
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -10%	Anatasa	Anatasa	Rutilo CuO
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -20%	Anatasa	Anatasa	Anatasa CuO
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -40%	Amorfa	Anatasa	Anatasa CuO

Los espectros de difracción de las muestras frescas y calcinados a 400 °C presentan la fase cristalográfica anatasa, en estos espectros no se observan picos de difracción correspondientes al CuO. Cuando los materiales se calcinan a 800 °C se observa que la fase anatasa se transforma en la fase rutilo, además, se identifica la fase del CuO.

Un resultado similar en la transformación de fases por el efecto de la temperatura fue la reportado por T. López y colaboradores, quienes mediante la difracción de rayos X estudiaron el comportamiento térmico de la titania (TiO<sub>2</sub>) preparada por sol-gel [216]. Estos autores muestran que sus materiales frescos estaban constituidos únicamente por anatasa y que conforme se incrementó la temperatura de calcinación aparecía la fase Rutilo.

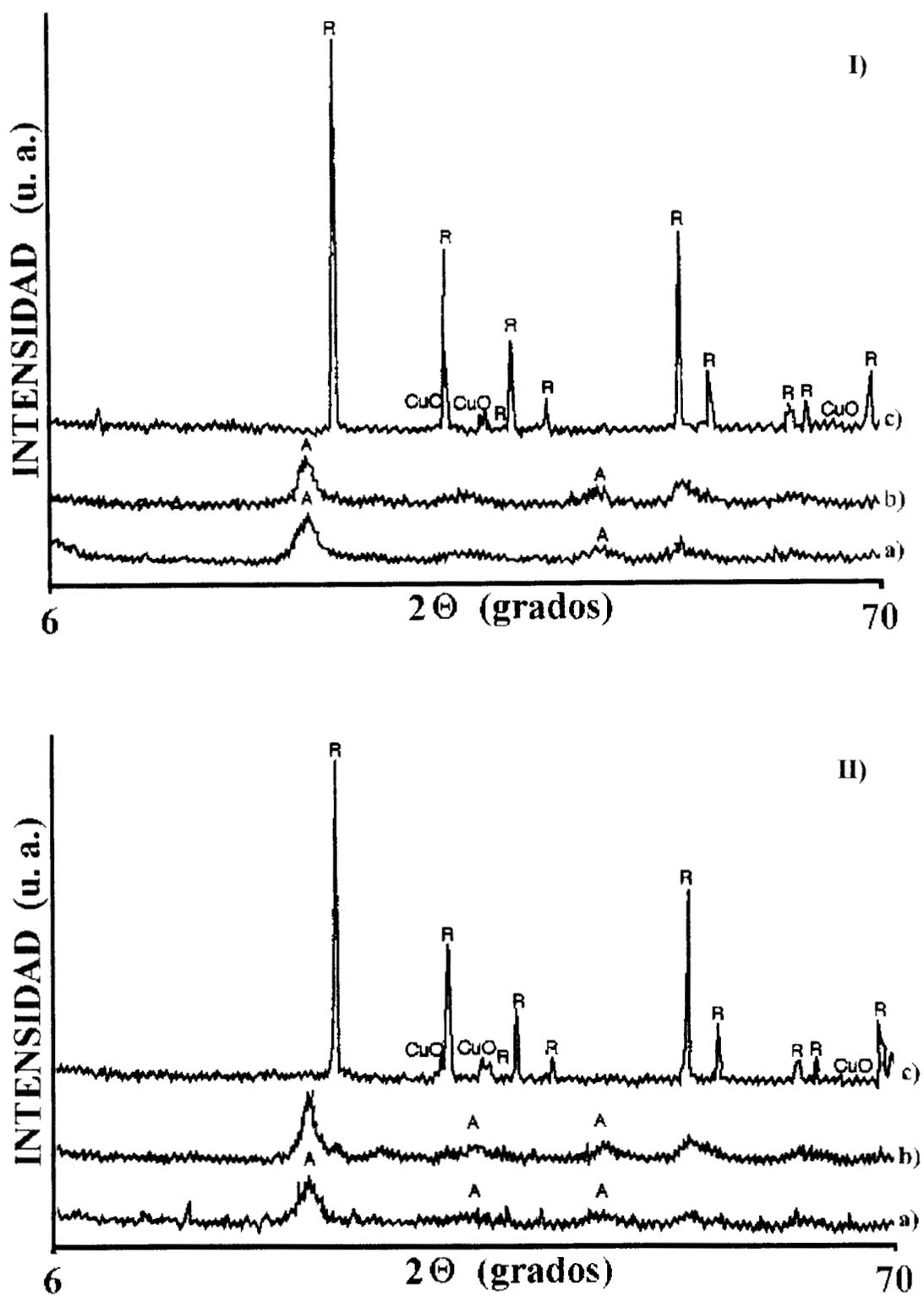


Figura 17. Difracción de rayos X de los materiales  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$  sol-gel; I) 1%, II) 3%. Calcinados a: a) 70 °C, b) 400 °C y c) 800 °C.

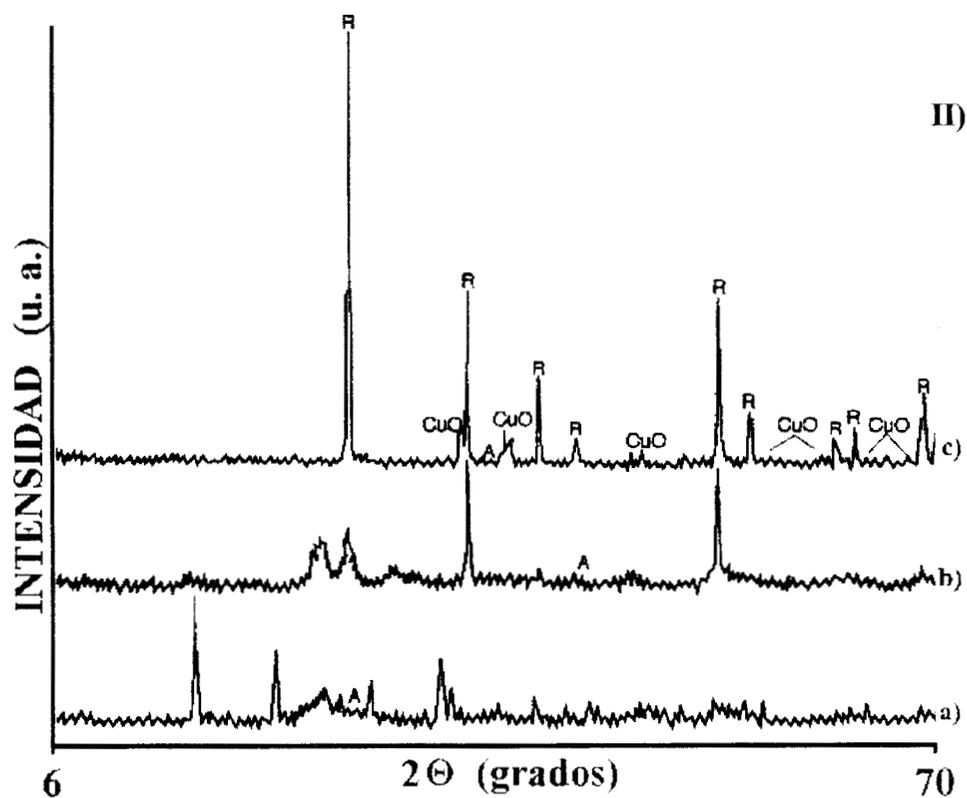
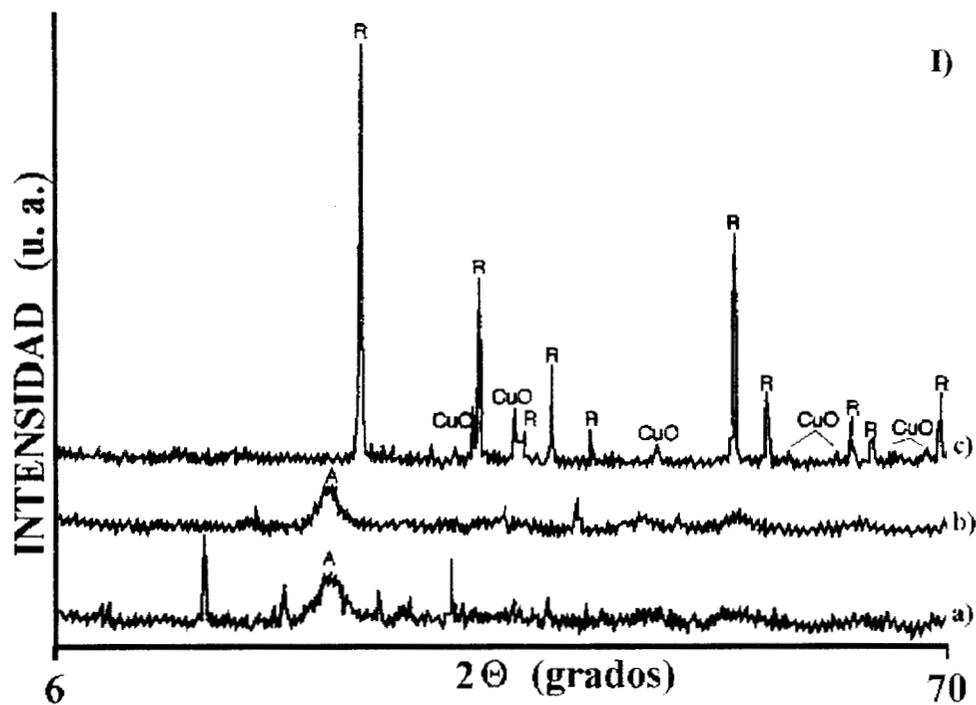
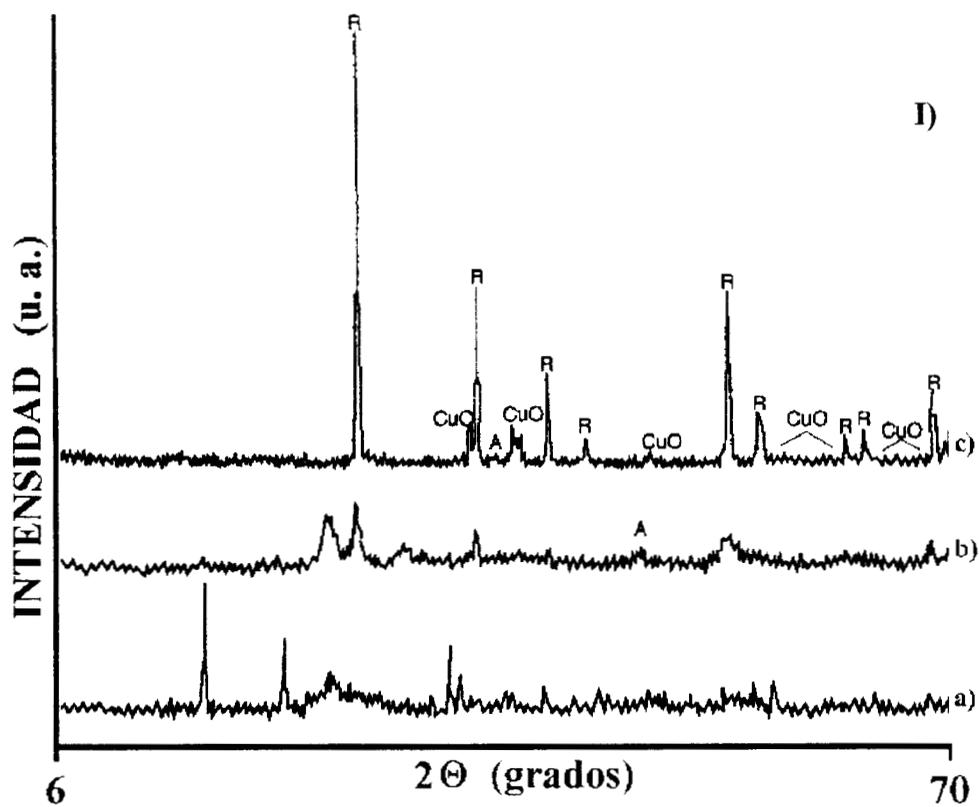


Figura 18. Difracción de rayos X de los materiales CuCl<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> sol-gel; I) 5%, II) 10%. Calcinados a: a) 70 °C, b) 400 °C y c) 800 °C.



**Figura 19.** Difracción de rayos X de los materiales  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$  sol-gel; I) 20%. Calcinados a: a) 70 °C, b) 400 °C y c) 800 °C.

En los espectros de las muestras con 10 y 20% de contenido metálico calcinadas a 400 °C se observa que están constituidas por Anatasa y Rutilo. Como se mencionó anteriormente, el cambio de fase, el predominio de alguna de ellas o la coexistencia de varias fases cristalográficas es función del tipo de precursor utilizado en la síntesis y de la temperatura de calcinación [216-218]. Los espectros de los materiales calcinados a 800 °C mostraron la presencia de las fases rutilo y tenorita (CuO).

En la Tabla 15 se presentan las fases cristalográficas que constituyen a los materiales del sistema  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ .

**Tabla 15.** Identificación de las fases cristalográficas en función de la temperatura.

MUESTRA	70 °C	400 °C	800 °C
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -1%	Anatasa	Anatasa	Rutilo CuO
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -3%	Anatasa	Anatasa	Rutilo CuO
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -5%	Anatasa	Anatasa	Rutilo CuO
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -10%	Anatasa	Anatasa Rutilo	Rutilo CuO
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -20%	Anatasa	Anatasa Rutilo	Rutilo CuO
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -40%	Anatasa	Anatasa	Anatasa CuO

#### 6.4.2 Refinación de la estructura (Método Rietveld).

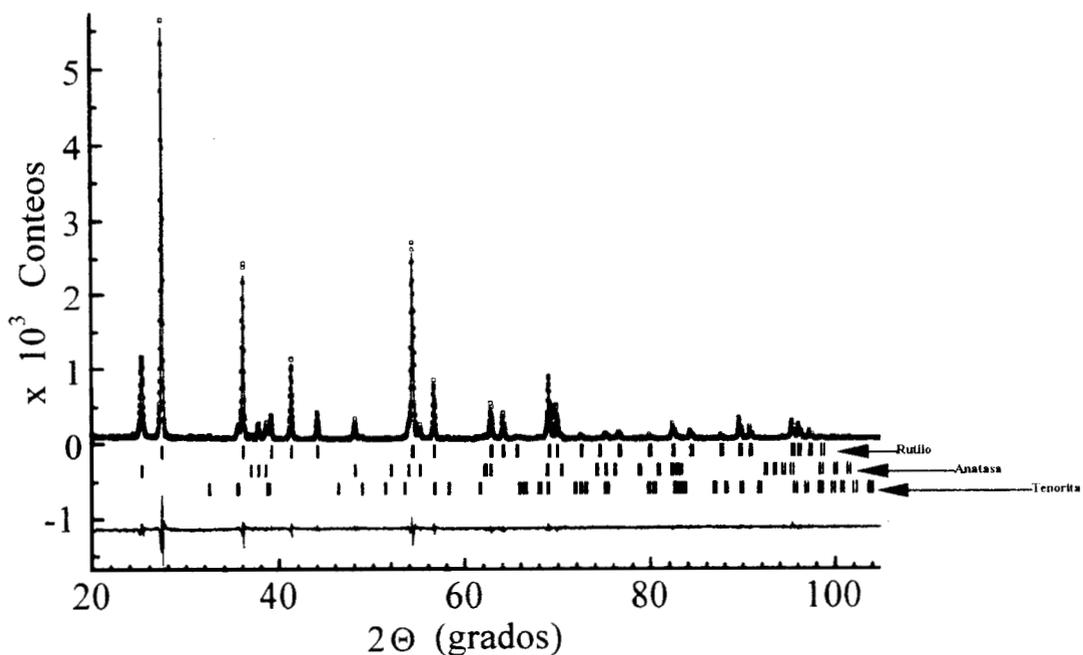
La refinación de la estructura cristalina de las fases titania y tenorita (CuO) mediante el método Rietveld se realizó para los materiales con 1 y 10% de cobre de los sistemas sulfato y cloruro (Frescas y calcinadas a 400 y 800 °C). La estructura cristalina fue refinada empleando los programas DBWS-9411 [219] y WYRET [220]. El perfil de los picos fue modelado con una pseudo función Voigt [221]. La desviación estándar de los parámetros refinados se escribe entre paréntesis en seguida de su valor. Esta desviación estándar no es una estimación del análisis como un todo, sino únicamente de los errores mínimos probables basados en su distribución normal [222]. Para cada fase se refinó el factor de escala, el tamaño promedio de los cristales, los parámetros de red, el factor de temperatura isotrópico, la ocupación de los cationes y la coordinación de los átomos (cuando esto fue posible).

La estructura cristalina de los materiales fue refinada usando la posición de los átomos y la simetría reportada por Bokhimi y colaboradores [223], encontrándose que las muestras estaban constituidas por las tres fases de titania; brookita, anatasa y rutilo. La fase brookita presentó una celda unitaria ortorrómbica descrita por el grupo espacial  $Pbca$ , la fase anatasa presentó una celda unitaria tetragonal descrita por el grupo espacial  $I4_1/amd$ , de igual manera la fase rutilo presentó una celda unitaria tetragonal pero descrita por el grupo espacial  $P4_2/mnm$ .

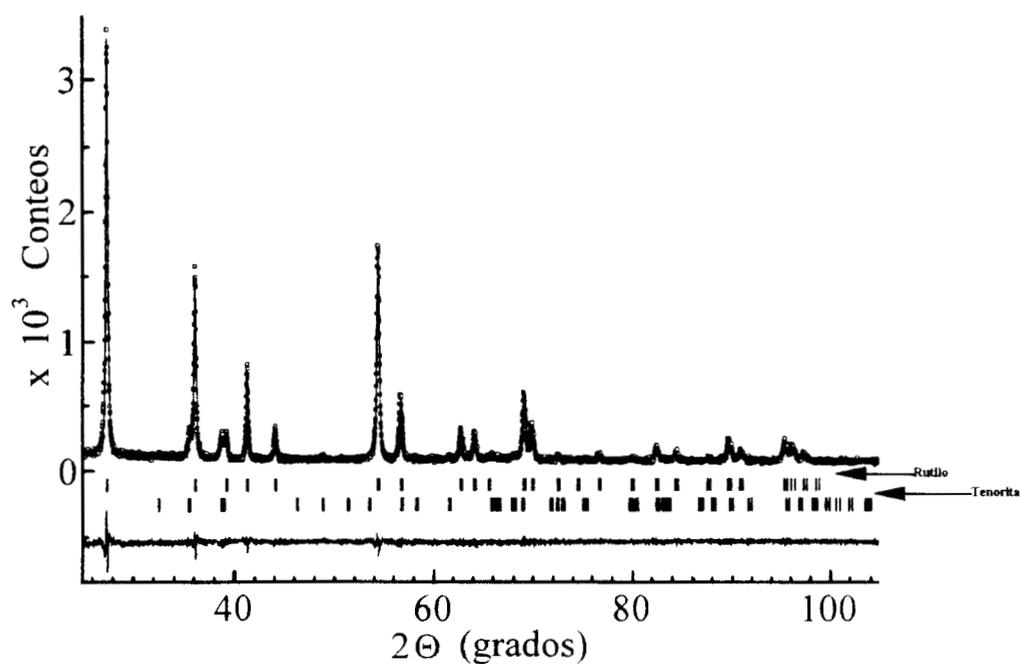
Los materiales también mostraron estar constituidos por la estructura cristalina de la fase tenorita (CuO), esta fase fue refinada con una celda unitaria monoclinica formada por cuatro átomos de oxígeno y descrita por un grupo espacial  $C2/c$ . En esta estructura los átomos de cobre se encontraron localizados en  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0)$  y los átomos de oxígeno a  $(0, u, \frac{1}{4})$ , en donde  $u$  toma valores alrededor de 0.078.

Las Figuras 20 y 21 presentan los espectros obtenidos por refinamiento Rietveld correspondientes las muestras sulfatadas y cloradas con 1% de cobre calcinadas a 800 °C. En estas Figuras se identifica la presencia de las fases anatasa, rutilo y tenorita.

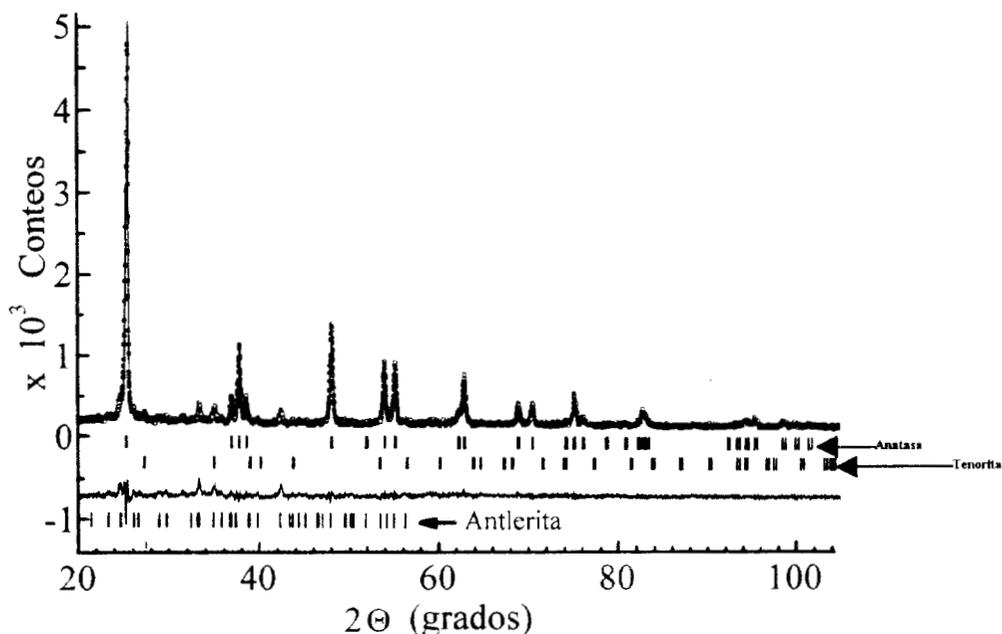
Las muestras  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2\text{-10\%-800 } ^\circ\text{C}$  y  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2\text{-10\%-Fresca}$  presentaron en sus espectros una fase cristalina diferente a las de titania y tenorita. Los datos cristalográficos reportados en la literatura para refinar estas estructuras resultaron insuficientes, por lo que únicamente fueron refinadas las fases de titania y tenorita (Figuras 22 y 23). La presencia de estas fases adicionales afectan parcialmente los valores finales de los parámetros asociados a la refinación de las fases titania y tenorita, pero sin llegar a modificar su tendencia observada. En algunos casos (Figura 22) la cantidad de estas fases adicionales fue pequeña y en otros casos (Figura 23), los picos de difracción de la fase titania fueron anchos y con una área grande por lo que la contribución de la fase extra. microcristalina y con picos estrechos fue despreciable.



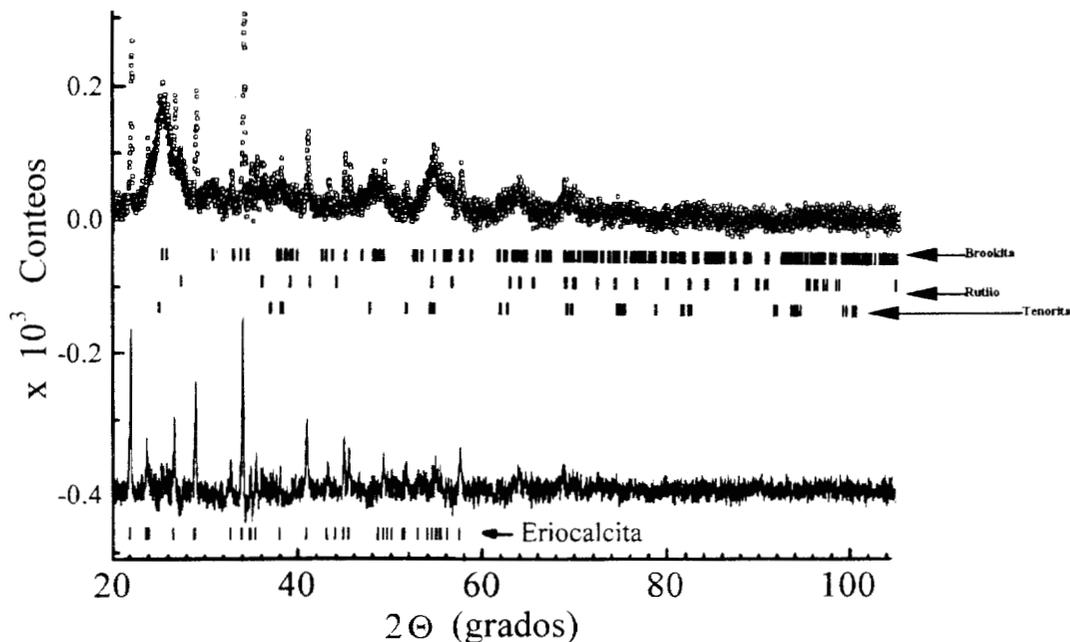
**Figura 20.** Refinamiento Rietveld de la muestra  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -1%-800 °C. Los picos de mayor intensidad corresponden a la fase rutilo ( $R_f = 0.024$ ), los de mediana intensidad corresponden a la fase anatasa ( $R_f = 0.056$ ) y los más pequeños a la fase tenorita ( $R_f = 0.12$ ).



**Figura 21.** Refinamiento Rietveld de la muestra  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -1%-800 °C. Los picos de mayor intensidad corresponden a la fase rutilo ( $R_f = 0.032$ ), y los más pequeños corresponden a la fase tenorita ( $R_f = 0.12$ ).



**Figura 22.** Refinamiento Rietveld de la muestra  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -10%- $800^\circ\text{C}$ . Los picos de mayor intensidad corresponden a la fase anatasa ( $R_f = 0.038$ ), los más pequeños corresponden a la fase tenorita ( $R_f = 0.23$ ). También se indican las reflexiones asociadas a la antlerita.

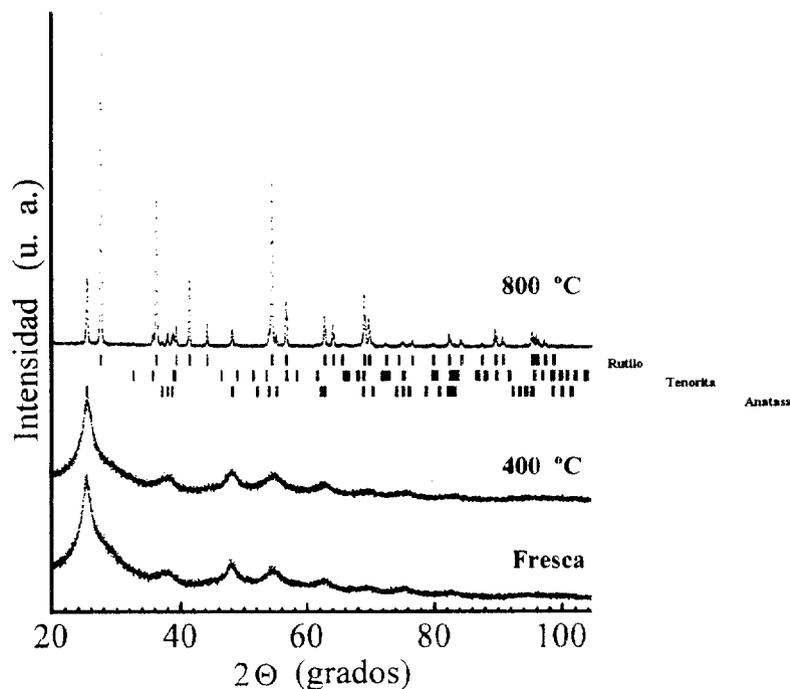


**Figura 23.** Refinamiento Rietveld de la muestra  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -10%-Fresca. Los picos de mayor intensidad corresponden a la fase brookita ( $R_f = 0.054$ ), los de mediana intensidad a la fase rutilio ( $R_f = 0.084$ ), y los más pequeños corresponden a la fase tenorita ( $R_f = 0.055$ ). También se indican las reflexiones asociadas a la eriocalcita.

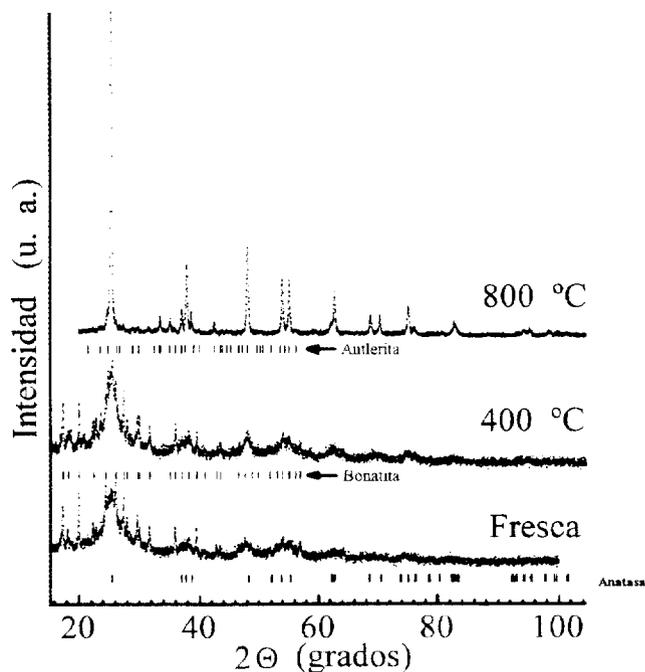
#### 6.4.2.1. Materiales $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ .

Los materiales preparados con el precursor sulfato están constituidos por las fases anatasa y rutilo, la fase brookita no esta presente (Tabla 16). En las muestras con 1% de cobre, frescas y calcinadas a 400 °C, la fase anatasa se encuentra mezclada con una fase amorfa (Figura 24), la cual, como ya mencionamos anteriormente, no fue posible refinar ya que el software que empleamos no permitió esta posibilidad. En estos materiales no aparecen picos que pudieran estar asociados a compuestos de cobre por lo que, al igual que lo observado en la sección anterior y por los resultados reportados en la bibliografía, suponemos que el cobre se encuentra altamente disperso sobre la anatasa o sobre la fase amorfa [224]. En lo que se refiere a la muestra  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -1%-800 °C se observa que a esta temperatura de calcinación parte de la fases amorfa y anatasa se transforman en la fases rutilo y tenorita (Figura 20).

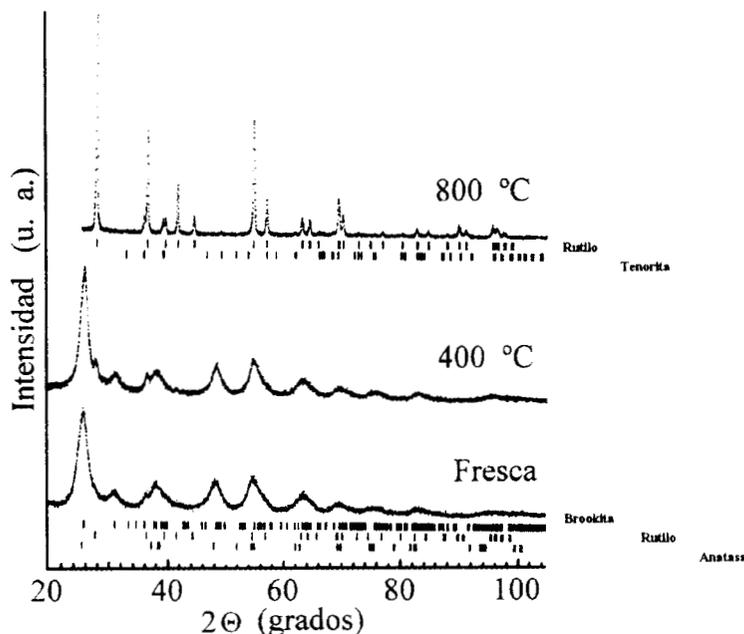
Cuando la concentración de cobre en nuestros materiales es de 10%, encontramos que en las muestras frescas y calcinadas a 400 °C el cobre se encuentra segregado como fases bonatita ( $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), y tenorita ( $\text{CuO}$ ); y cuando la calcinación se realiza a 800 °C el cobre se segrega como fase antierita ( $\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4$ ), Figuras 22 y 25. En este caso, los iones sulfato hacen que la fase anatasa sea estabilizada como fase principal (Tabla 16). La presencia de los iones sulfato en la anatasa y el tamaño pequeño de estos cristales (Tabla 17), hacen que estos materiales sean atractivos para ser probados catalíticamente [225].



