

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

La Técnica al Servicio de la patria

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS**

**“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ALUMINIO
MEDIANTE LA TÉCNICA DE MICRO-ONDAS”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUIMICO INDUSTRIAL

PRESENTA:

ALEJANDRO GUSMAN MORALES

ASESOR:

DRA. CARMEN MAGDALENA REZA SAN GERMÁN



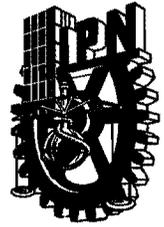
MÉXICO, D.F.

MAYO, 2014.



SECRETARIA
DE
EDUCACION PUBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-036-14

México, D. F., 31 de marzo del 2014.

Al C. Pasante:
ALEJANDRO GUSMAN MORALES

Boleta:
2010320648

Carrera:
IQI

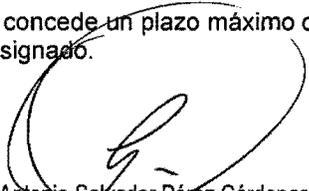
Generación:
2009-2013

Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que la C. **Dra. Carmen Magdalena Reza San Germán**, sea orientadora en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

"Síntesis de nanopartículas de óxido de aluminio mediante la técnica de micro-ondas".

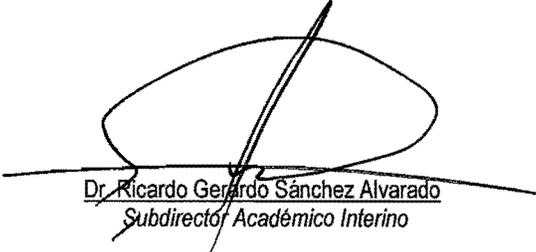
Resumen.
Introducción.
I.- Generalidades.
II.- Método de síntesis.
III.- Parte experimental.
IV.- Discusión de resultados.
Conclusiones.
Bibliografía.
Anexos.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


Ing. Antonio Salvador Pérez Cárdenas
Presidente de la Academia de
Fisicoquímica.


Dra. Carmen Magdalena Reza San Germán
Directora de Tesis
Ced. Prof. 2727878

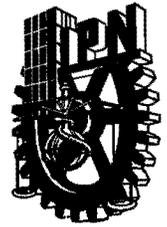

Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico


Dr. Ricardo Gerardo Sánchez Alvarado
Subdirector Académico Interino



SECRETARIA
DE
EDUCACION PUBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-036-14

México, D. F., 08 de abril del 2014.

Al C. Pasante:
ALEJANDRO GUSMAN MORALES
PRESENTE

Boleta:
2010320648

Carrera:
IQI

Generación:
2009-2013

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente, denominado:

“Síntesis de nanopartículas de óxido de aluminio mediante la técnica de micro-ondas”.

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

JURADO

Ing. Antonio Salvador Pérez Cárdenas
Presidente

Dra. Carmen Magdalena Reza San Germán
Vocal

Dra. Lucía Graciela Díaz Barriga Arceo
Secretario

c.c.p.- Expediente
 GATA/rcr

“Sólo si te permites el lujo de soñar, tus sueños podrán convertirse algún día en una realidad”.

➤ AGRADECIMIENTOS:

• “INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL”:

Por brindarme la gran oportunidad de ser parte de esta gran familia Politécnico, así como también otorgarme los conocimientos necesarios que me permiten ser Ingeniero Químico Industrial; por esto y muchas cosas más me enorgullezco de ser Politécnico.

“La técnica al servicio de la Patria”.

• “ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS”:

Por regalarme los mejores 4 años y medio de mi vida, por permitirme alcanzar uno de mis más grandes anhelos; así como concederme tener una hermosa estancia durante este período en esta gran institución; me llevó grandes momentos, recuerdos fascinantes, mucha experiencia, pero sobretodo el gusto de conocer a muchas personas, a las cuales estimo mucho.

Gracias por permitirme estudiar, aprender y desarrollarme para conseguir el título de Ingeniero Químico Industrial; por ser un gran pilar en mi educación, porque ahora que concluyo mis estudios me siento orgulloso de mi mismo y al mismo tiempo inspirarme por conseguir aún más.

• SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO (SIP):

Agradezco infinitamente el apoyo recibido por la SIP, básicamente por otorgarme la beca PIFI (Programa Institucional de Formación de Investigadores) durante casi un año, permitiéndome la realización de este trabajo de una forma más tranquila, ya que el apoyo económico recibido, contribuyó en gran medida a no abandonar este proyecto.

