

ARTÍCULO

INTRODUCCIÓN A LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES, NANOMATERIALES Y CATALIZADORES

Yolanda Vargas, Adolfo Eduardo Obaya Valdivia, Guadalupe Iveth Vargas Rodríguez, Virginia Gómez-Vidales, José Alvaro Chávez Carvayar, Arturo García Bórquez

Introducción a la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores

Resumen

Se presenta un material introductorio, con rigor científico, que está enfocado a diversas cuestiones sobre la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores. El libro del que se extrae la información consta de 190 páginas y 50 figuras que ejemplifican la aplicación de diversas técnicas analíticas. En este libro se presenta una introducción a las técnicas analíticas y métodos más comunes para la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores (orgánicos, inorgánicos y biológicos). En primer lugar, se muestran las técnicas de adsorción-desorción de gases (N₂, CO₂, H₂, CO y H₂O) y difracción de rayos X; posteriormente, se explican las técnicas espectroscópicas: resonancia paramagnética electrónica, resonancia magnética nuclear con giro de ángulo mágico, espectrofotometría infrarroja y espectrofotometría Raman; adicionalmente, se presentan las técnicas térmicas, así como las de microscopia electrónica (transmisión y barrido) y, finalmente, se describe a la microscopia de fuerza atómica y de túnel.

En cada técnica se detalla la información obtenida, el tipo de material al que se puede aplicar, se explican los aspectos teóricos fundamentales, la instrumentación, algunos métodos matemáticos utilizados para obtener los patrones de difracción, isothermas, etc. Por último, para familiarizarse con la nomenclatura de cada técnica analítica, se describen y discuten algunos ejemplos de resultados de la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores, indicando, en cada una ellos, los parámetros obtenidos y su interpretación.

Palabras clave: caracterización; materiales; nanomateriales; catalizadores.

Introduction to the characterization of materials, nanomaterials and catalysts

Abstract

Presents an introductory material, with scientific rigour, which is focused on various issues on the characterization of materials, nanomaterials and catalysts. The book from which the information is extracted consists of 190 pages and 50 figures that exemplify the application of different analytical techniques. This book provides an introduction to the analytical techniques and common methods for the characterization of materials, nanomaterials and catalysts (organic, inorganic and biological). First shows the adsorption-desorption techniques of gases (N₂, CO₂, H₂, CO and H₂O) and X-ray diffraction; furthermore, spectroscopic techniques are discussed: electron paramagnetic resonance, nuclear magnetic resonance with magic angle spinning, infrared spectroscopy and Raman spectroscopy; additionally, thermal techniques are presented, as well as electron microscopy (transmission and scanning) and, finally, described microscopy and atomic force tunnel.

Each technique is detailed information obtained, the type of material that can be applied, explains the fundamental theoretical aspects, instrumentation, some mathematical methods used to obtain diffraction patterns, isotherms, etc. At last, to get familiar with the nomenclature of each analytical technique, is described and discussed some examples of results of the characterization of materials, nanomaterials and catalysts, indicating in each of them the parameters obtained and their interpretation.

Keywords: characterization; materials; nanomaterials; catalysts.

Introducción

El desarrollo actual de la Nanociencia y la Nanotecnología no sería posible sin la caracterización a través de técnicas de identificación de materiales, tales como la microscopía electrónica de barrido, de transmisión o de fuerza atómica. Además, es necesario conocer las propiedades de los materiales: estructura, composición, morfología, propiedades térmicas, etc., para posteriormente darle aplicación específica a los mismos.

En la síntesis de nuevos materiales, las propiedades de éstos dependen no sólo de las propiedades de los materiales de partida, sino también de su morfología y las características interfaciales, por lo que es muy importante su determinación.

Asimismo, la caracterización de un catalizador es el aspecto más importante en la investigación y desarrollo de catalizadores. El área superficial, la elucidación de la estructura, composición y propiedades químicas, tanto de los sólidos utilizados en la catálisis heterogénea como de los compuestos absorbidos y los intermediarios presentes en la superficie del catalizador durante la reacción, son de vital importancia para entender la relación entre las propiedades del catalizador y la actividad catalítica.