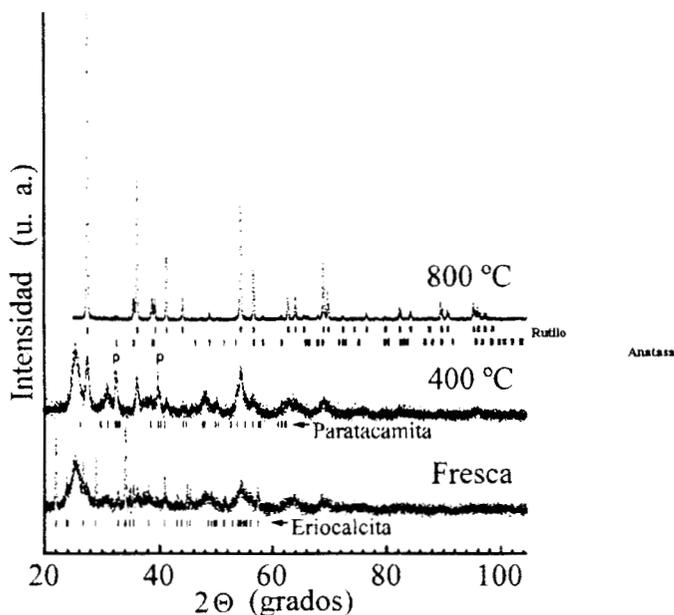
**Figura 24.** Patrón de difracción de rayos X de la muestra  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -1% en función de la temperatura de calcinación. Los picos de mayor intensidad corresponden a la fase rutilo, los de mediana intensidad a la fase tenorita y los de menor intensidad a la fase anatasa.



**Figura 25.** Patrón de difracción de rayos X de la muestra  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -10% en función de la temperatura de calcinación. Se indican las reflexiones asociadas a la antlerita y a la bonatita. En el difractograma de la muestra fresca se identifica la anatasa.



**Figura 26.** Patron de difracción de rayos X de la muestra  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -1% en función de la temperatura de calcinación. En el espectro de la muestra calcinada a 800 °C los picos de mayor intensidad corresponden a la fase rutilo y los de menor intensidad a la fase tenorita. En la muestra fresca los picos de mayor intensidad corresponden a la fase brookita, los de mediana intensidad a la fase rutilo y los de menor intensidad a la fase anatasa.



**Figura 27.** Patron de difracción de rayos X de la muestra  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -10% en función de la temperatura de calcinación. Se indican las reflexiones de la erioalcita y de la paratacamita. Las reflexiones más intensas de la paratacamita se señalan con la letra P. En la muestra calcinada a 800 °C los picos de mayor intensidad corresponde a la fase rutilo y los de menor intensidad a la fase anatasa.

**Tabla 1.** Porcentajes de las fases Brookita, Anatasa y Rutilo en función de la temperatura.

Muestra	T (°C)	Brookita wt. %	Anatasa wt. %	Rutilo wt. %
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -1%	70	---	100	---
	400	---	100	---
	800	---	16.2	83.8
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -10%	70	---	100	---
	400	---	100	---
	800	---	98.1	1.9
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -1%	70	45.3	52.7	2.0
	400	46.7	6.5	46.8
	800	---	---	100
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -10%	70	63.5	22.0	14.5
	400	37.8	27.9	34.3
	800	---	---	100

**Tabla 2.** Tamaño promedio de cristal de las fases Brookita, Anatasa y Rutilo en función de la temperatura.

Muestra	T (°C)	Brookita (nm)	Anatasa (nm)	Rutilo (nm)
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -1%	70	---	3.5 (1)	---
	400	---	3.5 (1)	---
	800	---	87 (5)	128 (3)
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -10%	70	---	2.6 (1)	---
	400	---	3.8 (2)	---
	800	---	48 (2)	47 (5)
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -1%	70	4.4 (2)	4.6 (3)	12 (2)
	400	5.2 (3)	5.9 (4)	12 (2)
	800	---	---	56 (2)
CuCl <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> -10%	70	5.2(1)	8.3 (9)	14 (3)
	400	14 (5)	15 (3)	8.3 (8)
	800	---	---	109 (3)

#### 6.4.2.2. Materiales $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ .

Las muestras del precursor cloruro frescas y calcinadas a 400 °C presentan una alta concentración de la fase brookita (Tabla 16), con tamaños promedio de cristal de unos cuantos nanómetros (Tabla 17). Esta fase presentó la característica ser estable a 400 °C (Tabla 16 y Figuras 26 y 27). En el espectro de difracción de los materiales con 1% de cobre, Fresca y calcinada a 400 °C, no se observó la presencia de compuestos de cobre (Figura 26), por lo que sugerimos que se encuentra altamente disperso. En las muestras Frescas con 10% de cobre se observó que éste se encuentra segregado como fase erioalcita ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), la cual se transforma en fase paratacamita ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) cuando los materiales se calcinan a 400 °C (Figura 27). Con la calcinación de las muestras a 800 °C, la fase erioalcita se transformó en fase tenorita, mientras que las fases brookita y la anatasa se transforman a fase rutilo (Figura 27).

## 6.5. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).

La cuantificación del hidrógeno consumido durante la reducción a temperatura programada (TPR) de las diferentes muestras se realizó en base a una curva de calibración, para ello se utilizaron 5 estándares de óxido de cobre (CuO) puro proporcionado por el fabricante del equipo. Las cantidades de los estándares fueron 10, 20, 30, 40 y 50 mg. de CuO respectivamente.

La Figura 28 corresponde al perfil de reducción del óxido de cobre puro, es decir, sin titanía ( $\text{TiO}_2$ ). En este perfil se observó que las condiciones empleadas para la reducción son suficientes para reducir todas las especies  $\text{Cu}^{2+}$  al estado metálico [226]. En el perfil de reducción del CuO se puede apreciar un pico y un hombro, en donde la temperatura de reducción se presenta a 371 °C, valor que concuerda con lo reportado por algunos autores [227]. La cantidad de hidrógeno consumido por nuestra muestra de CuO (puro) fue de 18.63 mmol de  $\text{H}_2/\text{g}$  de catalizador.

Los perfiles de reducción de las muestras  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$  con 1, 5, 20 y 40% de metal se presentan en las Figuras 29, 30, 31 y 32, a) corresponde a la reducción de la muestra fresca, b) a la muestra calcinada a 400 °C y c) a la reducción de la muestra calcinada 800 °C. En estas Figuras se observa que la reducción de los materiales se realiza a una temperatura mayor a la cual se efectúa la reducción del óxido de cobre puro. Este comportamiento lo hemos asignados a dos fenómenos:

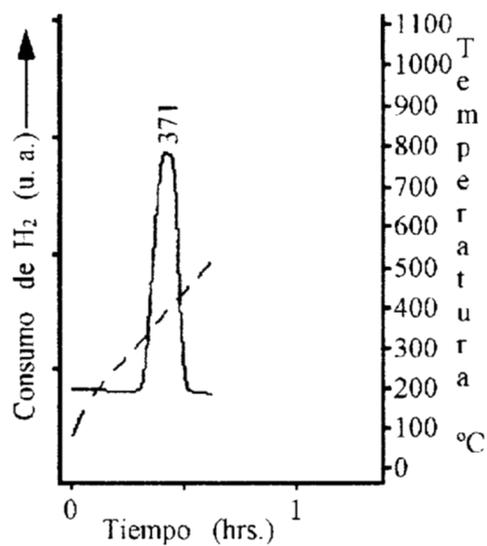


Figura 28. Perfil TPR del CuO sin soporte (puro).

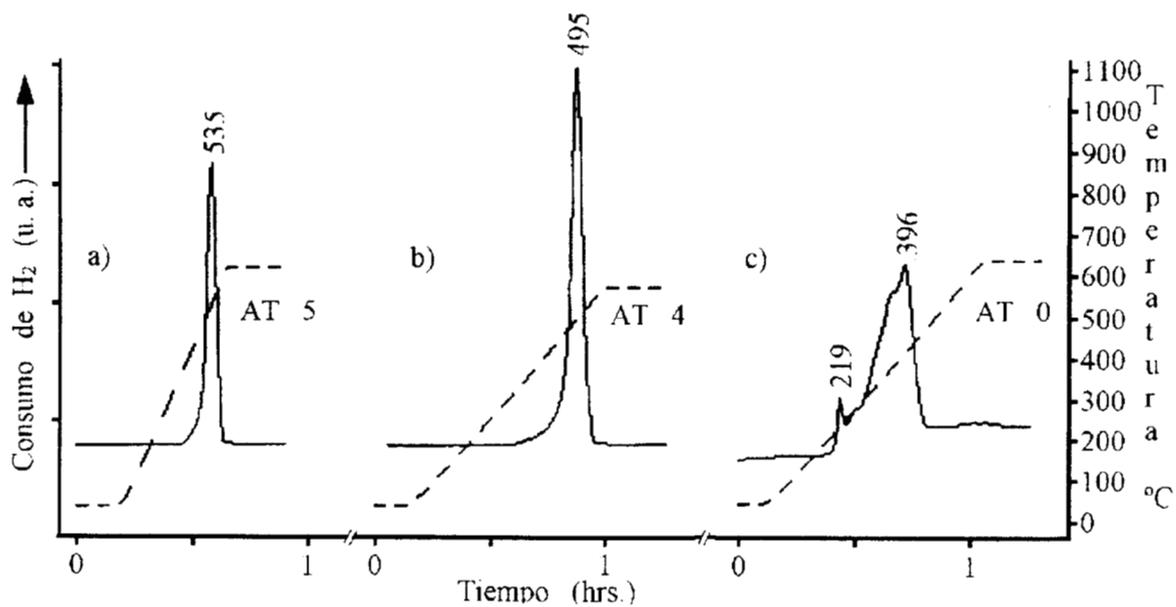
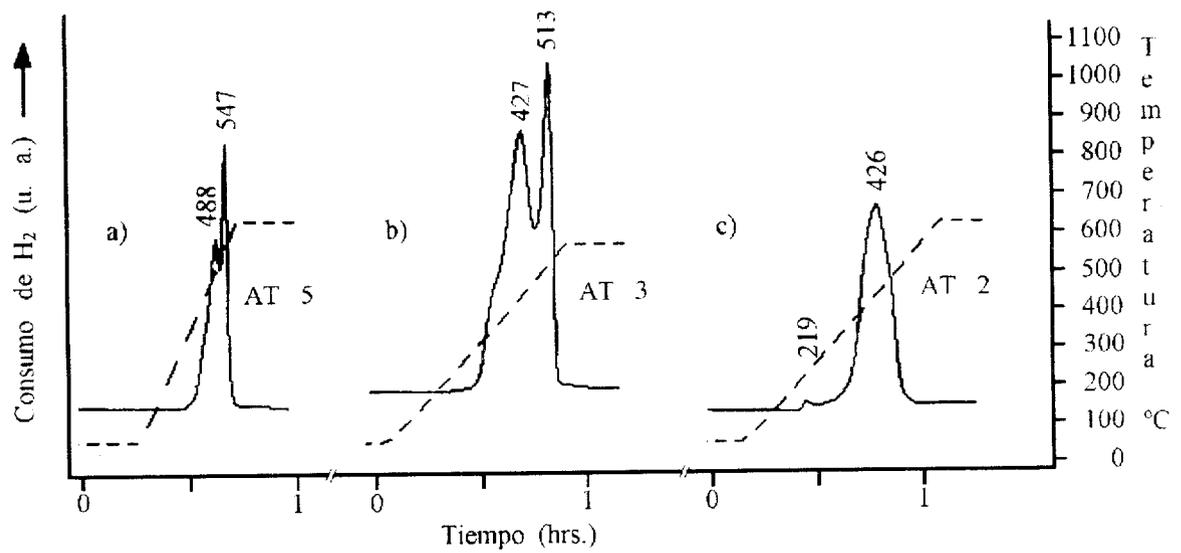
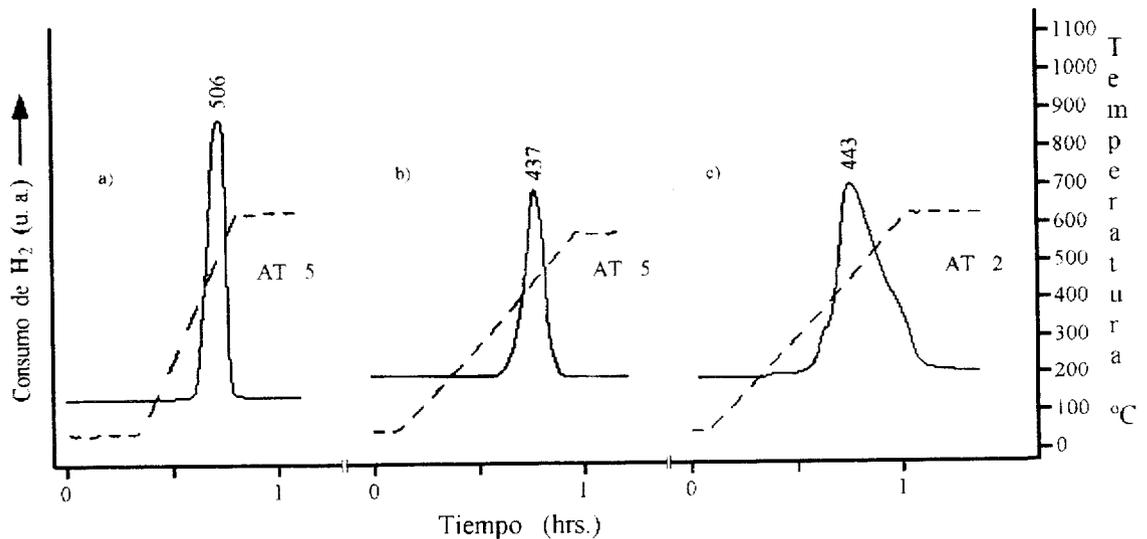


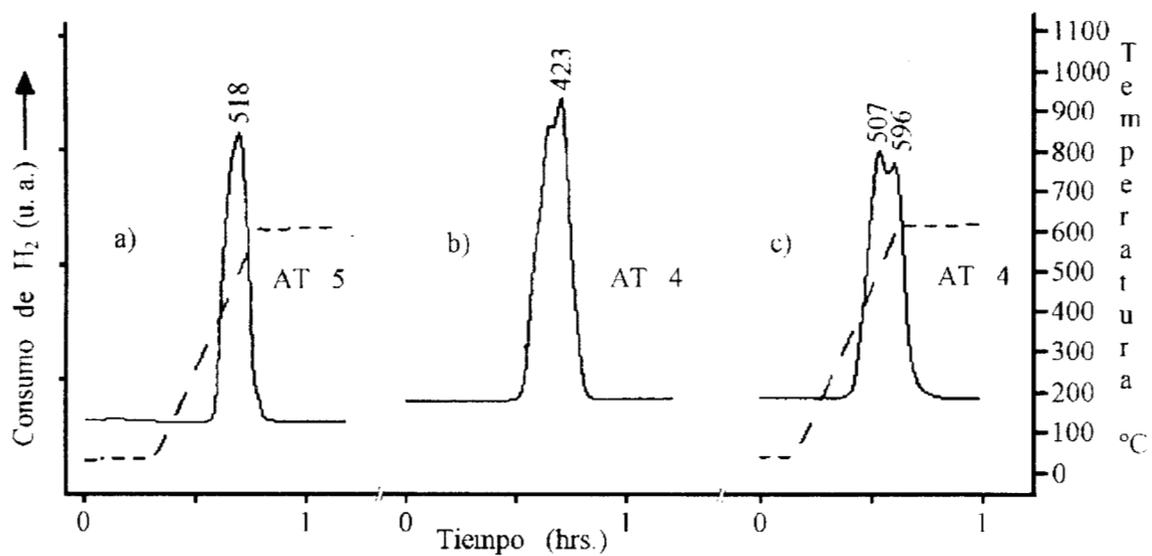
Figura 29. Perfiles TPR de los materiales CuSO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>-1% calcinados a: a) 70 °C, b) 400 °C y c) 800 °C. AT corresponde al factor de atenuación.



**Figura 30.** Perfiles TPR de los materiales  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -5% calcinados a: a) 70 °C, b) 400 °C y c) 800 °C. AT corresponde al factor de atenuación.



**Figura 31.** Perfiles TPR de los materiales  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -20% calcinados a: a) 70 °C, b) 400 °C y c) 800 °C. AT corresponde al factor de atenuación.



**Figura 32.** Perfiles TPR de los materiales CuSO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>-40% calcinados a: a) 70 °C, b) 400 °C y c) 800 °C. AT corresponde al factor de atenuación.

- 1° Suponemos que el cobre en estos materiales se encuentra en un estado de oxidación  $\text{Cu}^+$ , esto origina que la reducción se realiza a una mayor temperatura.
- 2°. El soporte incrementa la temperatura de reducción por la dificultad en la difusión del hidrógeno activado. En este caso la reducción se promueve por la distribución homogénea del  $\text{CuO}$  sobre titania.

La dificultad en la difusión del hidrógeno, en la reducción de óxidos metálicos, ya ha sido observado con anterioridad por algunos autores, así mismo, reportan que el perfil de reducción y la temperatura a la cual se reducen los materiales esta en función del tipo de soporte sobre los cuales se depositan los óxidos [227].

La cantidad de hidrógeno consumido por las muestras del sistema  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$  en los estudios TPR y la temperatura máxima de reducción se presentan en las Tablas 18, 19 y 20. El consumo de hidrógeno que se reporta es en milimoles de  $\text{H}_2$  por gramo de catalizador ( $\text{mmol H}_2/\text{g de Cat.}$ ), estos valores son suponiendo que las muestras están completamente oxidadas y que el cobre se encuentra en estado divalente, es decir, como  $\text{CuO}$ .

**Tabla 18.** Resultados TPR para las muestras Frescas.

MUESTRA	Temperatura de Reducción °C	Consumo Total de $\text{H}_2$ . ( $\text{mmol H}_2 / \text{g. de cat.}$ )
$\text{CuO}$ (referencia)	371	18.63
$\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -1%-F	535	20.97
$\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -5%-F	488, 547	26.02
$\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -20%-F	506	38.28
$\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -40%-F	518	44.85

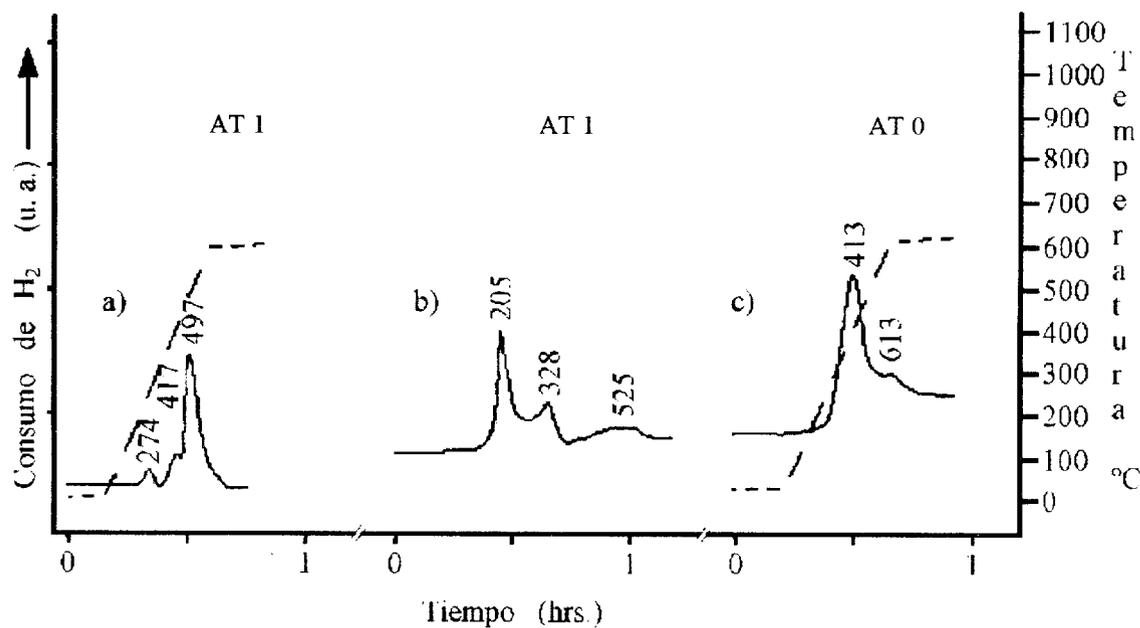
**Tabla 19.** Resultados TPR para las muestras calcinadas a 400 °C.

MUESTRA	Temperatura de Reducción °C	Consumo Total de H <sub>2</sub> . (mmol H <sub>2</sub> / g. de cat.)
CuO (referencia)	371	18.63
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -1%-400	495	14.53
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -5%-400	427, 513	20.40
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -20%-400	437	29.01
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -40%-400	423	30.30

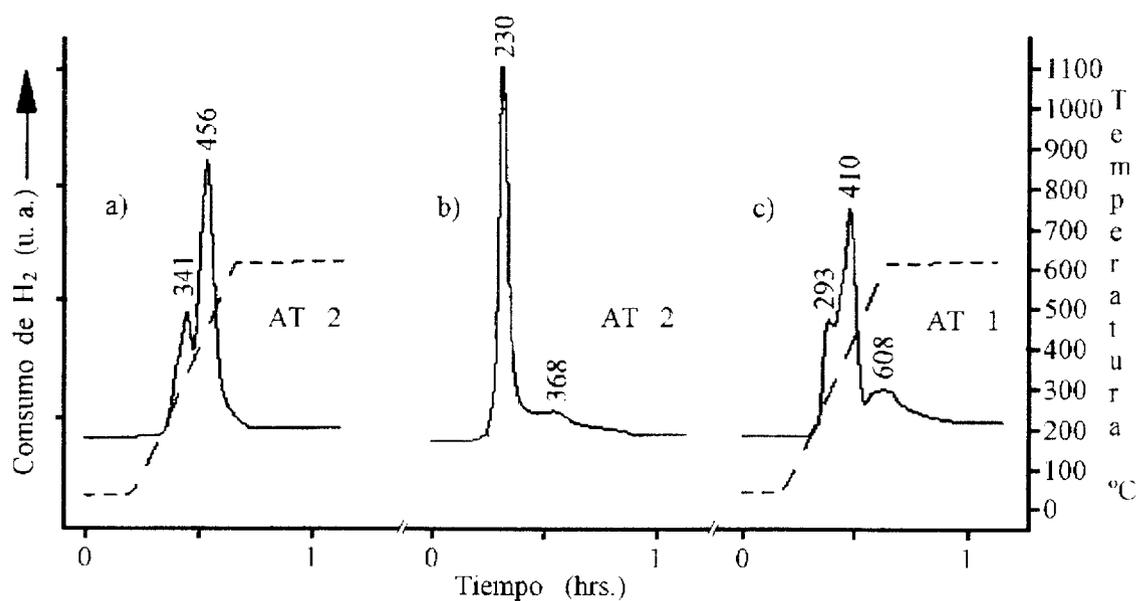
**Tabla 20.** Resultados TPR para las muestras calcinadas a 800 °C.

MUESTRA	Temperatura de Reducción °C	Consumo Total de H <sub>2</sub> . (mmol H <sub>2</sub> / g. de cat.)
CuO (referencia)	371	18.63
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -1%-800	219, 396	1.09
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -5%-800	219, 426	5.48
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -20%-800	229, 443	8.24
CuSO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> -40%-800	507, 596	25.10

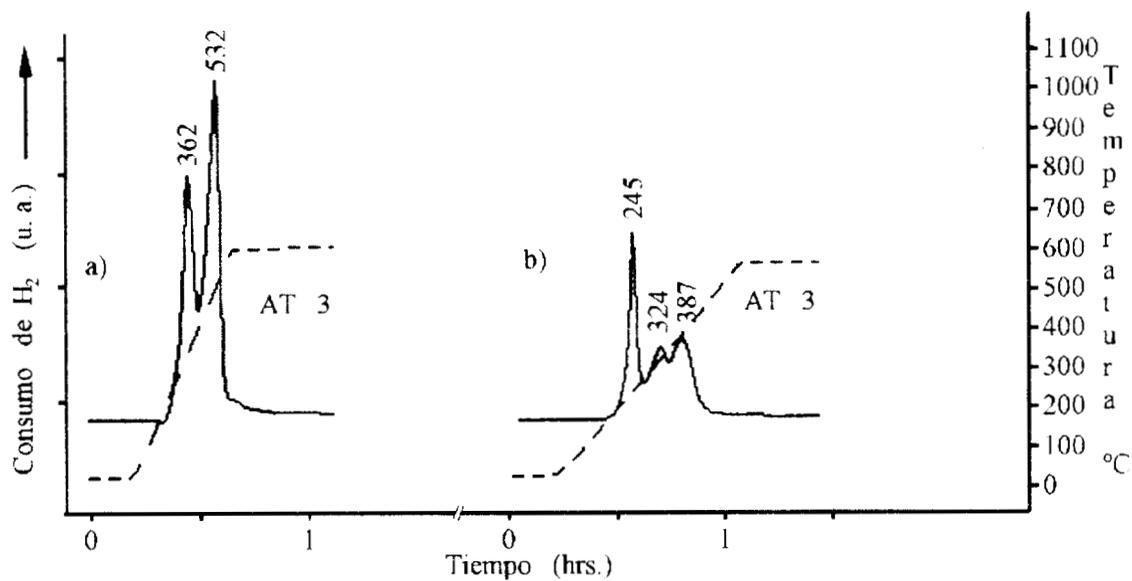
Las Figuras 33, 34, 35 y 36 corresponden a los perfil de reducción de las muestras del sistema CuCl<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> con 1, 5, 20 y 40% de cobre. Al igual que en las muestras del sistema anterior, a) corresponde al perfil de reducción de las muestras frescas, b) a la reducción de la muestras calcinadas a 400 °C y c) a los perfiles de las muestras calcinadas a 800 °C. Estos perfiles de reducción presentan un comportamiento diferente al de las muestras del precursor sulfato, ya que se pueden observar diferentes señales en un mismo perfil. La primera de estas señales aparece a una temperatura menor que la señal del óxido de cobre puro (referencia), así mismo se aprecia que esta señal se desplaza a una temperatura mayor conforme aumenta la temperatura de calcinación y el contenido metálico en los materiales.



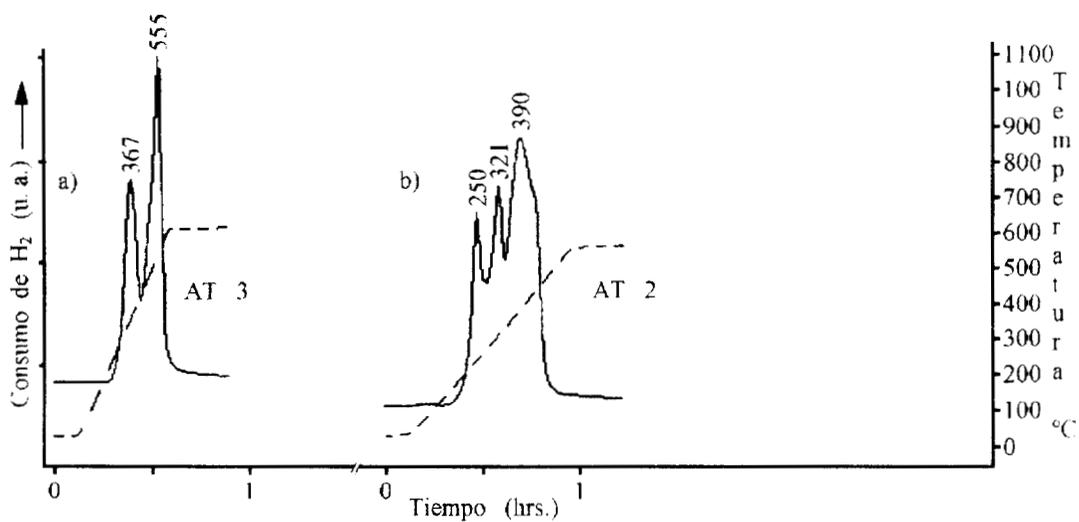
**Figura 33.** Perfiles TPR de los materiales  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -1% calcinados a: a) 70 °C, b) 400 °C y c) 800 °C. AT corresponde al factor de atenuación.



**Figura 34.** Perfiles TPR de los materiales  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -5% calcinados a: a) 70 °C, b) 400 °C y c) 800 °C. AT corresponde al factor de atenuación.



**Figura 35.** Perfiles TPR de los materiales  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -20% calcinados a: a) 70 °C y b) 400 °C. AT corresponde al factor de atenuación.



**Figura 36.** Perfiles TPR de los materiales  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -40% calcinados a: a) 70 °C y b) 400 °C. AT corresponde al factor de atenuación.

Un resultado similar fue reportado por M. del Arco y colaboradores, quienes observaron varios picos en el perfil de reducción de catalizadores Cu/TiO<sub>2</sub> preparados por impregnación. Dos de estas señales fueron atribuidas a la reducción en dos etapas de las especies Cu<sup>2+</sup>, esto es: Cu<sup>2+</sup> → Cu<sup>+</sup> → Cu<sup>0</sup> [226, 228].

La aparición de una tercera señal a mayor temperatura en el perfil de reducción es atribuida por algunos autores a la reducción parcial de la titania (TiO<sub>2</sub>) catalizada por el tipo precursor empleado [228-231].

Algunos investigadores no concuerdan con que la reducción del cobre se realice en dos etapas y reportan que la reducción se realiza en una sola etapa y el hombro o la segunda señal que se observa en el perfil de reducción la atribuyen a la sublimación del cobre metálico sobre las partículas de CuO sin reducir o a la reducción de las especies Cu<sup>2+</sup> pobremente dispersas sobre el soporte [232, 233]. Otros autores se limitan a decir que la reducción del cobre esta en función del tipo de soporte utilizado y de las interacciones ocasionadas por los efectos electrónicos (donación de electrones del cobre al titanio, aumentando con ello la densidad del titanio) y por efectos geométricos (dilución o bloqueamiento de una fracción superficial del cobre por el titanio) [229, 234, 235].

En nuestro caso particular sugerimos que las diferentes señales que se observan en los perfiles de reducción de nuestros materiales están asociadas a varios fenómenos:

- 1° Que el CuO presenta diferentes tamaños de partículas en presencia de las fases de titania, en donde las partículas pequeñas son más fáciles de reducir que las de mayor tamaño [236, 237]. Esta suposición se corrobora al calcinar las muestras a mayor temperatura, en donde la temperatura de reducción es mayor conforme se incrementa la temperatura de calcinación. Esto también se comprueba con los resultados de difracción de rayos X, en donde no fue posible hacer la identificación de CuO en las muestras frescas ni calcinadas a 400 °C, por lo que además sugerimos que el cobre se encuentra altamente disperso sobre los materiales [238].
- 2° A la interacción que existe entre el óxido y el soporte, ya que esta interacción promueve la reducción, en otras palabras, los átomos metálicos de cobre son móviles sobre la superficie del soporte, por lo pueden difundirse a otros átomos metálicos y formar grandes partículas reducidas, generando con ello que se tenga un efecto autocatalítico en la reducción [239, 240].
- 3° Que el TiO<sub>2</sub> actúe como agente dispersante, aumentando la reactividad del óxido de cobre hacia la reducción y con ello que se generen las diferentes etapas que se observan en el perfil de reducción [227, 241].
- 4° Las diferencias que se observan entre el perfil de reducción de una muestra de CuO puro y la de una muestra Cu/TiO<sub>2</sub> pueden ser asignadas a la fácil reducción de las especies Cu<sup>2+</sup> a Cu<sup>+</sup> con estabilización de las especies Cu<sup>+</sup> por el soporte y por la cantidad de cobre en los materiales [227, 238].