• CENTRO DE NANOCIENCIAS Y MICRO Y NANOTECNOLOGÍAS (CNMN):

Por el apoyo y las facilidades con las que conté para llevar a cabo la realización principalmente para realizar la caracterización tanto morfológica como del tamaño de partícula, empleando los aparatos que permitieron realizar las técnicas de Espectroscopia Raman y Difracción de Rayos X.

- **DEPARTAMENTO DE METALURGÍA Y MATERIALES
(MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO):**

Por permitirme realizar la caracterización de las muestras a través de la Dra. Lucía Díaz Barriga Arceo, por medio de la técnica de análisis de microscopía electrónica de barrido.

- **Dra. CARMEN MAGDALENA SAN GÉRMAN:**

Por darme la confianza de trabajar con ella, por tenerme paciencia, pero sobre todo por guiarme en todo momento para llevar a cabo la realización de este trabajo, por darme las facilidades de realizar las actividades respectivas al mismo, sin olvidar que siempre dejo a un lado su grado jerárquico y tratarme muy bien, por compartirme mucha experiencia y por hacerme parecer más fácil la realización de la tesis.

Por último pero no por ello menos importante el brindarme su amistad, por permitirme conocerla un poco más y crear en mí un panorama muy halagador de las cosas que puedo alcanzar con constancia y optimismo.

- **Dra. LUCÍA G. DIAZ BARRIGA ARCEO:**

Agradezco mucho las facilidades que se me brindó para tener acceso al laboratorio de Departamento de Metalurgia y Materiales (Microscopía Electrónica de Barrido) y consigo mismo llevar a cabo la técnica; así como también por la orientación y ayuda que me otorgó durante toda la realización de este trabajo.

- **SINODALES:**

Agradezco infinitamente a mis sinodales (Dra. Lucía G. Díaz Barriga Arceo y al Ing. Salvador Pérez Cárdenas) por su acertada revisión a este trabajo, así como también por sus consejos, pero sobre todo por compartir conmigo sus valiosos conocimientos y por el apoyo que he recibido de su parte para finalizar este trabajo.

➤ DEDICATORIA:

En primera instancia me gustaría dar gracias a Nuestro Señor Jesucristo, puesto que Él me ha gloriado con el privilegio de gozar de uno de los mejores regalos que alguien pudiese recibir, siendo la vida. MUCHAS GRACIAS DIOS; por ser tan misericordioso y dotarme de muchas cosas tan maravillosas a pesar de no siempre merecerlas.

A mis padres Rodolfo Guzmán Martínez y Gregoria Morales Hernández; quienes son dos seres increíbles que me han dado todo y que día a día se esfuerzan por darme un poco más. Agradezco infinitamente sus valiosos consejos, tiempo, dedicación y sobretodo paciencia; así como también por encaminarme a alcanzar cada una de las metas que deseo y no sólo eso, sino que también me inspiran a ir más lejos a los que muy pocos alcanzan a llegar. Gracias por otorgarme la mejor herencia que unos padres puedan otorgar a un hijo, este sin lugar a dudas es el legado de mi formación como Ingeniero Químico Industrial.

Por ello y muchas cosas más, les agradezco infinitamente todo el apoyo incondicional y la semblanza que repercute en mi caminar no solo en mis estudios, sino también en mi formación como ser humano; MUCHAS GRACIAS PAPÁ Y MAMÁ, LOS AMO, JÁMAS TENDRE MANERA DE PAGAR TODO LO QUE HAN HECHO POR MÍ.

Así mismo, quisiera agradecer a mis hermanos que a pesar de su corta edad día a día me enseñan a ser mejor persona y me animan para levantarme en momentos difíciles en las que me encuentro y por ser dos personas a las que amo mucho y desde ahora les manifiesto que siempre podrán contar conmigo.

Y por último, pero sin ser menos importante agradezco a Claudia Callejas Barrera por enseñarme muchas cosas de la vida, por ser una persona muy importante en mi vida, pero sobre todo por el gran apoyo que recibí de su parte durante casi tres años, a pesar de todas las adversidades que hemos superado.

A TODOS USTEDES MUCHISIMAS GRACIAS DE NUEVO POR HABER ESTADO CONMIGO EN CADA MOMENTO Y POR SER PIEZAS CLAVE EN MI VIDA, PARA HACER POSIBLE QUE ESTE SUEÑO SE HICIERA REALIDAD.