Sin embargo, cabe mencionar que muchos programas de estudio de licenciatura contienen un mínimo de asignaturas de caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores. Es por ello que este trabajo tiene como objetivo presentar un material básico, que permita al lector introducirse con mayor facilidad a la investigación en estas áreas.

El trabajo consistió en hacer una revisión de las técnicas más comunes de caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores. Una vez seleccionadas, se procedió, en primer lugar, a presentar los acrónimos; se realizó un análisis de la información obtenida de la aplicación de las técnicas y se hizo un listado de los tipos de materiales en los cuales se aplican. Adicionalmente, se describió el principio básico, así como la instrumentación y métodos. Finalmente, para que el lector se familiarizara con las técnicas, se presentan ejemplos en los que se discute, en la terminología adecuada, el análisis del espectro, patrón de difracción de rayos X, curva térmica, isoterma, micrografía, etc.

En la tabla 1, se resumen las técnicas explicadas en el libro.

TÉCNICA	ACRÓNIMOS EN INGLÉS	INFORMACIÓN OBTENIDA
Fisisorción de gases (área superficial específica de BET). Análisis BJH	S ¹¹ BET, BJH	Área superficial específica, tipo de poro, volumen y distribución de tamaño de poro.
Quimisorción de gases	-	Dispersión metálica, área metálica y sitios activos.
Desorción a Temperatura Programada (DTP)	TPD	Fuerza de los sitios activos.
Reducción a Temperatura Programada (RTP)	TPR	Sitios reducibles.
Oxidación a Temperatura Programada (OTP)	TPO	Sitios oxidables.
Difracción de rayos x, en polvo (DRX)	XRD	Identificación de fases presentes, estructura cristalina y tamaño de partícula.
Termogravimetría (TG o ATG) y Termogravimetría Derivada (TGD)	TGA, DTG	Temperatura de transición de fases.
Análisis Térmico Diferencial (ATD)	DTA	Temperatura de transición de fases, determinación cualitativa de entalpia de transición.
Análisis Térmico Diferencial de Barrido (ATDB)	DSC	Capacidad calorífica, Entalpia, entropía y Energía de Gibbs de transición de fases.
Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE)	EPR, ESR, EMR	Identificación de átomos asociados con electrones desapareados.
Resonancia Magnética Nuclear con Giro de Ángulo Mágico (RMN-GAM)	MAS-NMR	Ambiente químico para átomos con espín (1/2, 3/2 y 5/2). Estructura y dinámica de materiales.
Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (IRTF)	FTIR	Identificación de enlaces átomo-átomo, grupos funcionales y estructuras moleculares.
Espectroscopía Raman	RAMAN	Determinación de estructuras moleculares y composición de materiales.
Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	SEM	Morfología de la superficie, simulación 3D, cristalografía superficial y composición de elementos.
Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	TEM	Morfología, tamaño y distribución de nanopartículas. Cristalinidad por difracción de electrones. Nanoanálisis de composición. Resolución atómica. Tomografía.
Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)	ATM	Imágenes de superficies a escala molecular y atómica.

Tabla 1 a S: specific surface area; BET: Brunauer-Emmet-Teller; BJH: Barrett-Joyner-Halenda; TPD: temperature programmed desorption; TPR: temperature programmed reduction; TPO: temperature programmed oxidation; XRD: X-ray diffraction; TGA: thermogravimetric analysis; DTG: derivative thermogravimetry; DTA: differential thermal analysis; DSC: differential scanning calorimetry; EPR: electron paramagnetic resonance; ESR: electron spin resonance; EMR: electron magnetic resonance; MAS-NMR: magic angle spinning nuclear magnetic resonance; FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy; RAMAN: Apellido del físico hindú C.V. RAMAN; SEM: scanning electron microscope; TEM: transmission electron microscope; ATM: Atomic force microscopy;

Técnica: Resonancia paramagnética electrónica

A continuación, los autores nos permitimos presentar, de forma resumida, el contenido de una de las técnicas, con algunas referencias seleccionadas.

Acrónimos

ERPE (Resonancia Paramagnética Electrónica).

EPR (Electron Paramagnetic Resonance).

