

Instituto Tecnológico de Costa Rica

Escuela de Ciencia e Ingeniería de los Materiales

Informe Final de Proyecto Estudiantil de Investigación

**Evaluación de las técnicas SEM y EDS en la investigación
nanotecnológica de catalizadores para la
producción de biocombustibles**

Ing. Claudia Chaves Villarreal

B. Q. Allen Arturo Puente Urbina

Profesor Asesor: M. Ed. Ronald Jiménez Salas

Abril 2013

TABLA DE CONTENIDOS

Autores y Direcciones	1
Resumen	1
Palabras claves	2
Introducción.....	2
Objetivo general	3
Objetivos específicos	3
Marco teórico	5
Metodología.....	6
Resultados y discusión	11
Conclusiones	24
Recomendaciones	26
Referencias	27
Apéndice	29

Lic. Claudia Chaves Villarreal, Ingeniera en Materiales

Escuela de Ciencia e Ingeniería en Materiales – Laboratorio de Nanotecnología (ITCR)

Cartago, Costa Rica Correo electrónico: clauchv@gmail.com Teléfono: 88576404

B. Q. Allen Arturo Puente Urbina, Químico

Programa Regional Centroamericano de Posgrado en Química – Laboratorio de Investigación en Química Inorgánica (Universidad de Costa Rica, UCR)

San Pedro de Montes de Oca, Costa Rica Correo electrónico: allen.puente@gmail.com

Teléfono: 88202059

RESUMEN

Se llevó a cabo el análisis de diatomitas modificadas, propuestas como catalizadores para esterificaciones (reacciones modelo para producción de biodiesel). Los materiales estudiados fueron preparados en el Laboratorio de Investigación en Química Inorgánica (UCR) y su caracterización se desarrolló en el Laboratorio de Nanotecnología (ITCR, técnicas SEM y EDS), la Unidad de Difracción de Rayos (UCR, técnica XRD) y su laboratorio de preparación (análisis químicos).

Se estudiaron modificaciones de diatomita con clorotrimetilsilano (TMCS). Se analizó cómo se afectan la morfología y composición cristalina de la diatomita debido a temperaturas de tratamiento térmico entre 400 °C y 1100 °C, así como el posterior efecto por su modificación con TMCS. Para 1100 °C se presentan cambios morfológicos hacia estructuras más lisas (demostrados con SEM). Además, por arriba de 600 °C se presentan cambio en las fases cristalinas del material (demostrado por XRD), pasando de tenerse caolinita, cristobalita, cuarzo, magnetita y óxido de sodio, aluminio y silicio, a presentarse únicamente cristobalita y cuarzo por arriba de dicha temperatura. Además, no se presentan cambios considerables entre diatomitas tratadas térmicamente y su producto de modificación con TMCS.

Por otro lado, se estudió la modificación de diatomita con (3-mercaptopropil)-trimetoxisilano, en presencia de tetraetilortosilicado (TEOS). Los materiales muestran productos de co-condensación entre el TEOS y MPTMS junto con la diatomita, que llega a formar un material compuesto por estructuras semejantes a bloques y esferas, además de estructuras típicas de diatomitas (demostrados con SEM). La presencia de MPTMS en las muestras fue corroborada por medio de determinaciones de acidez (de ácidos sulfónicos provenientes de MPTMS), además de determinaciones de % atómicos por medio de EDS. Todos estos materiales generados resultan apropiados para catalizar reacciones de esterificación.

1. PALABRAS CLAVE

Diatomita, catalizador ácido, Microscopía de barrido electrónico (SEM), Espectroscopía de Energía Dispersada (EDS), Difracción de Rayos X (XRD).

2. INTRODUCCIÓN

En este proyecto se pretende evaluar el alcance de dos herramientas de la nanotecnología en la investigación de catalizadores ácidos orientados a la producción de biocombustibles. Las herramientas a estudiar son el Microscopio de Barrido Electrónico (SEM por sus siglas en inglés *Scanning electron microscope*) y el Espectrómetro de Energía Dispersiva (EDS por sus siglas en inglés *Energy Dispersive Spectrometer*).

Varias muestras de catalizadores experimentales se analizarán con el SEM y el EDS, los cuales están integrados en una misma herramienta. En el SEM se mapeará la superficie con el fin de caracterizar la morfología y determinar el tamaño de poro promedio de cada muestra. Con el EDS se analizará la composición elemental de cada muestra en áreas específicas. Los resultados del EDS se compararán con una técnica clásica, la Difracción de Rayos X, de forma que se pueda determinar si el EDS es una técnica adecuada que brinda información relevante o no, respecto a este tipo de muestra. Uniendo toda la información proporcionada por las diferentes técnicas instrumentales se podrá comparar las características tanto morfológicas como de composición química de las diferentes muestras estudiadas.

Las muestras estudiadas serán posteriormente probadas como catalizadores en reacciones de esterificación que podrían utilizarse para producción de biodiesel. Los resultados obtenidos con la herramientas del SEM y EDS serán correlacionadas a dichos resultados experimentales. De esta forma se determinará si las herramientas de nanotecnología disponibles en el laboratorio del ITCR son útiles para caracterizar este tipo de materiales en la investigación de biocombustibles a nivel nacional, tanto para fines académicos como industriales e incluso comerciales.

Los catalizadores pueden contribuir con el avance de reacciones químicas que en su ausencia no ocurren o requieren una alta inversión energética para que sucedan. Una industria en la que los catalizadores son imprescindibles es la de combustibles y otros derivados del petróleo. De la misma forma, en los procesos químicos para la obtención de biocombustibles se ha demostrado las ventajas de la utilización de catalizadores. Sin embargo el precio de estos catalizadores es elevado y no se vislumbra factible en la economía actual de los países en vías de desarrollo.

Actualmente se requiere idear nuevos catalizadores o sintetizarlos con nuevos procesos que disminuyan los costos existentes, aceleren las reacciones e incluso que generen menor impacto ambiental. La síntesis de catalizadores nuevos a partir de minerales abundantes en Costa Rica permitiría avanzar más rápidamente hacia el desarrollo de biocombustibles que puedan sustituir en alguna porción el consumo del petróleo y sus derivados a nivel local y regional. Las herramientas de la nanotecnología representan un gran potencial para el avance en la investigación de síntesis de catalizadores. Las herramientas como el EDS y SEM permiten analizar la superficie de tales materiales, la cual es de vital importancia para el proceso de catálisis.

Actualmente el ITCR cuenta con un nuevo Laboratorio de Nanotecnología y es imprescindible evaluar el alcance de estas herramientas en las diferentes áreas de desarrollo científico y tecnológico del país. La energía es un eje temático de la investigación a nivel nacional, y como tal, se debe conocer de qué forma pueden los científicos aprovechar estas herramientas para desarrollar nuevas tecnologías que sirvan a mejoramiento de las condiciones económicas y sociales del país.

3. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la aplicabilidad de las técnicas de análisis fisicoquímico en SEM y EDS para estudiar catalizadores ácidos experimentales orientados a la producción de biodiesel.

4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar la morfología de las especies por medio de imágenes de SEM.
- Aplicar el EDS para determinar la composición química elemental de las especies y comparar los resultados con la técnica clásica de Difracción de Rayos X.
- Proponer un procedimiento evaluado en el Laboratorio de Nanotecnología del ITCR para la caracterización de partículas inorgánicas tratadas superficialmente.

5. MARCO TEÓRICO

Las diatomeas son algas marinas unicelulares protistas cuyo tamaño oscila entre 1 y 400 μm , aunque pocas superan los 200 μm . Pertenecen al filo Heterokontophyta, de la familia Bacillariophyceae. Se caracterizan por la presencia de un exoesqueleto, también denominado frústulo o teca. El exoesqueleto forma parte de la pared celular, celulosa impregnada con sílice. El esqueleto presenta poros que fisiológicamente se podrían explicar como medios de transporte celular. Existen dos tipos principales de diatomeas según su forma, las céntricas y las pennadas (Gebeshuber *et al.*, 2009). Al biomineral se le denomina ópalo, hidrato de silicio, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, este mineral es amorfo y esférico. El esqueleto lo sintetizan los organismos a partir de complejos procesos inorgánicos de polimerización a partir de nutrientes marinos como el H_4SiO_4 . En XRD esta fase amorfa se identifica por una región abultada entre 20 y 37°. La sílice compone entre un 70 a 80% del material y la alúmina un 3 a 5% (Pedersen *et al.*, 2004; Weiner, Dove, 2006).

Las diatomitas son uno de los más comunes tipos de fitoplancton y al morir se depositan en el fondo submarino. La materia orgánica se descompone, dejando los frústulos de sílice depositados en forma de mineral, conocido como diatomita. De esta forma, la diatomita es un material cerámico biomineralizado.

La diatomita es un material de bajo costo, del cual existen yacimientos que son explotados en Costa Rica. La diatomita es usada como abrasivo, filtro, absorbente, aislante térmico, aditivo de pinturas, entre otros. También es un indicador geológico en estudios de yacimientos de petróleo y de cambio climático. Así mismo, las microestructuras de las diatomeas y sus métodos de biomineralización son excelente referencia para estructuras sintéticas biomiméticas, especialmente en la arquitectura y mecánica de MEMS (*microelectronical machines*). En sus esqueletos es posible encontrar uniones, bisagras y otros sistemas mecánicos micrométricos, de los cuales resalta la microsoldadura. Se ha abordado incluso la posibilidad de utilizar las diatomeas como fábricas de partes de micromáquinas, al cultivar cepas modificadas genéticamente que fabriquen paredes celulares de formas específicas (Gebeshuber *et al.*, 2009).

En Lazutkina *et al.*, 2006, se lleva a cabo la caracterización de la diatomita, en donde se calculó que cerca de un 75 % del sílice es amorfo. Específicamente para diatomita extraída de Guanacaste, Costa Rica, se ha determinado que la composición del material cuenta con un 80,10 % de SiO_2 , 10,30 % de Al_2O_3 , 0,55 % de Na_2O , 6,10 % de humedad y 2,91 % de otros materiales inertes (Alvarado, 2007).

Por medio de XRD se determina que el sílice cristalino se presenta en forma de cuarzo β . Otros compuestos que se presentan son CaO, MgO, Al₂O₃, K₂O, Na₂O, Fe₂O₃ y TiO₂. También describe las transformaciones que ocurren con tratamientos térmicos, entre 100 y 200°C se remueve el H₂O y entre 600 y 800°C el cuarzo β se transforma en cuarzo α (Lazutkina *et al.*, 2006).

Un catalizador sólido actúa por medio de sitios activos en su superficie que modifican la rapidez de reacciones específicas. Los catalizadores sintéticos se pueden fabricar al fijar partículas o moléculas activas en una superficie menos activa, denominada soporte. Los soportes más utilizados en catalizadores sintéticos son los materiales porosos. Los materiales porosos se clasifican según el tamaño de poro: macroporosos >50 nm, mesoporosos 2-50 nm, microporosos <2 nm. Según Kraveva *et al.*, la modificación superficial de catalizadores, por el depósito de moléculas, se puede comprobar por variación del tamaño de poro, con un incremento o decremento del mismo.