En las Tablas 21, 22 y 23 se presentan las temperaturas a la cual aparecen las diferentes señales de reducción de los materiales  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ , así como el consumo de hidrógeno total para cada muestra ( $\text{mmol H}_2/\text{g de Cat.}$ ).

**Tabla 21.** Resultados TPR para las muestras Frescas.

MUESTRA	Temperatura de Reducción °C	Consumo Total de $\text{H}_2$ . ( $\text{mmol H}_2 / \text{g. de cat.}$ ).
CuO (referencia)	371	18.63
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -1%	214, 417, 497	1.02
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -5%	341, 456	4.77
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -20%	362, 532	11.89
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -40%	367, 555	14.14

**Tabla 22.** Resultados TPR para las muestras calcinadas a 400 °C.

MUESTRA	Temperatura de Reducción °C	Consumo Total de $\text{H}_2$ . ( $\text{mmol H}_2 / \text{g. de cat.}$ ).
CuO (referencia)	371	18.63
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -1%-400	205, 328, 525	1.06
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -5%-400	230, 368, 561	3.07
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -20%-400	245, 324, 387	7.03
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -40%-400	250, 321, 390	13.57

**Tabla 23.** Resultados TPR para las muestras calcinadas a 800 °C.

MUESTRA	TEMPERATURA DE LOS PICOS °C.	Consumo Total de $\text{H}_2$ . ( $\text{mmol H}_2 / \text{g. de cat.}$ ).
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -1%-800	413, 613	0.62
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -5%-800	293, 410, 608	2.10
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -20%-800	--	--
$\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -40%-800	--	--

De las Tablas anteriores observamos que la temperatura a la que aparecen las señales en esta serie de muestras es aproximadamente la misma, desplazándose a una mayor temperatura conforme se incrementan el contenido metálico y la temperatura de calcinación, por lo que podríamos suponer que se trata del mismo tipo de especies reducibles. También se observa que la cantidad de hidrógeno consumido durante la reducción aumentan al aumentar el contenido metálico en las muestras. Este consumo de hidrógeno es menor en las muestras con precursor cloruro que el requerido por las muestras del precursor sulfato.

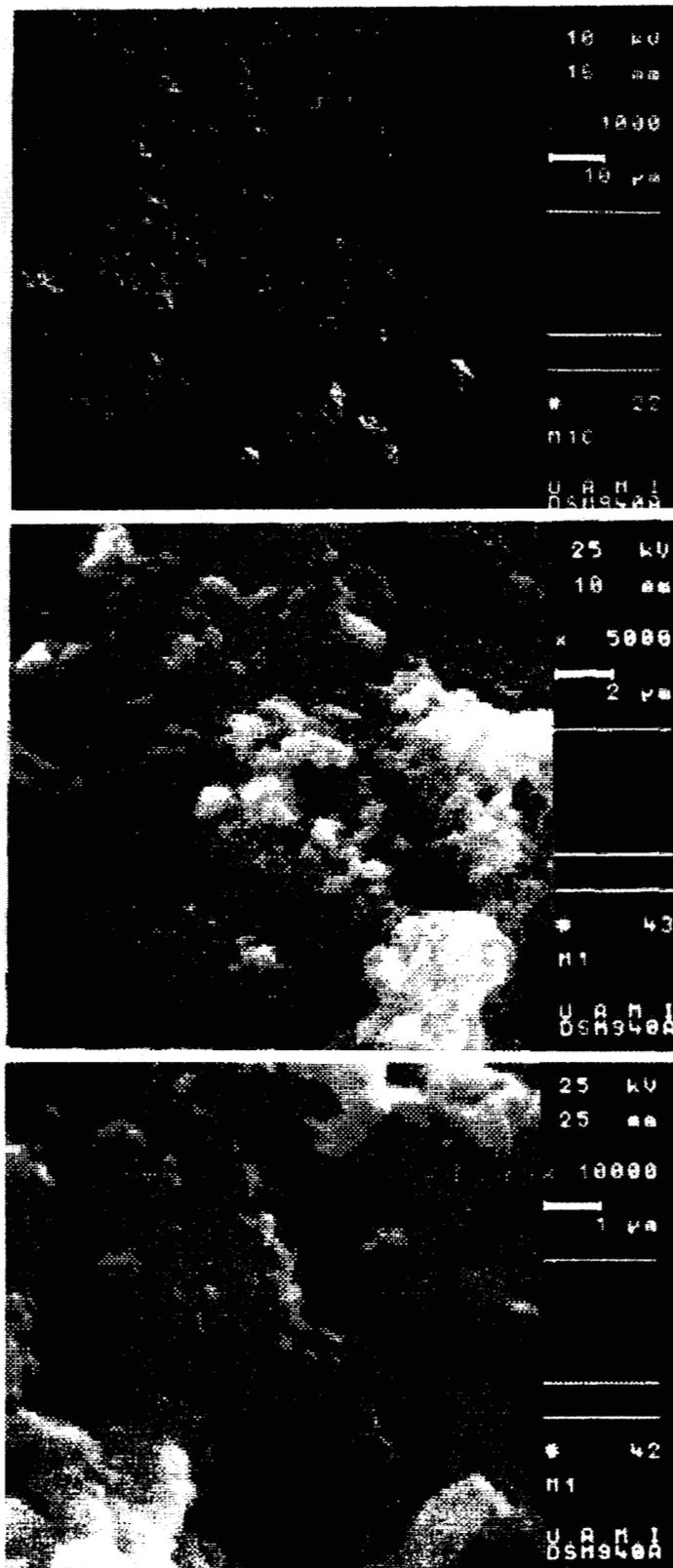
Al realizar el perfil de reducción para una muestra de fase titania pura ( $\text{TiO}_2$  sin cobre), se observó que esta muestra no presenta ningún consumo de hidrogeno a las condiciones que se obtuvieron los TPR [226]. Así mismo, durante los estudios de reducción ninguna de las muestras de los diferentes sistemas presentó una sorción de hidrógeno a temperatura ambiente.

## 6.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

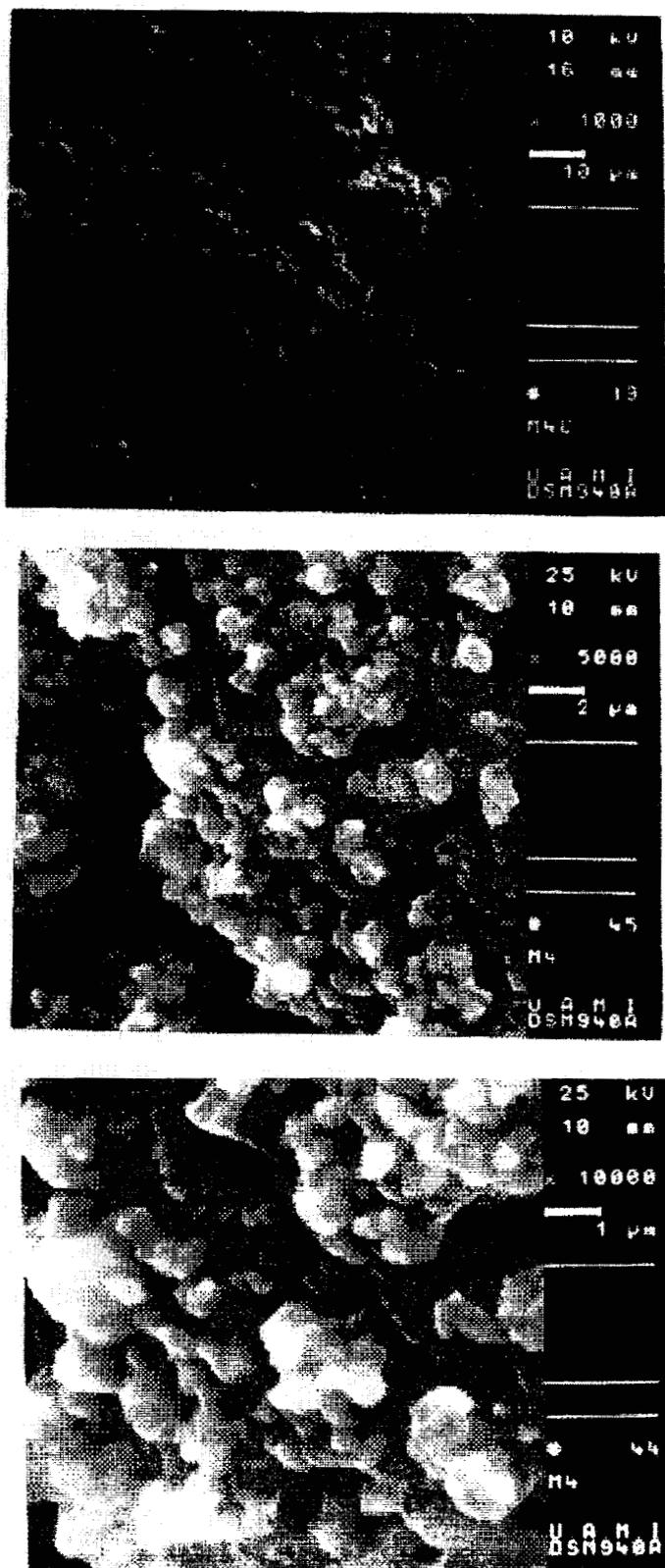
La caracterización microestructural se realizó únicamente para una muestra de  $\text{TiO}_2$  sol-gel pura (sin cobre) y para las muestras  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -1%, 10% y  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -1%, 10% calcinadas a 400 °C. En cada una de las micrografías aparecen las condiciones a las que fueron tomadas.

La Figura 37 presenta las micrografías de la muestra de  $\text{TiO}_2$  pura calcinada a 400 °C. Esta muestra se sintetizó a las mismas condiciones en que se prepararon nuestros materiales (pH 3), con la única excepción de que no contiene cobre. Este análisis lo realizamos para conocer la morfología que presenta la titania y poder establecer las variaciones que presenta con los diferentes contenidos metálicos y el tipo de precursor empleado. En esta Figura se puede apreciar que el material está formado por aglomerados de partículas con formas redondeadas, el tamaño de las partículas se encuentra entre 0.5 y 4 nm aproximadamente. También se aprecia que existe una cierta porosidad en la muestra.

La Figura 38 corresponde a los materiales  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -1%-400 °C, en donde se puede apreciar que este material tiene una morfología similar a la de titania pura. El material está compuesto por partículas esféricas cuyos tamaños son menores en comparación a las de titania, el rango en que se encuentran está entre 0.6 y 2.8 nm aproximadamente. Así mismo se observa que el cobre se encuentra distribuido homogéneamente en todo el material.



**Figura 37.** Microscopia electrónica de barrido (SEM) de la muestra  $\text{TiO}_2$ -400 °C sol-gel pura.



**Figura 38.** Microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$  -1%-  
 $400^\circ\text{C}$  sol-gel.

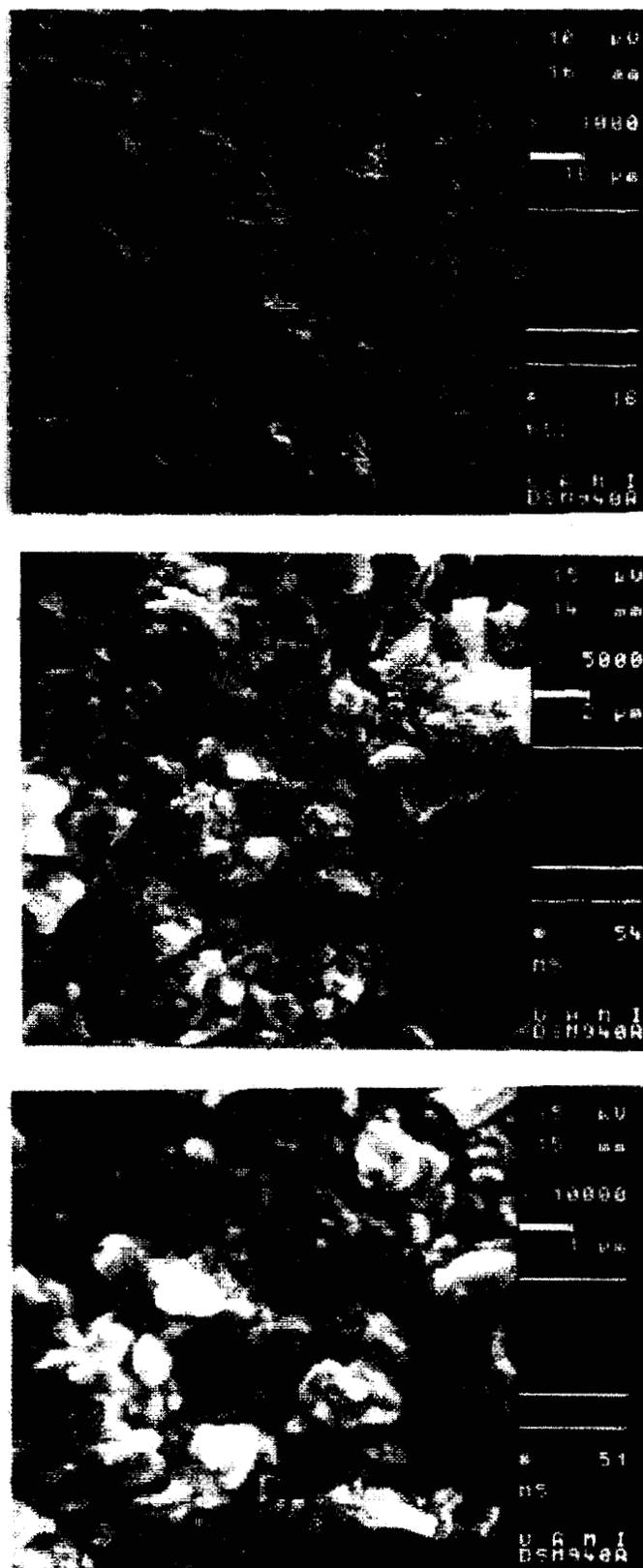
Cuando el contenido de cobre es de 10%, Figura 39, se aprecia que la morfología del soporte es similar a las muestras anteriores, pero también se observa que el cobre ha formado cristales de mayor tamaño con diferentes geometrías. Los cristales de cobre se observan sobre la superficie del soporte y enterrados en él. El tamaño de partícula en este materiales se encuentra entre 0.1 y 2.6 nm.

Las micrografías de la Figura 40 corresponde al material  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2\text{-1\%-400 }^\circ\text{C}$ . A primera vista se observa que esta muestra presenta una morfología de partículas esféricas similar a la de titania, su tamaño oscila entre 0.1 y 1 nm aproximadamente. Conforme se obtienen un mayor acercamiento del material se observan cristales de cobre con diferentes tamaños y geometrías, los cuales se encuentran distribuidos más heterogéneamente. El tamaño de estos cristales esta entre 4 y 4.5 nm.

La muestra del precursor cloruro con 10% de cobre se presenta en la Figura 41. En este material se observan cristales muy grandes con pequeñas partículas depositados sobre estos. La forma de los cristales es irregular y su tamaño se encuentra entre 1.3 y 6.5 nm.

De las micrografías de los diferentes materiales podemos observar lo siguiente:

En el caso de los materiales del precursor sulfato observamos que la porosidad que presentan los materiales con 1% de cobre disminuye al aumentar su contenido de metal. La porosidad que originalmente se observa se va perdiendo hasta tener únicamente materiales



**Figura 39.** Microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$ -10%-400 °C sol-gel.

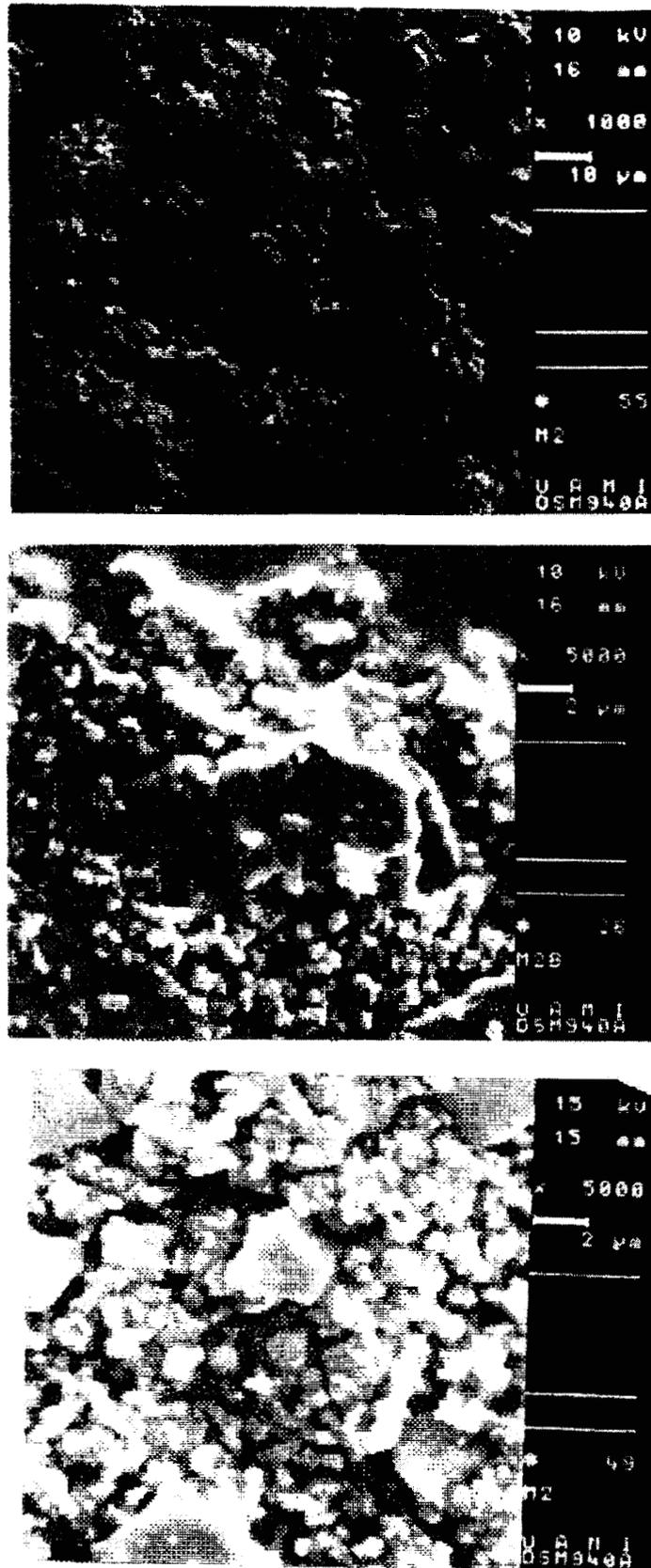
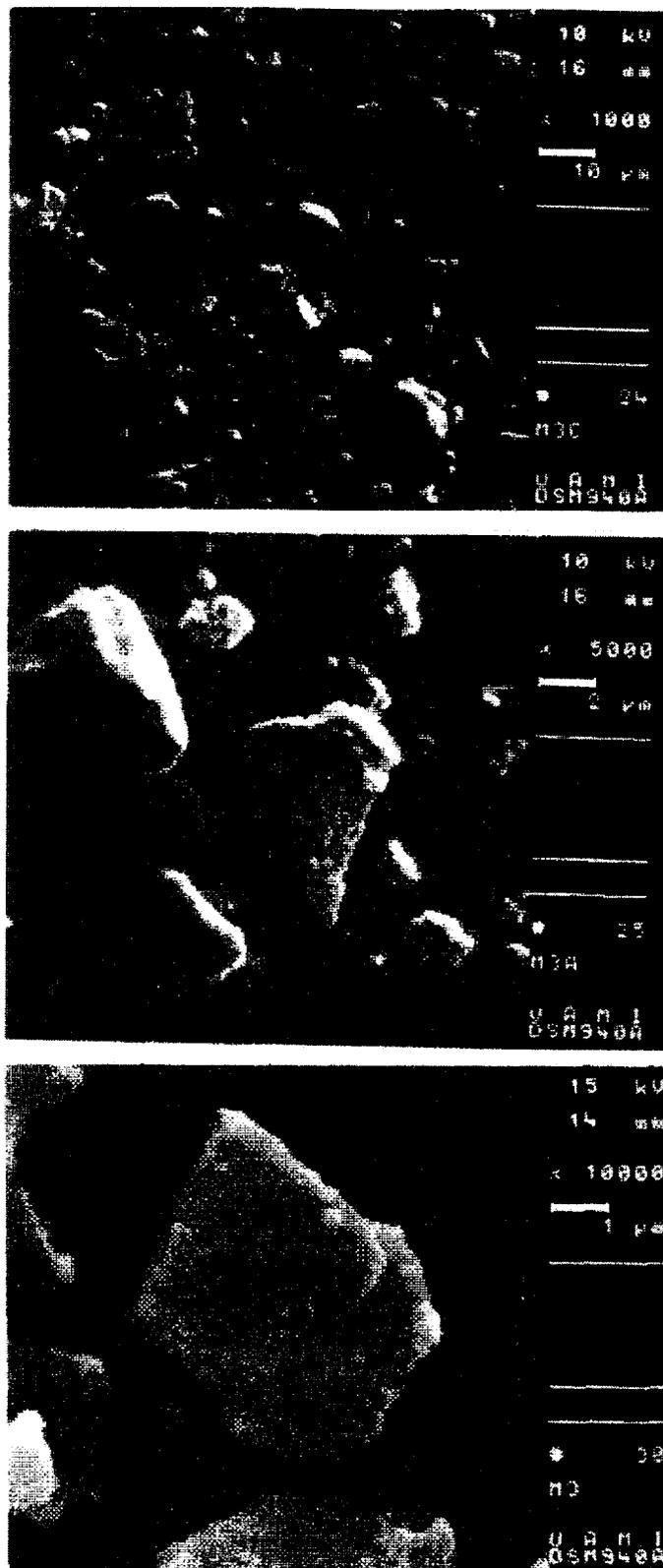


Figura 40. Microscopia electrónica de barrido (SEM) de la muestra  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2\text{-1\%-400 } ^\circ\text{C}$  sol-gel.



**Figura 41.** Microscopia electrónica de barrido (SEM) de la muestra  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$ -10%-400 °C sol-gel.

con un aspecto denso y una superficie rugosa. En los materiales con cloro su porosidad se pierde al tenerse la formación de cristales de mayor tamaño con el aumento en el contenido de cobre. Este comportamiento origina, por lo tanto, que se tengan materiales con área específica baja.

El tamaño de partícula en los materiales estudiados se encuentra en el intervalo de las nanopartículas, los materiales del precursor sulfato presentan una morfología muy similar a la de titania. La característica de nanopartículas hace que mediante difracción de rayos X no se puedan identificarse los compuestos de cobre cuando los materiales son calcinados a 400 °C, por lo que es necesaria una mayor temperatura de calcinación para que se pueda hacer la identificación cristalográfica del cobre.

El cobre presenta una mayor dispersión y un tamaño de partícula más homogéneo en los materiales del precursor sulfato en comparación a los materiales del precursor cloruro. Este comportamiento se observó mediante TPR, en donde se dice que el comportamiento en los diferentes perfiles de reducción se debían al tipo de precursor empleado y a los tamaños de partículas diferentes que constituyen a los materiales, y que las partículas pequeñas son más fáciles de reducir que las de mayor tamaño.

## 7. CONCLUSIONES

Las conclusiones de resultados obtenidos en la caracterización de nuestros materiales  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$  y  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$  Sol-Gel son los siguientes:

- Se establecieron las condiciones de síntesis para la obtención de los materiales  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$  con diferentes precursores y con diferentes contenidos de metal en condiciones ácidas.
- Los materiales presentan la característica de estar altamente hidroxilados. Se observa que los grupos OH están en función de la temperatura de calcinación.
- En general nuestros materiales son mesoporosos, mostrando una tendencia a la macroporosidad, el área específica varía de acuerdo al tipo de precursor empleado y del contenido metálico en cada muestra.
- La concentración de las diferentes fases de titania en los materiales dependen del precursor empleado.
- Cuando se emplea el precursor sulfato, la fase inicial que predomina es la anatasa, la cual se transforma en la fase rutilo por efecto de la temperatura cuando la concentración metálica es de 1%.
- Para concentraciones mayores de 10% la fase anatasa se estabiliza por efecto de los iones sulfatos.
- Los materiales del precursor sulfato no presentan la fase brookita es sus espectros de difracción de rayos X a diferencia de los materiales del precursor cloruro, en donde la fase brookita fue identificada en altas concentraciones [25].

- Se observó que en las muestras frescas y calcinadas a 400 °C el cobre se encuentra altamente disperso, independientemente del tipo de precursor empleado. Formando segregaciones cuando su concentración es mayor al 10%.
- A la temperatura de calcinación de 800 °C el cobre se encuentra como fases tenorita y antlerita cuando el precursor es  $\text{CuSO}_4$ , y únicamente como fase tenorita cuando el precursor fue  $\text{CuCl}_2$ .
- La banda de energía prohibida ( $E_g$ ) de la fase titania fue menor que la reportada en la literatura para los materiales  $\text{Cu/TiO}_2$ , observándose además que las muestras que estaban constituidas por fase brookita presentaban un valor  $E_g$  aún menor que el resto de nuestros materiales. Este resultado es de gran interés, ya que los materiales podrían ser probados no solamente en catálisis si no también en celdas solares, fotocátalisis y en electrodos a base de titania.
- Mediante la técnica TPR nuevamente observamos que las características de los materiales están en función del tipo de precursor empleado, de la temperatura de calcinación y del contenido metálico en nuestros materiales.
- Los perfiles de reducción para las diferentes muestras de los sistemas  $\text{CuSO}_4/\text{TiO}_2$  y  $\text{CuCl}_2/\text{TiO}_2$  resultaron diferentes al perfil del cobre puro, lo que nos sugiere que existe una interacción entre los metales que constituyen a nuestros materiales.
- El precursor cloruro permite una fácil reducción de los compuestos de cobre a diferencia de los materiales con precursor sulfato.
- Los resultados obtenidos indican que la naturaleza de la fase que se obtienen (anatasa o rutilo) controla el grado de dispersión y la reducibilidad de las especies cúpricas.

- El perfil de reducción depende del tamaño de partícula.
- Debido a la complejidad de los sistemas las diferentes señales que se observan en los perfiles TPR no pudieron ser atribuidas a etapas de reducción específicas.
- Mediante TPR realizamos la reducción de compuestos de cobre a bajas concentraciones (1%), lo que nos indica que efectivamente se encuentra presente sobre las diferentes fases de titanio a pesar de que no hayan sido identificados mediante difracción de rayos X.

Con estos resultados alcanzamos los objetivos planteados inicialmente, aunque nuestra investigación no concluye aquí, ya que seguiremos realizando investigaciones referentes a este tipo de materiales, en donde emplearemos otras técnicas complementarias que nos permitan conocer mejor estos sistemas.

## 8. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Z. R. Ismagilov and M. A. Kerzhentsev, *Catal. Rev.-Sci. ENG.* **32** (1990) 51.
- [2] T. López, J. Mendez-vivar and R. Juárez, *J. of Non-Cryst. Solid.* **147 & 148** (1992) 778.
- [3] G. Centi and S. Perathoner, *Applied Catalysis A:General* **132** (1995) 179.
- [4] D. D. Beck and J. W. Sommers, *Applied Catalysis B: Enviromental* **6** (1995) 185.
- [5] K. C. Taylor, *Catal. Rev.-SCI. ENG.*, **35(4)** (1993) 457.
- [6] A. Wöllner, F. Lange, H. Schmelz and H. Közinger, *Applied Catalysis A* **94** (1993) 181.
- [7] M. del Arco, A. Caballero, P. Malet and V. Rives, *J. of Catalysis* **113** (1988) 120.
- [8] C. Sanchez and F. Ribot, *New J. Chem.* **18** (1994) 1007.
- [9] J. Blanco y R. Linarte, *Catálisis: Fundamentos y aplicaciones industriales*, Trillas, México (1976).
- [10] M. Asomoza, Tesis de Doctorado "Síntesis, caracterización y actividad de catalizadores Sol-Gel" UAM-I (1993).
- [11] G. Cocco, L. Schiffini, G. Strukul and G. Carturan, *J. of Catal.*, **65** (1980) 348.
- [12] G. Carturan, G. Cocco, L. Schiffini and G. Strukul, *J. of Catal.*, **65** (1980) 359.
- [13] B. Samanos, P. Boutry and R. Mantarnal, *Academic. Sci. Ser. C.*, **274** (1972) 575.
- [14] W. Zou and R. D. González, *J. of Catal.*, **152** (1995) 291.
- [15] O. V. Krylod, *Catalysis by Non metals*, Academic Press, New York (1970).
- [16] W. Zou and R. D. González, *Catal. Lett.*, **12** (1992) 73.
- [17] A. L. Bonivardi and M. A. Baltanas, *J. of Catal.*, **125** (1990) 243.
- [18] M. Viniegra, R. Gómez and R. D. González, *J. of Catal.*, **111** (1988) 429.
- [19] E. A. Pope, S. Sakka and L. C. Klein, *Sol-Gel Science and Technology*, Ceramic Transactions, Vol. **55**, Weaterville, Ohio (1995).
- [20] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Science*, Academic Press, New York, (1990).
- [21] J. W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*. Vol. **VI**, Longmans, Green and Co. New York, (1930) 530.

- [22] L. C. Lactanius, *De opificio Dei*.
- [23] Génesis Capítulo 11, Versiculo 3.
- [24] Cato the Elder, *De re rustica*.
- [25] P. Vitruvius, *Ten Books on Architecture* (translate from the latin by M. H. Morgan), Dover Publications, Inc., New Yrok, (1960) 331.
- [26] A. Rohr, *Concise Earth History*, Earthbooks, Inc., Denver, Colorolado,(1961) 6
- [27] J. C. Frierman, *Israel Exploration Journal*, **21** (1971) 212.
- [28] W. H. Gourdin and W. D. Kingery, *J. of Field Archeology*, **2** (1976) 133.
- [29] R. Malinowski n and Y. Garfinkel, *Concrete International*, March **62** (1991).
- [30] W. D. Kingery, P. B. Vandiver and M. Prickett, *J. of Field Archeology*, **15** (1988) 219.
- [31] P. B. Vandiver, *Scientific American*, **107** (1990).
- [32] P. B. Vandiver, *Archaeological Ceramics*, Edited by J. S. Olin and A. D. Franklin. Smithsonian Inst. Press, Washington, D. C. (1992) 167.
- [33] B. McCarthy and P. Vandiver, *Metrials Issues in Art and Archaeology II*, MRS Proc. Vol. **185**, Materials Research Society, Pittsburg Pennsylvania, (1990) 495.
- [34] P. B. Vandiver, *New Perspectives on the Art of Ceramics in China*, Edited by G. Kuwayama, University of Hawaii Press, Hawaii (1992) 116.
- [35] W. D. Kingery and P. B. Vandiver, *Ceramic Bulletin*, **62** (1983) 1269.
- [36] H. F. Straub, *A History of Civil Engineering*, Hill, London (1952) 19
- [37] E. A. Pope, S. Sakka and L. C. Klein, *Sol-Gel Science and Technology*, Ceramic Transactions, Vol. **55**, Westerville, Ohio (1995).
- [38] J. Smetaon, *Narrative of the Building of the Addystone Lighthouse*, London (1791).
- [39] L. J. Vicat, *Journ. Phys.*, **86** (1818) 189
- [40] J. Aspdin, British Patent 5022 (1824); British Patent 5180 (1825).
- [41] L. N. Vauquelin, *Ann. Chim. Phys.*, **22**(19), (1797) 179.
- [42] P. Berthier, *Ann. Chim. Phys.*, **50**(2), (1832) 362.
- [43] K. von Chroustchoff, *Bull. Acad. St. Petersburgo*, **35**(3), (1892) 343.
- [44] J. J. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.*, **5**(3) (1842) 199.
- [45] J. B. Von Helmont, *De lithiase, Amstelodami*, **28** (1644).