ESR (Electron Spin Resonance).

EMR (Electron Magnetic Resonance).

Información obtenida y áreas de aplicación

Información obtenida	Áreas de aplicación
<ul style="list-style-type: none"> • Identificar átomos asociados con electrones desapareados. • Elucidar estructuras de intermediarios y especies absorbidas. • Definir estados de oxidación de metales de transición, con capas <i>d</i> o <i>f</i> parcialmente llenas Fe⁺³, Mn⁺², Cu⁺², Cr⁺³, V⁺⁴, etc. • Establecer estado de espín. • Determinar concentración de especies paramagnéticas. • Estudiar la simetría de cristales. • Defectos en cristales. • Mecanismos de reacción <i>vía</i> radicales libres. (Gómez-Vidales et. al., 2010) • ROS (Especies reactivas de Oxígeno, por ejemplo, radical hidroxilo y anión superóxido), NOS (Especies reactivas de nitrógeno, por ejemplo, óxido nítrico). (Tsuchiya et. al., 2003). 	<ul style="list-style-type: none"> • Antioxidantes (Frontana et. al., 2004; dos Santos et. al., 2009). • Catalizadores. • Materiales conductores. • Compuestos orgánicos. • Fibra de vidrio. • Defectos de radiación y dosimetría (Juárez-Calderón et. al., 2009). • Cristales líquidos. • Metales de transición (Olguín et. al., 2006). • Metales complejos. • Establecer el estado de espín. • Alimentos. • Enzimas. • Co-enzimas. • Lípidos y proteínas (Borbat et al., 2003). • Vitaminas (C, E, K). • NADHP. • Hemoglobina. • Compuestos organomagnéticos. • Atrapadores de radicales libres (Yoshiro et. al., 2003; dos Santos et. al., 1999). • Inmunoensayos. • Agentes cancerígenos. • Minerales. • Polímeros conductores. • Fibras de carbono.

Estado de la muestra

Pueden llevarse a cabo mediciones en soluciones líquidas o sólidas, polvos, monocristales, gases y soluciones congeladas (vidrios).

Cantidad requerida de la muestra

Esta es una técnica no destructiva, generalmente se requieren de 1 mg a 10 mg de muestra, dependiendo de la respuesta paramagnética de cada sistema.

Principio básico

Clásicamente, un electrón puede considerarse como una esfera —cargada negativamente— girando. Debido a su carga negativa, esta rotación produce una corriente circulante en la dirección contraria a la rotación de la esfera. La corriente produce un campo magnético en la vecindad del electrón, el espín del electrón puede considerarse un pequeño imán. En los átomos o moléculas neutras, los pequeños magnetos (imanes) forman pares magnéticamente neutros, por lo tanto, no existe un momento magnético neto en la mayoría de los materiales (átomos o moléculas diamagnéticas). No así en las moléculas, donde se encuentra, por lo menos, un electrón desapareado. Esta característica la convierte en una especie paramagnética.

Las propiedades magnéticas de los electrones no apareados están definidas por los siguientes parámetros:

- Momento Angular de espín (S).
- Número cuántico de espín (s).
- Número cuántico magnético (M).
- Magnetón de Bohr.
- Momento magnético.
- Factor de desdoblamiento espectroscópico o valor g.

Los sistemas examinados deben ser paramagnéticos (con electrones impares). Las diferencias de energía que se estudian en la espectroscopia de RPE se deben a la interacción de electrones desapareados, en la muestra, con un campo magnético estático externo. Este efecto es llamado *efecto Zeeman electrónico* (Abraham & Bleaney, 1970; Wertz & Bolton, 1986), el cual es la energía que produce diferentes estados de espín bajo la influencia de un campo magnético estático externo H (en la dirección z), posteriormente, los electrones del primer estado de espín por absorción de un cuanto de energía de microondas son excitados al siguiente nivel energético, cambiando la dirección del espín por la absorción de energía de microondas. Esto sucede cuando se cumple la condición $\Delta E = h\nu = g\beta H$. El fenómeno de absorción de energía de microondas es la RPE. Figura 1.