Se investiga actualmente la metodología para sintetizar catalizadores ácidos utilizando como soporte la diatomita y modificando su superficie por tratamientos químicos y térmicos. La diatomita resulta interesante para aplicaciones en catálisis por su bajo costo, alta porosidad, fuerte capacidad adsorbente, baja conductividad térmica, alto punto de fusión y que a pesar de ser químicamente inerte para muchos propósitos, puede modificarse superficialmente si se realizan reacciones sobre grupos hidroxilo presentes en su superficie (Puente, Valle, 2010.; Yuan *et al.*, 2006). Se afirma sin embargo que en algunos casos el tratamiento térmico para activación no es necesario, pues puede que la sílice amorfa de la diatomita sea lo suficientemente reactiva en su forma original (Kunwadee, Apheruk, Chutima, 2008).

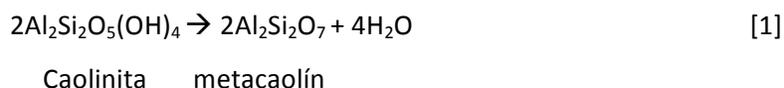
La modificación superficial a la diatomita que se está investigando en este proyecto es por medio de grupos tipo sulfónico, los cuales han sido estudiados previamente y se muestran atractivos para la esterificación de ácidos grasos (Melero, Bautista, 2010).

En estudios similares se ha tratado la diatomita con ácido y calcinación. Durante el proceso la geometría de los poros se mantiene pero la estructura del esqueleto colapsa. Tras el tratamiento químico con ácido clorhídrico desaparecen las fases de caolín y mica comprobadas por XRD. El tratamiento con ácido sulfúrico reduce el hierro presente. Por medio de la calcinación una porción de la opalina amorfa es transformada en la fase cristalina de cristobalita, debido a la presencia de impurezas, entre otras causas. Los grupos silanol adheridos a la superficie se transforman en siloxano. La morfología se ve modificada ligeramente con el tratamiento térmico, observándose superficies más lisas en muestras sometidas a 1100°C, pero no a 900°C, reduciendo la rugosidad y

eliminando superficies cóncavas y convexas. La calcinación también incrementa el tamaño de partícula debido a sinterizado (Mohamedbakr, Burkitbaev, 2009; Kunwadee, Aphiruk, Chutima, 2008).

La caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ es una fase que se hace presente en la diatomita, y de la cual no se ha logrado comprobar si el origen es biogénico o diagénico. Experimenta transformaciones estructurales durante tratamientos térmicos:

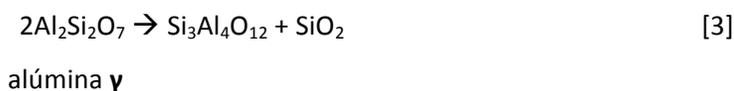
550-600 °C. Reacción de deshidratación o deshidroxilación pérdida de -OH



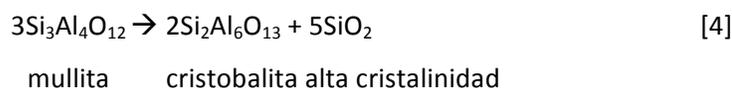
900 °C Transformación gradual del metacaolín en oxalato



925-950 °C



1050 °C



6. METODOLOGÍA

6.1. Muestras analizadas

Las muestras analizadas fueron preparadas en el Laboratorio de Investigación de Química Inorgánica de la Universidad de Costa Rica. Se analizaron muestras de diatomita purificada, diatomita modificada con clorotrimetilsilano (TMCS) y muestras de diatomita modificadas con (3-Mercaptopropil)-trimetoxisilano (MPTMS) que posteriormente fueron oxidadas y acidificadas¹.

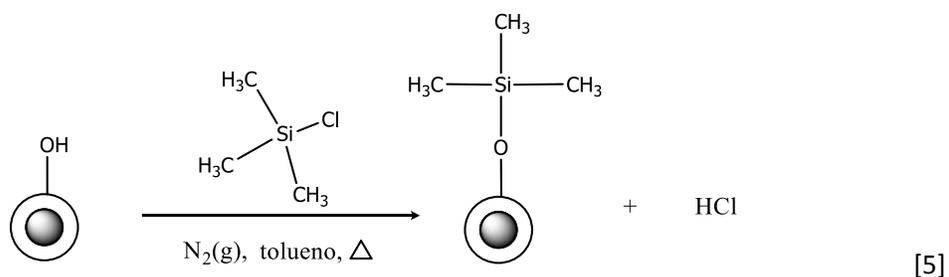
¹ Las preparaciones de estos materiales fueron presentadas por parte de B. Q. Allen Arturo Puentes Urbina en el Congreso Latinoamericano de Química (CLAQ-2012), llevado a cabo entre el 27 y el 31 de octubre del año 2012 en Cancún, Quintana Roo, México, Por medio de la ponencia "SÍNTESIS E IMPLEMENTACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DERIVADOS DE DIATOMITA PARA REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN".

6.1.1. Purificación de diatomita

Se realizó la purificación de diatomita bruta lavando repetidamente con HCl (ac., 2M), lo cual permite la eliminación de sustancias que no son de interés que se encuentran en la diatomita de partida (principalmente óxidos metálicos y carbonatos metálicos).

6.1.2. Diatomitas modificadas con clorotrimetilsilano (TMCS)

Se realizó la modificación de diatomita previamente purificada con TMCS. Para esto, se siguió una modificación de la diatomita soporte con TMCS en tolueno seco y bajo atmósfera de $N_2(g)$, acorde con la ruta sintética presentada a continuación:

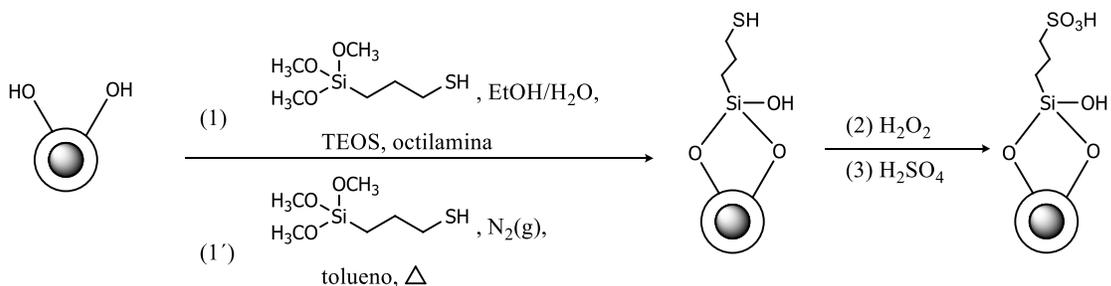


representando la diatomita como el soporte mostrado que posee grupos $-OH$ superficiales sobre los que se efectúa la modificación.

Se probaron diferentes pretratamientos térmicos de la diatomita antes de la modificación con TMCS, siendo estos tratamientos a temperaturas entre $400\text{ }^{\circ}C$ y $1100\text{ }^{\circ}C$ por 1 hora a la temperatura correspondiente.

6.1.3. Diatomitas modificadas con (3-Mercaptopropil)-trimetoxisilano (MPTMS)

Se realizó la modificación de diatomita previamente purificada con MPTMS, seguido de seguida de oxidación y acidificación. Se siguió un esquema general como el mostrado a continuación:



[6]

Los materiales obtenidos al final del esquema anterior ([6]) fueron sometidos a reacciones de esterificación para conocer si su capacidad de catalizar dichas reacciones se encuentra relacionada con cantidades de azufre obtenidas por la técnica de EDS.

6.2. Análisis de muestras por SEM y EDS

Se utilizaron las herramientas de nanotecnología de SEM y EDS para estudiar muestras de diatomitas modificadas por los métodos mencionados anteriormente. Para esto, se usaron los siguientes dos equipos del Laboratorio de Nanotecnología del ITCR:

- Microscopio de barrido electrónico: SEM Hitachi TM-1000.
- Espectroscopio de energía dispersiva EDS: Bruker Quantax 50.

Para las diferentes muestras examinadas, los análisis se realizaron en diferentes puntos de la muestra seleccionados aleatoriamente, con tal de obtener una colección representativa de valores que describan dichos materiales.

6.3. Análisis de muestras por XRD

Se realizó el análisis de muestras de diatomitas modificadas con TMCS, utilizando la técnica XRD en polvos. Se utilizó un equipo de la Unidad de Difracción de Rayos X de la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica Bruker D8 Advance con fuente de Cu, utilizando una configuración 2-teta, con un análisis desde 5.000 ° hasta 60.000 ° y 3 sec/step.

6.4. Resultados y Análisis

Para el desarrollo del trabajo, se realizó la obtención y posterior comparación de resultados presentados para las mediciones de EDS y SEM con resultados obtenidos por otras técnicas de análisis.

El trabajo se dividió en dos etapas:

6.4.1. Análisis comparativo de la morfología y composición de la superficie de las muestras

6.4.1.1. Se utilizó la técnica SEM para obtener imágenes tridimensionales y planares de muestras de diatomitas modificadas por los procedimientos mencionados. En busca de realizar un proceso comparativo, se usaron condiciones de operación similares para la toma de imágenes y análisis químico. Tales condiciones de operación se refieren al voltaje, corriente, amplitud del haz, etc., las cuales fueron definidas al inicio de los análisis, para que los siguientes se realizaran bajo condiciones óptimas. Para las diferentes muestras examinadas, los análisis se realizaron en diferentes puntos de la muestra seleccionados aleatoriamente, con tal de obtener una colección de micrografías que representen de manera apropiada el material estudiado.

6.4.1.2. Se determinaron el tamaño de grano utilizando las herramientas del SEM y su software operativo. Se intentó realizar la determinación de los tamaños de poro por medio de esta técnica microscópica, sin embargo, no se logró la resolución adecuada para su obtención.

6.4.1.3. La composición química elemental de la superficie de las muestras se determinó por medio de EDS. Para las diferentes muestras examinadas, los análisis se realizaron en diferentes puntos de la muestra seleccionados aleatoriamente, con tal de obtener una colección representativa de valores que describan la superficie. Tales valores de composición fueron promediados y analizados en relación con la morfología de la micrografía de SEM asociada con la región del análisis con EDS.

6.4.1.4. Se analizaron muestras de diatomita modificadas con TMCS por medio de las técnicas de XRD y EDS.

6.4.2. Análisis general

6.4.2.1. Para el caso de las muestras obtenidas de modificación de diatomita con TMCS, se realizaron análisis de XRD, SEM y EDS. Tales resultados permitieron comparar la composición de las muestras analizadas por la técnica XRD y EDS.

6.4.2.2. Para el caso ciertas muestras seleccionadas de diatomita modificada con MPTMS, posteriormente oxidadas y acidificadas, la composición elemental fue comparada con su acidez y capacidad de catalizar reacciones de esterificación.

6.4.2.3. Se determinó cuál información morfológica y de composición elemental resulta relevante para caracterizar los materiales sólidos utilizados para catalizar reacciones de esterificación que sirven de modelo para la producción de biodiesel.