- [46] J. N. von Fuchs, *Kastner's Archiv.*, **5** (1825) 385.
- [47] F. J. Philips and E. J. Rose, British Patent 151339 (1919)
- [48] T. Bergman, *De terra silicea*, Upsala (1779).
- [49] J. M. Ordway, *Amer. Journ. Science*, **32(2)** (1861) 337.
- [50] T. E. Wood and H. Dislich, *Ceramic Transaction*, Vol. **55**, Westerville, Ohio (1995) 3.
- [51] F. C. Kuhlmann, *Liebig's Ann.*, **106** (1858) 223.
- [52] F. Ransome, British Patent 10360 (1844).
- [53] L. Kessler, *Compt. Rend.*, **96** (1883) 1317.
- [54] A. E. Alexander and P. Johnson, "Colloid Science", Claredon Press, Oxford 1949, p. 1-33.
- [55] F. Wholer, *Ann. Chim. Phys.*, **28(3)** (1850) 382.
- [56] A. C. Becquerel, *Compt. Rend.*, **53** (1861) 1196.
- [57] T. Graham, *Journ. Chem. Soc.*, **17** (1864) 318.
- [58] W. Burton, "Porcelain, Its Art and Manufacture", B. T. Bradford, Ltd., London 1906.
- [59] C. Goetz, German Pat. 76,247 (1891).
- [60] W. A. Patrick, "Silica Gel and Process of Making Same" U. S. Patent 1,297,724 (1919).
- [61] W. A. Patrick, "Catalysts" British Patent 208,656 (1923).
- [62] W. A. Patrick, "Adsorbent and Catalytic Oxides" U. S. Patent 1,520,305 (1924).
- [63] W. A. Patrick, "Porous Catalytic Gels" U. S. Patent 1,577,186 (1926).
- [64] W. A. Patrick, "Gel for Catalytic and Adsorbent Purposes" U. S. Patent 1,577,189 (1926).
- [65] W. A. Patrick, "Tungstic Oxide Gel" U. S. Patent 1,682,239 (1928).
- [66] W. A. Patrick, "Catalytic and Adsorbent Gel" U. S. Patent 1,696,644 (1928).
- [67] W. A. Patrick, "Tungsten Oxide Gel" U. S. Patent 1,848,266 (1932).
- [68] W. A. Patrick, Jr., "Gel For Absorption of Poisonous Gases" U. S. Patent 2,400,709 (1946).
- [69] H. N. Holmes and J. A. Anderson, *Journ. Ind. Eng. Chem.*, **17** (1925) 280.

- [70] S. S. Kistler, "Inorganic Aerogel Compositions" U. S. Patent 2,188,007 (1940).
- [71] S. S. Kistler, "Treatment of Aerogels to Render Them Waterproof" U. S. Patent 2,589,705 (1952).
- [72] J. J. Ebelmen, *Ann. Chim. Phys.*, **16(3)** (1846) 129.
- [73] D. I. Mendeleef, *Khim. zhur. Sok. i Eng.*, **4** (1860) 65.
- [74] L. Troost and P. Hautefeuille, *Ann. Chim. Phys.*, **7(4)** (1876) 452.
- [75] E. Grimaux, *Compt. Rend.*, **98** (1884) 105.
- [76] E. Grimaux, *Bull. Soc. Chim.*, **41(2)** (1884) 157.
- [77] T. E. Wood and H. Dislich, *Ceramic Transaction*, Vol. **55**, Westerville, Ohio (1995) 3.
- [78] G. King and R. Threlfall, "Material for Forming Coatings, for use as Impregnating Agents or for Like purposes" U. S. Patent 1,809,755 (1928).
- [79] G. King, *Paint Man.*, **1** (1931) 16-20.
- [80] A. B. Ray, "Method of Depositing Silica on Material" U. S. Patent 2,027,931 (1934).
- [81] C. P. Marsden, "Method of Coating Glass" U. S. Patent 2,329,632 (1938).
- [82] W. Geffcken and E. Berger, "Method for Producing Layer on Solid Objects" U. S. Patent 2,366,516 (1945).
- [83] W. Geffcken, *Angew. Chem.*, **60(1)** (1948) 1.
- [84] T. E. Wood and H. Dislich, *Ceramic Transaction*, Vol. **55**, Westerville, Ohio (1995) 3.
- [85] C. J. Christensen, "Switchig Device" U. S. Patent 2,347,733 (Appl. 1941).
- [86] A. Kreshkov, *Reports of the Academy of Sciences*, **59** (1948) 723.
- [87] G. A. Bole, "Ceramic Process" U. S. Patent 2,603,570 (1952).
- [88] H. D. Cogan and C. A. Settertrom, *Chem. Eng. News*, **24** (1946) 2499.
- [89] D. McLachlan, Jr., "Method of Preparing Finely Comminuted Oxides" U. S. Patent 2,269,059 (1942).
- [90] H. R. Moulton, "Reflection Reducing Containing Having a Gradually Increasing Index of Reflaction" U. S. Patent 2,432,484 (1947).

- [91] E. A. Thurber, "Process for Producing a Silica Coating" U. S. Patent 2,692,338 (1954).
- [92] S. Mclean, "Method of Forming A Transparent Reflection Reducing Coating on Glass and The Article Resulting Therefrom" U. S. Patent 2,639,999 (1953).
- [93] J. S. Kirk, "Chemical Processes and products" Patent 2,395,880 (1946).
- [94] J. H. Wills and J. F. Hazel, "Manufacture of Silica Filled Materials" U. S. Patent 2,649,388. (1953).
- [95] G. C. Connolly, "Titania Gel-Boria Catalyst and its Method of Preparation" U. S. Patent 2,424,152 (1947).
- [96] M. M. Marisic, "Gel Pellets" U. S. Patent 2,385,217 (1945).
- [97] M. M. Marisic and E. M. Griest, "Preparation of Zirconia Gel" U. S. Patent 2,467,089.
- [98] G. C. Connolly, "Preparation of Silica-Alumina Gel" U. S. Patent 2,474,888 (1949).
- [99] J. A. Anderson and V. Voorhees, "Process of Making Spheroidal Gel Particles" U. S. Patent 2,468,857 (1945).
- [100] C. L. Thomas and E. C. Lee, "Preparation of a Silica-Alumina-Zirconia Catalyst" U. S. Patent 2,439,994 (1948).
- [101] J. A. Pierce and C. N. Kimberlin, Jr., "Preparation of Spherical Gel Particles" U. S. Patent 2,474,910 (1949).
- [102] P. A. Lefrancois, "Alumina Cotaining Catalyst" U. S. Patent 2,840,529 (1958).
- [103] J. G. Fife, "Catalytic Processes" British patent 586,945 (1947).
- [104] F. Kainer, *Kolloid Zeitschrift*, **114** (1949) 54.
- [105] A. C. Coates and L. Saunders, "Improvements in the Manufacture of Aluminium Alkoxides" British Patent 654,408 (1951).
- [106] C. N. Kimberlin, Jr., "Preparation of Alumina by Burning" U. S. Patent 2,754,176 (1956).
- [107] K. S. Mazdiasni and C. T. Lynch in "Special Ceramics 1964" Ed. P. Popper, Academic Press, New York, 1965, pp. 115.
- [108] K. S. Mazdiasni, R. T. Dolloff and J. S. Smith II, *J. Amer. Ceramic. Soc.*, **52** (1969) 523.

- [109] K. S. Mazdiyasi, C. T. Lynch and J. S. Smith II, *J. Amer. Ceramic. Soc.*, **50** (1967) 533.
- [110] F. T. Fitch, M. G. Sanchez and M. C. Vanik, "Improvements Relating to Hydrous Oxide Sols" British Patent 905,919 (1962).
- [111] C. T. Hardy in "Sol-Gel Processes for Ceramic Nuclear Fuels", IAEA, Australia (1968) 33.
- [112] J. L. Kelly, A. T. Kleinsteuber, S. D. Clinton and O. C. Dean, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **4** (1965) 212.
- [113] M. E. A. Hermans and H. S. G. Slooten, Proc. 3rd UN Int. Conf. on Peaceful Uses of atomic Energy, (1964) 450.
- [114] H. Schroder "Transparent, Conductive, Reflection-Reducing Coatings On Non-Conductive Objects and Method" U. S. Patent 3,094,436 (1963).
- [115] H. Dislich and P. Hinz, *J. Non-Cryt. Solids*, **48** (1982) 11.
- [116] H. Dislich, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, **10**(6) (1971) 363.
- [117] R. K. Iler, "The Chemistry of Silica", Wiley, N. Y., (1979).
- [118] P. Arthur, Jr., "Process For The Production of Fibrous Alumina Monohydrate" U. S. Patent 3,056,747 (1962).
- [119] O. B. Willcox, "Alumina Oxide Production" U. S. Patent 3,039,849 (1962).
- [120] J. Bugosh, "Fibrous Alumina Monohydrate and Its Production" U. S. Patent 2,915,475 (1959).
- [121] G. B. Alexander and J. Bugosh, "Concentrated Zirconia and Hafnia Aquasols and Their Preparation" U. S. Patent 2,984,628 (1961).
- [122] A. Clearfield, "Process for the Production of Cubic Crystalline Zirconia" U. S. Patent 3,334,962 (1967).
- [123] J. L. Woodhead, "Zirconium Compounds" U. S. Patent 3,518,050 (1970).
- [124] R. M. Beasley and H. L. Johns, "Inorganic Fibers and Method of Preparation" U. S. Patent 3,082,099 (1963).
- [125] E. Wainer, B. C. Raynes, and A. L. Cunningham, "Liquid polymers, Solid Articles made Therefrom and Methods of Preparing Same" U. S. Patent 3,180,741 (1965).

- [126] R. H. Kelsey, "Preparation of Inorganic Oxide Monofilaments" U. S. Patent 3,311,689 (1963).
- [127] J. E. Blaze, Jr., "Process of Manufacturing Refractory Fibers" U. S. Patent 3,322,865 (1967).
- [128] L. E. seufert, "Alumina Fiber" U. S. Patent 3,808,815 (1974).
- [129] G. Winter, M. Mansmann and H. Zirngibl, "Inorganic Fibres and Process for their Production" British patent 1,323,229 (1973).
- [130] W. Verbeek, "Production of Shaped Articles of Homogeneous of Silica Carbide and Nitride" U. S. Patent 3,853,567 (1974).
- [131] H. G. Sowman, *Ceramic Bulletin*, **67**(12) (1988) 1911.
- [132] H. G. Sowman, "Refractory Fibers and Other Articles of Zirconia and Silica Mixtures" U. S. Patent 3,709,706 (1973)
- [133] H. G. Sowman, "Aluminium Borate and Aluminium Borosilicate Articles" U. S. Patent 3,795,524 (1974).
- [134] R. N. Howard and H. G. Sowman, "Spheroidal Composite Particle and Method of Making" U. S. Patent 3,916,584 (1975).
- [135] M. A. Leitheiser and H. G. Sowman, "Non-Fused Aluminium Oxide-Based Abrasive mineral" U. S. Patent 4,314,827 (1982).
- [136] B. E. Yoldas, *Ceramic Bulletin*, **54**(3) (1975) 286.
- [137] L. L. Hench and J. K. West, *Chem. Rev.*, **90** (1990) 33.
- [138] E. J. A. Pope, Y. Sano, S. Wang and A. Sarkar, "Sol-Gel Process for Glass and Ceramic articles" U. S. Patent 5,023,208 (1991).
- [139] W. Zou and R. D. González, *J. of Catalysis*, **152** (1995) 291.
- [140] L. C. Klein, *Ann. Rev. Mar. Sci.*, **15** (1985) 227.
- [141] B. E. Yoldas, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **1** (1993) 65.
- [142] T. López, M. Asomoza, L. Razo and R. Gómez, *J. Non-Cryst. Solids*, **108** (1989) 45.
- [143] L. K. Campbell. B. K. Na and E. I. Ko, *Chem. Mater.*, **4** (1992) 1329.
- [144] S. J. Teichner, G. A. Nicolaon, M. A. Vicarini and G. E. E. Gardes, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **5** (1976) 245.
- [145] K. Balakrishnan and R. D. González, *J. Catalysis*, **144** (1993) 395.

- [146] T. López, P. Bosch, M. Moran and R. Gómez, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 1671.
- [147] T. López, I. Herrera, J. Méndez, P. Bosch, R. Gómez and R. D. González, *J. Non-Cryst. Solids*, **147** (1992) 753.
- [148] C. Sánchez and J. Livage, *New J. Chem.*, **14** (1990) 513.
- [149] T. López, M. Asomoza, P. Bosch, E. Garcia-Figueroa and R. Gómez, *J. of Catalysis*, **138** (1992) 463.
- [150] H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **112** (1989) 419.
- [151] K. Tanabe, *Mater. Chem. Phys.*, **13** (1985) 347.
- [152] H. D. Gesser and P. C. Goswami, *Chem. Rev.*, **89** (1985) 765.
- [153] K. J. McNeil, J. A. Dicarpio, D. A. Walsh and R. F. Pratt, *J. ACS*, **102** (1980) 1859.
- [154] E. J. A. Pope and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **87** (1986) 185.
- [155] C. L. Rollinson, *The Chemistry of the Coordination Compounds*, J. C. Ballar (ed.), Rheinhold, New York, 1956.
- [156] M. Ardon and B. Magyar, *J. ACS*, **106** (1984) 3359.
- [157] V. Baran, *Coord. Chem. Rev.*, **6** (1971) 65.
- [158] C. J. Brinker and G. W. Sherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, Inc., San Diego, 1990.
- [159] C. M. Pajonk, *Appl. Catal.*, **72** (1991) 217.
- [160] G. A. Nicolaon and S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **8** (1968) 3107.
- [161] C. G. Swain, R. M. Esteve and R. H. Jones, *J. ACS*, **71** (1949) 965.
- [162] M. Yamene, S. Aso, S. Okano and T. Sakaino, *J. Mater. Sci.*, **14** (1979) 607.
- [163] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1970.
- [164] T. López, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **47** (1992) 21.
- [165] T. López, M. Asomoza and R. Gómez, *J. Non-Cryst. Solids*, **147** (1992) 769.
- [166] A. Boonstra and T. Benards, *J. Non-Cryst. Solids*, **105** (1988) 207.
- [167] K. A. Andrianov, *Metal Organic Polymers*, Wiley, New York, 1965.
- [168] R. Aelion, A. Loebel and F. Eirich, *J. ACS*, **72** (1950) 5705.
- [169] C. G. Swain, R. M. Esteve and R. H. Jones, *J. ACS*, **71** (1949) 965.
- [170] E. J. A. Pope and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **87** (1986) 185.

- [171] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Roqueal and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **57** (1985) 603.
- [172] T. López, A. Romero and R. Gómez, *J. Non-Cryst. Solids*, **127** (1991) 307.
- [173] J. N. Armor, E. J. Carlson and P. M. Zambri, *Appl. Catal.*, **19** (1985) 339.
- [174] S. Matsuda and A. Kato, *Appl. Catal.*, **8** (1983) 149.
- [175] A. W. Czanderma, C. N. Ramachandra, C. N. R. Rao and Honig, *The Anatasa-Rutile Transition*, *Trans. Faraday Soc.*, **48** (1958) 1069.
- [176] J. Andrade and D. M. Pasquevich, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992) 2934.
- [177] S. R. Yoganarasimhan and C. N. R. Rao, *Trans. Faraday Soc.*, **58** (1962) 1579.
- [178] A. F. Trotman-Dickenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, (1973).
- [179] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford, (1962).
- [180] T. J. Truex, R. A. Searles and D. C. Sun, *Platinum Metal Rev.*, **36** (1992) 2.
- [181] M. Iwamoto and N. J. Mizuno, *Automotive Eng. D: Proc. Inst. Mech. Eng.*, **207** (1993) 23.
- [182] M. Iwamoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84** (1994) 1395.
- [183] M. Iwamoto and Y. Yahiro, *Catal. Today*, **22** (1994) 5.
- [184] G. Centri and S. Perathoner, *Appl. Catal., A: General*, **132** (1995) 179.
- [185] M. del Arco, A. Caballero, P. Malet and V. Rives, *J. of Catal.*, **113** (1988) 120.
- [186] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, File No. 5-661 (1971).
- [187] H. Kobayashi, N. Takezawa, M. Shimokawabe and K. Takahashi, *In Preparation of Catalysts*, (G. Poncelet, P. Grange and P. A. Jacobs, Eds.), Vol. 3, p. 697 Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [188] F. S. Delk II and A. Vavere, *J. of Catal.*, **85** (1984) 380.
- [189] C. Martin, V. Rives and P. Malet, *Powder Technol.*, **46** (1986) 1.
- [190] F. Boccuzzi, E. Guglielminotti, G. Martra and G. Cerrato, *J. of Catal.*, **146** (1994) 449.
- [191] K. S. W. Sing, H. D. Everett, R. A. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **57** (1985) 603.
- [192] B. C. Lippens and J. H. Boer, *J. of Catal.*, **4** (1965) 319.

- [193] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2nd Ed., p. 554. Elsevier, New York, 1984.
- [194] S. J. Gentry, N. W. Hurst and A. Jones, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **I 77** (1981) 603.
- [195] G. Fiero, M. Lo Jacono, M. Inversi, G. Moretti, P. Porta and R. Lavecchia, *Proc. 10th Inter. Congr. Catal.*, Budapest, 1992.
- [196] H. H. Vege and L. T. Atkins, *J. of Catal.*, **1** (1962) 171.
- [197] S. D. Robertson, B. D. McNicol, J. H. de Baas, S. C. Kloet and J. W. Jenkins, *J. of Catal.*, **37** (1975) 424.
- [198] E. Ruckenstein and B. Pulvermacher, *J. of Catal.*, **29** (1973) 224.
- [199] N. W. Hurts, S. J. Gentry and A. Jones., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **24** (1982) 233.
- [200] P. A. Sermon and G. C. Bond, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **24** (1982) 233.
- [201] P. A. Sermon, K. Rollins, P. N. Reyes, S. A. Lawrence, M. A. Martin Luengo and M. J. Davies, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **I 83** (1987) 1347.
- [202] H. W. Chen, J. M. White and J. G. Ekerdt, *J of Catal.*, **99** (1986) 293.
- [203] T. López, E. Sánchez, P. Bosh, Y. Meas and R. Gómez, *Mat. Chem. and Phys.*, **32** (1992) 141.
- [204] R. K. Dwivedi *J. Mater. Sci. Lett.*, **5** (1986) 373.
- [205] A. Chiorino, F. Boccuzi, G. Ghiotti, *Surface Science*, **189** (1987) 894.
- [206] E. Sánchez and T. López, *Materials Letter*, **25** (1995) 271.
- [207] R. J. H. Clark, *The Chemistry of Ti and V.*, Elsevier, Holland (1968).
- [208] J. Disdier, J. Hermann and P. Pichat, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **I 79** (1983) 651.
- [209] T. López, E. Sánchez, P. Bosch, Y. Meas and R. Gómez, *Mat. Chem. and Phys.*, **32** (1992) 141.
- [210] M. del Arco, A. Caballero, P. Malet and V. Rives, *J. of Catal.*, **113** (1988) 120.
- [211] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, Surface, Area and Porosity*, 2nd Ed., Academic Press, London, 1982.
- [212] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Diccrotti, J. Rouquerol and T. Siemienewska, *Pure & Appl. Chem.*, **57** (1985) 603.

- [213] E. P. Barret, L. G. Joyner y P. P. Halenda., *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951) 373.
- [214] B. C. Lippens and J. H. de Boer, *J. of Catal.*, **4** (1965) 319.
- [215] H. Kobayashi, N. Takezawa, M. Simokawabe, K. Takahasi, *Preparation of Catalysts*, G. Poncelod, Grange and P. A. Jacobs, Vol. 3, 696, Elsevier, Amsterdam (1983).
- [216] T. López, E. Sánchez, P. Bosh, Y. Meas and R. Gómez, *Material Chemistry and Physics*, **32** (1992) 141.
- [217] X. Bokihimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, E. Sánchez and R. Gómez, *J. Mater. Res.*, Vol. **10**, No.11 (1995) 2788.
- [218] T. López, R. Gómez, J. L. Boldú, E. Muñoz, X. Bokhimi and O. Novaro, *Mat. Res. Soc. Symp.*, **380** (1995).
- [219] R. A. Yeung, A. Sakthivel, T. S. Moss, C. O. Paiva-Santos, *J. Appl. Crystallogr.*, **28** (1995) 28.
- [220] Margarita Schneider EDV-Vertrieb, Starnbergweg 18, D-8134 Pöcking, Germany, **1992**, Tel. 0049-8157-8727, Fax. 0049-8157-4527.
- [221] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.*, **20** (1987) 79.
- [222] E. Prince, *J. Appl. Crystallogr.*, **14** (1981)157.
- [223] Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, E. Sánchez, and R. Gómez, *J. Mater. Res.*, **10** (1995) 2788.
- [224] H. Kobayashi, N. Takezawa, M. Shimokawabe, K. Takahasi, *Preparation of Catalysts*, G. Poncelot, Grange and P. A. Jacobs, Vol. **3**, 696. Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [225] O. Chimal, T. López, M. Asomoza, R. Gómez, X. Bokhimi, A. Morales and O. Novaro, *Chem. of Mat.*, En prensa.
- [226] M. del Arco, A. Caballero, P. Malet and V. Rives, *J. of Catal.*, **113** (1988) 120.
- [227] A. Wöller, F. Lange, H. Schmelz and H. Knözinger, *Appl. Catal.*, **A94** (1993), 181.
- [228] F. S. Delk II, A. Vavere, *J. of Catal.*, **85** (1984) 380.
- [229] B. N. Fabio, M. Schmal, M. Primet and R. Frety, *Appl. Catal.*, **78** (1991) 125.
- [230] T. C. Chang, J. J. Chen and C. T. Yeh, *J of Catal.*, **96** (1985) 51.

- [231] A. S. Maia, M. Schmal, R. Frety, in F. Casio, G. del Ángel, O. Bermúdez and R. Gómez (Editor), *Proceedings 11th Ibero-American Congress on Catalysis*, IMP and UAM Pub., Guanajuato, Vol. 1, 1988, p.99.
- [232] G. Fierro, M. Lo Jacono, M. Inversi, G. Moretti, P. Porta and R. Lavecchia, *Proc. 10th Inter. Congre. Catal.*, Budapest 1992.
- [233] P. A. Sermon, K. Rollins, P. N. Reyes and M. J. Davies, *J. Chem Soc. Faraday Trans.*, **I 83** (1987) 1347.
- [234] Y. Soma-Noto and W. M. H. Sachtler, *J. of Catal.*, **32** (1974) 315.
- [235] M. Primet, M. V. Mathieu and W. M. H. Sachtler, *J. of Catal.*, **44** (1976) 324.
- [236] S. J. Gentry, N. W. Hurts and A. Jones, *J. Chem Soc. Faraday Trans. I* **77** (1981) 603.
- [237] F. Boccuzzi, A. Chiorino, G. Martra, M. Gargano, N. Ravasio and B. Carrozzini, *J. of Catal.*, **165** (1997) 129.
- [238] H. Kobayashi, N. Takezawa, M. Shimokawabe and K. Takahashi, *Preparation of Catalysts* ( G. Poncelet, P. Grange and P. A. Jacobs Eds.), Vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 637.
- [239] N. W. Hurts, S. J. Gentry and A. Jones, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **24** (1982) 233.
- [240] E. Ruckenstein and B. Pulvermacher, *J. of Catal.*, **29** (1973) 224.
- [241] S. D. Robertson, B. D. McNicol, J. H. de Baas, S. C. Kloet and J. W. Jenkins, *J. of Catal.*, **37** (1975) 424.

## **APÉNDICE.**

Durante el transcurso de prácticamente cualquier proyecto de investigación, la caracterización de los compuestos obtenidos mediante reacciones de síntesis o procesos de extracción de sus fuentes naturales constituye una de las etapas cruciales para establecer mecanismos de reacción, relaciones estructura-actividad o predecir productos de reacción al inferir la reactividad de los sustratos, o simplemente conocer en detalle su estructura.

A continuación se describe el principio de las técnicas de caracterización empleadas en el presente trabajo, al final de esta sección se dan algunas referencias para obtener información más detallada acerca de las mismas.

## 9.1. ANÁLISIS TÉRMICO (AT).

El análisis térmico reúne a un conjunto de técnicas instrumentales que permiten la detección y medición de los cambios en las propiedades físicas o químicas de un material como una función de la temperatura. Independientemente de la variable que se este midiendo (energía, masa, longitud, diferencia de temperaturas, etc.), los instrumentos empleados en el análisis térmico tienen ciertos elementos en común.

La Figura 9.1 presenta un diagrama generalizado del análisis térmico. La muestra o sistema que se quiere estudiar se coloca dentro de una cámara cuya temperatura se regula mediante un programador. Los cambios que ocurren en la muestra se detectan por un transductor, el cual produce una señal, usualmente un voltaje, que es proporcional al cambio que se presenta. El cambio en el voltaje durante el análisis se amplifica y se gráfica en un registrador.

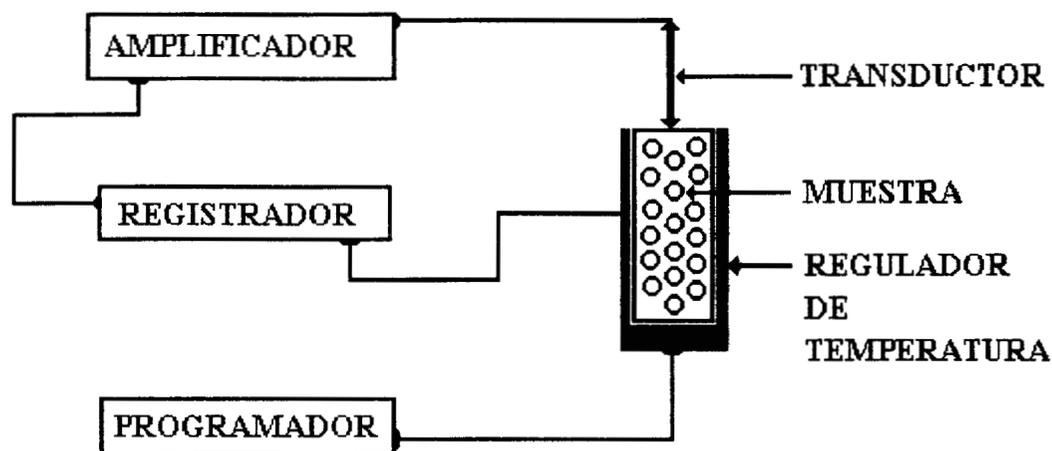


Figura 9.1. Sistema general del Análisis Térmico (AT).

El *programador* de temperatura debe ser capaz de mantener constante la temperatura del medio ambiente que rodea a la muestra (operación isotérmica), además, deberá ser capaz de poder variar la temperatura como una función conocida del tiempo (generalmente lineal) y cuya velocidad de calentamiento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ ) pueda ser seleccionada a voluntad.

El *transductor* deberá estar colocada lo más cerca posible de la muestra, pero nunca dentro de ella. Los sistemas de amplificación están generalmente unidos al transductor en particular y deben ser amplificadores de alta sensibilidad y de bajo ruido.

Los *aparatos de registros* más usuales (por su facilidad de manejo) para la interpretación y almacenamiento de datos son los registradores X-Y o T. La variable dependiente se gráfica en el eje de las ordenadas en función de la temperatura de la muestra o del tiempo en el eje de las abscisas.

Las principales técnicas del Análisis Térmico son:

**1. Análisis Termogravimétrico (TGA).**

Thermogravimetric Analysis.

La termogravimetría mide las variación de masa de un muestra determinada conforme la temperatura aumenta. Una gráfica de masa contra temperatura permite conocer la estabilidad térmica, las velocidades de reacción, los procesos de reacción y la composición de la muestra.

**2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).**

Differential Scanning Calorimetry

Esta técnica mide la diferencia de la energía absorbida o liberada por la muestra en función de la temperatura de la muestra.

**3. Análisis Térmico Diferencial (DTA).**

Differential Thermal Analysis.

El análisis térmico diferencial monitorea las diferencia de temperatura entre una muestra y un compuesto de referencia en función de la temperatura. Los datos obtenidos son utilizados para estudiar los calores de reacción, cinética, transiciones de fase, estabilidad térmica, composición y pureza de la muestra, puntos críticos y diagramas de fase. \*

**4. Análisis Termo-Mecánico (TMA).**

Thermo-Mechanical Analysis.

En esta técnica se realiza la medición de la variación de la longitud o el volumen de la muestra en función de la temperatura de la muestra.

Estas cuatro técnicas son las más usuales. El esquema general del Análisis Térmico se presenta en la Figura 9.2. Obviamente estas técnicas sólo forman una pequeña parte del Análisis Térmico (AT), pues cualquier técnica instrumental puede considerarse como un método del AT si el parámetro medido se determina como una función de la temperatura. De igual manera se debe hacer notar que la utilización de una sola técnica del AT puede no proporcionar suficiente información sobre un sistema dado, por lo que es necesario información complementaria proporcionada por otras técnicas termoanalíticas.

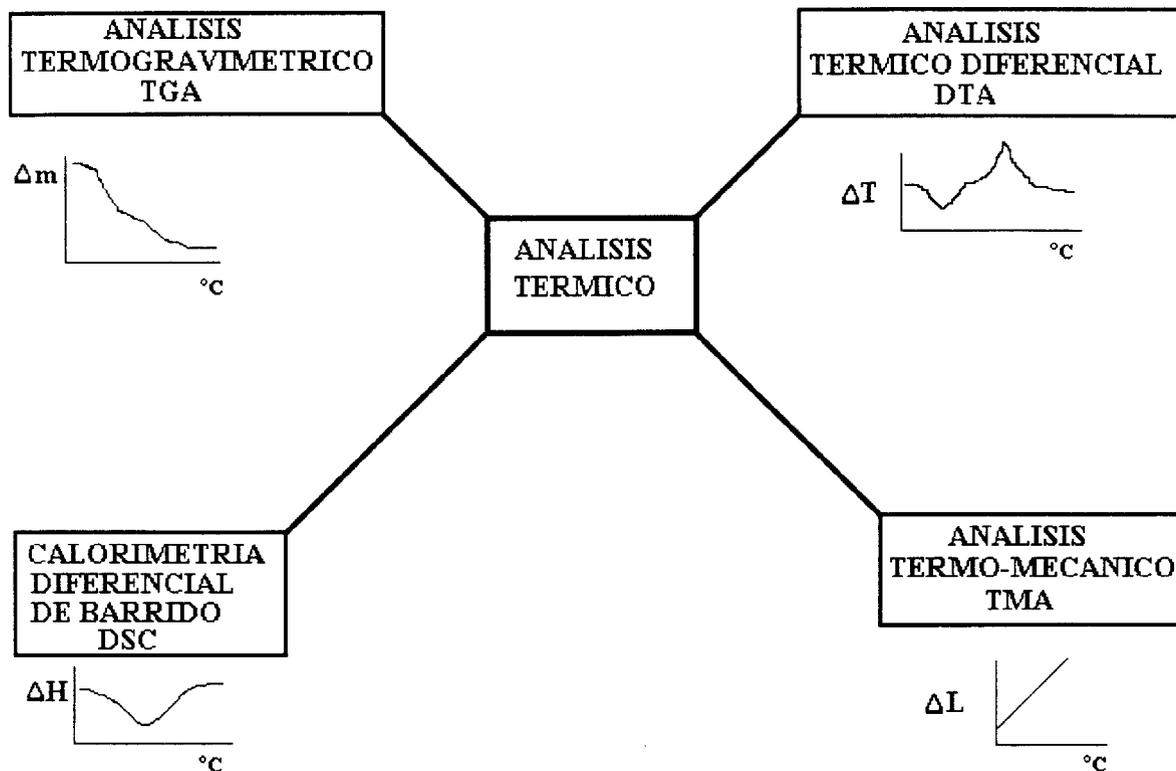


Figura 9.2. Algunas Técnicas del Análisis Térmico.