- 1) Los dos estados de espín (+1/2, -1/2) tienen la misma energía en ausencia de un campo magnético H .
- 2) Las energías de los estados del espín magnético divergen linealmente cuando aumenta el campo magnético.
- 3) De aquí es importante obtener el valor g (factor espectroscópico, adimensional) que nos da información sobre las características del electrón desapareado.

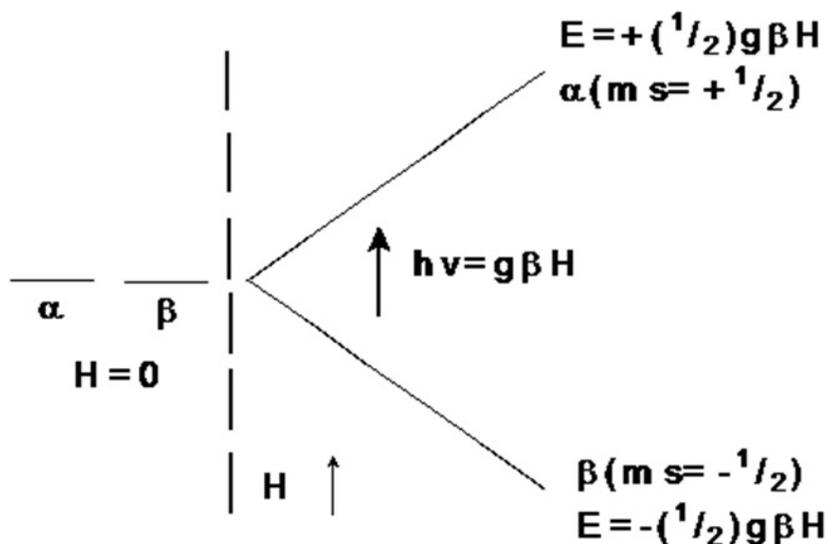


Figura 1. Efecto Zeeman electrónico.

Instrumentación y métodos de cálculo

Los constituyentes más importantes en todo espectrómetro de RPE (Figura 2) son: a) fuente de microondas; b) guía de ondas; c) cavidad resonante, en la cual se coloca la muestra a estudiar; d) un campo magnético uniforme, en el cual se introduce la cavidad resonante con la muestra; e) un detector para la medida de absorción de la energía de microondas dentro de la cavidad; f) un sistema de modulación del campo magnético estático y g) un amplificador look-in para la presentación del espectro obtenido (Wertz & Bolton, 1986).

Frecuencia de resonancia

Los equipos de RPE trabajan en diferentes frecuencias, conocidas como bandas (Tabla 2). La banda X y la banda Q son las frecuencias de mayor uso.

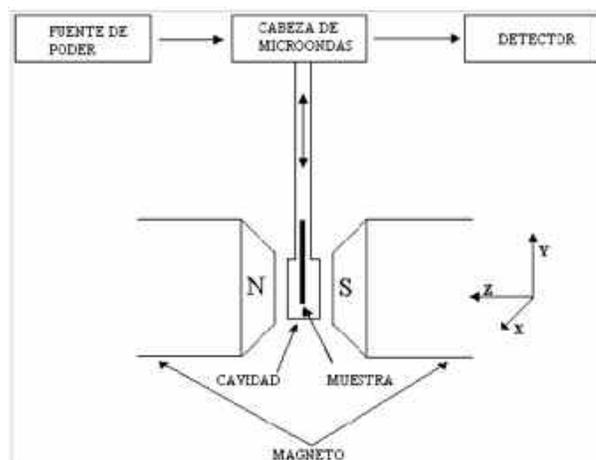


Figura 2. Principales componentes del espectrómetro de Resonancia Paramagnética Electrónica.

BANDA	ν (GHz)	l (cm)	H_0 (mT) $g=2$
L	1.1	27.3	40
S	3	10	110
X	9.5	3.2	340
K	23	1.5	820
Q	35	0.86	1280
W	95.5	0.32	3400

Tabla 2 Valores de campo para $g=2$ en las diferentes bandas en RPE.