6.5. Redacción de documento con procedimientos generales de caracterización de materiales inorgánicos

Se redactó documento con procedimientos generales que para caracterizar materiales sólidos inorgánicos semejantes a los analizados durante el proyecto, el cual será de utilidad para el Laboratorio de Nanotecnología del ITCR.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras analizadas se presentan descritas en el siguiente cuadro:

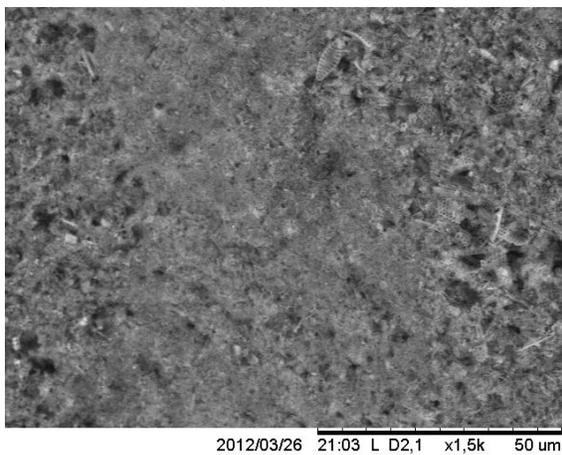
Cuadro I. Detalle general de las muestras analizadas

Identificación	Descripción
D ₀	Diatomita bruta
D _p	Diatomita purificada con el procedimiento presentado en 6.1.1.
D400A, D600A, D800A, D1000A, D1100A	D _p tratada térmicamente a una temperatura específica por un tiempo de 1 hora. Ejp.: D400A representa diatomita tratada a 400 °C por 1 hora.
D400B, D600B, D800B, D1000B, D1100B	D _p tratada térmicamente a una temperatura específica por un tiempo de 1 hora y posteriormente sometida a reacción química con TMCS, siguiendo el procedimiento presentado en 6.1.2. Ejp.: D400B representa el producto de tratar térmicamente la diatomita a 400 °C por 1 hora y posteriormente seguir el procedimiento representado en el esquema [5]
D-AS-01, D-AS-02, D-AS-03, D-AS-04, D-AS-05, D-AS-06	D _p modificada por el procedimiento dado por la ruta sintética (1) presentada en el esquema [6] mostrado en 6.1.3.
D-S-01, D-S-02, D-S-03	D _p modificada por el procedimiento dado por la ruta sintética (1') presentada en el esquema [6] mostrado en 6.1.3.

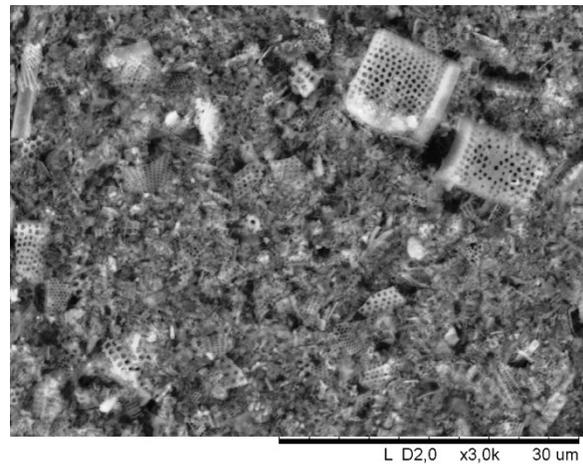
Los análisis de los materiales en cuestión comenzaron estudiando la diatomita purificada (D_p), la cual sirvió de soporte para modificaciones superficiales posteriores (esquemas de reacción [5] y [6]). Tras ser analizadas por microscopía SEM, se determinó que este material cuenta con una estructura típica de la diatomita que se presenta en la figura 1 (Moreno, Iles, Rodríguez-Páez, 2009; Liu *et al.*, 2010). Las partículas se presentan como trozos del esqueleto, no como esqueletos enteros. El esqueleto presenta poros de forma cuadrada, circular, hexagonal, pentagonal y heptagonal. Hay gran variedad de formas, tamaños y estructuras. De aquellas diatomeas que queda el esqueleto aún formado se puede observar variedad biológica desde pennadas [figura 1a)] hasta céntricas [figura 1b), 1c), 1d)], siendo estas últimas las predominantes. No es posible identificar patrones. El espesor de la pared entre poro y poro es aproximadamente 200 nm. Las partículas miden entre 5 y 14 μm y el tamaño de poro del esqueleto oscila entre 189 y 730 nm. Sin embargo, el tamaño de poro del esqueleto no es lo mismo que el tamaño de poro del

material, ya que este último, que es de interés para el proceso de catálisis, está por debajo de la máxima resolución del instrumento (figura 2).

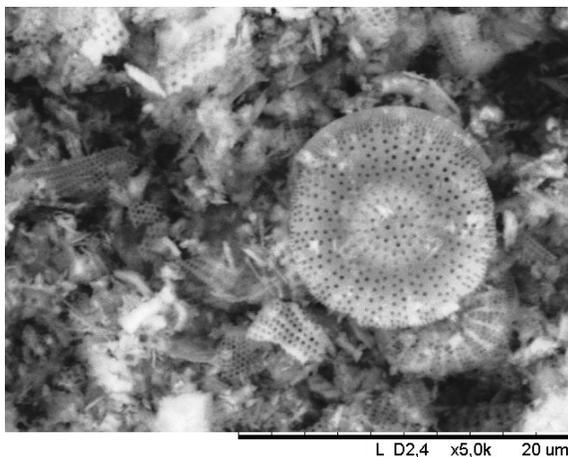
A partir de estas primeras mediciones para la muestra D_p se concluyó que no sería posible tomar en cuenta la variación del tamaño de partícula o el tamaño de poro como indicador de cambios debido a procesos térmicos o químicos. Estos parámetros presentan amplia variabilidad incluso dentro de una misma muestra, no sería posible asociar algún cambio al proceso de síntesis propiamente. Además, según Gebeshuber existen entre 12000 y 60000 especies distintas de diatomeas, por lo que no es posible generalizar respecto a su morfología.



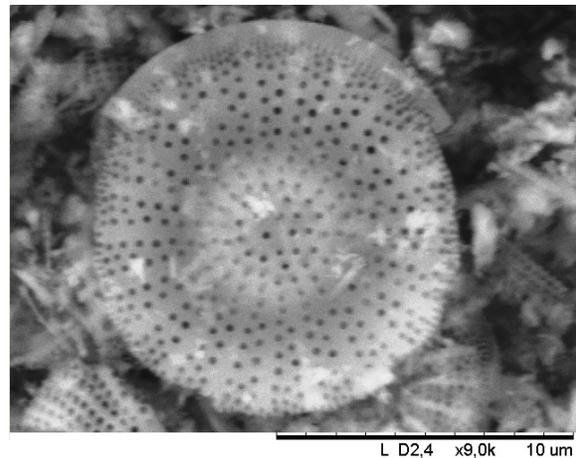
a) Aumento 1500X



b) Aumento: 3000X



c) Aumento: 5000X



d) Aumento: 9000X

Figura 1. Micrografías SEM obtenidas a diferentes aumentos para la muestra de diatomita purificada D_p

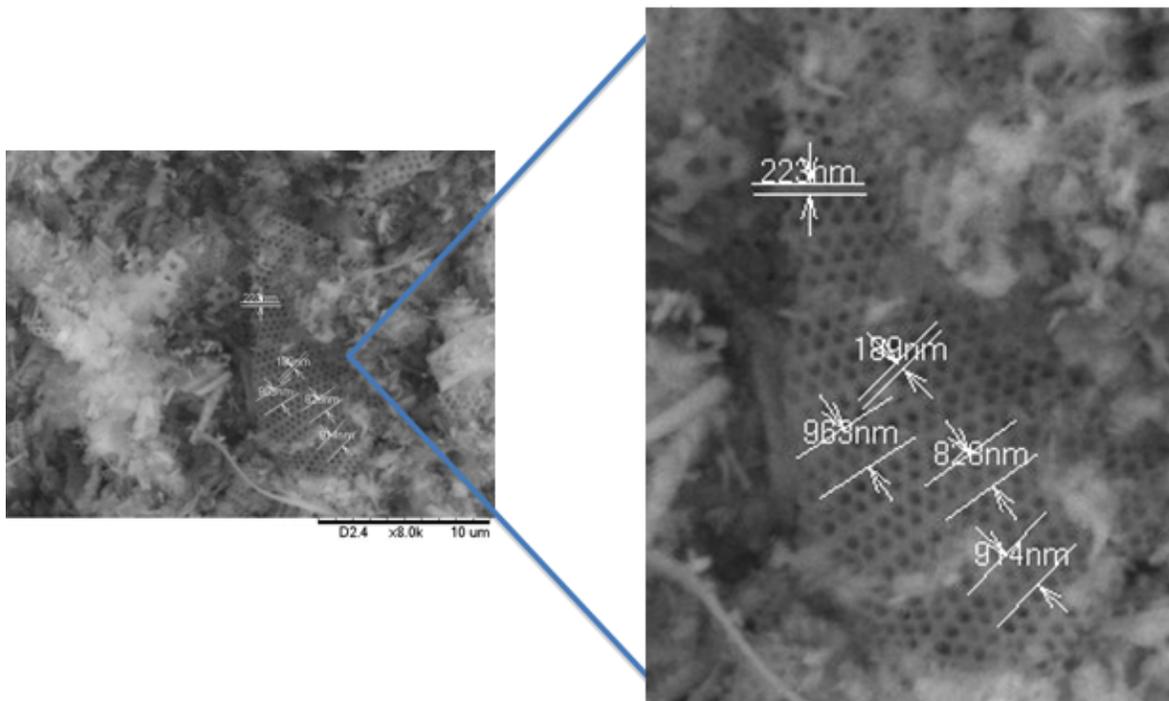


Figura 2. Ejemplo de mediciones realizadas a poros de esqueleto de una muestra de tipo D_p

Este mismo tipo de muestra (D_p) fue analizado utilizando la técnica de XRD en polvos. Los patrones de difracción obtenidos se caracterizan por la presencia de una región en la escala de 2θ desde 15° hasta 30° en la que se presenta una señal amplia. Haciendo un análisis por comparación con patrones de difracción de referencia, realizado utilizando las bases de datos y el software del equipo de difracción empleado, se llegó a determinar la presencia de varias fases cristalinas, las cuales son: caolinita [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$], cristobalita (syn-SiO_2), cuarzo (SiO_2), magnetita ($\text{syn-Fe}^{+2}\text{Fe}^{+2}_3\text{O}_4$) y óxido de sodio, aluminio y silicio ($\text{Na}_2\text{Al}_{1.1}\text{Si}_{94.9}\text{O}_{192}$), tal como se presenta en el patrón de difracción de la figura 3. Esta muestra (D_p) en comparación con una de diatomita bruta (a la que no se ha realizado ningún tratamiento), muestra diferencias en su patrón de difracción (figura 4), lo que revela que durante el lavado realizado para la purificación de diatomita y obtener D_p , se remueven muchos de los compuestos de Fe, Na, Ca, K, Mg y Ti que se presentan generalmente en el material de partida (diatomita bruta).