ALEJANDRO GUSMÁN MORALES.

➤ **ÍNDICE:**

	Pág.
Resumen	9
Abstract	10
Introducción	11
CAPÍTULO I: GENERALIDADES.	15
1.1. Antecedentes	16
1.2. Generalidades del Óxido de Aluminio	17
1.3. Tipo de material y estructura cristalina	18
1.4. Tipos de Alúmina	19
1.1.1. Alúmina activada o adsorbente	19
1.1.2. Alfa Alúmina (α , corindón)	20
1.1.3. Alúmina tabular	21
1.1.4. Kappa Alúmina (κ)	22
1.1.5. Beta Alúmina y Gama Alúmina	23
1.5. Propiedades fisicoquímicas del Al_2O_3	25
1.6. Usos y aplicaciones de la Alúmina	27
CAPÍTULO II: MÉTODO DE SÍNTESIS.	28
2.1 Metodologías para la síntesis de nanopartículas: Controlando forma y tamaño	29
2.1.1. Evaporación térmica	30
2.1.2. Depósito químico en fase vapor	30
2.1.3. La reparación de clústeres gaseosos	31
2.1.4. Implantación de iones	31
2.1.5. La molienda de partículas de tamaño macro o micrométrico	31
2.1.6. Método coloidal	32
2.1.7. Reducción fotoquímica y radioquímica	32
2.1.8. Irradiación con microondas	33
2.1.9. Utilización de dendrímeros	33
2.1.10. Síntesis solvotermal	34
2.1.11. Método sol-gel	35
CAPÍTULO III: PARTE EXPERIMENTAL.	36
3.1. Reactivos	37
3.2. Equipo	37
3.3. Procedimiento	37

CAPÍTULO IV: DISCUSION DE RESULTADOS.	39
Caracterización	40
4.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	40
4.1.1 Descripción	40
4.1.2 Aplicaciones	40
4.2 Difracción de Rayos X (DRX)	42
4.2.1 Descripción	42
4.2.2 Aplicaciones	42
4.3 Espectroscopía Micro- Raman Confocal	44
4.3.1 Descripción	44
4.3.2 Aplicaciones	44
4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	46
4.4.1 Modo Espectroscopía	46
4.4.2 Modo Imagen	48
4.5 Difracción de Rayos X (DRX)	65
4.5.1 Análisis de fases presentes en la muestra	65
4.5.2 Cálculo del tamaño de cristalita	70
4.6 Espectroscopía Micro- Raman Confocal	76
Conclusiones y recomendaciones	79
Anexos	83
Bibliografía	87

➤ **ÍNDICE DE FIGURAS:**

	Pág.
Figura 1. Espectro Electromagnético. La región de microondas se sitúa en un intervalo de frecuencia de 0.3 a 300 GHz.	16
Figura 2. Representación de los cristales del óxido de aluminio (Corundum).	18
Figura 3. Esquema de una capa en la estructura de la α -Alúmina.	21
Figura 4. Esquema de las primeras dos capas en la estructura de la κ -Alúmina iones octaédricos de Al en negro, y tetraédricos en gris.	22
Figura 5. Esquema de las primeras dos capas en la estructura de la γ -Alúmina.	24
Figura 6. Reacciones de formación y transición de alúminas de α -Alúmina.	26
Figura 7. Patrones de difracción para la transición de alúminas a α -Alúmina.	26
Figura 8. Microscopio Electrónico de Barrido Jeol, marca JSM6701F.	41
Figura 9. Difractómetro X'PERT Pro MRD PANalytical.	43
Figura 10. Espectroscopia Micro-Raman Confocal.	45
Figura 11. EDS obtenidos para muestras a 600 Watts.	46
Figura 12. Espectros de dispersión de electrones para muestras a 720 Watts.	47
Figura 13. Espectros de dispersión de electrones para muestras a 6 min, relaciones 8:10 y 6:10, empleando 600 y 720 Watts.	47
Figura 14. Espectros de dispersión de electrones para muestras a 8 minutos, relación 8:10, empleando 600 y 720 Watts.	48
Figura 15. Micrografías obtenidas para muestras a 600 Watts.	49
Figura 16. Micrografías obtenidas para muestras a 720 Watts.	49
Figura 17. Micrografías obtenidas para muestras a 6 minutos, relación 8:10 y 6:10, empleando 600 y 720 Watts.	50
Figura 18. Micrografías obtenidas para muestras a 8 minutos, relación 8:10, empleando 600 y 720 Watts.	51
Figura 19. Muestra con relación 2:10, 8 minutos a 600 Watts a diferentes ampliaciones 1) 500X, 2) 30,000X, 3) 200,000X y 4) 500,000X.	52
Figura 20. Muestra con relación 4:10, 8 minutos a 600 Watts a diferentes ampliaciones 1) 500X, 2) 30,000X, 3) 200,000X y 4) 500,000X.	53
Figura 21. Muestra con relación 6:10, 8 minutos a 600 Watts a diferentes ampliaciones 1) 500X, 2) 30,000X, 3) 200,000X y 4) 500,000 X.	54
Figura 22. Muestra con relación 8:10, 8 minutos a 600 Watts a diferentes ampliaciones 1) 500X, 2) 30,000X, 3) 200,000X y 4) 500,000X.	55
Figura 23. Muestra con relación 8:10, 6 minutos a 600 Watts a diferentes ampliaciones 1) 500X, 2) 30,000X, 3) 200,000X y 4) 500,000X.	56
Figura 24. Muestra con relación 2:10, 2 minutos a 720 Watts a diferentes ampliaciones 1) 500X, 2) 30,000X, 3) 200,000X y 4) 500,000X.	57
Figura 25. Muestra con relación 4:10, 4 minutos a 720 Watts a diferentes ampliaciones 1) 500X, 2) 30,000X, 3) 200,000X y 4) 500,000X.	58