Presentación del espectro

El espectro de RPE se presenta comúnmente como la primera derivada de la curva de absorción, la cual se grafica contra la fuerza del campo magnético (H). Es fácil diferenciar entre la curva de absorción y la primera derivada, la primera de ellas es una curva ancha. El principal inconveniente de la curva de absorción es que no es fácil identificar las señales cuando se presentan acoplamientos finos e hiperfinos. En cambio, en la primera derivada, la curva cruza la abscisa en el punto máximo de la curva de absorción (ver figura 3); el número de picos y hombros en la curva de absorción se pueden determinar por el número de mínimos (marcados con asterisco) o máximos en la curva derivada.

Por lo tanto, el espectro de RPE es una gráfica de intensidad de absorción en unidades arbitrarias (Y), graficado contra campo magnético H (mT o gauss). A partir de los espectros de RPE se obtiene información sobre la estructura fina (S) y los siguientes parámetros: factor espectroscópico (g), constante de acoplamiento hiperfino (A), constantes de campo cristalino (D y E), distancia pico-pico (L), y el ancho de línea (Γ). Si las condiciones experimentales son favorables, también es posible determinar constantes de acoplamiento superhiperfinas (shfcc).

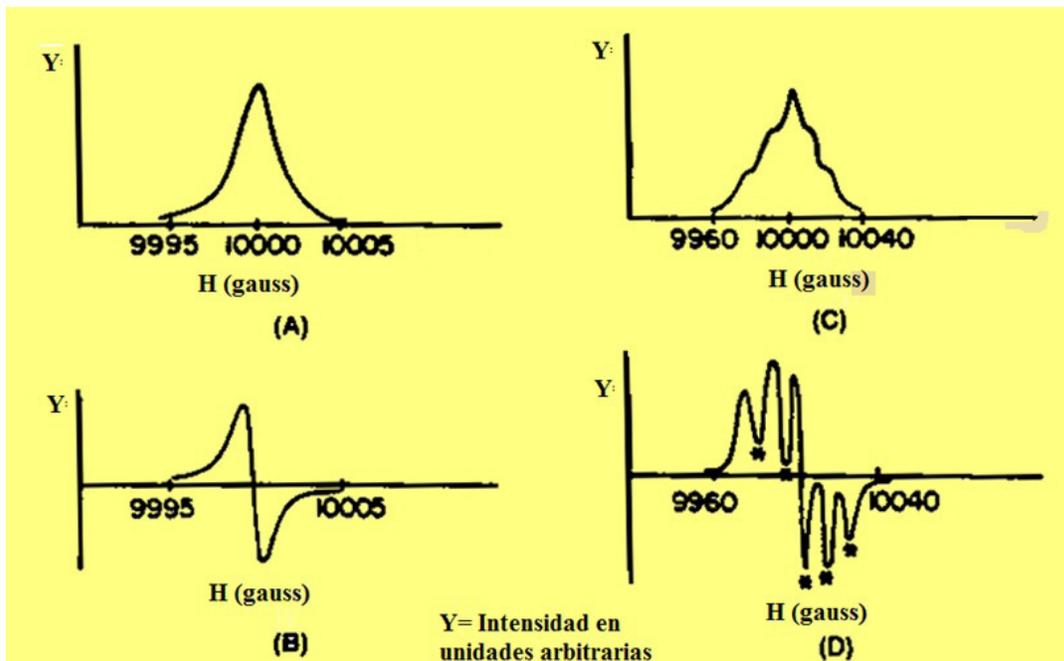


Figura 3. A y C corresponden a la curva de absorción de un espectro sin desdoblamiento hiperfino; B y D a la 1ª derivada de un espectro con acoplamiento hiperfino, respectivamente.

Ejemplos

a) Estudio de minerales por RPE.

Como ejemplo, la figura 4 muestra el espectro de RPE, debido a la detección de pequeñas cantidades de Mn^{2+} en tremolita natural, donde se observan 5 grupos de señales debido al espín electrónico $S=5/2$ (d^5) y el doblamiento de cada juego de señales en 6 picos, debido a la interacción con el espín nuclear de $IMn=5/2$ (Golding et. al., 1972).