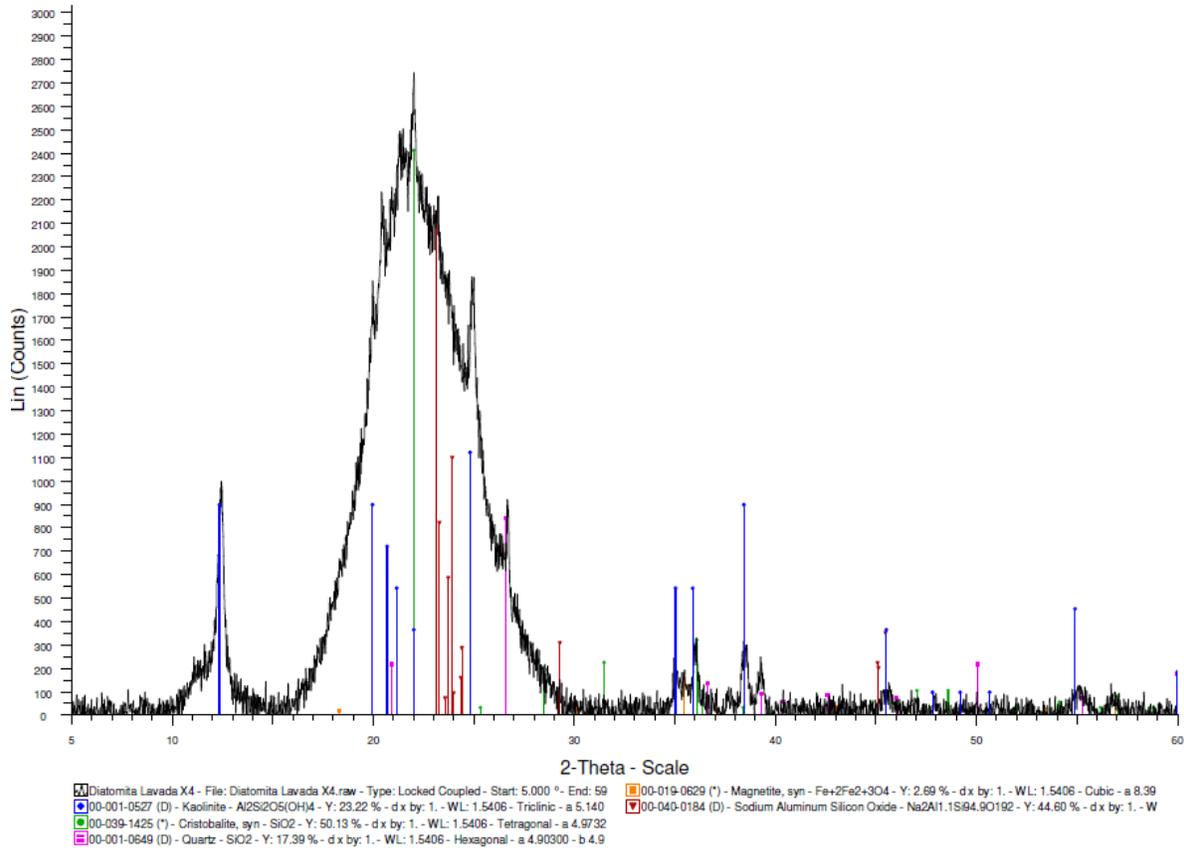


Figura 3. Patrón de Difracción de Rayos X obtenido para la muestra D_p

Partiendo del material de tipo D_p, se realizaron tratamientos térmicos a temperaturas entre 400 °C y 1100 °C. Además, se realizaron modificaciones con TMCS a estos productos de tratamiento térmico, por procedimientos idénticos para todos los casos y tal como los descritos en [5]. Los materiales antes y después de modificación con TMCS (D400A, D600A, D800A, D1000A, D1100A y D400B, D600B, D800B, D1000B, D1100B, respectivamente) se analizaron por XRD y SEM.

Tras analizar dichos materiales por XRD, se mostró que la presencia de las fases cristalinas mencionadas para la D_p (figura 3) se mantuvieron invariantes tanto para la muestra que fue tratada térmicamente a 400 °C por 1 hora (D400A), como a la que además de dicho tratamiento se realizó modificación con TMCS (D400B) (figura 4). Por arriba de dicha temperatura de tratamiento térmico (600, 800, 1000 y 1100 °C), las muestras tratadas térmicamente y aquellas que además se les realizó modificación con TMCS (D600A, D800A, D1000A, D1100A y D600B, D800B, D1000B, D1100B, respectivamente) mantienen únicamente la presencia de cristobalita (syn-SiO₂) y cuarzo (SiO₂) (figura 4).

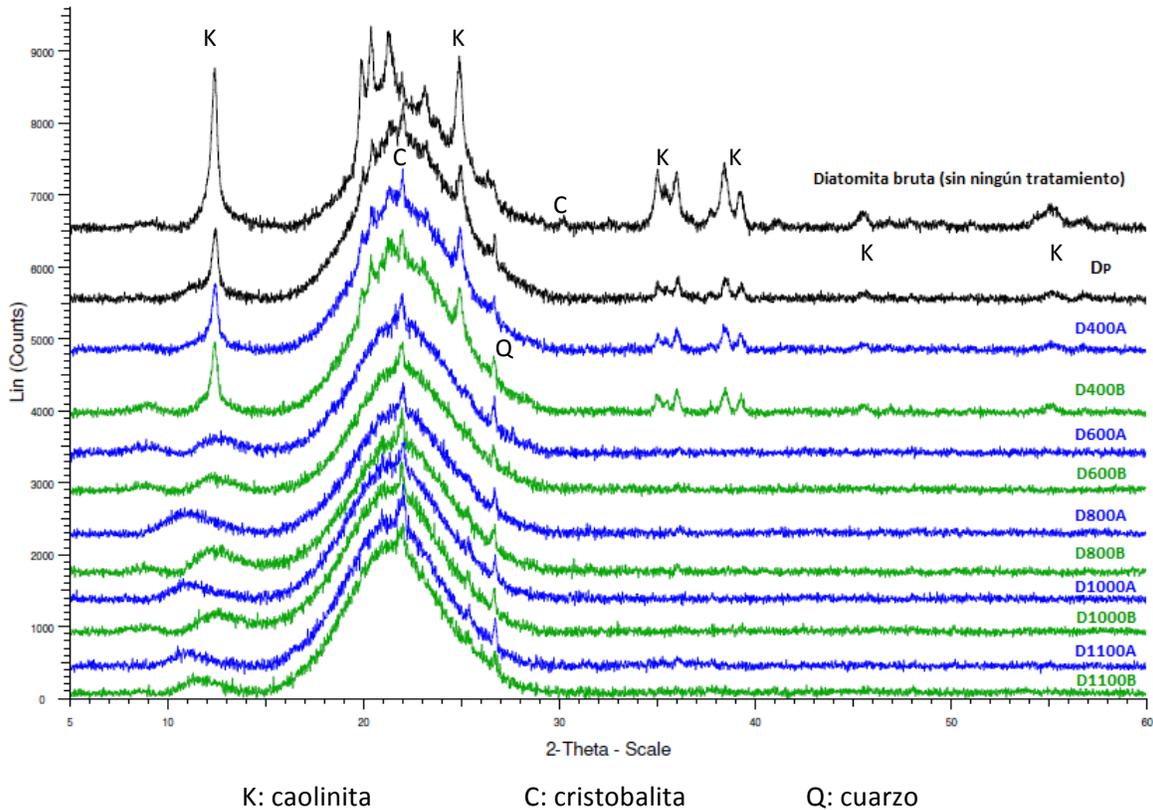


Figura 4. Análisis de XRD para las muestras de diatomitas térmicamente, así como las tratadas térmicamente y modificadas con TMCS

A pesar de presentarse estas diferencias demostradas por XRD, tras analizar los mismos materiales por medio SEM no se mostraron diferencias morfológicas significativas, más que una leve reducción de superficies angulosas y suavización de bordes en las que se trataron a 1100 °C. Tal situación se puede apreciar en la figura 5, donde se muestran diatomitas tratadas térmicamente a dos temperaturas distintas (600 °C y 400 °C) durante 1 hora, las cuales presentan las formas regulares de la diatomita sin tratamiento térmico (figura 2), mismas que se presentan en diatomitas que además del tratamiento térmico mencionado fueron modificadas con TMCS (figura 5).

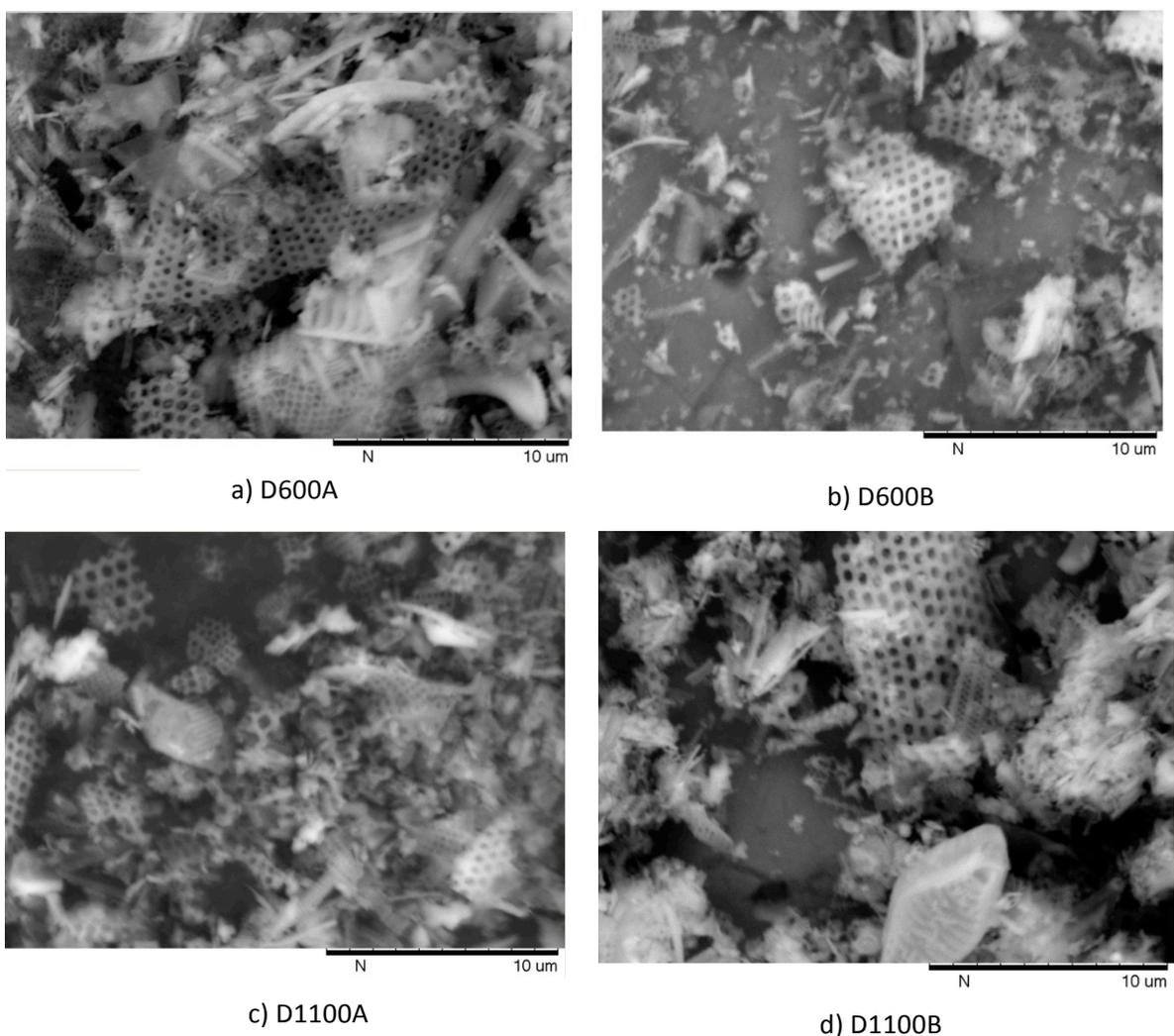


Figura 5. Micrografías SEM para dos muestras de diatomitas térmicamente, así como tratadas térmicamente y modificadas con TMCS

Luego de llevar a cabo los análisis para los materiales mencionados (D_p tratada térmicamente, así como las tratadas térmicamente y modificadas con TMCS), se realizó el análisis de diatomitas modificadas con MPTMS que además fueron oxidadas y acidificadas, siguiendo la ruta planteada en el esquema [6], específicamente la que procede por el paso inicial (1). Tales materiales obtenidos son la propuesta de catalizadores de reacciones de esterificación que sirven de modelo para la producción de biodiesel.