Figura 26. Muestra con relación 6:10, 6 minutos a 720 Watts a diferentes amplificaciones 1) 500X, 2) 30,000X, 3) 200,000X y 4) 500,000X.	59
Figura 27. Muestra con relación 8:10, 8 minutos a 720 Watts a diferentes amplificaciones 1) 500X, 2) 30,000X, 3) 200,000X y 4) 500,000X.	60
Figura 28. Distribución del tamaño de partícula para muestras obtenidas a 600 Watts.	61
Figura 29. Distribución del tamaño de partícula para muestras obtenidas a 720 Watts.	62
Figura 30. Distribución del tamaño de partícula para muestras obtenidas a 6 min, relaciones 8:10 y 6:10, empleando 600 y 720 Watts.	63
Figura 31. Distribución del tamaño de partícula para muestras obtenidas a 8 min, relación 8:10, empleando 600 y 720 Watts.	64
Figura 32. Patrones de difracción obtenidos para muestras a 600 Watts.	66
Figura 33. Patrones de difracción obtenidos para muestras a 720 Watts.	67
Figura 34. Patrones de difracción obtenidos para muestras a 6 minutos, relación 8:10 y 6:10, empleando 600 y 720 Watts.	68
Figura 35. Patrones de difracción obtenidos para muestras a 8 minutos, relación 8:10, empleando 600 y 720 Watts.	69
Figura 36. Espectroscopias ramal para muestras obtenidas a 600 Watts.	77
Figura 37. Espectroscopias ramal para muestras obtenidas a 720 Watts.	78
Figura 38. Tarjeta de distancias interplanares para difracción de rayos X $k - Al_2O_3$, obtenida de la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) tarjetas 88-0107.	83
Figura 39. Tarjeta de distancias interplanares para difracción de rayos X $k - Al_2O_3$, obtenida de la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) tarjetas 52-0803.	84
Figura 40. Tarjeta de distancias interplanares para difracción de rayos X $Al(OH)_3$, obtenida de la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) tarjetas 83-2384.	85
Figura 41. Espectro raman de $Al(OH)_3$, obtenida de la base de datos de RRUFF Sample Data; RRUFF ID: R120123.	86
Figura 42. Espectro raman de Etilenglicol obtenida de la base de Astronomy & Astrophysics (Worldwide astronomical and astrophysical research).	86

➤ **ÍNDICE DE TABLAS:**

TABLAS	Pág.
Tabla 1. Propiedades Físicoquímicas del óxido de aluminio.	25
Tabla 2. Experimentos realizados por el método del microondas.	38
Tabla 3. Relación de tamaños de partícula con el experimento realizado.	75

➤ RESUMEN:

En este trabajo se plasma el estudio y la investigación de la síntesis de nanopartículas de óxido de aluminio a partir del método del micro-ondas, empleando como precursor al Isopropóxido de aluminio. El método se define como aquella técnica que utiliza la irradiación con microondas, la cual llega a producir nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño, aunque no siempre se logra un control preciso en la morfología; siendo ello una de las principales variantes en las que se fundamenta dicha investigación.