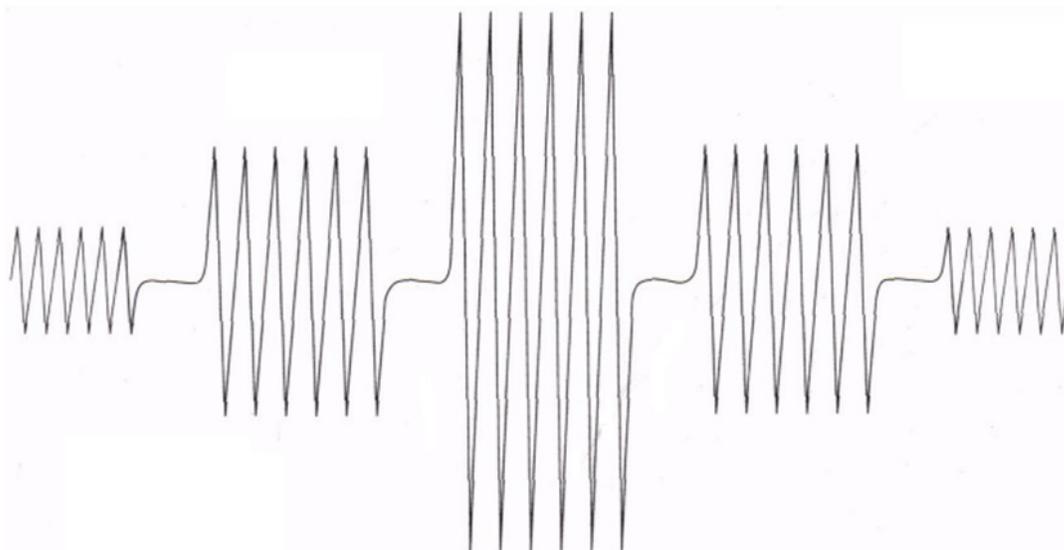


Figura 4. Espectro RPE de Mn^{2+} de tremolita natural, mostrando una combinación de estructura fina (5 grupos de picos) y desdoblamiento hiperfino (cada grupo se subdivide en 6 picos).

Otro ejemplo, es el espectro de una arcilla tratada con ácido trífico (M-HSO₃CF₃): muestra seis líneas anisotrópicas bien definidas, con $g = 2.0125$ y constante de acoplamiento hiperfino $A = 9.66$ mT, típicas de iones Mn²⁺, debida a la transición central $+1/2 \rightarrow -1/2$. En adición exhibe dobletes débiles (Figura 5) entre los componentes hiperfinos principales, que son asignados a transiciones prohibidas causadas por distorsión axial del campo cristalino, en ausencia de acoplamiento dipolar. (Vargas-Rodríguez et. al., 2008).

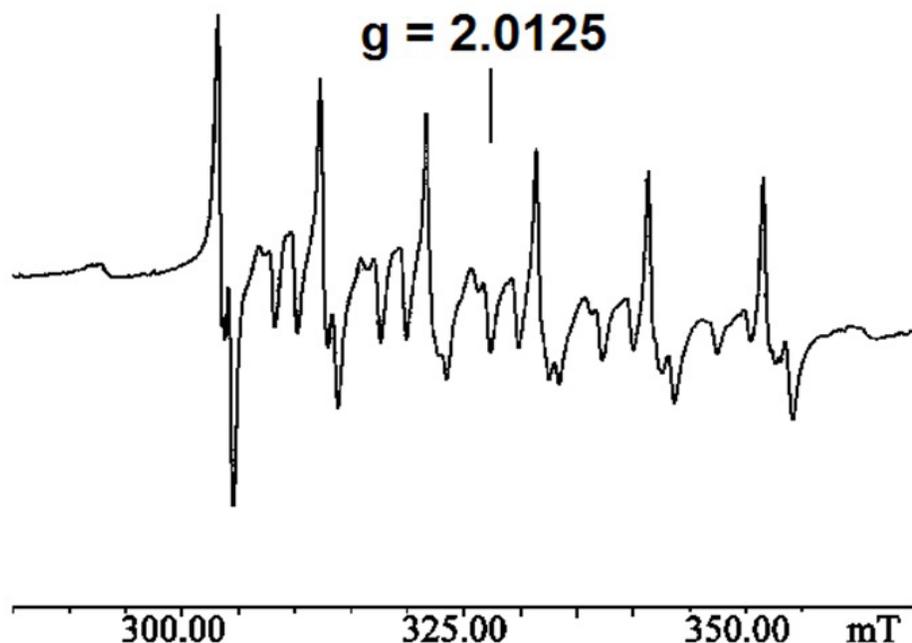


Figura 5. Ampliación de la señal central del espectro de RPE, de M-HSO₃CF₃.