Las reacciones de generación de materiales que siguieron el esquema [6] fueron evaluadas para diferentes condiciones, tal como se muestra en el siguiente cuadro:

Cuadro II. Condiciones de evaluadas para la preparación de materiales por el esquema [6] iniciado por el paso (1) ¹

Reacción	Relación EtOH:H2O (v:v)	Cantidad Diatomita (g)	Cantidad MPTMS (mL)	Cantidad TEOS (mL)	Cantidad de Octilamina (mL)	Condiciones de reacción		Acidez (mmol H ⁺ /g)
						Sonicación (min.)	Agitación (días)	
D _p	-	-	-	-	-	-	-	0,32
D-AS-01	50 mL:50 mL	0	4,0	4,5	2,3	45	2	2,03
D-AS-02	100 mL:100 mL	2,01	8,0	9,0	4,5	45	2	1,47
D-AS-03	100 mL:100 mL	2,06	8,0	9,0	4,5	0	2	-
D-AS-04	50 mL:100 mL	2,10	8,0	9,0	4,6	45	2	1,39
D-AS-05	50 mL:50 mL	1,00	4,0	4,5	2,4	0	7	1,20
D-AS-06	50 mL:100 mL	2,00	8,0	9,0	4,6	0	2	0,97

Tal como se puede notar en el cuadro II, la reacción D-AS-01 se realizó tomando en cuenta únicamente al tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de Si. Tal sustancia, en medio acuoso será precursora de SiO₂ (Buckley, Greenblatt, 1994). Al formarse SiO₂ (sílica) la presencia de MPTMS y sus grupos –OCH₃ hacen que esta última sustancia se vea incorporada a la sílica generada en el medio de reacción. A nivel microscópico, tal proceso hace que la sílica generada (que tiene el MPTMS incorporado) cuente con una apariencia mixta de estructuras discretas semejantes a bloques y esferas tales como las que se muestran en las micrografías de la figura 6 (Melero, van Grieken, Morales, 2006). Para el caso de las esferas, estas mostraron diámetros entre 0,9 y 22,6 um.

Los análisis de incorporación de MPTMS se llevaron a cabo de dos maneras, las cuales son la determinación de acidez superficial y un análisis elemental por EDS. Por su parte, la determinación de acidez superficial consiste en realizar un análisis de acidez o cuantificación de los ácidos sulfónicos presentes superficialmente en las muestras, los cuales provienen directamente de la oxidación y acidificación del tiol (-SH) presente en el MPTMS previamente incorporado, de modo que tal acidez se encontrará relacionada directamente con el MPTMS incorporado superficialmente al soporte. Por otro lado, la determinación elemental de las muestras por la técnica de EDS permitió conocer el azufre total presente en las muestras, la cual puede venir de

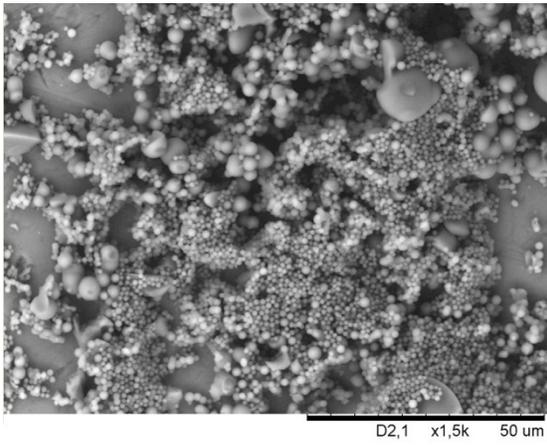
¹ Las preparaciones de estos materiales fueron presentadas por parte de B. Q. Allen Arturo Puentes Urbina en el Congreso Latinoamericano de Química (CLAQ-2012), llevado a cabo entre el 27 y el 31 de octubre del año 2012 en Cancún, Quintana Roo, México, Por medio de la ponencia “SÍNTESIS E IMPLEMENTACIÓN DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS DERIVADOS DE DIATOMITA PARA REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN”.

ácidos sulfónicos superficiales (producto de tioles superficiales) o bien, azufre que quedó de manera no superficial dentro de la sílica formada en el medio de reacción.

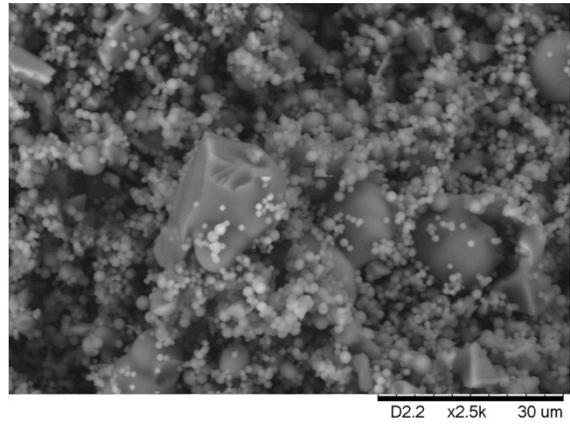
Tras analizar la muestra D-AS-01 por medio de las técnicas de EDS y de análisis de acidez, se corrobora la incorporación del MPTMS durante el proceso de formación de sílica. En ambos casos, el análisis fue realizado para la sílica luego de formada y posteriormente oxidada y acidificada. Por su parte, el análisis de EDS muestra el valor más alto para porcentaje de azufre (S) de todas las muestras analizadas, siendo este un porcentaje atómico de 4 % de S (cuadro III). De manera similar, la acidez de este material resulta ser la más alta obtenida para sólidos formados por procedimientos análogos aunque en otras condiciones (acidez de 2,03 mmol H⁺/g, cuadro II), la cual es mucho mayor que la que se obtiene para diatomita purificada (D_p, cuadro II).

Realizando el proceso de generación de catalizadores ácidos atendiendo el esquema descrito en [6] y siguiendo el paso inicial (1), esta vez introduciendo diatomita en el medio de reacción para que sobre esta se llegue a dar una modificación, se siguieron las condiciones que llevaron a la generación de las muestras D-AS-02, D-AS-03, D-AS-04, D-AS-05 y D-AS-06 (cuadro II). Para estos casos, las micrografías SEM demuestran un material en el que se presentan estructuras típicas de diatomitas, así como estructuras tales como las que se habían obtenido previamente para la formación de sílica a partir de TEOS (figura 7). Por su parte, los valores de acidez (cuadro II) y porcentaje atómico de S (cuadro III) muestran que se presenta una incorporación del MPTMS al material, análogo a lo discutido previamente para la muestra D-AS-01. Para todas las muestras entre D-AS-01 y D-AS-06 se probó la capacidad de catalizar reacciones de esterificación, siendo positiva en todos los casos, al acelerar el proceso de reacción.

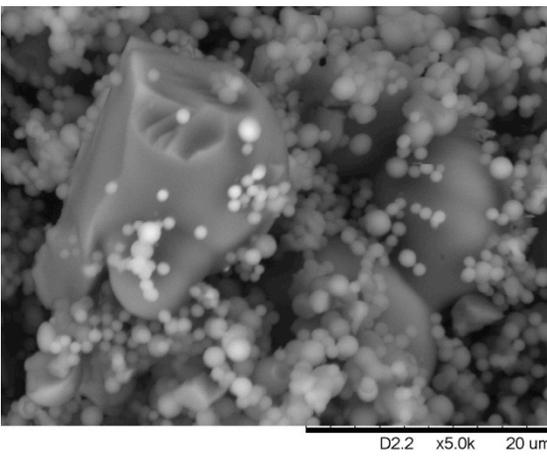
Para el caso de las muestras preparadas como producto de D_p modificada por el procedimiento dado por la ruta sintética (1') presentada en el esquema [6], estas fueron analizadas por mediciones de microscopía SEM, EDS y análisis de acidez. Las condiciones de preparación se presentan en el cuadro IV. Para estas muestras, las micrografías SEM muestran morfologías idénticas a las que se presentan para la diatomita pura (figura 8). Por otro lado, si bien los análisis de acidez (cuadro IV) muestran valores superiores a los presentados para la diatomita pura (D_p, cuadro II), los análisis de EDS no fueron capaces de detectar la presencia de S (cuadro III)



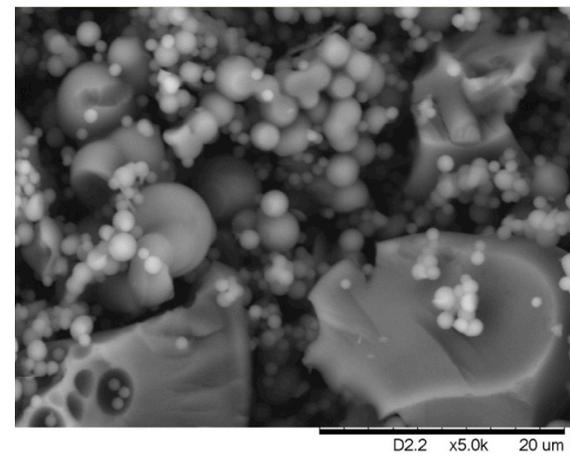
a) Aumento: 1500X



b) Aumento: 2500X

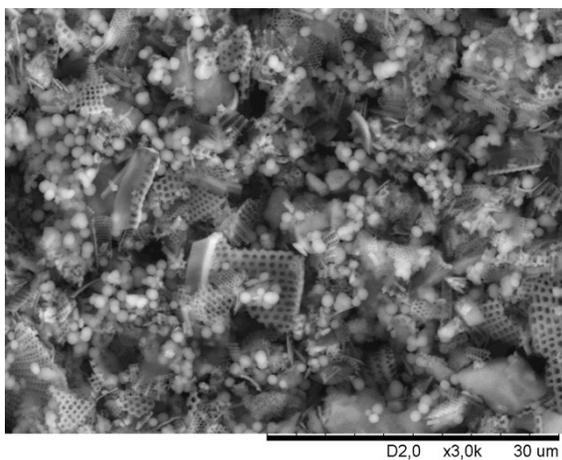


c) Aumento: 5000X

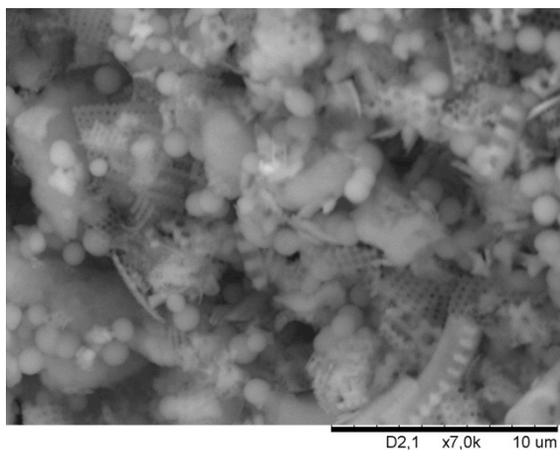


d) Aumento: 5000X

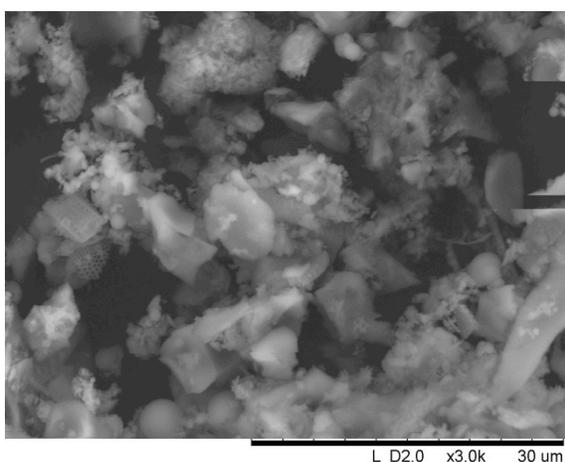
Figura 6. Micrografías SEM obtenidas a diferentes aumentos para la muestra D-AS-01