### 9.1.1. Análisis Termogravimétrico (TGA).

En un análisis termogravimétrico, se registra en forma continua la masa de una muestra a medida que se aumenta la temperatura en forma lineal, desde la temperatura ambiente hasta valores tan altos como 1200  $^{\circ}\text{C}$ . Una gráfica de la masa en función de la temperatura (un termograma) proporciona información tanto cuantitativa como cualitativa.

El aparato necesario para realizar un análisis termogravimétrico incluye: **1)** una balanza analítica sensible; **2)** un horno; **3)** un mecanismo para controlar y programar la temperatura del horno; y **4)** un registrador que proporciona una gráfica de la masa de la muestra en función de la temperatura. A menudo, se necesita un equipo auxiliar para proporcionar una atmósfera inerte alrededor de la muestra.

La instrumentación de TGA esta basada en una Termobalanza que permite medir las variaciones de masa de la muestra en función de la temperatura, la cual aumenta linealmente bajo un programa de calentamiento. La balanza opera generalmente bajo el principio de balance a cero y sus brazos se mantienen en la posición de referencia por medio de un mecanismo activado por un sistema eléctrico que a su vez es regulado ópticamente.

La muestra que se analizará se coloca en un platillo de Pt o Al que se suspende de una barra de cuarzo, la cual es uno de los brazos de la balanza. El termopar (que es movable), se coloca muy cerca de la muestra para medir su temperatura. El tubo de cuarzo que encierra en conjunto al platillo, al brazo de la balanza y al termopar sirve a su vez como conducto para el flujo de gases que pueden hacerse circular alrededor de la muestra. El mecanismo de la balanza se puede deslizar sobre guías horizontales de manera que la muestra pueda colocarse en el centro del horno.

Los brazos de la balanza están unidos mecánicamente a una bobina en forma muy semejante a la de un galvanómetro. El brazo posterior de la balanza tiene una pequeña lámina con una ranura que cubre o descubre un pequeño foco cuya luz incide sobre una celda fotoeléctrica, la cual regula la corriente que circula a través de la bobina. Un aumento en la masa de la muestra provoca un aumento correspondiente en la corriente de la bobina a fin de mantener la posición de equilibrio, y a su vez, esta corriente determina la posición de la plumilla del registrador.

El horno de un aparato termogravimétrico está programado por lo general para aumentar la temperatura en forma lineal a una velocidad preestablecida (típicamente de 0.5 a 25 °C/min.). El intervalo de temperatura para la mayoría de los instrumentos va desde la temperatura ambiente hasta 1200 °C. Las temperaturas se establecen por medio de una termocupla localizada tan cerca de la muestra como sea posible. La aislación y el enfriamiento del exterior al horno es necesario para evitar la transferencia de calor a la balanza.

El análisis termogravimétrico (TGA) presenta dos modos principales de operación: *la termogravimetría estática o isotérmica*, en la cual la masa de la muestra se registra como una función del tiempo a temperatura constante; y *la termogravimetría dinámica*, en la que la muestra se calienta en una forma programada. Esta última forma del TGA es la de mayor interés en la práctica.

Una aplicación importante de la termogravimetría es la de definir las condiciones térmicas necesarias para producir una forma pura ponderable para la determinación gravimétrica de una especie química.

### **Factores que afectan al TGA.**

Al igual que en cualquier otra técnica instrumental, en la termogravimetría existe un gran número de factores que afectan la naturaleza y precisión de los resultados experimentales. Algunos de estos factores se citan a continuación.

### Factores Instrumentales.

- Velocidad de calentamiento.
- Velocidad del papel graficador.
- Atmósfera del horno.
- Geometría de soporte de la muestra y del horno.
- Sensibilidad del registrador.
- Composición del soporte de la muestra.

### Características de la muestra.

- Cantidad de la muestra.
- Adsorción de la atmósfera en el horno.
- Tamaño de partícula.
- Empaquetamiento de la muestra.
- Naturaleza de la muestra.

### Fuentes de error.

- Efectos de flotación del recipiente.
- Variaciones en el mecanismo de registro.
- Efectos electrostáticos en el mecanismo de la balanza.
- Calibración de los brazos de la balanza.
- Reacción presentada entre la muestra y el platillo.

#### 9.1.2. Análisis Térmico Diferencial (DTA).

Las diferencia de temperatura entre la muestra a analizar y una sustancia de referencia (inerte) pueden ser observadas cuando ocurren cambios que involucran a los calores de reacción, cambios de fase o cambios estructurales.

Si el  $\Delta H$  es positivo (reacción endotérmica), la temperatura de la muestra disminuye en comparación con la temperatura de la muestra de referencia. Si el  $\Delta H$  es negativo (reacción exotérmica), entonces la temperatura de la muestra es mayor que la de referencia. El DTA es más utilizado que el TGA porque no se limita a las reacción en las que ocurre un cambio de masa, por otro lado, una reacción con  $\Delta H = 0$  no puede ser observada. La Tabla 9.1 enlista diferentes tipos de reacción observados y la naturaleza del  $\Delta H$  que se espera.

En términos generales el análisis térmico diferencial (DTA) es la medición de la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) entre el material o sustancia que se este estudiando y un material inerte empleado como muestra de referencia. Ambas sustancias (material en estudio y muestra de referencia) se calienta dentro de un horno común a una velocidad de calentamiento que usualmente varía linealmente con respecto al tiempo. La sustancia empleada como referencia deberá tener la característica de no sufrir ningún cambio físico o químico dentro del intervalo de temperaturas empleado.

Tabla 9.1. Calores de reacción y procesos observados durante DTA.

FENÓMENO	CALOR DE REACCIÓN	
	EXOTÉRMICO	ENDOTÉRMICO
<b>FÍSICO</b>		
TRANSICIÓN CRISTALINA	X	X
FUSIÓN	--	X
VAPORIZACIÓN	--	X
SUBLIMACIÓN	--	X
ADSORCIÓN	X	--
DESORCIÓN	--	X
ABSORCIÓN	--	X
<b>QUÍMICO</b>		
QUIMISORCIÓN	X	--
DESOLVATACIÓN	--	X
DESHIDRATACIÓN	--	X
DESCOMPOSICIÓN	X	X
DEGRADACIÓN OXIDATIVA	X	--
OXIDACIÓN EN ATM. GASEOSA	X	--
REDUCCIÓN EN ATM. REDUCTIVA	--	X
REACCIONES REDOX	X	X
REACCIÓN ESTADO SÓLIDO	X	X

Las medidas térmicas diferenciales han sido utilizadas para los estudios relacionados con el comportamiento térmico de compuestos inorgánicos tales como los silicatos, ferritas, arcillas, óxidos, cerámicas y vidrios.

El analizador térmico diferencial consta de dos termopares. Uno de ellos se coloca en la muestra que se va a analizar y el otro en el material inerte seleccionado como referencia. El material de referencia que más se utiliza es  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ya que no presenta cambios físicos dentro del intervalo de temperaturas a las cuales se trabaja el DTA (20 a 1600 °C).

Cuando la temperatura de la muestra y la de referencia son iguales el voltaje de salida entre los dos termopares es cero. Cuando difieren las temperaturas de la muestra y la de referencia, el voltaje neto entre los termopares es proporcional a la diferencia de temperaturas entre la muestra y la de referencia. Las variables registradas son  $\Delta T$  en las ordenadas y la temperatura (T) de la muestra en las abscisas, en algunos casos, el tiempo (t) también puede ser graficado en la posición de las abscisas.

Las curvas del DTA son utilizadas cualitativa como cuantitativamente. La posición y forma de los picos puede ser utilizada para determinar la composición de la muestra. El área del pico es proporcional al calor de reacción, a la cantidad de material presente, lo que permite tener un análisis cuantitativo, además, la forma de curva de calentamiento puede ser utilizada en la evaluación de la cinética de la reacción bajo condiciones controladas.

Algunos de los componentes principales que se encuentran en los equipos de DTA son los siguientes:

1. **Tapón de cuarzo.** Este tapón permite aislar la atmósfera entre la muestra y la muestra de referencia, además de circular alrededor de éstas algún gas inerte o de interés para el análisis.
2. **Tubo de cerámica.** Tienen como objeto repartir uniformemente el calor al rededor de las copas donde se colocan la muestra y la muestra de referencia.
3. **Copas de Pt.** En éstas se colocan los termopares, una lamina delgada de Pt (forro) y una pequeña copa de cerámica en donde se coloca la muestra de referencia.
4. **Horno.** Sirve para calentar la muestra y esta formado por un devanado de alambre de Pt y un termopar de control para la temperatura.
5. **Base.** La base contiene la campana de cuarzo, dentro de la cual se encuentran los conectores para los diferentes elementos eléctricos.
6. **Entrada de gases.** Esta formado por dos tubos unidos con conexiones del tipo Swagelock, lo que permite la libre circulación de los gases y la salida de los mismos hacia la atmósfera.
7. **Termopares.** Están conectados en posición y están formados por alambres de Pt-13% Rh.

#### **Factores que afectan al DTA:**

Durante el análisis DTA existe una serie de factores que afectan la naturaleza y precisión de los resultados experimentales, algunos de ellos son los siguientes.

**Factores que influyen en el DTA.**

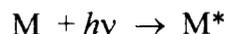
- Forma y tamaño del horno.
- Atmósfera dentro del horno.
- Material del recipiente de la muestra.
- Geometría recipientes-horno.
- Velocidad de calentamiento.
- Velocidad y respuesta de registrador.
- Localización de los termopares.

**Características de la muestra.**

- Tamaño de la muestra.
- Conductividad térmica.
- Capacidad calorífica.
- Empaquetamiento.
- Aumento o disminución del volumen con la temperatura.
- Masa.

## 9.2. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis).

La absorción de radiación ultravioleta y visible por una especie M, puede considerarse como un proceso en dos etapas, la primera de las cuales corresponde a la excitación, indicada por la ecuación



donde  $M^*$  representa la partícula atómica o molecular en su estado electrónico excitado que se produce como resultado de la absorción del fotón  $h\nu$ . Este estado de excitación tiene un tiempo de existencia muy breve ( $10^{-8}$  a  $10^{-9}$  s), y desaparece a través de alguno de los diferentes procesos de relajación. Los tipos más comunes de la relajación comprenden la conversión de la energía de excitación en calor, es decir,



También puede existir relajación por descomposición de  $M^*$  para formar nuevas especies químicas; un proceso de este tipo se denomina reacción fotoquímica. La relajación también puede dar lugar a la reemisión de radiación fluorescente o fosforescente.

La absorción de la radiación ultravioleta o visible, se produce por lo general como consecuencia de la excitación de los electrones de enlace; debido a esto, la longitud de onda de los picos de absorción se puede correlacionar con los tipos de enlace existentes en la especie que se estudia. Por lo tanto la espectroscopia de absorción resulta valiosa para la identificación de los grupos funcionales en una molécula. También proporciona un medio bastante selectivo para el análisis cuantitativo de compuestos cuyos enlaces producen absorción.

A efectos de sistematizar el análisis, conviene considerar tres tipos de transición electrónica y clasificar las especies químicas capaces de absorber de acuerdo a este criterio. Estos tres tipos, comprenden las transiciones en las que participan: 1) los electrones  $\pi$ ,  $\sigma$  y  $n$ , 2) los electrones  $d$  y  $f$ , 3) los electrones de transferencia de carga.

### **Especies químicas absorbentes que contienen electrones $\pi$ , $\sigma$ y $n$ .**

Las especies químicas de este grupo comprenden moléculas e iones orgánicos, así como varios aniones inorgánicos.

Todos los compuestos orgánicos pueden absorber radiación electromagnética porque todos contienen electrones de valencia que pueden ser excitados a niveles de energía más altos. Las energías de excitación asociadas con los electrones que forman la mayoría de los enlaces sencillos son altas; por lo tanto la absorción por este tipo de electrón se limita a la región llamada ultravioleta en el vacío ( $\lambda < 185$  nm.), donde los componentes de la atmósfera absorben también fuertemente. La absorción de radiación ultravioleta y visible de longitud de onda más larga se restringe a números limitados de grupos funcionales (llamados cromóforos) que tienen electrones de valencia con energías de excitación relativamente bajas.

Los electrones que contribuyen a las características de la absorción de una molécula son: 1) los que participan directamente en la formación de enlaces entre átomos y se asocian así con más de un átomo; 2) los electrones exteriores no enlazados o no compartidos, situados principalmente en átomos como oxígeno, halógenos, azufre y nitrógeno.

Hay enlace covalente porque los electrones que forman el enlace se desplazan en el campo hacia dos centros atómicos de tal modo que reducen el mínimo de las fuerzas coulombicas de repulsión entre estos centros. Los campos no localizados entre átomos ocupados por electrones de enlace se llaman *orbitales moleculares* y pueden considerarse como resultado de la superposición de orbitales atómicos. Cuando se combinan dos orbitales atómicos resulta un *orbital molecular de enlace* de baja energía o un orbital molecular antienlace de alta energía.

Los orbitales moleculares asociados con los enlaces sencillos en las moléculas se designan como orbitales sigma ( $\sigma$ ) y los electrones correspondientes son electrones  $\sigma$ . El doble enlace en las moléculas contiene dos tipos de orbitales moleculares: un orbital sigma ( $\sigma$ ) correspondiente a uno de los pares de electrones de enlace, y un orbital molecular pi ( $\pi$ ) asociado con el otro. Los orbitales pi se forman por la superposición paralela de orbitales atómicos  $p$ .

Además de los electrones  $\sigma$  y  $\pi$ , muchas moléculas contienen electrones que no forman enlaces. Estos electrones no compartidos, se representan con el símbolo  $n$ .

Como se presenta en la Figura 9.3 las energías de los distintos tipos de orbitales moleculares difieren considerablemente. En general, el nivel de energía de un electrón sin enlace se encuentra entre los orbitales de enlace y antienlace.

Pueden observarse transiciones electrónicas entre ciertos niveles de energía por absorción de radiación. Las transiciones comúnmente encontradas son de cuatro tipos:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

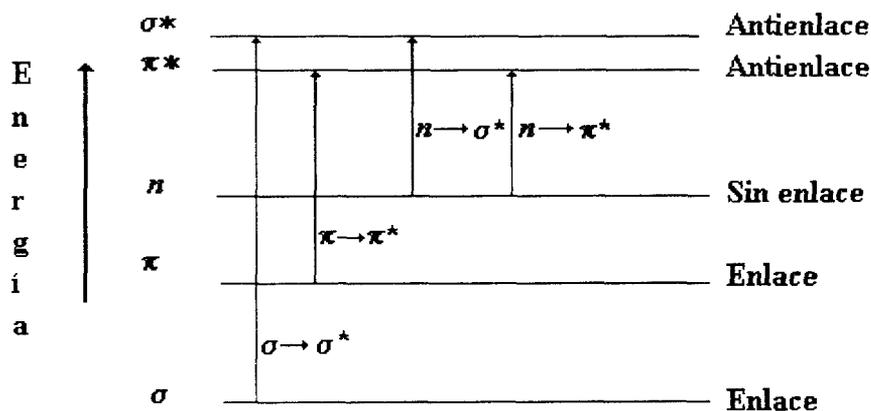


Figura 9.3 Niveles electrónicos de energía molecular.

**Transiciones  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ .**

Aquí un electrón de un orbital de enlace  $\sigma$  de una molécula es excitado al correspondiente orbital antienlace por la absorción de radiación. Se describe entonces la molécula como que se encuentra en el estado excitado  $\sigma, \sigma^*$ . Con relación a las otras transiciones posibles, la energía requerida para inducir una transición  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  es grande y corresponde a las frecuencias radiantes de la región de ultravioleta al vacío.

**Transiciones  $n \rightarrow \sigma^*$ .**

Los compuestos saturados que contienen átomos con pares de electrones compartidos (electrones sin enlace) pueden presentar transiciones  $n \rightarrow \sigma^*$ . Generalmente estas transiciones requieren menos energía que las del tipo  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  y pueden provocarse por radiación en la región de 150 a 250 nm; el mayor número de picos de absorción aparece por debajo de los 200 nm. Los requerimientos de energía para este tipo de transiciones dependen principalmente de la clase de enlace atómico y en menor extensión de la estructura de la molécula. Las absorptividades molares ( $\epsilon$ ) asociadas con este tipo de absorción son intermedias en magnitud y generalmente varían de 100 a 3 000 litros/ cm. mol.

Los máximos de absorción para la formación del estado  $n, \sigma^*$  tienden a desplazarse a longitudes de onda más cortas en presencia de disolventes polares como agua o etanol. El número de grupos funcionales orgánicos con picos  $n \rightarrow \sigma^*$  en la región ultravioleta fácilmente accesible, es relativamente pequeño.

**Transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$ .**

La mayoría de las aplicaciones de la espectroscopia de absorción a compuestos orgánicos se basan en transiciones de electrones  $n$  o  $\pi$  al estado excitado  $\pi^*$ . Las energías requeridas para estos procesos llevan los picos de absorción a una región espectral experimentalmente conveniente (200 a 700 nm). Ambas transiciones requieren la presencia de un grupo funcional insaturado para proporcionar los orbitales  $\pi$ . Hablando en sentido estricto el término cromóforo se aplica a estos centros absorbentes insaturados.

Las absorptividades molares para los picos relacionados con la excitación al estado  $n, \pi^*$ , son por lo general bajas y suele caer dentro del intervalo de 10 a 100 litros/ cm. mol., en cambio, los valores para las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ , caen normalmente dentro del intervalo de 1,000 a 10,000. Otra diferencia característica entre los dos picos de absorción se halla en el efecto del disolvente sobre la longitud de onda de los picos. Los picos que proceden de transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  son desplazados generalmente a longitudes de onda más cortas (cambio hipsocrómico o azul) al aumentar la polaridad de disolvente. Generalmente pero no siempre, se observa una tendencia inversa (cambio batocrómico o rojo) para las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ . El efecto hipsocrómico surge evidentemente de la mejor solvatación del par de electrones no enlazados, que reduce la energía del orbital  $n$ . Los efectos más espectaculares de esta clase (cambios azules de 30 nm o más) se ven con solventes polares hidrolíticos, como el agua o los alcoholes, en los que la formación de enlaces de hidrógeno entre los protones del disolvente y el par de electrones no enlazados, es extensa. Aquí la energía del orbital  $n$  se reduce en una cantidad aproximadamente igual a la energía del

enlace de hidrógeno. Pero cuando hay una transición  $n \rightarrow \pi^*$ , el electrón  $n$  restante no es adecuado para mantener el enlace de hidrógeno, así la energía del estado excitado  $n, \pi^*$  no es afectado por este tipo de interacción con el disolvente. Se observa entonces un cambio hacia el azul, que corresponde aproximadamente a la energía del enlace de hidrógeno.

Un segundo efecto del disolvente que indudablemente influye en las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$ , conduce a un cambio batocrómico con aumento de la polaridad del disolvente. Este efecto es pequeño (generalmente menor de 5 nm.), y en consecuencia resulta completamente opacado por las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  por el efecto hipsocrómico acabado de exponer. En este caso intervienen fuerzas de polarización atractivas entre el disolvente y la especie que absorbe, las cuales tiende a reducir los niveles de energía de los estados no excitado y excitado. El efecto en el estado excitado es mayor y las diferencia de energías se hacen menores al aumentar la polaridad del disolvente; resultan de ello pequeños cambios batocrómicos.

Varios aniones inorgánicos presentan picos de absorción en el ultravioleta como consecuencia de transiciones  $n \rightarrow \pi^*$ .

### **Absorción en la que participan los electrones $d$ y $f$ .**

La mayoría de los iones de los metales de transición absorben en la región del ultravioleta o visible del espectro. En la serie de los lantánidos y los actínidos, este proceso se debe a las transiciones electrónicas de los electrones  $4f$  y  $5f$ ; en el caso de los elementos de la primera y segunda serie de los metales de transición, el fenómeno se debe a los electrones  $3d$  y  $4d$ .

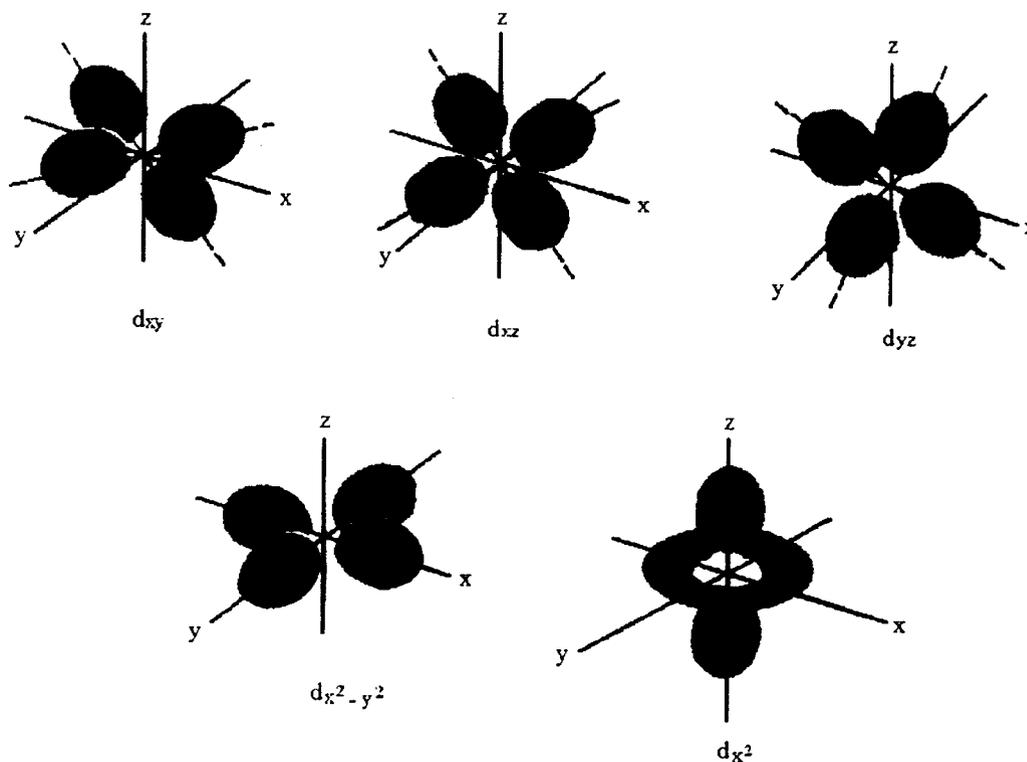
Los iones y complejos de los 18 elementos de las dos primeras series de transición son coloreadas en uno de sus estados de oxidación, o en todos ellos. Pero en contraste con los elementos de la serie de los lantánidos y los actínidos, las bandas de absorción son a menudo anchas y son influidas fuertemente por los factores ambientales. Un ejemplo de efecto ambiental, se observa en relación con el color del ion cobre (II) que en su forma acuosa es de color azul pálido, pero cuando forma complejos con el amoníaco, presenta un color mucho más oscuro.

Los metales de las series de transición se caracterizan por tener cinco orbitales  $d$  parcialmente ocupados ( $3d$  en la primera serie y  $4d$  en la segunda), cada uno es capaz de acomodar un par de electrones. Los electrones de estos orbitales generalmente no participan en la formación de enlaces, sin embargo, esta claro que las características espectrales de los metales de transición se deben a las transiciones electrónicas que participan en los distintos niveles de energía de estos orbitales  $d$ .

Se han expuesto dos teorías para explicar los colores de los iones de los metales de transición y la profunda influencia del medio ambiente en estos colores. **La teoría de campo de cristal** es la más sencilla de las dos y es apropiada para una comprensión cualitativa. Pero el tratamiento **orbital molecular** más complejo proporciona un mejor tratamiento cuantitativo del fenómeno.

Ambas teorías se basan en la premisa de que las energías de los orbitales  $d$  de los iones de los metales de transición en solución, no son idénticas y que la absorción supone la transición de electrones del orbital  $d$  de menor energía a uno de mayor energía. En ausencia de un campo eléctrico y magnético externo (como en el estado gaseoso diluido), las energías de los cinco orbitales  $d$  son idénticas, y no se requieren absorción de radiación para que un electrón se desplace de un orbital a otro. Por el contrario, en solución se produce la formación de un complejo entre el ion metálico y el agua u otro ligante. Como consecuencia de las fuerzas electrostáticas de repulsión entre el par de electrones del donador y los electrones de los distintos orbitales  $d$  del ion metálico central, se produce la división de las energías de los orbitales  $d$ . Para comprender este efecto, debemos considerar primero la distribución espacial de electrones en los distintos orbitales  $d$ .

La distribución de densidad electrónica de los cinco orbitales  $d$  al rededor del núcleo se muestra en la Figura 9.4. Tres de los orbitales, denominados  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ , son similares en todo, excepto en su orientación espacial. Obsérvese que estos orbitales ocupan espacios entre los tres ejes; en consecuencia, tienen densidades electrónicas mínimas a lo largo de los ejes y densidades máximas en las diagonales entre los ejes. En contraste, las densidades electrónicas de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y los orbitales  $d_{z^2}$  se dirigen a lo largo de los ejes.



**Figura 9.4.** Distribución de densidad de electrones en varios orbitales.

Consideremos ahora un ion de un metal de transición que se coordina con seis moléculas de agua (o cualquier otro ligante). Puede imaginarse que estos grupos están regularmente distribuidos al rededor del átomo central, y un ligante esta situado en cada extremo de los tres ejes mostrados en la figura 7.6 la estructura octaédrica resultante es la orientación más común para los complejos de metales de transición. En esta disposición, los extremos negativos de los dipolos de agua se orientan hacia el ion metálico, y los campos eléctricos de estos dipolos tiende a producir un efecto de repulsión sobre todos los orbitales  $d$ , aumentando así su energía; se dice entonces que los orbitales son inestables. La máxima densidad de carga del orbital  $d_{z^2}$  se encuentra a lo largo del eje de enlace. El campo negativo de un orbital ligante tiene en consecuencia un mayor efecto sobre este orbital que sobre los orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  y  $d_{yz}$ , cuyas densidades de carga no coinciden con los ejes de enlace. Estos últimos orbitales estarán desestabilizados por igual lado que solo difieren entre si en su orientación. El efecto del campo eléctrico sobre el orbital  $d_{x^2-y^2}$  es menos obvio, pero cálculos cuánticos han demostrado que se inestabiliza en el mismo grado que el orbital  $d_{z^2}$ . Así el diagrama de niveles de energía para la configuración octaédrica muestra que las energías de todos orbitales  $d$  aumentan en presencia de un campo ligante, pero, además, los orbitales  $d$  se dividen en niveles que difieren en energía en  $\Delta$ . También se muestran diagramas de energías de complejos que tienen cuatro enlaces coordinados. Se encuentran dos configuraciones; la tetraédrica, en la que los cuatro grupos están simétricamente distribuidos al rededor del ión metálico, y la cuadrada plana, en la que los cuatro ligantes y el ión metálico se encuentran en un solo plano. Pueden deducirse tipos de división únicos de orbitales  $d$  para cada configuración por argumentos similares a los expuestos para la estructura octaédrica.

La magnitud de  $\Delta$  depende de algunos factores, entre ellos el estado de valencia del ion metálico y la posición del elemento progenitor en la tabla periódica. Una importante variable atribuible al ligante es la llamada *fuerza del campo ligante*, que es una medida del grado con que un grupo complejo dividirá las energías de los electrones  $d$ ; es decir, un complejo agente con un campo ligante de gran fuerza hará que  $\Delta$  sea grande .

Es posible disponer los ligantes comunes en orden de fuerzas crecientes de campo ligante  $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} \sim H_2O^- < SCN^- < NH_3 < \text{etilenodiamina} < \text{o-fenantrolina} < NO^- < CN^-$ . Con solo pequeñas excepciones, este orden de fuerza del campo ligante se aplica a todos los iones de metales de transición y permite realizar predicciones cualitativas sobre la posiciones relativas de los picos de absorción de los distintos complejos de un ion metálico de transición dado.

Puesto que  $\Delta$  aumenta con el incremento de la fuerza del campo, la longitud de onda de los máximos de absorción disminuye.

### Absorción por transferencia de carga.

Para fines analíticos, el tipo más importante de absorción por especies inorgánicas es *absorción por transferencia de carga*, porque las absorptividades molares de los picos son muy grandes ( $\epsilon_{\text{máx.}} > 10,000$ ). En consecuencia, estos complejos constituyen un medio muy sensible para detectar y cuantificar las especies absorbentes correspondientes. Muchos complejos inorgánicos exhiben absorción por transferencia de carga y, por consiguiente, se llaman complejos de transferencia de carga.

Para que un complejo exhiba un espectro de transferencia de carga, es necesario que uno de sus componentes tenga características de donador de electrones y el otro propiedades de aceptor de electrones. La absorción de radiación supone entonces la transición de un electrón del donador a un orbital asociado en gran parte con el aceptor. Como consecuencia el estado excitado es el producto de un proceso interno de oxidorreducción. Este comportamiento difiere del de un cromóforo orgánico, en el que el electrón del estado excitado se encuentra en el orbital molecular formado por dos o más átomos.

Al aumentar la tendencia a la transferencia de carga de electrones, se requiere menos energía radiante para el proceso de transferencia de carga, y los complejos resultantes absorben en longitudes de onda más cortas. Por ejemplo, el ion tiocianato es mejor donador de electrones (agente reductor) que el ion cloruro; así, la absorción del complejo tiocianato con el hierro (III) se realiza en la región visible, mientras que el máximo de absorción para el correspondiente complejo amarillo del cloruro se representa en la región del ultravioleta.

En muchos complejos de transferencia de carga en los que interviene un ion metálico, el metal actúa de aceptor de electrones.

### 9.3. SEMICONDUCTORES.

Los átomos de cualquier elemento están constituidos por un núcleo cargado positivamente al rededor del cual giran los electrones (cargados negativamente). El número de partículas cargadas positivamente en el núcleo corresponde al número de electrones, con lo cual, se asegura la neutralidad eléctrica del átomo.

De acuerdo con la mecánica cuántica, a las diversas órbitas permitidas de un electrón le corresponden diferentes energías, las cuales, reciben el nombre de *niveles de energía*.

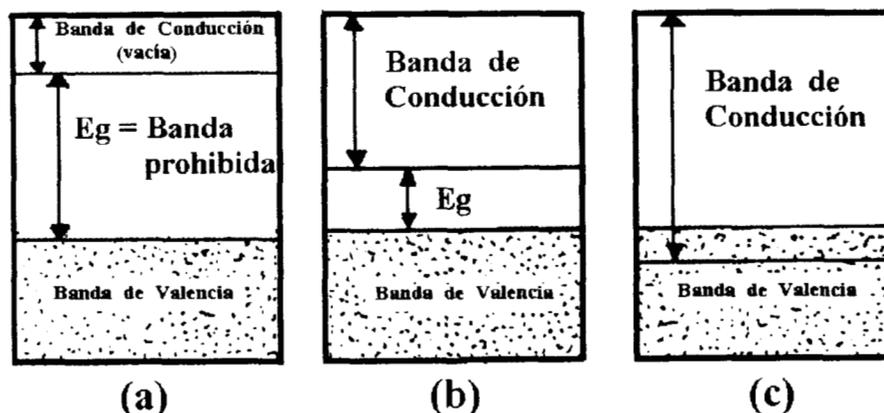
En la mayoría de los sólidos cristalinos, sean metales o no, los átomos están tan próximos entre sí, que los electrones de valencia constituyen un sistema único de electrones comunes a todo el cristal. En lugar de cada nivel de energía de características bien definidas de un átomo individual, el cristal posee una *banda de energía* compuesta por todos los niveles muy próximos unos a otros, aquí los estados de energía de las capas externas de los átomos están todos alterados de alguna manera por sus interacciones mutuas. Al existir en el cristal tantos niveles como átomos, la banda de energía no se puede distinguir de un desarrollo continuo de energías permitidas. Las bandas de energía, los saltos de los electrones entre ellas, y el grado en que pueden estar llenas por los electrones, determinan el comportamiento de un sólido e influye en algunas de sus propiedades.