Conclusión

Lo anterior referido es una lectura de carácter introductorio, con rigor científico, que está enfocada a diversas cuestiones sobre la caracterización de materiales, nanomateriales y catalizadores. El libro del que se extrae la información consta de 190 páginas y 50 figuras que ejemplifican la aplicación de diversas técnicas analíticas.

Aunque, originalmente, fue concebido para estudiantes de licenciatura de carreras del área de Química que revisan estos temas, a través de las presentaciones en congresos, consideramos que también puede servir de material de apoyo para estudiantes de posgrado y/o investigadores que deseen incorporarse a la investigación en el área de materiales, nanomateriales y catalizadores.

Agradecimientos. Se agradece el apoyo económico del Proyecto PAPIME PE103907: Iniciación Temprana a la Investigación en el Área de Físicoquímica (catálisis y materiales) y de los proyectos: PAPIIT IN 104808 y PAPIIT IT1039123. Agradecemos además la asistencia técnica del Q. Jaime Pérez-Huerta y del Q. Raymundo Garduño Monroy.

Bibliografía

ABRAHAM, A. and Bleaney B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition ions*. Clarendon Oxford. 1970.

BORBAT, P.P., Costa, -Filho, A., Mosciki, J.K. and Freed, J.H. Electron Spin Resonance in studies of membranes and proteins, *Science*. 291, 266-269. 2003.

DOS SANTOS, A. B., et. al. "Antioxidant Properties of Plant Extracts: an EPR and DFT Comparative Study of the Reaction with DPPH, TEMPOL and Spin Trap DMPO". *J. Braz. Chem. Soc.*, 20, No. 8, 1483-1492. 2009.

FRONTANA, C., Frontana-Uribe, B. A. and González, I. Electrochemical and ESR study on the transformation process of α -hidroxy-quinones. *J. Electroanal. Chem.* 573, 307-314. 2004.

GOLDING, R. M., Newman, R. H., Rae, A. D. and Tennat, W.C. Single crystal EPR study of Mn²⁺ in natural tremolite. *J. Chem. Phys.* 57, 1912-18. 1972.

GÓMEZ-VIDALES, V., et. al. Basic medium oxidation of aromatic α -hidroxy-ketones: a free radical mechanism. *J. Mol. Struct.* 963, 115-121. 2010.

JUÁREZ-CALDERÓN, et. al. Study of dosimetric properties of acetylsalicylic acid in Pharmaceutical preparations by EPR spectroscopy. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 280, 245-249. 2009.

OLGUIN, J., et. al. Self assembly of a hybrid organic-inorganic dicopper (II) coordination polymer with a calix [4] arene derived nitrogenous ligand. *Inorg. Chem Commun.* 9, 1096-1098. 2006.

TSUCHIYA K., et. al. New methods to Evaluate endothelial function: Endothelial function by Hemoglobin-Nitric Oxide Complex using Electron Paramagnetic Spectroscopy. *J. Pharmacol. Sci.* 93, 417-422. 2003.

VARGAS-RODRÍGUEZ, Y. M., et. al. Caracterización espectroscópica, química, morfológica y propiedades superficiales de una montmorillonita mexicana. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 25 (1)134-144. 2008.

WERTZ, J. E. and Bolton, J. R. *Electron spin resonance: elementary theory and practical applications*. Chapman and Hall. 1986.

YOSHIHIRO, Y., Tomoko, I., Hiroyuk, N. and Hiroaki, K. Evaluation of Free Radical Scavenging Activities of Antioxidants with an H₂O₂/NaOH/DMSO System by Electron Spin Resonance. *J. Agric. Food Chem.* 47, 4653-4656. 1999.