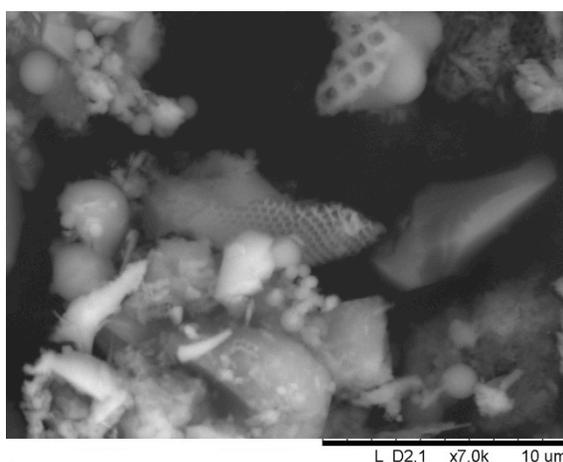
a) D-AS-02. Aumento: 3000X



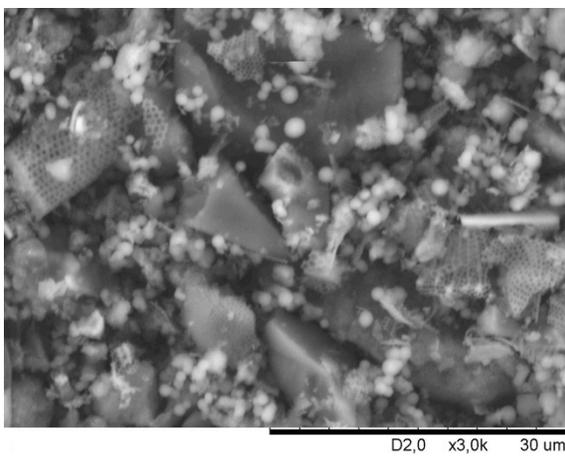
b) D-AS-02. Aumento: 7000X



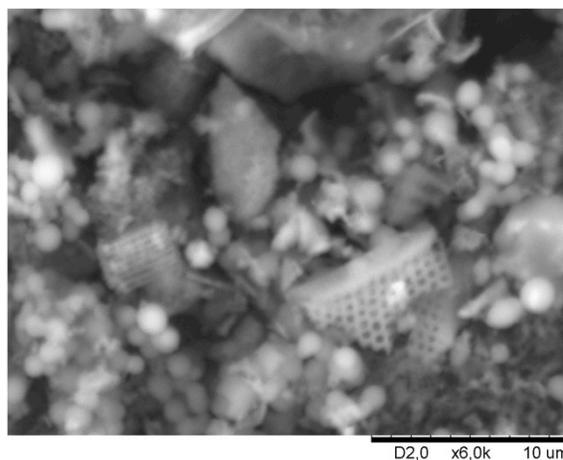
c) D-AS-03. Aumento: 3000X



d) D-AS-03. Aumento: 7000X

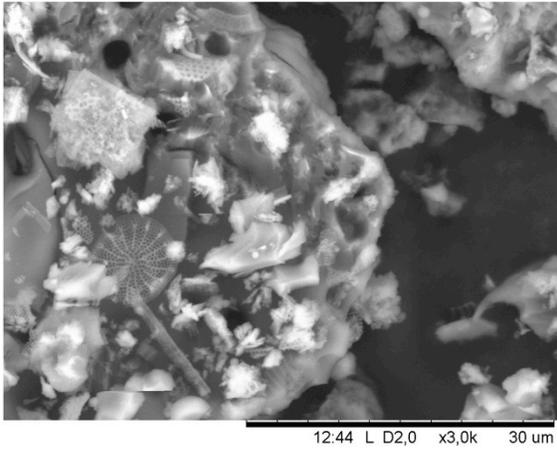


e) D-AS-04. Aumento: 3000X

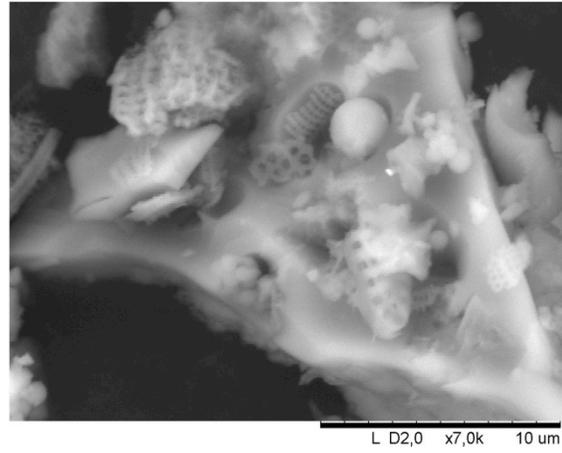


f) D-AS-04. Aumento: 6000X

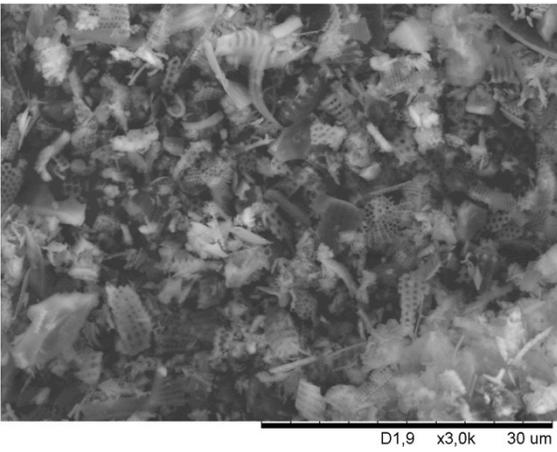
Figura 7. Micrografías SEM obtenidas a diferentes aumentos para las muestras D-AS-02 hasta D-AS-06 (continúa en siguiente página)



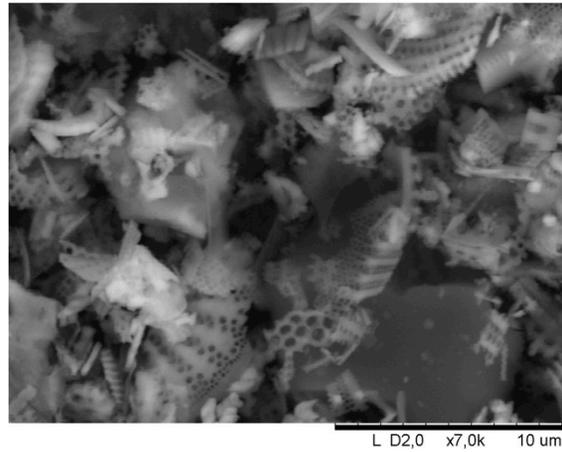
g) D-AS-05. Aumento: 3000X



h) D-AS-05. Aumento: 7000X

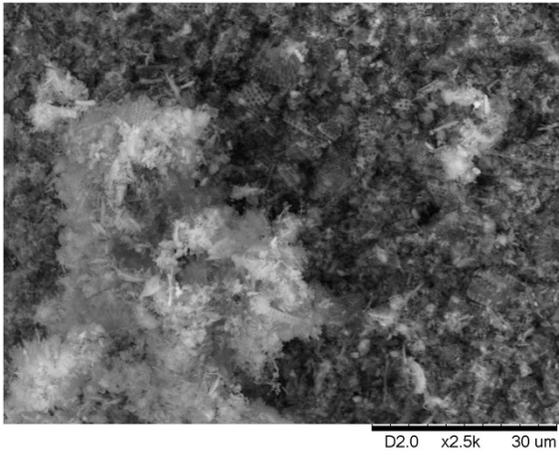


i) D-AS-06. Aumento: 3000X

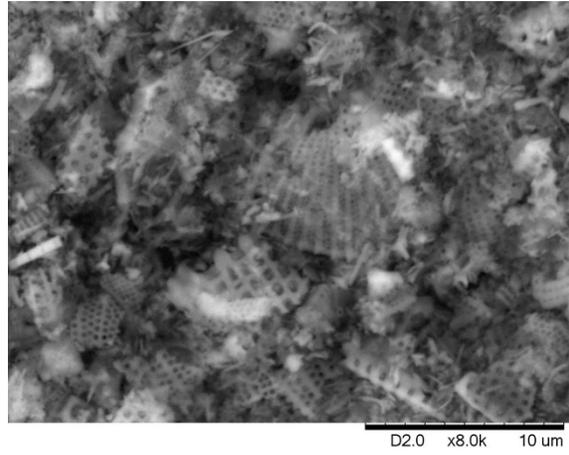


j) D-AS-06. Aumento: 7000X

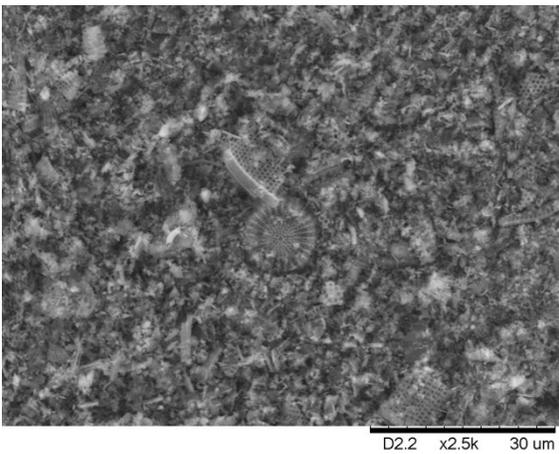
Figura 7. Micrografías SEM obtenidas a diferentes aumentos para las muestras D-AS-02 hasta D-AS-06 (continuación, viene de la página anterior)