En bandas totalmente llenas de electrones o totalmente vacías, no es posible obtener una corriente eléctrica, por lo tanto cualquier conductividad eléctrica que presente un cristal debido al movimiento de electrones libres, se debe al movimiento de electrones dentro de la banda de energía que esta parcialmente llena. Esta observación constituye la base de la diferencia que existe entre los *aisladores*, los *conductores* y los *semiconductores*.

En un *aislador*, el número de electrones dentro del cristales apenas es el suficiente para llenar completamente cierto número de bandas de energías. Sobre estas bandas de energía existe una serie de bandas totalmente llenas, sin embargo, entre las bandas llenas y vacías se encuentra una región de *energía prohibida (Eg)* tan ancha que es prácticamente imposible, a temperaturas físicamente posibles, excitar térmicamente un número importante de electrones para que atraviesen esta región desde la banda superior de la banda llena más alta a la base de la banda vacía más baja, entonces todas las bandas están ya sea llenas o vacías y no puede fluir una corriente de electrones libres, Figura 9.5 (a).

Sí el vacío de energía *Eg* que existe entre la *banda de valencia* y la banda de *conducción* (bandas llenas y vacías del cristal) es muy pequeño, se tendrá una probabilidad apreciable para que los electrones puedan excitarse térmicamente de los estados cercanos a la parte superior de la banda llena y puedan atravesar la banda de energía prohibida (*Eg*) hasta los estados cercanos a la base de la banda vacía, y se

dispondrá de un número de electrones libres para la conducción de corrientes eléctricas en la banda superior casi vacía, además de que los estados electrónicos vacíos que quedan cerca de la parte superior de la banda más baja (banda de valencia) permitirán que esta banda contribuya al flujo de corriente eléctrica a través del mecanismo que se conoce como *conducción por huecos*. Un material con estas características se conoce como *semiconductor*, Figura 9.5 (b).



**Figura 9.5.** Bandas de energía para a) aislador, b) semiconductor c) conductor (metal).

Sí el número de electrones de un cristal no basta para llenar por completo la banda de energía más elevada, sino que el llenado es solo parcial, entonces muchos de ellos se comportan como electrones libres y servirán como carga o portadores de carga. Un cristal de esta naturaleza presentará todas las propiedades características de un *conductor metálico* (alta conductividad eléctrica y térmica), Figura 9.5 (c).

### Materiales semiconductores.

Los semiconductores pueden ser elementos puros o bien compuestos químicos. Los semiconductores elementales de mayor interés práctico aparecen en el grupo IV de la tabla periódica de los elementos, tal es el caso del Silicio y el Germanio (Si y Ge).

**Tabla 9.2.** Elementos químicos de interés en el campo de los semiconductores.

Grupo III	Grupo IV	Grupo V	Niveles de energía.
Boro ( $b^5$ )	Carbono ( $C^6$ )	Nitrógeno ( $N^7$ )	K, L
Aluminio ( $Al^{13}$ )	Silicio ( $Si^{14}$ )	Fósforo ( $P^{15}$ )	K, L, M
Galio ( $Ga^{31}$ )	Germanio ( $Ge^{32}$ )	Arsénico ( $As^{33}$ )	K, L, M, N
Indio ( $In^{49}$ )	Estaño ( $Sn^{50}$ )	Antimonio ( $Sb^{51}$ )	K, L, M, N, Q

En la Tabla anterior, los elementos trivalentes y pentavalentes forman compuestos que se comportan como los elementos tetravalentes, tales como el Galio y Arsénico, Antimonio, Indio.

Hablemos brevemente del caso particular de Germanio. En la Tabla 9.2 observamos que el Ge tiene 32 electrones; 28 están en los niveles internos y 4 están en la banda de valencia; estos 4 electrones de la capa externa toman parte en las reacciones químicas, o bien en lo que estamos interesados, es decir, en la **conductividad eléctrica**.

Supongamos que se tiene una muestra de Ge puro (intrínseco), que primero se funde y luego se enfría. Cuando el Ge solidifica forma una estructura cristalina. En la estructura cristalina cada átomo comparte sus cuatro electrones de valencia con los átomos adyacentes; así que, al compartirse mutuamente un electrón de cada átomo, resultan los pares de electrones llamados **enlaces covalentes**. Estos enlaces covalentes pueden romperse sólo si se emplea alguna cantidad de energía. Por ejemplo, la energía necesaria para romper el enlace covalente de un cristal de Ge es de 0.75 eV.

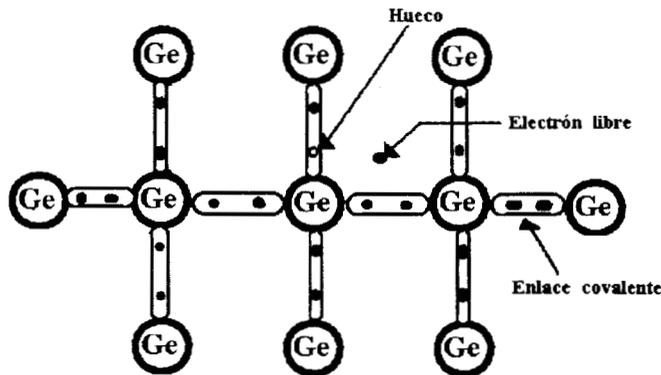
La naturaleza raras veces nos presenta estructuras cristalinas ideales, generalmente existen impurezas que perturban la estructura cristalina en su estado ordenado. Cuando nos referimos a un cristal ideal se habla de un monocristal, en el cual el cristal crece de un sólo centro; en las estructuras policristalinas, la cristalización se desarrolla en muchos centros.

### **Semiconductores intrínsecos.**

En la estructura cristalina de un monocristal de Ge, todos los electrones de valencia están ligados en enlaces covalentes y no hay electrones libres, por lo tanto, un monocristal de Ge en estas condiciones aparece como un aislador ideal, sin embargo, esto es cierto únicamente en el cero absoluto (0 °K) y cuando no existe energía que excite a los electrones. Pero a la temperatura ambiente existe suficiente energía calorífica capaz de hacer que muchos electrones se liberen de sus enlaces covalentes, de tal forma que estos electrones libres se aprovechan para transportar corriente a través del material.

Cuando un electrón se libera, al vacío que queda en ese enlace covalente roto se le llama normalmente como **hueco**, esta circunstancia se representa simbólicamente en la Figura 9.6.

El hueco que queda al romperse el enlace covalente necesita una carga negativa, por lo que traerá a un electrón de uno de los átomos vecinos. En turno éste electrón dejará atrás un hueco y así, bajo la influencia de un campo eléctrico, el electrón se moverá hacia el polo positivo, en tanto que el hueco hacia el polo negativo comportándose éste último como una partícula cargada. De acuerdo con nuestra Figura 9.6, podemos concluir que un electrón libre salta de la banda de valencia a la banda de conducción, mientras que un hueco permanece en la banda de valencia



**Figura 9.6.** Obsérvese en el átomo central, un enlace covalente roto con un electrón libre y un hueco.

Un electrón se mueve al azar en un cristal, sin embargo, tiene la posibilidad de encontrar un hueco, cuando esto sucede el enlace covalente se restablece y los pares electrón-hueco dejan de existir como portadores de carga, este proceso se conoce como *recombinación*. La generación y la recombinación de los pares electrón-hueco representan un estado permanente en el cristal de Ge y ambos procesos se equilibran mutuamente. A mayor temperatura la razón de generación es mayor, al mismo tiempo que la razón de recombinación es mayor también. Así, vemos que los portadores tienen un tiempo limitado de su generación a su recombinación. Su tiempo de vida es una cantidad estadística que puede tener mucha variación individual. En el Ge el tiempo de vida promedio de sus portadores es de  $10^{-6}$  seg. A primera vista nos parece un tiempo de vida muy corto, no obstante, en cualquier momento existe siempre un número definido de portadores libres, los cuales contribuyen a una mayor o menor conductividad.

A mayor temperatura, existirá una mayor generación de portadores, por lo que la concentración de estos últimos también será mayor, siendo esta concentración de portadores proporcional tanto al número de electrones “n” como al número de huecos “p”.

En un cristal de Ge intrínseco, el número de los electrones es igual al número de huecos, podemos escribir por lo tanto que:

$$n = p = n_i$$

o bien

$$np = (n_i)^2$$

$n_i$  = concentración intrínseca (material semiconductor muy puro).

A la temperatura ambiente el valor de  $n_i$  es de  $2.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  para el Ge y  $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  para el Si.

Un dato importante es que en el Ge se libera un electrón por cada  $10^9$  átomos aproximadamente, en tanto que, en el Si el número de electrones libres para esta misma cantidad de átomos es unas mil veces menor. Como en estos elementos muy puros los electrones de conducción y los huecos siempre están presentes en igual número, entonces la conductividad intrínseca, como veremos más adelante, presenta dos tipos de portadores de carga.

### Semiconductores extrínsecos.

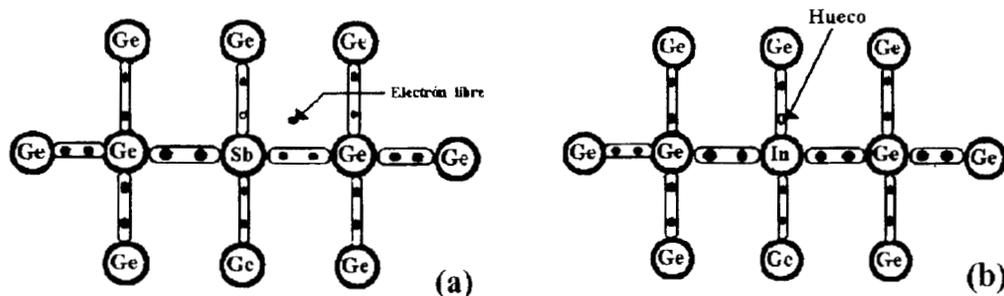
Pero, ¿Que ocurre cuando el cristal Ge no es puro?. Cuando algunas impurezas están presentes en el cristal, los átomos de las impurezas desplazarán algunos átomos de Ge en el cristal, y con ello a muchos de los electrones de valencia de los átomos vecinos de Ge. En el cristal estos electrones no-ligados se aprovecharán como portadores de carga; los semiconductores con impurezas son, sin considerar en forma determinante la temperatura, buenos conductores de la corriente.

Al cristal de Ge puro se le pueden agregar intencionalmente impurezas (que pueden ser elementos trivalentes o pentavalentes, Tabla 9.2), como un ejemplo, supongamos que el Ge es impurificado con antimonio, el cual tiene 5 electrones de valencia en su órbita externa y puesto que los tamaños de los átomos de Ge y Sb son comparables, entonces este último puede ocupar la posición de un átomo de Ge en la estructura cristalina. Normalmente existe una cantidad sumamente pequeña de átomos de impurezas, digamos uno en un millón, por lo tanto, cada átomo de impureza estará completamente rodeado por los átomos de Ge. De los cinco electrones de valencia que tiene el Sb, cuatro de ellos formarán enlaces covalentes con los electrones de valencia de un átomo vecino de Ge, mientras el quinto electrón de valencia permanece no-ligado al enlace covalente; este electrón estará en libertad para conducir la corriente, exista o no energía térmica para generar los pares electrón-hueco.

En un cristal puro de Ge, para liberar un electrón de su enlace covalente, como se dijo antes, se necesita de una energía de 0.75 eV, en cuanto que, para liberar un electrón sobrante del átomo de Sb y enviarlo a la banda de valencia a la banda de conducción, únicamente se necesitan 0.01 eV, y puesto que la energía térmica a la temperatura ambiente es cerca de 0.02 eV, esta es suficiente para llevar prácticamente a todos los electrones de la valencia del Sb no-ligados a la banda de conducción.

En la Figura 9.7 (a), en la parte central, se muestra un átomo de antimonio (Sb) con un electrón libre. Estos átomos pentavalentes donan electrones libres al cristal de Ge, por lo que son llamados átomos donadores de impurezas tipo “n”, así mismo, al semiconductor se le llama *semiconductor tipo “n”*.

El caso opuesto se presenta cuando el cristal de Ge es impurificado con átomos trivalentes. Por ejemplo con átomos de indio, los cuales tienen tres electrones de valencia en su órbita externa y dado que los átomos de In tienen tamaño similar con los de Ge, entonces aquellos pueden reemplazar a uno de estos en la estructura cristalina. Tomando en consideración la valencia del In, vemos que únicamente tres enlaces covalentes quedan llenos y el vacío que existe en el cuarto enlace constituye un hueco, Figura 9.7 (b). Dado que estos átomos trivalentes crean huecos, entonces aceptan electrones, por lo cual se les llama aceptores o impurezas tipo “p”, al semiconductor que los contiene también se le conoce como *semiconductor tipo “p”*.



**Figura 9.7.** (a) Red cristalina de Ge impurificado con un átomo pentavalente (Sb), (b) Ge impurificado con un átomo trivalente (In).

Así, un cristal de Ge dopado (impurificado) con estas impurezas es un conductor de corriente mucho mejor, es decir, el grado de conductividad está determinado por el grado de impurificación, ya que con una impurificación grande la conductividad surge espontáneamente. Esto es lo que se conoce como *conductividad extrínseca*.

En una muestra de Ge tipo “n” existe un número muy grande de electrones libres, principalmente debido a la impureza y, sólo en un grado despreciable, por efectos de la temperatura. Sin embargo, existe un número pequeño de huecos por causa directa de los efectos de la temperatura y ambos tipos de portadores toman parte en la corriente eléctrica. En este caso (Ge tipo “n”) los electrones son los portadores mayoritarios, mientras que los huecos son portadores minoritarios. Es importante darnos cuenta que los portadores minoritarios juegan un papel dominante en la acción de un transistor, en tanto que los portadores mayoritarios en la acción de un diodo.

En una muestra de Ge tipo “p”, los portadores mayoritarios son los huecos y los electrones pasan a ser los portadores minoritarios.

En un semiconductor extrínseco podemos decir con buena aproximación que a la temperatura ambiente la concentración de portadores mayoritarios es igual numéricamente a la concentración de impurezas añadidas al semiconductor.

#### 9.4. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES TEXTURALES (Método BET).

La medida de adsorción de gases es fundamental para la determinación del área específica y la distribución del tamaño de poro en materiales sólidos, tales como adsorbentes industriales, catalizadores, pigmentos, materiales cerámicos y de construcción. La interfase gas/sólido es parte esencial de muchas investigaciones sobre la naturaleza y el comportamiento de las superficies sólidas.

El papel de la adsorción de gases en la caracterización de superficies sólidas está establecido, sin embargo se requieren acuerdos acerca de la evaluación, presentación e interpretación de los datos de adsorción/desorción. La complejidad de la mayoría de los sólidos hace difícil obtener una evaluación independiente del significado físico de las cantidades medidas, tales como la magnitud del área específica y del tamaño de poro.

A continuación se citan las definiciones de algunas de la terminologías más empleadas en la medida de adsorción de gases sobre materiales sólidos.

##### **Definiciones generales y terminología.**

La **Adsorción**, en la interfase gas/sólido, es el enriquecimiento de uno o más componentes en una capa interfacial. La **fisisorción** (que debe distinguirse de la **quimisorción**), es un fenómeno general que ocurre siempre que un gas adsorbible (*el adsorbible*), se pone en contacto con la superficie del sólido (*el adsorbente*). Las fuerzas intermoleculares implicadas son de la misma naturaleza que las responsables de la imperfección de los gases reales y de la condensación de los vapores. Además de las fuerzas de dispersión atractivas y de las fuerzas de repulsión de corto alcance, se presentan con frecuencia interacciones moleculares específicas, por ejemplo, polarización, campo-dipolo, gradiente de campo-cuadrupolo, como resultado de las propiedades geométricas y electrónicas particulares del adsorbente y del adsorbible.

Es conveniente considerar dividida la capa interfacial de dos renglones: **la capa superficial del adsorbente** (simplemente llamada, con frecuencia, superficie adsorbente), y **el espacio de adsorción**, en el que puede producirse el enriquecimiento del adsorbible. El material en el estado adsorbido se conoce como **adsorbato**, que debe distinguirse del adsorbible, es decir, la sustancia en la fase fluida capaz de ser adsorbida.

Cuando las moléculas del adsorbible atraviesan la capa superficial y penetran en el seno del sólido, se usa el término de **absorción**. A veces, es difícil, imposible o irrelevante distinguir entre adsorción y absorción: entonces, es conveniente usar el término más amplio; **sorción**, que abarca ambos fenómenos y los términos derivados sorbente, sorbato y sorbible.

El termino **adsorción** se puede también usar para denominar el proceso en el que las moléculas de adsorbible se transfieren a la capa interfacial y se acumulan en ella. La palabra **desorción** denota el proceso opuesto, en el que la cantidad adsorbida disminuye. **Adsorción** y **Desorción** se usan frecuentemente a modo de adjetivos para indicar la dirección desde la que se han alcanzado las cantidades adsorbidas determinadas experimentalmente, por ejemplo, curva (o punto) de adsorción y curva (o punto) de desorción. Se produce **histéresis de adsorción** cuando las curvas de adsorción y desorción no coinciden.

La relación, a temperatura constante, entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio del gas se conoce como **isoterma de adsorción**.

Muchos adsorbentes de área superficial alta son porosos, con tales materiales suele ser útil distinguir entre superficie externa e interna. Se considera generalmente la **superficie externa** como la envolvente de las partículas discretas o aglomeradas, pero es difícil definirla con precisión porque las superficies sólidas raramente son lisas a escala atómica. Se ha sugerido la convención de considerar que la superficie externa incluya todas las prominencias, así como la superficie de las grietas mas anchas que profundas; entonces, la **superficie interna** comprenderá las paredes de todas las grietas, poros y cavidades mas profundas que anchas, accesible al adsorbible. En la practica, es probable que la disminución dependa de los métodos de estimación y de la naturaleza de la distribución de tamaños de poros. Dado que la accesibilidad de los poros puede depender del tamaño y la forma de las moléculas gaseosas, el área de la superficie interna, y el volumen limitado por la misma, cuando se determinan por la adsorción de gases, pueden depender de las dimensiones de las moléculas del adsorbible (efecto de tamiz molecular). La **rugosidad** de la superficie sólida puede caracterizarse mediante **un factor de rugosidad**, a saber, la relación entre la superficie externa y la superficie geométrica escogida.

En el contexto de la fisisorción, conviene clasificar los poros de acuerdo con sus tamaños:

- 1). Los poros cuya anchura excede de unos 50 nm (0.05  $\mu\text{m}$ ) se llaman **macroporos**.
- 2). Los poros cuya anchura esta comprendida entre 2 nm y 50 nm se llaman **mesoporos**.
- 3). Los poros cuya anchura no excede de unos 2 nm se llaman **microporos**.

Estos limites son, en cierta medida arbitrarios, puesto que los mecanismos de llenado de poros depende de la forma de estos y estas influidos por las propiedades del adsorbible y por las interacciones adsorbente-adsorbato. La totalidad del volumen accesible presente en los microporos puede considerarse espacio de adsorción y el proceso que entonces ocurre es el llenado de **microporos**, distinto del recubrimiento superficial que tiene lugar en las paredes de los macroporos o mesoporos abierto. El llenado de los microporos puede considerarse un proceso de **fisisorción primario**, en cambio, la fisisorción de los macroporos transcurre en dos etapas mas o menos distintas (adsorción en monocapa-multicapa) y condensación capilar.

En la **adsorción en monocapa**, todas las moléculas adsorbidas están en contacto con la capa superficial del adsorbente. En la **adsorción en multicapa**, el espacio de adsorción sirve de acomodo a más de una capa de moléculas, de modo que no todas las moléculas adsorbidas están en contacto directa con la capa superficial del adsorbente. En la **condensación capilar**, el espacio residual del poro que sigue vacío después de haber tenido lugar la adsorción en multicapa se llena de un condensado, separado de la fase gaseosa por meniscos. La condensación capilar viene frecuentemente acompañada de histéresis. El término condensación capilar no debe usarse para describir el llenado de microporos porque este proceso no implica la formación de meniscos líquidos.

En **fisorción** se define generalmente la **capacidad de la monocapa** ( $n_m^a$ ) como la cantidad de adsorbato (expresada en cantidades apropiadas), necesaria para cubrir la superficie de una monocapa completa de moléculas. En algunos casos estas pueden disponerse en un empaquetamiento compacto, pero, en otros, el adsorbato puede adoptar una estructura diferente. Las magnitudes que se refieren a la capacidad de la monocapa pueden designarse con el subíndice m. El **recubrimiento superficial** ( $\theta$ ), tanto en monocapa como multicapa, se define como la relación entre la cantidad de sustancia adsorbida y la capacidad de la monocapa.

El **área superficial** ( $A_S$ ) del adsorbente puede calcularse a partir de la capacidad de la monocapa ( $n_m^a$  en moles) siempre que se conozca el área ( $a_m$ ) que ocupa efectivamente una molécula adsorbida en la monocapa completa.

Entonces:

$$A = n_m^a \cdot L \cdot a_m$$

donde L es la constante de Avogadro. El **área superficial específica** ( $a_S$ ) se refiere a la unidad de masa del adsorbente:

$$a_S = A_S / m$$

Es de uso frecuente denominar a esta magnitud simplemente **área específica** o **superficie específica**. Los símbolos A,  $A_S$ , o S y  $a$ ,  $a_S$  o s son utilizados para denotar el área y el área específica, pero es aconsejable usar  $A_S$  y  $a_S$  para evitar la confusión con la energía de Helmholtz, A, o la entropía S.

En el caso de llenado de los microporos, la interpretación de la isoterma de adsorción en términos de recubrimiento superficial puede perder su significado físico. Puede ser conveniente, entonces, definir un **área equivalente** a la monocapa como el área o área específica, respectivamente, que resultaría si la cantidad de adsorbato necesaria para llenar los microporos se extendiera en una monocapa de moléculas de empaquetamiento compacto.

### Presentación de los datos primarios.

La cantidad del gas adsorbido puede expresarse en cualquier unidad conveniente: se han usado moles, gramos y centímetros cúbicos a temperatura y volumen normales. Para la presentación de los datos se recomienda expresar la cantidad adsorbida en moles por gramo de adsorbente desgasificado. Debe de especificarse el método de desgasificación y, si es posible, la composición del adsorbente, y debe caracterizarse su superficie. Para facilitar la comparación de datos de adsorción, se recomienda presentar las isotermas de adsorción en forma gráfica, con la cantidad adsorbida (preferiblemente  $n^a$  en mol/gr.), representada frente a la presión relativa de equilibrio ( $p/p^o$ ), donde  $p^o$  es la presión de saturación del adsorbible puro a la temperatura de la medida, o frente a  $p$  cuando la temperatura es mayor que la temperatura crítica del adsorbible. Si las medidas de adsorción se hacen en condiciones en que la fase gaseosa se desvía apreciablemente de la idealidad, por ejemplo, a presión alta, es deseable presentar las isotermas en términos de fugacidades gaseosas en lugar de presiones. Si se conoce el área superficial del adsorbente, la cantidad adsorbida puede expresarse como número de moléculas, o moles, por unidad de área (o sea  $N^a$  moléculas  $m^{-2}$  o  $n^a$  mol  $m^{-2}$ ). Los datos de adsorción obtenidos con sistemas bien definidos deben darse en forma tabulada, pero, si esto no es posible, deben depositarse en una fuente accesible.

### Clasificación de las isotermas de adsorción.

La mayoría de las isotermas de fisisorción pueden agruparse en los tipos de la Figura 9.8. En la mayor parte de los casos la isoterma, a un recubrimiento suficientemente bajo, se reduce a una forma lineal, la cual se denomina frecuentemente región de la **Ley de Henry**.

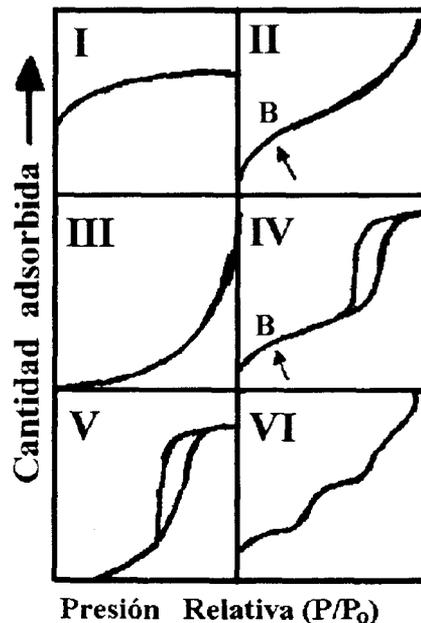
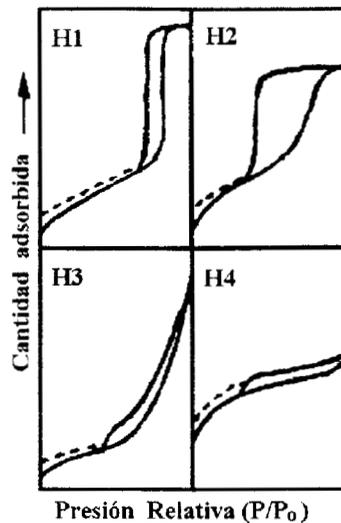


Figura 9.8.. Tipos de isotermas de adsorción.

### Histéresis de Adsorción.

La histéresis que aparece en la zona de multicapa de las isothermas de fisisorción se asocia generalmente con condensación capilar en estructuras mesoporosas. En la Figura 9.9 se presentan los ciclos de histéresis, las cuales pueden presentar una amplia variedad de formas.



**Figura 9.9.** Tipos de ciclos de histéresis.

En muchos sistemas, especialmente en los que contienen microporos, puede observarse una línea de baja presión (indicada por la línea de trazo en la Figura 3), que se extiende hasta las más bajas presiones alcanzables. La eliminación del material residual adsorbido sólo es posible, entonces, si el adsorbente se desgasifica a temperaturas más altas. Este fenómeno puede asociarse con el inchamiento de una estructura porosa no rígida o con la retención irreversible de moléculas en poros (o a través de entradas de poros) de aproximadamente la misma anchura de la molécula de adsorbato o, en algunos casos, con una interacción química irreversible del adsorbato con el adsorbente.

### Recomendaciones generales.

- 1). Para la evaluación tanto del área superficial como de la distribución del tamaño de poro a partir de una sola isoterma de adsorción, se recomienda usar nitrógeno como adsorbible (a  $T = 77 \text{ °K}$ ), excepto en sólidos con área superficial baja. Si el área superficial es relativamente pequeña ( $< 5 \text{ m}^2/\text{gr}$ . aproximadamente), el kriptón o el xenón, también a  $\approx 77 \text{ °K}$ , ofrecen la posibilidad de obtener mayor precisión en la medida real de la desorción que la que se obtendría con nitrógeno, pero no necesariamente mayor exactitud en el valor resultante del área superficial. Cuando se usa otro adsorbible, debe calibrarse frente al nitrógeno, con ayuda de sólidos de referencia cuidadosamente seleccionados.

- 2). Para un sistema dado, a una determinada temperatura, la isoterma de adsorción debe ser reproducible, pero siempre debe tomarse en consideración la posibilidad de envejecimiento del adsorbente, por ejemplo, por retención o pérdida de agua. Siempre que sea posible debe comprobarse la reproducibilidad de la adsorción midiendo una isoterma en una segunda muestra, (de distinta masa), del adsorbente dado.
- 3). El primer paso en la interpretación de una isoterma de fisisorción es identificar el tipo de la isoterma y, de ahí, la naturaleza del proceso (o procesos) de adsorción: adsorción en monocapa-multicapa, condensación capilar o llenado de microporos. Si la isoterma presenta histéresis a baja presión (es decir a  $p/p^0 < 0.4$  con nitrógeno a 77 °K) debe comprobarse la técnica para establecer el grado de exactitud y reproducibilidad de las medidas.
- 4). Si la isoterma es del tipo I o del tipo II, es improbable que el método BET proporcione el valor del área superficial; en cambio, tanto la isoterma del tipo II como las del tipo IV son, en general, adecuadas para el análisis BET, siempre que el valor de C no sea muy bajo ni muy alto y que la representación BET sea lineal en la región de la isoterma que contiene el punto B. Se recomienda especificar tanto el valor de C como el rango de la linealidad de la representación BET. Si se encuentra un valor de C mas alto de lo normal para el sistema gas-sólido en cuestión, debe sospecharse la existencia de microporosidad, incluso si la isoterma es del tipo II o del tipo IV; entonces, la valides del área BET requiere una comprobación, por ejemplo por el método  $a_s$  para asegurarse de que la forma de la isoterma es semejante a la de la isoterma estándar en el intervalo correspondiente a la monocapa.
- 5). El calculo de la distribución el tamaño de mesoporo solo es valido si la isoterma es del tipo IV. En vista de la incertidumbre inherente a la aplicación de la ecuación de Kelvin y de la complejidad de la mayor parte de los sistemas porosos, un método elaborado de calculo apenas puede proporcionar alguna ventaja. La decisión sobre que rama del ciclo de histéresis debe emplearse en el calculo sigue en gran medida arbitraria. Si se escoge la rama de desorción (como hacen la mayoría de los investigadores), debe tenerse en cuenta que no es probable que un ciclo de histéresis del tipo H2 o del tipo H3 conduzca a una estimación fiable de la distribución de tamaño de poro, ni siquiera con fines comparativos.
- 6). Si una isoterma del tipo I presenta una adsorción casi constante a presión relativa alta, el volumen de microporos vendrá dado por la cantidad adsorbida en la región de la meseta (convertida en volumen liquido), puesto que el volumen de mesoporos como la superficie externa son respectivamente pequeños. En el caso, mas corriente, de que la isoterma del tipo I tenga una pendiente finita a presiones relativas altas, se podrá evaluar el área externa y el volumen de mesoporos si se dispone de una isoterma estándar en un sólido de referencia no poroso adecuado. Por el momento, sin embargo, no existe un procedimiento fiable para el calculo de la distribución de tamaño de microporo a partir de una sola isoterma; pero si el tamaño de los

microporos llega a ser de dimensiones moleculares, algunas moléculas de adsorbible de tamaño seleccionado puede emplearse como sondas moleculares.

Se recomienda la siguiente lista de comprobaciones para ayudar a los autores en la mediada de isothermas de adsorción y en la presentación de datos en la bibliografía primaria. La presentación de resultados según líneas generalmente aceptadas facilitaría considerablemente la compilación de datos en la bibliografía secundaria y, de este modo, promovería la cooperación científica interdisciplinaria.

Se sugiere comprobar los siguientes puntos y especificar las condiciones experimentales y los resultados relevantes:

- (i) Caracterización de la muestra (fuente, composición química, pureza, estado físico, método de muestreo).
- (ii) Pretratamiento y condiciones de desgasificación (temperatura, presión residual/presión parcial, duración de la desgasificación, purga con adsorbible).
- (iii) Masa de la muestra desgasificada (masa en gramos).
- (iv) Adsorbible (naturaleza química, pureza, secado).
- (v) Procedimiento experimental de determinación de la isoterma: método (volumétrico, gravimétrico, estático, continuo; calibrado del volumen muerto o de la flotación). medidas y precisión de la presión (presión en Pa o mbar y/o  $p/p^0$ ) y la temperatura, tiempos para alcanzar el equilibrio.
- (vi) Reproducibilidad; a) segunda medida, b) con muestra nueva de adsorbente.
- (vii) Isotherma de adsorción; representación gráfica de la cantidad adsorbida ( $n^a$  en mol/gr. o en mol/m<sup>2</sup>; o  $N^a$  en moléculas m<sup>2</sup>) frente a la presión (presión en Pa o mbar y/o  $p/p^0$ ), especificación del valor de  $p^0$  medido o calculado a la temperatura T.
- (viii) Tipo de isoterma, tipo de histéresis, naturaleza de adsorción (adsorción en monocapa-multicapa, condensación capilar, llenado de microporos).
- (ix) Datos BET: adsorbible, temperatura, procedimiento matemático usado en el análisis BET, región  $p/p^0$  y de  $\Theta$  en la que la representación BET es lineal, método de un solo punto, capacidad de la monocapa ( $n_m^a$  en m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> o  $N_m^a$  en moléculas m<sup>2</sup>), valor de C, área superficial específica ( $a_s$  en m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>).
- (x) Porosidad ( $\epsilon$ ), referida a porosidad del polvo o porosidad de la partícula, indicando, en último caso si se consideran sólo los poros abiertos o la suma de poros cerrados y abiertos.