Se realizó un estudio de la morfología y tamaño de partícula tomando en cuenta una evaluación realizada a partir de la variación de tiempo, concentración del precursor en la solución, y la intensidad de la irradiación (potencia en el microondas), ya que estos dos últimos factores, se encuentran estrechamente vinculados y son determinantes en la morfología de las nanopartículas a obtener.

Se realizó la caracterización morfológica de los polvos obtenidos empleando las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectroscopia Raman; mientras que el tamaño de partícula y tipo de fase presente, se determinó por medio de un análisis por Difracción de Rayos X (DRX) y se corroboró mediante la técnica de MEB.

Se impulsa a continuar realizando investigación con el único fin de proveer aplicaciones a estas nanopartículas obtenidas en diferentes rubros de la ingeniería.

➤ **ABSTRACT:**

In this work the study and research of the synthesis of nanoparticles of aluminum oxide from the method of micro - plasma waves, using as precursor to aluminum isopropoxide. The method is defined as a technique using microwave irradiation, which fails to produce nanoparticles with very low dispersion in size, although a precise control on morphology is not always achieved , this being one of the major variants in which this research is based.

A study of the morphology and particle size was performed taking into account an assessment made based on the variation of time , concentration of the precursor in the solution , and the intensity of irradiation (microwave power), since the latter two factors are closely linked and are crucial to the morphology of the nanoparticles obtained.

Morphological characterization of the obtained powders was performed using the techniques of scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy, while the particle size and phase were determined by an analysis by X-ray diffraction (XRD) and confirmed by SEM technique.

It encourages further research for the sole purpose of providing these applications nanoparticles obtained in different areas of engineering.

➤ INTRODUCCIÓN:

El estudio para la obtención de óxido de aluminio en los últimos años no es lo más halagador, ya que existen diferentes métodos o técnicas que permiten realizar dicha síntesis pero los resultados son sumamente diferentes, en cuanto a morfología y tamaño de partícula. Es por ello que se hace necesario encontrar nuevas técnicas que permitan obtener mejores resultados en lo que conlleva a la síntesis de nanopartículas principalmente, así como encontrar de forma adecuada las limitantes con las que cuentan las técnicas más empleadas.

Es por ello que la radiación por microondas es una de las técnicas que en conjunto con las de electrospinning se encuentran en la cumbre de la investigación, pero es necesario determinar y confirmar las mejores condiciones que favorecen a la obtención de nanopartículas para diferentes compuestos, aunque en esta ocasión se hace alusión básicamente al óxido de aluminio.

El motivo de elección de dicha técnica tiene como fin, el utilizar la radiación de microondas para la síntesis de sólidos inorgánicos se nos permite obtener grandes beneficios, entre los cuales se encuentran tiempos muy cortos de síntesis, mayor rendimiento, procedimientos económicos y sobre todo el ser amigable con el medio ambiente; este último es un aspecto muy importante debido a que en los últimos años se ha buscado que las innovaciones cumplan con dicho cuidado hacia el medio ambiente.

Como se menciona el éxito de esta técnica o metodología es innegable, sin embargo la necesidad de emplear elevadas temperaturas de reacción limita la utilización de su procedimiento. Su elevado consumo de energía, la volatilidad de ciertos reactivos a altas temperaturas son algunas de las principales desventajas de este método.

Una vez que se conoce la cumbre de la técnica del microondas, se puede hacer alusión al óxido de aluminio, siendo la parte principal de dicha investigación.

La alúmina u óxido de aluminio remonta su importancia al ser un material cerámico muy versátil, ya que desde la antigüedad se han podido aprovechar muchas de sus propiedades, pero especialmente la capacidad que permite realizar aplicaciones en donde la temperatura es un factor crítico, además de su relativa facilidad para adaptarse a diversos trabajos y usos. Así como también su dureza ha permitido darle forma en la industria de la abrasión, siendo ésta una de las industrias más antiguas y rentables; debido a que por ejemplo, en el mundo en un momento determinado, una empresa está utilizando un abrasivo para dar forma a piezas de manufactura.