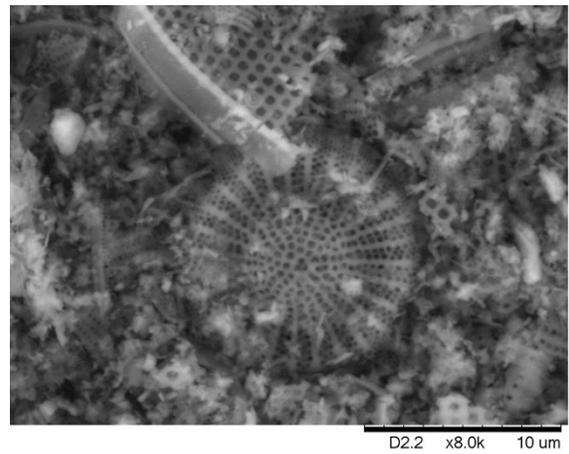
a) D-S-01. Aumento: 2500X



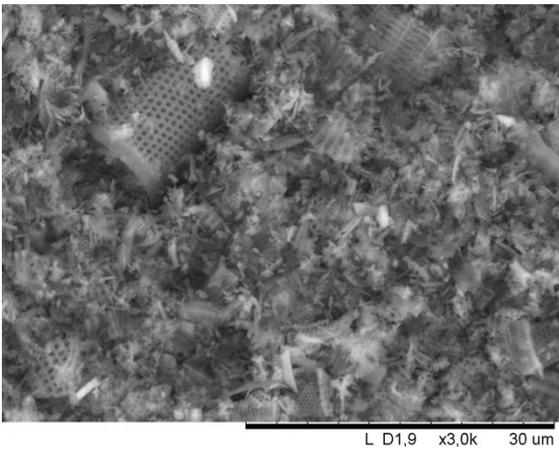
b) D-S-01. Aumento: 8000X



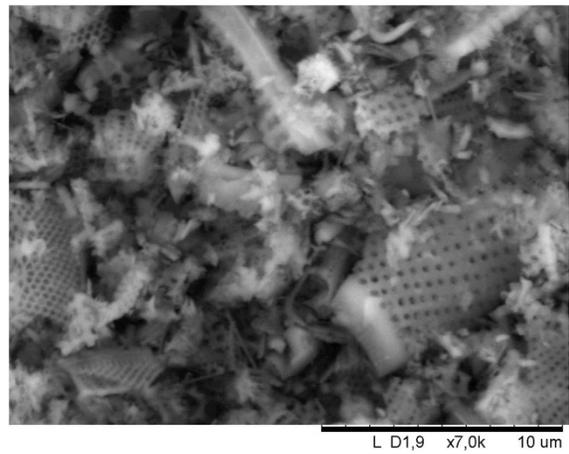
c) D-S-02. Aumento: 2500X



d) D-S-02. Aumento: 8000X



e) D-S-03. Aumento: 3000X



f) D-S-03. Aumento: 7000X

Figura 8. Micrografías SEM obtenidas a diferentes aumentos para las muestras D-S-01 hasta D-S-03

Cuadro III. Resultados de EDS

Muestra	Aumento	% atómico de cada elemento				
		%O	%Si	%C	%Al	%S
D _p	3000	46	22	29	3	0
	1500	61	15	20	4	0
	Promedio	54	19	25	4	0
D-AS-01	1500	44	15	31	5	5
	1500	42	15	32	7	4
	3000	46	16	29	5	4
	Promedio	44	15	31	6	4
D-AS-02	1500	52	28	17	2	1
	1500	48	22	19	10	1
	1500	57	17	23	2	1
	Promedio	52	22	20	5	1
D-AS-03	1500	37	13	40	8	2
	1500	39	15	37	7	2
	1500	36	15	39	8	2
	Promedio	37	14	39	8	2
D-AS-04	1500	39	20	27	10	4
	1500	42	17	25	13	3
	1500	39	21	29	7	4
	Promedio	40	19	27	10	4
D-AS-05	1500	48	5	43	4	0
	1500	57	19	18	4	3
	1500	48	15	30	5	2
	Promedio	51	13	30	4	2
D-AS-06	1500	49	26	16	9	0
	1500	59	19	17	4	1
	1500	56	18	19	5	2
	Promedio	55	21	17	6	1
D-S-03	1500	58	27	11	4	0
	1500	62	24	11	3	0
	Promedio	60	26	11	4	0

Cuadro IV. Condiciones de evaluadas para la preparación de materiales por el esquema [6] iniciado por el paso (1')

Reacción	Cantidad Tolueno (mL)	Cantidad Diatomita (g)	Cantidad MPTMS (mL)	Condiciones de reacción	Acidez (mmol H ⁺ /g)
D-S-01	200	1,09 (pretratada a 200 °C/2h)	6	<ul style="list-style-type: none"> • Sonicación por 50 minutos • Reflujo por 2 h • Agitación a temperatura ambiente por 2 h 	0,60
D-S-02	200	1,08 (pretratada a 100 °C/2h)	4	<ul style="list-style-type: none"> • Reflujo por 21 h 	0,51
D-S-03	60	1,06 (pretratada a 800 °C/1h)	6	<ul style="list-style-type: none"> • Reflujo por 25 h 	0,57

8. CONCLUSIONES

- Para el tratamiento térmico estudiado para diatomita purificada, las fases cristalinas del material cambian a partir de 600 °C, pasando de tenerse caolinita, cristobalita, cuarzo, magnetita y óxido de sodio, aluminio y silicio, a mantener únicamente la presencia de cristobalita y cuarzo por arriba de dicha temperatura de tratamiento. Por su parte, análisis realizados por microscopía SEM revelan que a la temperatura de 1100 °C se presentan cambios morfológicos, dándose la aparición de superficies más lisas.
- Las fases cristalinas presentes en las diatomitas modificadas con TMCS se mantienen idénticas a su material de partida (diatomitas sin modificar) para todas las temperaturas de tratamiento térmico analizadas.
- La estructura microscópica de la diatomita, su morfología, geometría y tamaño de las partículas son consistentes un material que presente alta permeabilidad con amplia área superficial, lo cual lo vuelve un material de gran potencial para ser utilizado en diferentes aplicaciones, incluido como soporte para catálisis.
- Con los equipos de microscopía SEM del ITCR, es posible caracterizar únicamente la estructura macroporosa de los materiales debido a la limitante de resolución. Por lo tanto no fue posible la comprobación de una estructura mesoporosa o microporosa de la diatomita. Sin embargo al investigar las referencias respecto a la biomineralización de mineral, es de esperar que presente una estructura porosa en todos los niveles de organización, ya que las

diatomeas sintetizan el mineral embebido en matriz de celulosa, la cual al descomponerse ha de dejar espacios huecos.

- Al analizar los productos de reacción en los cuales se involucran MPTMS y una mezcla de reacción que contiene TEOS, octilamina, y EtOH/H₂O, se presenta un fenómeno de co-condensación entre el TEOS y MPTMS que llega a formar un material compuesto por estructuras discretas semejantes a bloques y esferas. La inclusión de diatomita en el medio de reacción lleva a la formación de un material compuesto, donde se presentan estructuras semejantes a las presentes en diatomita y a los productos de co-condensación de TEOS y MPTMS. La presencia de MPTMS en las muestras fue corroborado por medio de la determinación de acidez después de oxidarse y acidificarse, la cual demuestra la presencia de ácidos sulfónicos debidos a la incorporación satisfactoria del MPTMS, además de determinaciones de % atómicos de S por medio de EDS, elemento presente en el modificante de interés.
- La incorporación de MPTMS en los productos que involucran MPTMS y una mezcla de reacción que contiene diatomita, TEOS, octilamina, y EtOH/H₂O, permiten obtener materiales que tras ser oxidados y acidificados resulten apropiados para catalizar reacciones de esterificación, debido a que estos son capaces de acelerar dicho proceso de reacción.
- La modificación de diatomita con MPTMS en tolueno bajo atmósfera de N₂(g) no representó una modificación importante al soporte, mostrándose resultados bajos de acidez de los productos e incapacidad por parte de la técnica de análisis de EDS de detectar un porcentaje atómico considerable de S. Por otro lado, tal tratamiento a la diatomita no resultó en cambios morfológicos importantes a nivel microscópico.
- Las técnicas de análisis empleadas resultan complementarias, tomando en cuenta que cada una proporciona información específica y de diferente naturaleza, pero que en conjunto permiten conocer acerca de las propiedades del material en estudio. Las técnicas de XRD y EDS permiten conocer acerca de las fases cristalinas presentes y de la composición, mientras que análisis por microscopía SEM permiten obtener información morfológica. Estas permiten obtener información valiosa para evaluar con mayor información aspectos como la acidez de los materiales analizados derivados de diatomita modificada con MPTMS, posteriormente oxidada y acidificada (acidez directamente relacionada con el % atómico de azufre presente

en la muestra), así como el desempeño de los materiales como catalizadores de reacciones de esterificación (relacionado principalmente con la composición y morfología del material).

9. RECOMENDACIONES

Promover la capacitación de profesionales en análisis semicuantitativo de materiales por difracción de rayos X, especialmente ahora que el TEC tendrá su propio instrumento.

Desarrollar proyectos de estándares para el equipo SEM, la cámara de flujo laminar, el EDS, el lavado de equipo para preparación de muestras SEM, aseguramiento de limpieza de atmósfera de trabajo en laboratorio, sputtering, evaporación, entre otros, con entes internacionales certificados.

Para el estudio de la microposidad de un material se puede aplicar la microscopía electrónica de transmisión, que tiene suficiente resolución para poder caracterizar esos aspectos de decenas de nm.

El laboratorio debe considerar la adquisición de un SEM con control manual de lentes, apertura y voltaje para uso en investigación. El instrumento actual cumple la función de ser de fácil operación y pequeño, sin embargo sus mismas características le limitan la resolución y calidad de las imágenes y del análisis. La manipulación de estado de los electrones, su velocidad, energía, dispersión nos permite investigar las propiedades de materiales distintos y a variable profundidad, pero en el SEM actual esta manipulación es bastante limitada. En los próximos años se espera abrir el Programa de Técnico en nanotecnología en San Carlos, y es posible que se lleve uno de los SEM de acá a allá. Sería una meta lograr adquirir un SEM con las características sugeridas para la sustitución del actual en la sede Central. Un SEM así resulta casi imprescindible para estudios especiales de Ingeniería de Materiales, en donde se quieren estudiar más a profundidad las propiedades de gran variedad de materiales.

Se recomienda que EDS que se acople al SEM anteriormente sugerido permita generar mapeos de composición elemental y el análisis puntual. Por ejemplo, en esta investigación hubiera sido de gran ayuda para comprender la naturaleza química las esferas y los bloques observados en las muestras.

10. REFERENCIAS

1. Alvarado, G. *Síntesis del ácido sílica-sulfúrico a partir de diatomita de Guanacaste y su caracterización como catalizador heterogéneo*. Proyecto Final de Graduación para el grado académico de Licenciatura en Ingeniería Química: Universidad de Costa Rica, 2007.
2. Buckley, A. M.; Greenblatt, M. *The sol-gel preparation of silica gels*. Journal of Chemical Education, Volume 71(7), p. 599-602, 1994.
3. Gebeshuber, I. C.; Aumayr, M.; Hekele, O.; Sommer, R.; Goesselsberger, C. G.; Gruenberger, C.; Gruber, P.; Borowan, E.; Rosic, R.; Aumayr, F. *Bacilli, green algae, diatoms and red blood cells – how nanobiotechnological research inspires architecture*. Invited bookchapter in "Bio-Inspired Nanomaterials and Nanotechnology" Nova Science Publishers, 2009.
4. Goldstein, et al. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer; 3rd edition, 2003.
5. Kraveva, E.; Palcheva, R.; Dimitrov, L.; Armbruster, U.; Brückner, A.; Spojakina, A. *Solid acid catalysts for dehydration of glycerol to acrolein in gas phase*. Journal of Material Science, Vol. 46(22), 2011. DOI 10.1007/s10853-011-5379-x.
6. Kunwadee, R.; Aphiruk, Ch.; Chutima, T. *Thermal and acid treatment on natural raw diatomite*. Journal of porous materials, Vol. 15(5), p. 499-505, 2008.
7. Lazutkina, O. R.; Kazak, A. K.; Temereva, A. A. Nedopolz, S. O. *Prospects of using diatomite material from the sverdlovsk region in enamelling production*. Glass and ceramics, Vol. 63(3-4), 2006.
8. Liu, D.; Yuan, P. Tan, D.; Liu, H.; Fan, M.; Yuan, A.; Zhu, J.; He, H. *Effects of inherent/enhanced solid acidity and morphology of diatomite templates on the synthesis and porosity of hierarchically porous carbon*. Langmuir Letter, Vol. 26(24), p. 18624–18627, 2010. DOI: 10.1021/la103980s.
9. Melero, J. A, Bautista, L. F., Morales, G., Iglesias, J., Sánchez-Vázquez, R. *Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts*. Chemical Engineering Journal, Vol. 161(3), p. 323-331, 2010. DOI: 10.1016/j.cej.2009.12.037.
10. Melero, J. A, Bautista, L. F., Iglesias, J., Morales, G., Sánchez-Vázquez, R., Suárez-Marcos, I. *Biodiesel production over arenasulfonic acid-modified mesostructured catalysts: optimization*