- (xi) Evaluación de la mesoporosidad (anchura de poro  $\approx 2.50$  nm), método de cálculo, elección de la rama de adsorción o desorción, valor de  $p^\circ$  a T y región  $p/p^\circ$  usada, tensión superficial del adsorbible líquido, modelo para la forma de los poros. Corrección de espesor del multicapa, curva  $t$ : representación de  $t$  en nm frente a  $p/p^\circ$  (indicando si se adopta una curva estándar o una curva isoterma de adsorción determinada sobre una muestra no porosa del adsorbente). Distribución de tamaños de poro: representación de  $\Delta V_p/\Delta r_p$  frente a  $r_p$  (volumen de poro  $V_p$  por unidad de masa del adsorbente en  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ , calculado con la densidad  $\rho^l$  en  $\text{g cm}^{-3}$  del adsorbible líquido, radio medio de poro  $r_p$  en nm), volumen total de poro en condiciones de saturación.
- (xii) Evaluación de la microporosidad (anchura de poro  $< 2$  nm, aproximadamente), método de evaluación, representación  $t$ : cantidad adsorbida,  $n^a$  en  $\text{mol g}^{-1}$  frente a espesor de la multicapa  $t$  en nm, representación  $a_s$ :  $n^a$  frente a  $(n^a/n^a_m)_{\text{ref}}$ , donde el subíndice se refiere a un valor escogido  $s = p/p^\circ$ , representación de Dubinin-Radushjevich o método de preadsorción. Volumen de microporo por unidad de masa del adsorbente en  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ , calculado con la densidad  $\rho^l$  del adsorbible en el estado líquido normal, área equivalente a la monocapa, área superficial externa.

## 9.5. PROPIEDADES ESTRUCTURALES.

### 9.5.1. Difracción de Rayos X (DR-X).

Los elementos y sus compuestos químicos generalmente se encuentran en alguna forma de los tres estados de agregación de la materia: estado sólido, líquido y gaseoso. En los sólidos y líquidos la distancia entre sus átomos es del orden de algunos angstroms (contienen  $10^{22}$  -  $10^{23}$  átomos por  $\text{cm}^3$ ). En los sólidos cristalinos los átomos se encuentran ordenados de una manera regular, formando lo que se conoce como "*patron*". Este patron no es otra cosa más que un arreglo tridimensional de lo que se conoce como "*celda unitaria*".

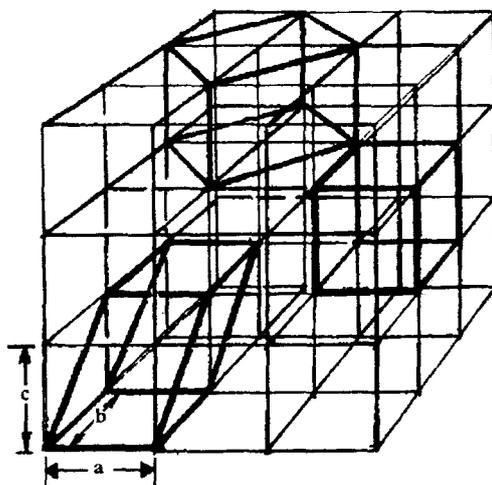
Cuando la periodicidad de un patron se encuentra presente en algún material o pedazo de material podemos decir que se trata de un *crystal*. En materiales policristalinos, la periodicidad de la estructura, se encuentra limitada por el tamaño del cristal; el tamaño del cristal (en que la estructura es periódica), puede variar de dimensiones microscópicas hasta varios angstroms. La característica esencial de un cristal es la periodicidad en su estructura, cuando no se cuente con esta característica en los materiales podemos decir que se trata de un material "*amorfo*".

#### **Celda unitaria.**

Los cristales consisten en un arreglo tridimensional ordenado de iones, que se mantienen en posiciones fijas por medio de fuerzas coulómbicas balanceadas. Estos cristales poseen estructuras geométricas definidas que muchas veces resultan evidentes en su apariencia exterior. Así, por ejemplo, las caras definidas y los planos de partición que resultan evidentes en las gemas, indican la disposición ordenada de los iones que constituyen los cristales. El estudio de la geometría externa de los cristales se llama *crystalografía óptica*. El estudio de la disposición geométrica de los iones y las moléculas en los cristales se llama *crystalografía de rayos X*.

Los conocimientos relativos a la forma en que se ordenan los iones y las moléculas en los cristales, se pueden utilizar para predecir la estructura externa de éstos, de modo que, en realidad, las dos ciencias son complementarias.

Las geometrías cristalinas se describen mejor en base a un conjunto de tres ejes, llamados *ejes crystalográficos*, y los ángulos entre esos ejes. Los tres ejes se seleccionan de tal modo que guarden una relación definida con las características externas típicas del cristal. Por ejemplo, los ejes crystalográficos pueden coincidir con los bordes de las caras del cristal, o ser paralelos a ellos. Pueden describirse todas las formas cristalinas conocidas, especificando las intercepciones de las caras de los cristales con los ejes crystalográficos y el ángulo entre los ejes. La Figura 9.10 muestra la relación entre los ángulos y las intercepciones.



**Figura 9.10.** Los ejes cristalográficos y los ángulos entre dichos ejes.

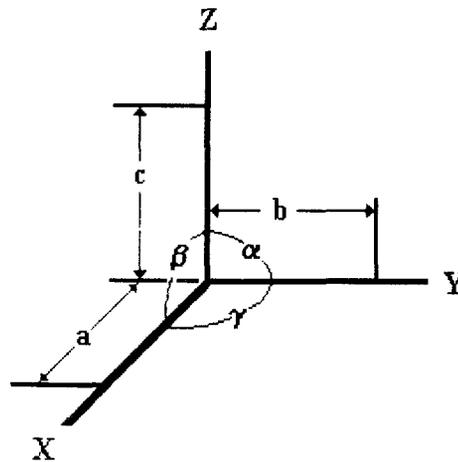
En este diagrama, las intercepciones con los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$  se designan como  $a$ ,  $b$  y  $c$ , respectivamente; el ángulo entre los ejes  $y$  y  $z$  es  $\alpha$ ; el que está entre los ejes  $x$  y  $z$  es  $\beta$  y el que se encuentra entre los ejes  $x$  y  $y$  es  $\gamma$ . Las combinaciones de  $a$ ,  $b$  y  $c$  y  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , que describen completamente todas las geometrías cristalinas conocidas, se dan en la Tabla 9.3. Estas componen los siete sistemas cristalinos principales.

**Tabla 9.3.** Los siete sistemas de cristales simples.

SISTEMA	EJES	ÁNGULOS
TRICLINICO	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
MONOCLINICO	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
ORTORRÓMBICA	$a \neq b \neq c;$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
TETRAGONAL	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
CUBICO	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
HEXAGONAL	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ.$
ROMBOÉDRICA	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

La geometría externa de un cristal puede extrapolarse de la disposición de los iones que componen el cristal, o sea, que las caras cristalinas visibles corresponde a planos que contienen un número relativamente grande de los iones que constituyen el cristal. Para describir esas disposiciones de los iones, los cristalógrafos inventaron el concepto de *red espacial*, que se constituye tomando en consideración un conjunto de puntos imaginarios que tienen una relación fija con los iones en el cristal y puede considerarse como una especie de esqueleto o bastidor sobre el que se construyen los cristales propiamente dichos. Estos puntos se forman, suponiendo que el espacio esté dividido por tres conjuntos planos, de tal modo que todos los planos de cada uno de esos conjuntos sean

paralelos entre sí y este igualmente espaciados. Esta división del espacio producirá un conjunto de celdas, todas ellas idénticas en tamaño, forma y orientación. En la Figura 9.11 se ilustra una red espacial tridimensional.



**Figura 9.11.** Red espacial tridimensional.

Observe que cada celda es un paralelepípedo, puesto que sus caras opuestas están paralelas, y que cada cara es un paralelogramo. Por complicada que sea la red espacial combinada para todos los átomos o iones de un cristal, hay una propiedad importante que esa red debe tener: a cada punto de la red lo debe rodear exactamente el mismo medio ambiente que a cualquier otro punto que represente al mismo átomo o ion. Así, si estuviéramos en cualquier punto de la red espacial que se ilustra en la Figura 9.11, y nos desplazáramos en cualquiera de las tres posiciones a una distancia múltiplo de  $a$ ,  $b$  y  $c$  (por ejemplo, a una distancia  $a$ ,  $2a$  y  $3a$  a lo largo de la dirección  $x$ ), nos encontraríamos en un punto desde el cual el aspecto de todos los puntos en el espacio sería exactamente el mismo que del punto de partida, dando así la sensación de que no nos hemos movido en absoluto.

A los paralelepípedos de la red espacial se les da el nombre de **celdas unitarias**. Puesto que la red se construye de modo que todas las celdas sean idénticas, se puede escoger cualquiera de ellas como celda unitaria. En la Figura 9.10 se indican tres elecciones posibles, por medio de líneas gruesas. El criterio más importante para escoger una celda unitaria es que debe ser la misma geometría que del cristal de que se trate. Se debe satisfacer este requisito, puesto que, a continuación, es posible construir la geometría externa del cristal mediante el desplazamiento de esa pequeña celda unitaria a lo largo de las tres direcciones, en la red espacial. Para que esto sea así, las longitudes de los lados de la celda unitaria deben corresponder a la intercepciones  $a$ ,  $b$  y  $c$ , dadas antes para el cristal, y los ángulos entre los lados de la celda unitaria deben de corresponder a los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  del cristal.

Cuando las redes espaciales se construyen de tal forma que los puntos se presenten solo en los vértices de una celda unitaria, se obtienen los siete sistemas cristalinos que se indican en la Tabla 9.4. Sin embargo, existen otros arreglos de puntos que satisfacen los requisitos de una red espacial, es decir en los que cada punto tiene medios idénticos en el espacio.

### Redes de Bravais.

Para describir la estructura de los cristales, en 1848 Bravais introdujo el concepto llamado "*Red Espacial*". La red espaciales es un concepto matemático y esta definido como un número infinito de puntos en el espacio que poseen la propiedad de que las distancias entre dos puntos es idéntica con respecto a los demás.

Bravais mostró que existen 14 redes espaciales que pueden ser acomodadas a lo largo de las tres dimensiones. Las 14 redes de Bravais o redes espaciales se presentan en la Figura 9.12.

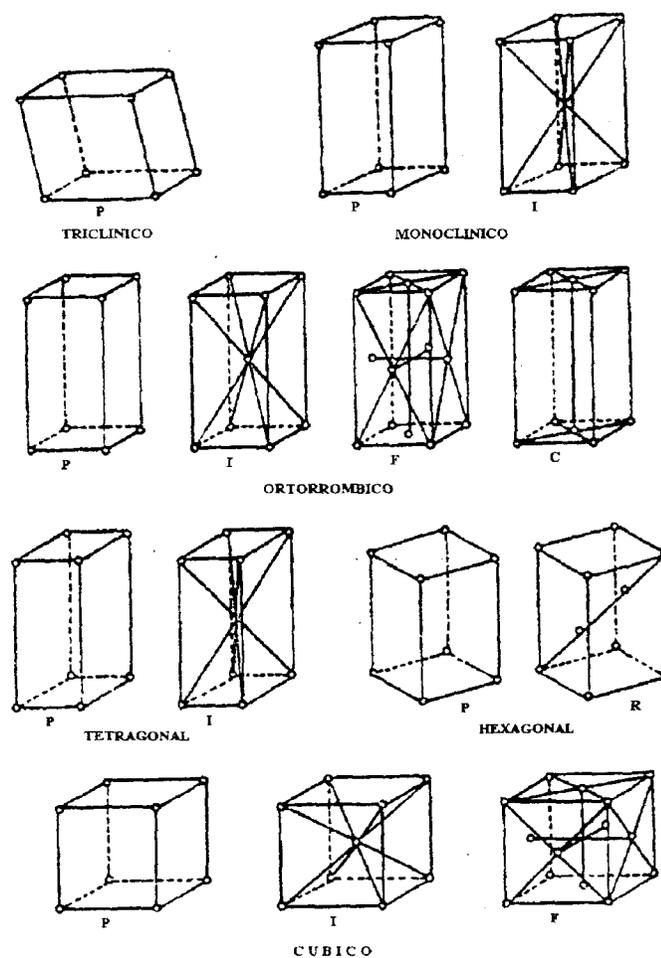


Figura 9.12. Redes de Bravais.

En la figura anterior puede observarse que algunas redes o celdas unitaria presentan puntos únicamente en los vértices, este tipo de celdas son llamada *simples o primitivas*. Existen otras celdas en las cuales los puntos se observan no solo en los vértices sino que también están presentes en los centros de las caras y en el cuerpo de las celdas.

Las redes de Bravais relativas a los siete principales sistemas cristalinos aparecen en la Tabla 9.4.

**Tabla 9.4.** Redes espaciales o de Bravais para cada sistema cristalino.

SISTEMA CRISTALINO	RED DE BRAVAIS
Cúbico	simple, centrada en la cara, centrada en el cuerpo
Tetragonal	simple, centrada en el cuerpo
Ortorrómbico	simple, centrada el cuerpo, centrada en la cara y centrada en la base
Romboédrico	simple
Hexagonal	simple
Monoclínico	simple, centrada en la base
Triclínico	simple

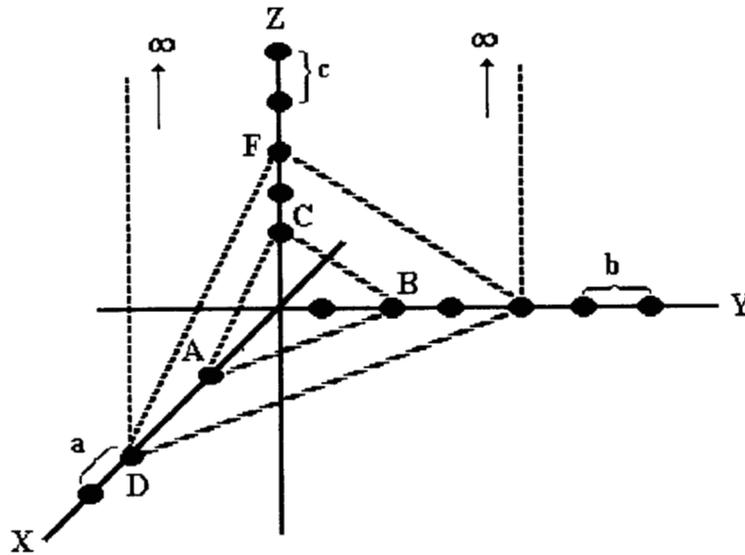
### Índices de Miller.

Se puede considerar que los puntos de la red espacial están ordenados en una serie de planos paralelos y equidistante entre sí. Estos planos se conocen como *planos de red reticulares*. Son posibles muchos planos diferentes; pero los tipos que se encuentran con más frecuencia son los que corresponden a planos reticulares que contienen el mayor número de átomos o iones.

Supongamos que se hace la selección de un plano unitario, esto para expresar la intersección de otros planos como  $ma$ ,  $nb$  y  $pc$ , donde  $m$ ,  $n$  y  $p$  son integrales pequeñas o infinitas. Esto es casi siempre posible si un plano puede ser movido paralelamente sin perder su identidad o sufrir alteración en la relación de la intersección de sus intersecciones sobre los ejes. Los tres números  $m$ ,  $n$  y  $p$  pueden ser utilizados como índices para denotar un plano dado o un plano determinado. Sin embargo, algunas veces un índice puede tener el valor infinito, esto es un problema para ciertos cálculos matemáticos, por lo que es más conveniente utilizar como índices números proporcionales a los recíprocos de  $m$ ,  $n$  y  $p$ .

En donde  $h$ ,  $k$  y  $l$  se expresan como integrales sin un común divisor y son conocidas como los índices de Miller de una cara o plano, y comúnmente se escribe  $(hkl)$ . El plano parametral es  $(111)$ . Los parámetros  $ma$ ,  $nb$  y  $pc$  son conocidos como índices Weiss.

En la Figura 9.13 se indican varias caras sobre una parte de ejes ortorrómbicos. La distancia unitaria a lo largo de cada eje son diferentes entre ellos, pero todos los ejes tienen un ángulo de  $90^\circ$  uno con respecto al otro. La derivación de los índices de Miller para estas caras se tabulan en la Tabla 9.5.



**Figura 9.13.** Intercepción de algunas caras en un eje ortorrómbico. Los índices de Miller se calculan de las intersecciones en los tres ejes.

**Tabla 9.5.** Índices de Miller obtenidos de la intersección de las caras con los ejes.

CARA	INTERCEPCIÓN DE LOS EJES	OBTENIENDO LOS RECÍPROCOS	CONVIRTIENDO A ENTEROS	ÍNDICES DE MILLER ( $hkl$ )
ABC	$1a : 2b : 1c$	$1/1, 1/2, 1/1$	2 1 2	(212)
DEF	$2a : 4b : 3c$	$1/2, 1/4, 1/3$	6 3 4	(634)
$DE\infty$	$2a : 4b : \infty c$	$1/2, 1/4, 1/\infty$	2 1 0	(210)

Debe de recordarse que los ejes del cristal son ejes de referencia, por lo tanto pueden extenderse en direcciones negativas o positivas de su origen las caras que intersectan un eje sobre su lado negativo tienen una intersección negativa sobre este eje. Los índices de Miller para este eje particular será negativo y su signo es indicado por un signo menos que se coloca por encima del índice correspondiente:  $(\bar{1}12)$ ,  $(3\bar{4}2)$ , y así sucesivamente. Los índices negativos sirven para localizar un plano en su octante particular formado por los tres ejes; así las ocho caras de la forma general ( $hkl$ ) son:

$$\begin{aligned}
 & (hkl), (\bar{h}kl), (h\bar{k}l), (hk\bar{l}), \\
 & (\bar{h}\bar{k}l), (h\bar{k}\bar{l}), (\bar{h}k\bar{l}), (\bar{h}k\bar{l}).
 \end{aligned}$$

Note que los miembros de cada par vertical mostrado arriba son caras paralelas y que ellos tienen el mismo índice, pero con signo complementario. Sin embargo, para cambiar todos los signos de un símbolo Miller es necesario cambiar el plano a su paralelo, y por lo tanto, a su plano equivalente en el lado opuesto del cristal.

## Rayos X.

Para fines analíticos, los rayos X se obtienen de tres formas diferentes: **1)** bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de alta energía; **2)** por exposición de una sustancia a un haz primario de rayos X, con objeto de generar un haz secundario de rayos X fluorescentes, **3)** por el empleo de una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración da por resultado la emisión de rayos X.

Las fuentes de rayos X, al igual que los emisores ultravioleta y visible, a menudo producen *un espectro continuo* y *un espectro discontinuo* (líneas); ambos tipos son importantes en el análisis. La radiación continua se conoce también con el nombre de radiación blanca o con la palabra alemana Bremsstrahlung, que significa radiación que surge del retardo de partículas; esta radiación es por lo general continua.

En un tubo de rayos X los electrones que se producen en un cátodo que se calienta se aceleran hacia un ánodo (el blanco) por un potencial de 100 kV; después de la colisión, parte de la energía del haz de electrones se convierte en rayos X. Bajo ciertas condiciones se obtiene solo un espectro continuo.

La radiación continua que proviene de una fuente de un haz de electrones se originan en las colisiones entre los electrones del haz y los átomos del material del blanco. En cada colisión se desacelera un electrón y se produce un fotón de energía de rayos X. La energía del fotón será igual a la diferencia entre la energía cinética del electrón antes y después de la colisión. Por lo general, los electrones de un haz se desaceleran en una serie de colisiones; la pérdida de energía cinética resultante difiere de una colisión a otra. En consecuencia, las energías de fotones de rayos X emitidos varían de forma continua a través de un intervalo razonable. La máxima energía del fotón que se genera corresponde a la desaceleración instantánea del electrón a una energía cinética cero en única colisión. Para este caso se puede escribir:

$$h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0} = Ve \quad (1)$$

donde  $Ve$  es el producto del voltaje de aceleración y la carga del electrón es la energía cinética de todos los electrones de enlace,  $h$  es la constante de Planck y  $c$  es la velocidad de la luz. La magnitud  $\nu_0$  es la frecuencia máxima de la radiación que se puede producir al voltaje  $V$ , mientras que  $\lambda_0$  es el límite de la longitud de onda menor para la radiación. Esta expresión se conoce como la ley de Duane-Hunt. Después de substituir las constantes por sus correspondientes valores numéricos y despejar, la ecuación 1 se puede escribir de la siguiente forma:

$$\lambda_0 = 12,398/V \quad (2)$$

donde  $\lambda_0$  y  $V$  se expresan en unidades angstrom y volts, respectivamente. La ecuación 1 proporciona un medio directo para la determinación de la constante de Plank en forma más precisa.

Cuando la materia se bombardea con partículas altamente energéticas tenemos como consecuencia la expulsión de electrones de alguna o algunas de las órbitas internas del átomo. La vacancia se llena de inmediato por un electrón de una órbita de mayor energía, creando otra vacancia que de inmediato vuelve a ser llenada. De ésta forma, para una serie de transiciones  $L \rightarrow K$ ,  $M \rightarrow L$ ,  $N \rightarrow M$  se crea una nueva vacancia que de inmediato vuelve a ser llenada hasta que la excitación del átomo regresa a su estado normal.

Cada transición electrónica tiene como resultado una emisión espectral característica de rayos X en donde la energía  $h\nu$  es igual a la diferencia de las energías de enlace entre los dos electrones que intervienen en la transición, Figura 9.14.

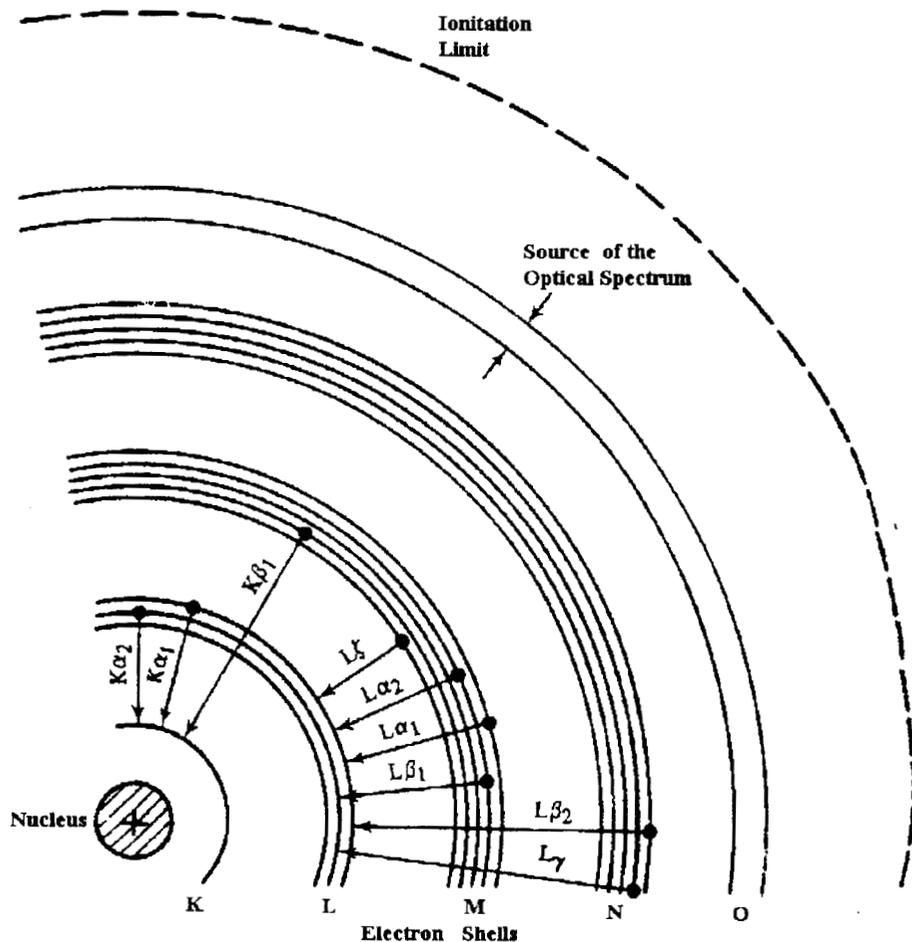


Figura 9.14. Origen de las líneas características de rayos X.

Solamente algunas de las transiciones electrónicas son permitidas por las reglas de selección de la mecánica cuántica. Las líneas espectrales de los rayos X son designados por símbolos como Ni  $K\alpha_1$ , Fe  $K\beta_2$ , Sn  $L\alpha_2$  y U  $M\alpha_1$ . El símbolo de una línea de rayos X representa al elemento químico (Ni, Fe, Sn, y U); las notaciones K, L o M indican que la línea se origina por el movimiento de un electrón de la órbita K, L o M respectivamente; una línea particular en la serie se designada por las letras griegas  $\alpha$ ,  $\beta$  etc., más un número como subíndice. Este subíndice indica la fuerza relativa de cada línea en una serie en particular.

A continuación se mencionan diferentes técnicas en las que se utilizan los rayos X:

### **Absorción de rayos X.**

La absorción de energía de los rayos X que ocurren cuando un electrón es removido de su órbita esta relacionada con la concentración de especies absorbentes.

### **Emisión de rayos X.**

La muestra se bombardeada con un haz de electrones en un tubo de rayos X y los fotones de rayos X emitidos son medidos.

Estas mediciones generalmente son restringidas a la cuantificación o determinaciones semicuantitativas por el calentamiento y la volatilización selectiva de diferentes elementos por el impacto de haz de electrones.

### **Fluorescencia de rayos X.**

Esta técnica también es llamada emisión de rayos X secundaria, en esta técnica la muestra se bombardeada con un haz de rayos X y la radiación reemitida se cuantifica. Las dificultades que se presentan en el uso de las técnicas de emisión de rayos X para el análisis cuantitativo no se presentan en la técnica de fluorescencia de rayos X, por lo que esta técnica es más utilizada para este tipo de análisis.

Los materiales cristalinos, en donde sus espaciamentos atómicos son aproximadamente de la misma magnitud que la longitud de onda de los rayos X, son capaces de **difractar a los rayos X**. Esto sirve como base al análisis de difracción de rayos X; la identificación cualitativa de los materiales cristalinos se realiza por la medición de los ángulos de difracción. Esta técnica también sirve como una medida para el aislamiento de los rayos X de una longitud de onda particular en un espectrómetro de rayos X.

## Instrumentación para los Rayos X.

La absorción, emisión, fluorescencia y difracción de rayos X encuentran aplicación en química analítica. Los instrumentos para estas técnicas contienen componentes análogos en su función a los cinco componentes de un instrumento para medidas de espectroscopia óptica; estos componentes comprenden una fuente, un dispositivo para restringir el intervalo de longitud de onda utilizado, un portamuestra, un detector de radiación o transductor y un procesador de señales y dispositivo de lecturas. Estos componentes difieren considerablemente en sus detalles con respecto a sus equivalentes ópticos. Sin embargo, sus funciones son las mismas y la forma en que se combinan para dar lugar a instrumentos analíticos es semejante en muchos casos.

Al igual que los instrumentos ópticos existen *fotómetros* y *espectrofotómetros de rayos X*; en los primeros, se restringe el intervalo de longitudes de onda de la radiación de la fuente mediante filtros; mientras que en los segundos, se logran por medio de los monocromadores. Además, existe un tercer método para obtener información de las porciones aisladas de un espectro de rayos X. Se trata de la aislación electrónica mediante dispositivos capaces de discriminar diferentes partes de un espectro en base a la energía de la radiación más que en su longitud de onda. En consecuencia, los aparatos de rayos X se describen a menudo como instrumentos *dispersores de longitud de onda* o instrumentos *dispersores de energía*, según sea el método que se utilice para interpretar los espectros.

## Principio de la Difracción de los Rayos X (Ley de Bragg).

En común a otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación y los electrones de la materia por los que pasa provoca dispersión. Cuando los rayos X se dispersan por el medio ordenado de un cristal, hay *interferencia* (constructiva y destructiva), entre los rayos. Esto se debe a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, este fenómeno da lugar a lo que se conoce como *Difracción*.

Cuando un haz de rayos X incide en la superficie de un cristal (a cierto ángulo  $\theta$ ), una parte se dispersa por la capa de átomos de la superficie, mientras que la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos, donde de nuevo una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión de los centros regularmente espaciados del cristal es una difracción del haz en forma muy parecida a como la radiación visible es difractada por una rejilla de reflexión. Los requisitos para la difracción son: 1) el espaciamiento entre las capas de átomos debe ser aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación, y 2) los centros de dispersión deben de estar distribuidos especialmente en una forma muy regular.

En 1912, *W. L. Bragg* consideró a la difracción de rayos X por cristales como se representa en la Figura 9.15. En esta Figura se observa un haz estrecho que incide en la

superficie del cristal con un ángulo  $\theta$ , en donde a su vez existe una dispersión como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos situados en O, P y R. Si la distancia es:

$$AP + PC = n\lambda \quad (1)$$

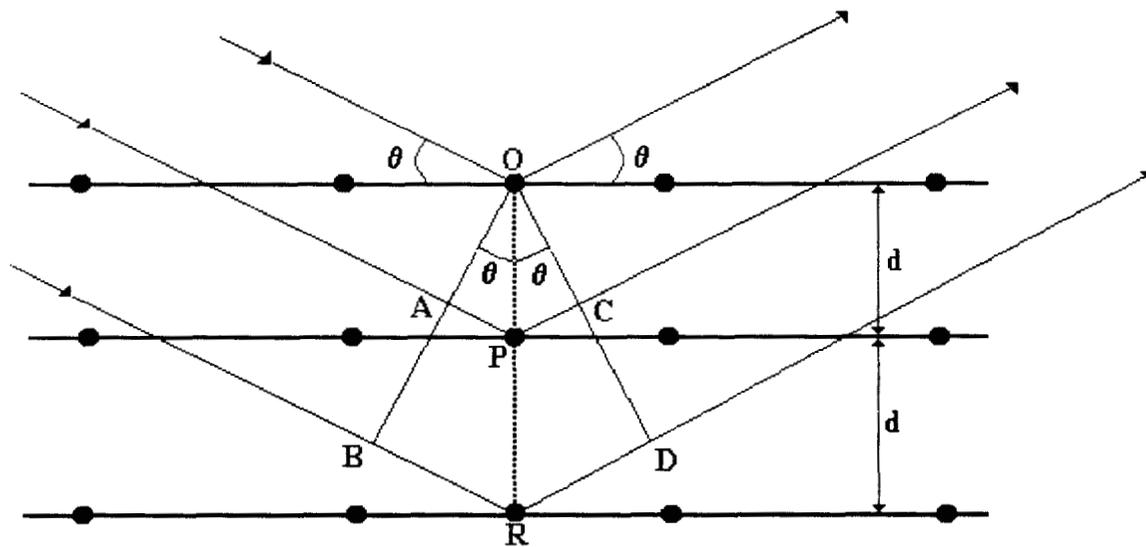
donde  $n$  es un entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD, y el cristal reflejará la radiación X. De aquí se puede observar que:

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (2)$$

en donde  $d$  es la distancia interplanar del cristal. Así, podemos escribir que las condiciones para la interferencia constructiva sobre el haz con ángulo  $\theta$  son:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

La ecuación 3 se conoce como la ecuación de Bragg y es fundamental en la aplicación de los rayos X.



**Figura 9.15.** Difracción de rayos X por un cristal.

Obsérvese que los rayos X son reflejados del cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición de:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

En todos los demás ángulos hay interferencia destructiva.