El óxido de aluminio existe en la naturaleza en forma de corindón y de esmeril, presentándose en incluidas ciertas piedras preciosas, como en el rubí y el zafiro, siendo formas que toma la alúmina las cuales son coloreadas debido a indicios de óxidos de metales pesados en su estructura; se pueden fabricar piedras artificiales por fusión en la llama oxhídrica. La alúmina se encuentra también en forma de óxidos hidratados que son los componentes de la bauxita y laterita (esta consta principalmente de hidróxidos aluminico y férrico, y en menores proporciones sílice y otros óxidos).

Se han estado ideando diferentes formas de síntesis de nanopartículas de óxido de aluminio debido a que algunas de las nanopartículas inorgánicas son particularmente atractivas como piezas de construcción, ya que a este tamaño confieren altas propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas únicas, muchas de las cuales pueden ser moduladas simplemente cambiando su tamaño, forma, o funcionalizando la superficie de la partícula, sin cambiar la composición del material [3].

Los principales métodos para obtener nanopartículas suelen agruparse en dos categorías, de arriba hacia abajo y de abajo hacia arriba. La primera consiste en la división de sólidos máscicos en pequeñas porciones. Este enfoque puede

involucrar la molienda o el desgaste, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados; mientras que la segunda aproximación, de abajo hacia arriba, consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Este último enfoque es mucho más popular en la síntesis de nanopartículas, debido a que muchas de estas nanopartículas pueden estar soportadas o no [2].

El método de microondas genera campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material que contenga cargas eléctricas, siendo moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido. Como sabemos los solventes polares son calentados con facilidad debido a que su molécula presenta un dipolo permanente obligándolos a girar con el campo energético y perdiendo energía durante las colisiones [9].

Las muestras conductoras y semiconductoras se calientan cuando los iones y los electrones contenidos en ellas forman una corriente eléctrica y la energía se pierde debido a la resistencia eléctrica del material. En los últimos años, el proceso de calentamiento asistido por microondas se ha utilizado como una alternativa atractiva para la síntesis de materiales a escala nanométrica, dado que es un método rápido, uniforme y efectivo, que permite incrementar la cinética de reacción en uno o dos órdenes de magnitud [7].

Este trabajo de Tesis se divide en 4 capítulos, el capítulo I denominado “Generalidades” abarca principalmente al óxido de aluminio, describiendo de forma explícita las propiedades tanto físicas como químicas, así como su estructura. Por otro lado el capítulo II “Método de Síntesis”, abarca los diferentes tipos de síntesis para obtener nanopartículas de óxido de aluminio, describiendo en que consiste cada uno de ellos, así como las principales variables que se pueden atribuir a dicha técnica, también las ventajas y desventajas que tiene cada uno de los procesos.

En el capítulo III “Parte Experimental”, describe de forma general los pasos que se siguieron para obtener las nanopartículas de alúmina; así como también se hace alusión a los reactivos y equipos empleados.

Finalmente en el capítulo IV “Discusión de Resultados”, se hace alusión principalmente a la caracterización tanto morfológica como del tamaño de partícula, empleando diferentes técnicas de análisis. La Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopia Raman, permitirán determinar la morfología, mientras que por otro lado, el tamaño de partícula y la fase cristalina presente se efectuará mediante la Difracción de Rayos X.

Se mencionan las justificaciones que se obtuvieron de dichos resultados mediante la forma experimental; de igual manera se retomará un pequeño espacio para enfocarse a concluir y dar recomendaciones para aplicar dicha técnica en la síntesis de nanopartículas de óxido de aluminio y con ello poder lograr mejores resultados.

CAPÍTULO I

Generalidades

- **Antecedentes.**

El descubrimiento del calentamiento por medio de microondas ocurrió en 1940 durante la Segunda Guerra Mundial, después de que los científicos británicos John Randall y H. A. Boot inventaran una válvula magnetrón para generar microondas, componente fundamental de los sistemas de radar.

En 1946, Percy Spencer, un ingeniero que trabajaba en la empresa Raytheon realizaba unas pruebas sobre magnetrón y tomó una chocolatina que tenía en su bolsillo, cuando la tocó percibió que ésta estaba derretida. Sabiendo que el magnetrón produce calor se cuestionó si había derretido el chocolate. Tras realizar distintos ensayos con otros alimentos se observó que las microondas los cocinaban de una forma mucho más rápida [12].