- of reaction parameters using response surface methodology*. Topics in Catalysis, Vol. 53(11-12), p. 795-804, 2010. DOI: 10.1007/s11244-010-9465-0.
11. Melero, J. A.; van Grieken, R.; Morales, G. *Advances in synthesis and catalytic applications of organosulfonic-functionalized mesostructured materials*. Chemical Reviews, Vol. 106, p. 3790-3812, 2006.
 12. Mohamedbakr, H.; Burkitbaev, M. *Elaboration and characterization of natural diatomite in aktyubinsk/ kazakhstan*. The Open Mineralogy Journal, Vol. 3, p. 12-16, 2009.
 13. Moreno, A. X.; Iles, A.; Rodríguez-Páez, J. E. *Efecto de los tratamientos químicos y térmicos sobre la microestructura y composición química de la tierra diatomácea*. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Vol. 33(127), p. 243-252, 2009. ISSN 0370-3908.
 14. Pedersen, G. K.; Schack, S. A.; Steffensen, J. Schack, C. *Clay content of clayey diatomite, the Early Eocene fur formation, Denmark*. Bulletin of the Geological Society, Denmark, Vol. 51, p. 159-177, 2004. ISSN 0011-6297.
 15. Puente, A. Valle, G. *Funcionalización de diatomita con ácidos sulfónicos para aplicaciones en catálisis ácida*. I Simposio de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Programa Institucional de Ciencia e Ingeniería en Materiales Avanzados, Universidad de Costa Rica, 2010.
 16. Valle Grettel, Puente Allen ..
 17. Weiner, S.; Dove, P. *An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect*. Department of Structural Biology Weizmann Institute of Science and Department of GeoSciences of Virginia Tech, 2006.
 18. Yuan, P.; Yang, D.; Lin, Z.; He, H.; Wen, X.; Wanng, L.; Deng, F. *Influences of pretreatment temperature on the surface silylation of diatomaceous amorphous silica with trimethylchlorosilane*. Journal of Non-Crystalline Solids. Vol. 352, p. 3762-3771, 2006.

11. APÉNDICE

Propuesta de estándar para la caracterización de partículas inorgánicas tratadas superficialmente por medio de las técnicas SEM y EDS

1. Alcance

1.1 El estándar descrito a continuación pretende servir de guía en laboratorios de nanotecnología para realizar análisis de alto desempeño de materiales particulados inorgánicos tratados o modificados superficialmente, utilizando las técnicas de microscopía de barrido electrónico (SEM) acoplado con espectrómetros de energía dispersada (EDS).

1.2 Al utilizar este estándar el analista podrá realizar análisis de morfología y composición química elemental de la muestra en estudio.

1.3 Este estándar no pretende abarcar todos los aspectos de seguridad relativos a su uso. Es responsabilidad del usuario establecer las prácticas apropiadas de seguridad asociadas a su análisis.

2. Referencias

2.1 Goldstein, et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Springer; 3rd edition, 2003.

2.2 Pedersen, G. K.; Schack, S. A.; Steffensen, J. Schack, C. *Clay content of clayey diatomite, the Early Eocene fur formation, Denmark*. Bulletin of the Geological Society, Denmark, Vol. 51, p. 159-177, 2004. ISSN 0011-6297.

3. Equipo y materiales

3.1 SEM: Equipo para realizar microscopía de barrido electrónico

3.2 EDS: Equipo para analizar las emisiones de rayos X generadas en la muestra.

3.3 Portamuestras: Utilizar portamuestras adecuados a la configuración del equipo, preferiblemente varios pequeños en un solo portamuestras grande para realizar el análisis con una sola apertura de la cámara.

3.4 Adhesivos: cintas de carbón, de cobre o adhesivos no volátiles, preferiblemente conductores. No deben generar cambios químicos o físicos a la muestra. Deben asegurar la estabilidad mecánica de todas las partículas sin distinción de tamaño o forma, tomando en cuenta que las partículas se someterán a vacío.

3.5 Pinzas y espátulas: No deben dejar trazas del material, ni sufrir cambios químicos durante su uso. Tampoco deben inducir cambios químicos o físicos en el material a estudiar. Deben asegurar una toma de muestra representativa.

3.6 Cámara de flujo laminar: se usa para evitar contaminación de la atmósfera de laboratorio con el material particulado, así como la contaminación de la muestra.

4. Compendio

4.1. Las técnicas de SEM acoplado a EDS permiten estudiar la morfología y la composición elemental de gran variedad de materiales.

4.2. El estudio de muestras inorgánicas tratadas superficialmente requiere de consideraciones especiales que aseguren la calidad del análisis elemental y de las imágenes generadas.

4.3. La muestra debe ser conductora, ya que de lo contrario se carga su superficie y el análisis elemental no resulta eficiente. Algunos equipos SEM traen un modo de funcionamiento con reducción de carga superficial para el análisis de muestras no conductoras, que mejoran la calidad de la imagen pero no aseguran resultados confiables para el análisis elemental.

4.4. Para realizar análisis superficial se debe utilizar voltajes bajos para que los electrones no penetren de forma profunda en la muestra y revelen características químicas de su superficie.

5. Preparación de muestra

5.1. Requisitos de muestras particuladas: La muestra a analizar debe ser representativa de la original, sin pérdidas de las partículas más pequeñas, debe ser conductora eléctricamente, fijadas de forma segura y bien dispersa, sin presentar aglomeración. De no ser conductora se debe recubrir con algún material conductor por medio de sputtering o evaporación del que se pueda prescindir durante su análisis elemental.

5.2. Preparación del área de trabajo: La muestra se prepara en la cámara de flujo laminar para evitar su contaminación por el movimiento de partículas producto del sistema de aire acondicionado, así como la contaminación de la atmósfera del laboratorio. Todas las superficies (pinzas, espátulas, portamuestras, bisturíes, cajas Petri y demás objetos a utilizar) se deben limpiar

con etanol y asegurar que fueron limpiados por baño ultrasónico después de su último uso. El investigador debe usar guantes para no introducir partículas orgánicas u otros contaminantes en la muestra.

5.3. La muestra se toma del recipiente con espátula o pinzas tras agitación para asegurar que la densidad y el tamaño de las partículas no discrimine su selección.

5.4. Si se quiere observar la morfología individual de las partículas se debe realizar un baño ultrasónico en metanol u otro líquido que no modifique la composición o estructura de las partículas, esto para eliminar aglomeraciones de las partículas y lograr su observación individual. Luego el metanol se evapora dejando las partículas dispersas en papel aluminio o lámina de vidrio, a temperatura ambiente o utilizando una fuente de calor a una temperatura que no afecte la estructura del material a analizar. El portamuestras se cubre con un pegamento líquido, ya que en cinta adhesiva se requeriría presionarlas y eso podría modificar su morfología. Para observar detalladamente la morfología de partículas individuales se usa un fondo oscuro para contraste. Finalmente las partículas se dejan caer volteando el papel aluminio o la lámina de vidrio sobre el pegamento y se deja evaporar por completo el solvente del pegamento. Antes de introducir el portamuestras al SEM se debe eliminar cualquier partícula que no esté adherida al adhesivo, por medio de golpes leves con el portamuestras invertido. Nunca se debe soplar.

5.5. Si se desea estudiar la composición química de las partículas se debe cubrir por completo el portamuestras. Para ello el portamuestras se cubre con cinta adhesiva de carbón. Luego se coloca la muestra en polvo sobre el papel y se presiona con las pinzas o la espátula. Antes de introducir el portamuestras al SEM se debe eliminar cualquier partícula que no esté adherida al adhesivo, por medio de golpes leves con el portamuestras invertido. Nunca se debe soplar.

5.6. Si se va a almacenar la muestra preparada debe hacerse siempre en recipientes totalmente cerrados y que no exista rozamiento con las partículas de ningún tipo.

5.7. El procedimiento descrito anteriormente puede incluir etapa de filtración previo al inicio de la preparación si se requiere estudiar las propiedades por granulometría. En dicho caso se recomienda usar millipore de alto desempeño que no contaminen la muestra y aseguren la separación por tamaño de partícula específico.

6. Caracterización

6.1. Análisis de la morfología

6.1.1. Para estudiar la morfología de las partículas se deben observar varias regiones en la muestra, para identificar los patrones existentes. Posteriormente se guardan imágenes de

aspectos relevantes y representativos para el cliente o investigador. Se realizan mediciones de dimensiones representativas, generalmente lo más pequeño y lo más grande para que el observador infiera respecto al tamaño del resto.

6.1.2. Si es posible se debe usar voltajes bajos que permitan tener mejor resolución de lo que encontramos en la superficie de la muestra.

6.1.3. Se toman imágenes a magnificaciones planificadas estratégicamente según el nivel de detalle y el tiempo disponible. Todas las muestras a comparar se deben analizar a las mismas magnificaciones.

6.2. Análisis de la composición atómica

6.2.1. Los análisis elementales se realizan en las mismas ubicaciones en que se toma la imagen, ya que así se pueden correlacionar. La región a analizar por EDS no debe estar cargada eléctricamente y no se puede exponer el adhesivo o el portamuestras.

6.2.2. El operador debe manipular los resultados del análisis según su criterio de experto, descartando aquellos elementos que no son de la naturaleza del material y resaltando los que sí, a la vez que analiza todas las energías que debería detectar para cada elemento identificado.

6.2.3. Si la muestra posee elementos de alto peso atómico debe encontrar un equilibrio en el potencial usado ya que un bajo voltaje no permitirá identificar las señales de dichos elementos.

6.2.4. Las señales del oxígeno, carbón y nitrógeno no se deben considerar provenientes únicamente de la muestra ya que se encuentran en el aire y por lo tanto siempre se van a hacer presentes por moléculas adsorbidas en el material.

7. Reporte

7.1. Las imágenes deben incluir en su parte inferior el detalle de la muestra, generalmente con una clave que se anexa en el reporte, el voltaje utilizado y la magnificación. Otros detalles como la fecha y operador dependerá de los requerimientos del cliente.

7.2. Se deben presentar imágenes representativas de la morfología, que reflejen todo tipo de geometrías y formas encontradas en su proporción general. Así mismo cada detalle se muestra a diferentes magnificaciones.

7.3. Las mediciones se incluyen según el interés del cliente.

7.4. En los espectros de EDS se detalla la imagen a la que corresponden para asociar la composición con la región de análisis.

7.5. Los elementos a desplegar en la relación porcentual deben ser previamente analizados tomando en cuenta la energía específica de cada elemento dado, investigación bibliográfica y la información del material que pueda dar el cliente. Se pueden presentar varios resultados cuantitativos si así se considera necesario, por ejemplo, removiendo el carbono y oxígeno que introducen ruido al resultado. Los resultados deben ser coherentes.

7.6. El analista puede presentar su análisis si así se concilia con el cliente o presentar solamente imágenes y espectros. Las diferencias observadas, explicaciones de selección de regiones, variaciones en la interacción con el haz de electrones y otras observaciones percibidas durante el proceso de caracterización sí son parte obligatoria del informe.