## **Identificación de compuestos cristalinos mediante Difracción de Rayos X.**

Desde su descubrimiento en 1912 por von Laue, la difracción de rayos X ha proporcionado importante información a la ciencia y a la industria. Por ejemplo, mucho de lo que se conoce acerca de la disposición y el espaciamiento de los átomos en materiales cristalinos se ha deducido directamente de los estudios de difracción. Además, dichos estudios han conducido a una comprensión mucho más clara de las propiedades físicas de los metales, los polímeros y otros sólidos.

La difracción de rayos X proporciona un método cómodo y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Esta aplicación se basa en el hecho de que el patrón de difracción de rayos X es único para cada sustancia cristalina. Así, si puede hallarse coincidencia exacta entre el patrón de una muestra desconocida y una de referencia se podrá suponer su identidad química. Además, se emplean a veces datos de difracción para la medición cuantitativa de un compuesto cristalino en una mezcla. El método puede proporcionar datos difíciles o imposibles de obtener por otros medios.

### **Preparación de la muestra.**

Para los estudios de difracción analítica, la muestra se reduce a un polvo fino y homogéneo. En tal forma el enorme número de pequeños cristallitos se orienta en todas las direcciones posibles; por lo que para cuando el haz de rayos X atraviese el material se podrá esperar que un número importante de partículas orientadas de tal modo cumplan con la condición de Bragg para la reflexión desde cualquier espaciamiento interplanar posible.

Las muestras pueden mantenerse en el haz en tubos capilares de vidrio de pared delgada o celofán. Alternativamente, la muestra puede mezclarse con un aglutinador no cristalino y moldearse en forma apropiada.

### **Registro gráfico.**

Uno de los métodos clásicos para registrar patrones de difracción es el fotográfico, quizá el instrumento más común para este objeto es la cámara de polvo Debye-Scherrer. Aquí el haz de un tubo Coolidge se filtra para producir un haz casi monocromático (a menudo, la línea  $K_{\alpha}$  de cobre o molibdeno), que se colima haciéndose pasar por un tubo estrecho. La radiación no difractada sale luego de la cámara por un estrecho tubo de salida. La cámara es cilíndrica y va equipada de modo que sostenga una punta de película alrededor de su pared interna. El diámetro interior del cilindro es generalmente de 11.6 cm., de modo que cada milímetro lineal de película es igual a 0.5 grado en  $\theta$ .

La muestra se mantiene en el centro del haz por una montura ajustable.

## **Identificación de compuestos cristalinos mediante Difracción de Rayos X.**

Desde su descubrimiento en 1912 por von Laue, la difracción de rayos X ha proporcionado importante información a la ciencia y a la industria. Por ejemplo, mucho de lo que se conoce acerca de la disposición y el espaciamiento de los átomos en materiales cristalinos se ha deducido directamente de los estudios de difracción. Además, dichos estudios han conducido a una comprensión mucho más clara de las propiedades físicas de los metales, los polímeros y otros sólidos.

La difracción de rayos X proporciona un método cómodo y práctico para la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Esta aplicación se basa en el hecho de que el patrón de difracción de rayos X es único para cada sustancia cristalina. Así, si puede hallarse coincidencia exacta entre el patrón de una muestra desconocida y una de referencia se podrá suponer su identidad química. Además, se emplean a veces datos de difracción para la medición cuantitativa de un compuesto cristalino en una mezcla. El método puede proporcionar datos difíciles o imposibles de obtener por otros medios.

### **Preparación de la muestra.**

Para los estudios de difracción analítica, la muestra se reduce a un polvo fino y homogéneo. En tal forma el enorme número de pequeños cristallitos se orienta en todas las direcciones posibles; por lo que para cuando el haz de rayos X atraviese el material se podrá esperar que un número importante de partículas orientadas de tal modo cumplan con la condición de Bragg para la reflexión desde cualquier espaciamiento interplanar posible.

Las muestras pueden mantenerse en el haz en tubos capilares de vidrio de pared delgada o celofán. Alternativamente, la muestra puede mezclarse con un aglutinador no cristalino y moldearse en forma apropiada.

### **Registro gráfico.**

Uno de los métodos clásicos para registrar patrones de difracción es el fotográfico, quizá el instrumento más común para este objeto es la cámara de polvo Debye-Scherrer. Aquí el haz de un tubo Coolidge se filtra para producir un haz casi monocromático (a menudo, la línea  $K_{\alpha}$  de cobre o molibdeno), que se colima haciéndose pasar por un tubo estrecho. La radiación no difractada sale luego de la cámara por un estrecho tubo de salida. La cámara es cilíndrica y va equipada de modo que sostenga una punta de película alrededor de su pared interna. El diámetro interior del cilindro es generalmente de 11.6 cm., de modo que cada milímetro lineal de película es igual a 0.5 grado en  $\theta$ .

La muestra se mantiene en el centro del haz por una montura ajustable.

### 9.5.2. Refinación de estructura (Método Rietveld).

Desde hace algunos años se ha empleado el método de difracción de polvos para el estudio de estructuras cristalinas. Los primeros ejemplos fueron inevitablemente concernientes a estructuras de materiales simples, tales como el hierro metálico. Y aunque durante muchas décadas el método de polvos fue usado predominantemente como medio de análisis cualitativo se han publicado algunas determinaciones de estructura. En tales estudios los modelos fueron obtenidos principalmente por consideraciones geométricas y por métodos de prueba y error.

El método de polvos estuvo restringido a estudios de estructuras simples hasta que el método Rietveld fue publicado en 1969, permitiendo su aplicación al refinamiento de sistemas complejos de baja simetría y conteniendo hasta 50 átomos en la unidad asimétrica. Este importante desarrollo condujo a un re-examen de los métodos disponibles para la solución de estructuras desconocidas.

En esta sección se describe el fundamento del método Rietveld, el cual se emplea para la refinación de estructuras cristalinas a partir de la difracción de rayos X o de neutrones de una muestra policristalina. Esta técnica genera información cuantitativa detallada de la estructura cristalina de las diferentes fases que forman un material, así como de la concentración, el tamaño de cristal y las microdeformaciones en cada fase.

La metodología seguida en la refinación de una estructura cristalina es la siguiente: Primero se obtiene el difractograma de rayos X de la muestra que se está analizando; en seguida se identifican todas las fases que estén presentes y se recaba la información sobre la cristalografía de cada una de ellas. Una vez obtenida la información cristalográfica que contiene parámetros constantes y parámetros variables (como lo son los parámetros de red y las coordenadas de algunos átomos), y empleando un modelo para el arreglo experimental se calcula el patrón de difracción. Este patrón calculado se compara con el experimental. Empleando la técnica de mínimos cuadrados, los parámetros involucrados en el modelo se modifican hasta que la diferencia entre el difractograma teórico y el experimental es mínima.

## EXPERIMENTAL.

### Difractograma de rayos X.

El patrón de difracción de la muestra en estudio se obtienen con un difractómetro de polvos. Este equipo puede estar basado en la geometría Bragg-Bretano o en la geometría Johansson, operando con una configuración  $\theta/2\theta$  (que es la más común), o en la configuración  $\theta/\theta$  ( $\theta$  es el ángulo de difracción). Con esta última configuración se pueden estudiar líquidos y piezas muy grandes sin necesidad de molerlas (piezas arqueológicas).

Para disminuir el fondo y con ello simplificar la modelación se emplean monocromadores de rayos X. El cristal monocromador puede colocarse en la trayectoria del haz incidente o en la del haz difractado. La segunda opción es generalmente la más empleada, ya que tiene la ventaja de eliminar las señales de ruido provenientes de la misma muestra (fluorescencia). El uso de monocromador de el haz primario reduce significativamente la intensidad del haz incidente que llega a la muestra, con la consecuente reducción en las intensidades de la reflexión de ésta última. El monocromador en el haz difractado también reduce la intensidad detectada de las reflexiones, pero normalmente la hace en una proporción considerablemente menor.

Con la finalidad de tener un gran número de picos de difracción y con ello más restricciones para los parámetros usados al modelar, se recomienda medir el difractograma en el mayor rango posible de ángulos; desde ángulos menores que la posición a la cual aparece el primer pico de difracción, hasta ángulos entre 110 y 135 grados, con intervalos de medición generalmente de 0.02 grados. El tiempo de medición en cada punto varía entre 2 y 8 segundos por punto, dependiendo de la disponibilidad de tiempo del difractómetro.

### **Códigos para refinar estructuras cristalinas.**

El código desarrollada para el refinamiento por Rietveld fue público en su versión fuente desde su inicio. Esto favoreció que la técnica se implementara con facilidad y que simultáneamente varios grupos de investigadores desarrollaran nuevos códigos basados en el Rietveld. Dentro de estos códigos destacan el DBWS, GSAS, RIETAN y el código XRS-82 que es más adecuado para trabajar con zeolitas. El profesor R. A. Young generó el código DBWS siguiendo la filosofía de Hugo Rietveld, y puso a disposición de la comunidad científica el programa fuente de su código. Este código se extendió y se crearon nuevas versiones basadas en él, algunas de las cuales han llegado a ser muy empleadas, como los códigos FULLPROF, QPDA y WYRIET.

### **Desviación estandar.**

Cuando se refina un parámetro, su desviación estandar se escribe en paréntesis en seguida de su valor. Debe tenerse en cuenta que esta desviación estandar no es una estimación del análisis como un todo, sino únicamente de los errores mínimos probables basados en su distribución normal.

### **DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RIETVELD.**

La técnica Rietveld consiste básicamente en minimizar por mínimos cuadrados la función  $S_y$ :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (1)$$

en donde:  $w_i = 1/y_i$

$y_i$  es la intensidad del difractograma de polvos observada en el punto  $i$ .  $i$  normalmente representa a un ángulo de difracción, una distancia o una energía.

$y_{ci}$  es la intensidad calculada en el punto  $i$ .

La suma es sobre todos los puntos para los que se ha medido el difractograma.

El difractograma experimental se mide a intervalos iguales entre puntos, desde un valor inicial (que se recomienda que sea menor que aquel en el que aparece el primer pico de reflexión) hasta un punto final tan grande como el arreglo experimental lo permita.

Para modelar la intensidad  $y_{ci}$  del difractograma en el punto  $i$  se toma en cuenta que el respectivo difractograma experimental contiene tres contribuciones: la producida por el equipo como arreglo experimental, la producida por el fondo, y la producida por las fases cristalinas. Estas contribuciones quedan representadas en la siguiente ecuación:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K| \phi(2\Theta_i - 2\Theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (2)$$

en donde:  $s$  es el factor de escala.

$K$  representa los índices de Miller (hkl) asociados a un pico de difracción.

$L_K$  corresponde a la polarización de Lorentz.

$\phi$  es la función que modela el perfil de los picos de difracción.

$P_K$  es la función que modela la orientación preferencial de los cristales en la muestra.

$A$  es el factor de absorción.

$F_K$  es el factor de estructura asociado a la reflexión de Bragg  $K$ .

$y_{bi}$  es la intensidad del fondo en el punto  $i$ .

### Criterios de ajuste.

Como la función que se minimiza es  $S_y$  (definida en la ecuación 1) con ella se genera el residuo:

$$R_{wp} = [S_y / (\sum w_i y_i^2)]^{1/2}$$

cuyo valor se emplea como criterio para determinar que tan bueno es el ajuste entre los difractogramas experimental y teórico. Para que el valor de éste residuo sea pequeño se requiere que todas las partes que contribuyen al difractograma sea modeladas correctamente. Bajo ciertas circunstancias, sin embargo, su valor no refleja que tanto los modelos propuestos para las estructuras cristalinas se están ajustando porque puede haber otras partes que no estén modeladas correctamente. Para ello, para tener una mejor idea de que tan bien se esta modelando una estructura cristalina se define otro residuo dad por:

$$R = \frac{\sum [I_K(Obs)]^{1/2} - [I_K(cal)]^{1/2}}{\sum [I_K(Obs)]^{1/2}} = R_F$$

en donde  $I_K$  es la intensidad asignada al pico de difracción  $K$  después del refinamiento.

### Modelación del difractómetro.

La contribución al patron de difracción producida por el equipo como arreglo experimental está íntimamente relacionado con su geometría. Esta contribución incluye la polarización del Lorentz  $L_K$  que dependen del monocromador empleado y de su ubicación el difractómetro (esta ubicación que puede ser en el haz primario o en el haz secundario); la absorción de la muestra y la orientación preferencial (esta se elimina empleando una geometría Debye-Scherrer); la coincidencia del plano de la muestra con el plano de difracción del equipo, si la rejilla en el haz primario es de apertura variable o constante, o si la muestra absorbe de manera considerable al haz. Para poder refinar las estructuras cristalinas, la contribución del difractómetro debe modelarse y puede contener algunos parámetros variables.

Cuando el difractómetro tiene un arreglo Bragg-Brentano, el único parámetro importante y variable que interviene en la modelación del difractómetro es el relacionado con la coincidencia entre el plano de la muestra y el plano de difracción del equipo. La función de este parámetro es desplazar todo el difractograma hacia ángulos de difracción mayores o hacia ángulos de difracción menores, hasta tener el mejor ajuste.

### Modelación de fondo.

La contribución del fondo al difractograma puede tener diferentes orígenes: la presencia de una fase amorfa en la muestra, la fluorescencia producida por la muestra al incidir en ella el haz primario de rayos X, la contribución del soporte de la muestra, aunque en general el soporte es de vidrio o de polímero, ambos amorfos.

Hay varias alternativas para tomar en cuenta este fondo. Una de ellas se hace en un difractograma con el arreglo experimental empleando pero con el portamuestras; este difractograma se resta del medido con muestra. En la segunda alternativa, se modela el fondo con un polinomio; los factores del polinomio son variables y son refinados hasta tener el mejor ajuste. Otra alternativa para modelar el fondo es hacer la transformada de Fourier del difractograma y filtrar las frecuencias altas. Después del filtrado se hace una antitransformada de Fourier para regresar al espacio original. La variable que se refina es este caso es la frecuencia de corte.

### Modelación de la estructura cristalina.

La tercer contribución al difractograma es la producida por las fases cristalinas en la muestra. Cada fase da origen a un conjunto de picos cuya intensidad depende de su estructura y del número atómico de los átomos que componen su celda unitaria (recuérdese que en el caso de difracción de rayos X los centros dispersores son los electrones, mientras que en la de neutrones son los núcleos), y de su abundancia en la muestra.

### Factor de escala.

La intensidad en un difractograma depende de la potencia del tubo que genera los rayos X; del ancho del haz, es decir, de las aperturas tanto en el haz incidente como en el haz difractado; de la absorción de los rayos X por la muestra, del número atómico de los átomos que componen las diferentes fases, de la textura en la muestra; del tiempo de medición del difractograma, del número y características de los monocromadores empleados, así como de la eficiencia del detector de los rayos X, y de la electrónica asociada al conteo. Por lo anterior la escala del difractograma experimental es arbitraria y complicada de modelar. Sin embargo, para poder comparar el difractograma calculado con el experimental es necesario que ambos estén en la misma escala.

En una muestra puede haber diferentes fases cristalinas con posiciones atómicas y concentraciones muy diferentes, lo que define su propia escala. Por ello, al modelar el difractograma total es necesario multiplicar la intensidad calculada de cada fase cristalina por su factor de escala que va a ser variable y que nos permitirá tener los difractogramas experimentales y calculados en la misma escala. Si esto no se realiza carecería de sentido comparar la intensidad de los difractogramas vía el residuo descrito por la ecuación 1. Con el factor de escala y la densidad de cada fase es posible calcular su concentración en la muestra.

### Factor de Estructura.

La contribución del difractograma producida por la estructura cristalina de una fase esta determinada por su factor de estructura, Ecuación 3.

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp\left[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\right] \exp\left[-M_j\right] \quad (3)$$

En donde:

$h, k, l$ , son los índices de Miller.

$x_j, y_j$  y  $z_j$  son las coordenadas relativas del átomo  $j$  en la celda unitaria.

$$M_j = 8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle \sin^2 \theta / \lambda^2 = B_j \sin^2 \theta / \lambda \quad (4)$$

$B_j$  es el coeficiente de temperatura isotrópico y está relacionado con la vibración de los átomos por efecto de la temperatura (cuando la vibración es anisotrópica  $B_j$  es sustituido por un tensor).

$\langle u_s \rangle^2$  es el desplazamiento térmico cuadrático medio isotrópico del átomo  $j$  paralelo al vector de difracción.

$N_j$  el número de ocupación del sitio  $j$ .

Para calcular el factor de estructura se requiere conocer la estructura cristalina, es decir, se requiere conocer el grupo espacial que representa la distribución de sus átomos en la celda unitaria, los parámetros de la celda, y las posiciones de los átomos en la base de la celda unitaria, así como el número de ocupaciones de éstos átomos en los sitios que ocupan. Esta información se emplea como aproximación cero para el refinamiento. Muchos de estos parámetros serán variados durante la minimización de la función  $S_y$ , y sus valores finales corresponderán a los de la fase en estudio. El encontrar esta información es la parte más difícil del refinamiento, porque en muchos casos dicha información no existe, o no se tiene acceso a ella, lo que generalmente impide el refinamiento. En los casos en que la información no existe, el problema de refinamiento se transforma en un problema de determinación de estructuras cristalinas. Sin embargo, la determinación de estructuras cristalinas requiere una metodología diferente y puede en un momento dado quedar totalmente fuera del interés inicial; aunque la técnica de refinamiento en algunos casos es auxiliar en la determinación.

### *Función para describir el perfil del pico de difracción.*

Si todas las celdas unitarias que constituyen un cristal fueran iguales y los tamaños de los cristales que difractan los rayos X o neutrones fueran lo suficientemente grandes, el ensanchamiento de los picos de difracción sería producido únicamente por la geometría del difractómetro. En el caso de los neutrones, el ensanchamiento producido por el equipo es descrito correctamente por una curva Gaussiana con un ancho a la mitad de altura  $H$  (FWHM) que depende del ángulo de difracción de acuerdo a la Ecuación 5.

$$H_K = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2} \quad (5)$$

En donde  $U$ ,  $V$  y  $W$  son parámetros refinables.

En el caso de la difracción de rayos X, las colas de los picos de difracción no son descritos correctamente con un perfil Gaussiano, ni aún con un perfil Lorentziano; el mejor resultado se obtiene empleando una *función de Voigt*. Para hacer cálculos, sin embargo, la función Voigt se aproxima con una combinación lineal de una función Gaussiana y una Lorentziana de acuerdo a la Ecuación 6 (por la aproximación, a esta función se le conoce como *función pseudo-Voigt*).

$$SV = \eta L + (1 - \eta) G \quad (6)$$

En donde:

L representa una función Lorentziana.

G representa una función Gaussiana.

$$\eta = NA + NB(\theta) \quad (7)$$

NA y NB son parámetros refinables.

En la literatura, son varias las funciones pseudo-Voigt empleadas para describir el perfil de los picos de difracción. De estas destaca la reportada por Thompson y colaboradores quien además de incluir en ensanchamiento producido por el difractómetro, incluye el producido por las microdeformaciones en los cristales y por el tamaño del cristal. Thompson parte de la ecuación 6 pero obtiene una relación diferente para el parámetro  $\eta$ , la cual esta dada por:

$$\eta = 1.36603q - 0.4771q^2 + 0.1116q^3 \quad (8)$$

con:

$$q = H_L/H_K.$$

$$H_K = (H_G^5 + AH_G^4HL + BH_G^3H_K^2 + CH_G^2HL^3 + DH_GHL^4 H_L^5)$$

$$A = 2.69269, \quad B = 2.42843, \quad C = 4.47163, \quad D = 0.07842$$

$$H_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2} \quad (9)$$

$$H_L = X \tan \theta + Y/\cos \theta \quad (10)$$

Y, expresada en radianes, esta en relacionada con el tamaño promedio del cristal  $\langle d \rangle$  mediante la siguiente expresión:

$$\langle d \rangle = \beta * \lambda/Y$$

$\beta$  es una constante con un valor cercano a 1.0 que depende de la forma del cristal; si la forma se aproxima a un cubo, el valor de la constante es 0.94. Al hacer el cálculo el parámetro Y debe ser expresado en radianes ya que normalmente los códigos lo calculan en grados.

X, expresada en radianes, esta relacionada con la microdeformación promedio del material  $\langle \epsilon \rangle$  mediante la expresión siguiente:

$$\langle \epsilon \rangle = Y/2$$

Para hacer el cálculo debe tomarse en cuenta que normalmente los códigos reportan el valor de X en grados, y por tanto debe convertirse a radianes.

Cuando se emplea difracción de rayos X, las funciones de pseudo-Voigt descritas anteriormente son las más usadas para modelar el perfil de los picos de difracción.

### **Metodologías para refinar estructuras.**

Los parámetros que intervienen en la modelación del difractograma deben ser inicializados correctamente antes de empezar su refinamiento. Si sus valores iniciales están lejos de sus valores esperados, es probable que no se logre convergencia. Esto es crítico, sobre todo cuando algunos otros parámetros están muy lejos de sus valores esperados.

Lo anterior exige que al iniciar un refinamiento deba seguirse en un inicio un orden apropiado para refinar los parámetros. El término  $W$  del ancho del perfil de la Ecuación 5 debe ser inicializado con un valor distinto de cero (por ejemplo 0.025) y si se emplea el ancho definido por la Ecuación 10,  $Y$  debe ser también inicializada con un valor distinto de cero.

Como en el método de refinamiento Rietveld se minimiza el residuo descrito en la ecuación 1, los primeros parámetros que deben ser variados son los factores de escalamiento de cada fase. Esto de inicio pone a los difractogramas experimental y teórico en la misma escala. En segundo término, se puede variar el cero del difractograma, lo que lo desplaza como un todo hacia ángulos mayores o hacia ángulos menores, o el fondo mismo. Ambas trayectorias de solución son adecuadas, sin embargo, variar primero el cero da muy buenos resultados. Diferentes autores dan rutas para iniciar el refinamiento que a veces son diferentes a la aquí descrita, pero que igualmente producen convergencia. En seguida es recomendable refinar los parámetros de celda (se recomienda que en esta etapa de refinamiento los parámetros de red de las fases en concentraciones pequeñas se mantengan fijos). Después de refinar los parámetros anteriores se puede observar si el modelo propuesto para la estructura cristalina de las diferentes fases es correcto.

Los parámetros asociados al perfil de los picos de difracción son los siguientes a refinar. Si no hay ensanchamiento de los picos por el tamaño de cristal o por microdeformaciones, lo recomendable es usar la Ecuación 7 y dejar refinar inicialmente únicamente el parámetro  $NA$ . En seguida se refinan los parámetros  $U$ ,  $V$  y  $W$  de la ecuación 5. Después de refinar estos parámetros, si las posiciones de los átomos en la celda unitaria están bien aproximadas (lo cual es cierto en la mayoría de los casos), las diferencias entre los difractogramas experimental y teórico serán pequeñas, al igual que los residuos correspondientes. Finalmente, se refinan las coordenadas relativas de los átomos en la celda unitaria que son variables, los factores de temperatura y los números de ocupación.

## 9.6. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica altamente sensible y no depende de ninguna otra propiedad específica del catalizador más que las muestras a analizar contengan especies que puedan ser reducidas.

En la técnica TPR se hace pasar un flujo de gas sobre una cantidad de material, la temperatura a la cual se realiza esta etapa debe ser baja (temperatura ambiente), esto es para evitar que se lleven a cabo reacciones indeseadas.

La temperatura del sólido comienza a incrementarse a una velocidad lineal ( $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ ) y se monitorea la velocidad de reacción. El monitoreo de la velocidad de reacción puede efectuarse por mediciones en el cambio de concentración, por los cambios de, presión de la fase gaseosa (reactantes y productos) o por cambios en el peso del sólido.

En general, la mayoría de los experimentos TPR utilizan hidrógeno (o mezclas de este gas) como gas reductor, aunque en principio cualquier gas que sea reductor puede ser utilizado. La técnica de TPR puede incluir, además, reacciones a temperatura programada, por ejemplo oxidación a temperatura programada o carburización a temperatura programada. Es conveniente dividir los diferentes métodos experimentales que se utilizan en términos de la variable en que se monitorea la reducción.

El hidrógeno se utiliza en la reducción ya que permite medir los consumos antes y después de la reducción por diferencias en la conductividad térmica. Esto se logra utilizando bajas concentraciones de hidrógeno en nitrógeno. La Figura 8.6.1 muestra el sistema general de los aparatos que se utilizan en la reducción a temperatura programada.

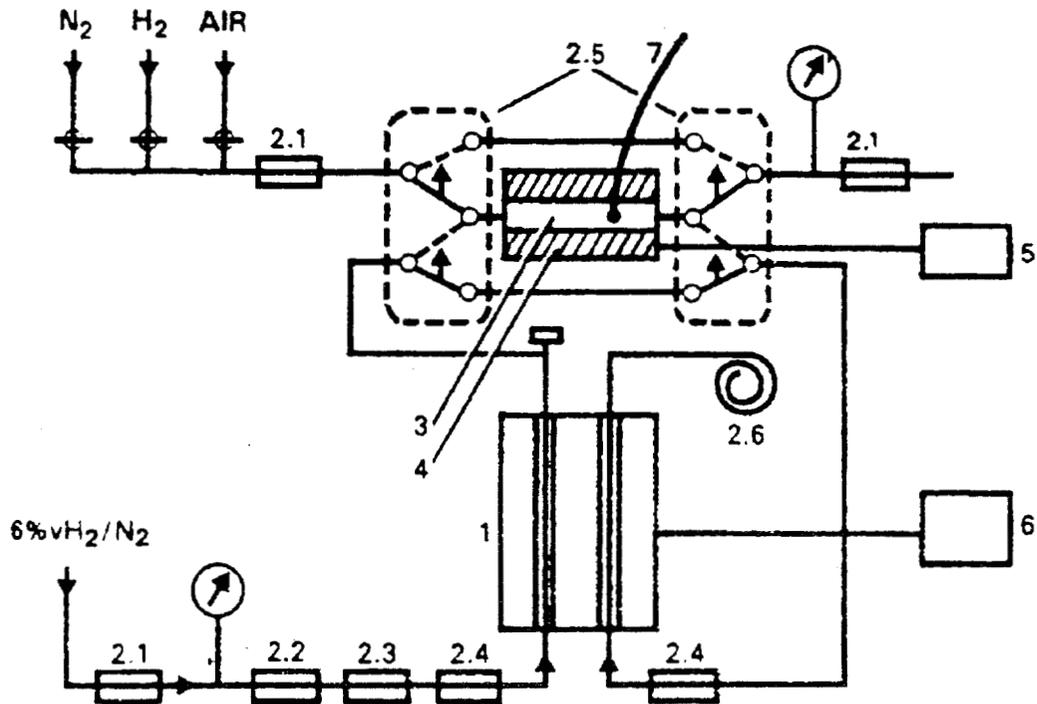
### Metodología TPR.

Una determinada cantidad de muestra se coloca en el reactor, y este a su vez se coloca en el equipo TPR. En algunos casos, antes de realizar la reducción, la muestra puede pasar por varios pretratamientos, en donde se utilizan el sistema de gases y el horno con el que cuenta el equipo.

El gas que se emplea como reductor es una mezcla de hidrógeno/nitrógeno (5% de  $\text{H}_2$ ), el cual pasa a través del sistema a una velocidad de flujo que varía entre de 600 y 1200 ml/h. La presión del gas se encuentra entre 0 y 0.5 atm., aunque en principio, se puede utilizar un amplio intervalo de velocidades de flujo y altas presiones empleándose los sistemas especialmente diseñados para este fin.

La mezcla del gas reductor pasa por un catalizador desoxigenador, sale y entra a una trampa fría (dewar), después entra a una sección de la celda de conductividad térmica, sale y pasa por el reactor; el cual se calienta a una velocidad programada (1 a 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ ), el gas que sale del reactor pasa por una trampa fría que contiene mallas molecular (para eliminar

los productos de reacción), y por último llega de nuevo a la celda de conductividad térmica, en donde se monitorean los cambios en la concentración del gas reductor. Los cambios en la concentración del gas reductor con respecto al tiempo se presentan en un registrador. Si el flujo de gas es constante, los cambios en la concentración de hidrógeno son proporcionales a la velocidad de reducción. Los diferentes procesos de reducción que ocurren en la muestra se presentan como picos en el perfil de la reducción, los cuales son graficados por el registrador. La cuantificación del hidrógeno consumido durante el TPR se realiza integrando las áreas de los diferentes picos que se observan.



**Figura 9.16.** Sistema general de los equipos TPR con detección de conductividad térmica (TCD). 1: Celda de conductividad térmica. 2.1: Válvula de reducción Negretti Zamba. 2.2: Catalizador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2.3: Mallas moleculares (Linde 5A). 2.4: Dewar (193 °K). 2.5: Controladores de flujo. 2.6: Brake capilar. 3: Reactor. 4: Horno. 5: Programador de temperatura. 6: Registrador. 7: Termopar.

La sensibilidad del equipo TPR es alta, ya que consumos de hidrógeno de 1  $\mu\text{mol}$  durante la reducción son fácilmente detectados. Una cantidad de 0.5 g. de muestra contienen aproximadamente 0.5% de especies reducibles, por lo que unos cuantos miligramos de muestra son suficientes para realizar los estudios de reducción a temperatura programada.

## REFERENCIAS.

### Análisis Térmico.

- H. H. Bauer, G. D. Christian, Y J. E. O'reilly, *Instrumental Analysis*, Editorial Allyn and Bacon, Inc., Boston Massachusetts, (1978).
- W. W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, Wiley-Interscience Publication, Houston Texas (1985).

### Espectroscopia Ultravioleta.

- D. A. Skoog and D. M. West, *Análisis Instrumental*, 2a. Edición, Editorial Interamericana, México (1987).

### Semiconductores.

- Nereo Torres, *Prácticas de la Física de Materiales Semiconductores*, Ed. Claves Latinoamericanas (1991).
- Charles Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, Fourth Edition, John Wiley and Sons, New York (1971).
- P. Ander and A. J. Sonnesa, *Principios de Química; Introducción a los Conceptos Teóricos*, Ed. Limusa, México (1985).

### Propiedades Texturales.

- K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Applied Chem.*, **57** (1985) 603-619.
- S. Lowell, J. E. Shields, *Powder Surface Area and Porosity*, Third Edition. Chapman and Hall, New York (1991).

### Difracción de Rayos X.

- A. J. Dekker, *Solid State Physics*, Editorial MacMillan Press LTD., Reino Unido, London (1988).
- H. H. Bauer, G. D. Christian, Y J. E. O'reilly, *Instrumental Analysis*, Editorial Allyn and Bacon, Inc., Boston Massachusetts, (1978).
- H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, Second Edition, John Wiley and Sons, New York (1973).

- D. A. Skoog and D. M. West, *Análisis Instrumental*, 2a. Edición, Editorial Interamericana, México (1987).
- Paul Ander y Anthony J. Sonnessa, *Principios de Química: Introducción a los Conceptos Teóricos*. Editorial Limusa (1985).

#### **Método Rietveld.**

- H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallgr.*, **2** (1969) 65-71.
- Curso de *Cristalografía de Policristales por Difracción de Rayos X*, en el "Primer Congreso Nacional de Cristaografía". San Luis Potosí, S. L. P., Noviembre de 1997.
- Seminario *Principles, Possibilities and Limits of Quantitative Rietveld Analysis*, en el "Primer Congreso Nacional de Cristaografía". San Luis Potosí, S. L. P., Noviembre de 1997.
- X. Bokhimi, Refinamiento de Estructuras Cristalinas por el Método Rietveld. Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 20-364, 01000. México, D. F. bokhimi@fenix. ifisicacu.unam.mx.

#### **Reducción a Temperatura Programada.**

- N. W. Hurst, S. J. Gentry, A. Jones and B. D. McNicol, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **24**(2) (1982) 233.
- S. D. Robertson, B. D. McNicol, J. H. De Baas, S. C. Kloet and J. W. Jenkins, *J. of Catal.*, **37** (1975) 424.
- E. E. Unmuth, L. H. Schwartz and J. B. Butt, *J. of Catal.*, **63** (1980) 404.

#### **Microscopía Electrónica de Barrido**

- L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Germany (1985).