Sin embargo, fue en 1975 cuando Sutton observó que la radiación microondas calentaba los materiales cerámicos [13], algo que resulta sorprendente considerando que la región de microondas en el espectro electromagnético está situada por debajo del infrarrojo (en un intervalo de frecuencia de 0,3 a 300 GHz), lo que supone una zona de bajas energías (ver Figura 1). El calentamiento se produce debido a que el campo eléctrico de los microondas es alterno, provocando un rápido movimiento de las especies polares que tratan de alinearse con el campo, la resistencia a dicho movimiento genera calor.

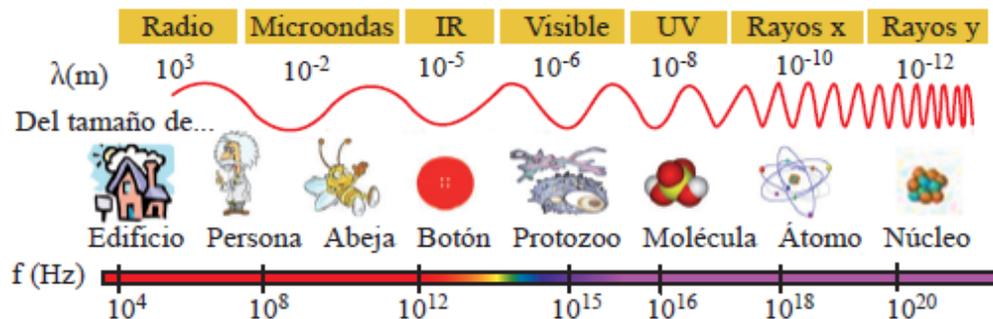


Figura 1. Espectro Electromagnético. La región de microondas se sitúa en un intervalo de frecuencia de 0.3 a 300 GHz [12].

Los hornos de microondas convencionales (caseros) trabajan a una frecuencia de 2,45 GHz y la energía asociada a dicha radiación es de 0,0016 eV, energía mucho menor que la que posee un enlace de hidrógeno (0,21 eV).

Distintos grupos de investigadores, sobre todo en química farmacéutica y química orgánica, comenzaron a preparar materiales por esta vía, sin embargo, la síntesis asistida por microondas no ha sido muy explotada en el campo de la química del estado sólido y quedan muchas cuestiones por resolver, especialmente acerca de los mecanismos implicados y de la cinética de las reacciones que tienen lugar [14].

- **Generalidades del Óxido de Aluminio.**

El óxido de aluminio es generalmente conocido como alúmina o corundum, es un material que debido a sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas es empleado en una gran cantidad de aplicaciones, desde material refractario o aislante, soporte, como herramientas de corte o abrasivo, para fines biomédicos en implantes ortopédicos, bases para cosméticos, últimamente ha sido empleado como material que adsorbe iones tanto metálicos como inorgánicos. El óxido de aluminio es encontrado en la naturaleza como un mineral ígneo y metamórfico y ha sido fabricado artificialmente a través de diversas técnicas a altas temperaturas para establecer un cambio de fase por medio de la temperatura. Hablando de materiales utilizados como soportes catalíticos, encontramos entre ellos a la alúmina, el cual es el soporte comercial más utilizado, debido a su excelente estabilidad térmica y a que posee amplio espectro de propiedades físicas, químicas y catalíticas. La variedad más empleada es la α – *alúmina*, la cual tiene una superficie específica moderada de $250 \frac{m^2}{g}$, tiene también una moderada estabilidad térmica de hasta 900°C y una muy buena capacidad para formar partículas mecánicamente estables [32].

La estructura cristalina del corundum es descrita por Wefers como una estructura hexagonal compacta de iones de O^{2-} con Al^{+3} . Esta estructura se puede visualizar como un conjunto de capas de iones (O^{2-}) y (Al^{+3}) [15], existiendo capas interlaminares entre el aluminio y el oxígeno, la dirección cristalográfica se encuentra bien establecida, pero podría estar en cualquier dirección; por lo que se define que las propiedades superficiales de las diferentes fases cristalinas del corundum son muy similares, sin embargo el método de preparación de los materiales puede afectar la distribución de los defectos cristalinos [32].

➤ **Tipo de material y estructura cristalina.**

Los cristales de óxido de aluminio son normalmente de estructura hexagonal y son pequeños, los granos de mayor tamaño se forman de numerosos cristales. La estructura octaédrica de alúmina, donde 6 grupos hidroxilos (OH^-) o átomos de oxígeno están dispuestos de tal manera que cada uno forma un vértice de un octaedro que se mantiene unido por un átomo de aluminio en el centro; algunas veces el aluminio es sustituido por hierro en estado ferroso o férrico. Los octaedros se encuentran unidos entre sí en una lámina conocida como hoja de alúmina octaédrica (ver figura 2), en donde las bolas grises representan al Oxígeno, mientras que las rojas al Aluminio.

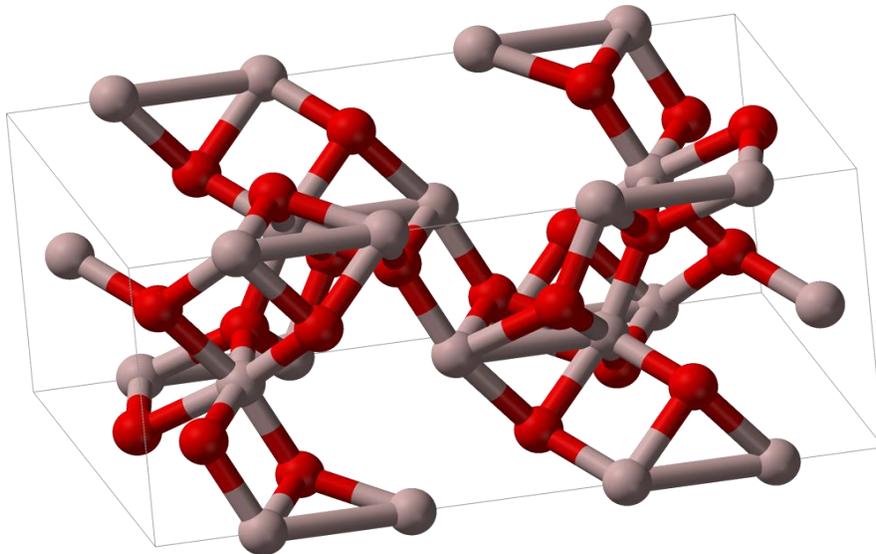


Figura 2. Representación de los cristales del óxido de aluminio (Corundum) [33].

➤ **Tipos de Alúmina.**

La alúmina se presenta en diferentes tipos o fases, cada una de sus fases tiene propiedades muy diferentes tomando en cuenta su morfología y tamaño, los tipos de alúmina se definen como sigue, aunque las tres diferentes modificaciones más importantes son la fase alpha (estable), kappa (metaestable) y la gamma (metaestable):

a) Alúmina activada o adsorbente:

La alúmina activada es una de las variantes que existe sobre el óxido de aluminio, ya que es de tipo poroso y adsorbente, se produce calentando los hidratos a temperatura suficiente para expulsar la mayor parte del agua combinada, por lo que es necesario regular el calentamiento. La sustancia comercialmente se vende como granos gruesos, en terrones, bolas y tabletas de diversos tamaños.

Una de las aplicaciones más importantes que tienen estas sustancias es el empleo como desecante tanto de gases como de líquidos, debido a que tienen la propiedad de secar incluso al aire hasta dejarlo con muy poca humedad; otra aplicación es la de adsorción de fluoruros que se encuentran en el agua y constituyen el material adsorbente más usado para este fin.

Esta clase de alúmina tiene actividad para muchas otras reacciones; por ejemplo: la descomposición pirogenada (cracking), isomerización, deshidrogenación, desfluoración y desulfuración. Son tan estrictos los requisitos de un catalizador eficaz, que rara vez se ajusta a ellos un solo compuesto, y muchos catalizadores comerciales son mezclas de 2 o más sustancias; la alúmina activada es una sustancia útil que se encuentra en muchas de esas composiciones. Se suele emplear para conseguir gran área superficial, más estabilidad, forma física más conveniente y bajo costo.

b) Alfa Alúmina (α , corindón):

La alúmina se usa principalmente para la obtención de aluminio metálico, por lo cual debe ajustarse a ciertas normas de pureza, con propiedades físicas adecuadas para la reducción electrolítica. La bauxita al ser refinada proporciona excelente cantidad de alúmina, esta es la principal sustancia comercial por la cual se obtiene esta alúmina. El proceso Bayer, generalmente se emplea para la refinación de la bauxita. Se produce α -Alúmina sin otras fases cristalinas cuando por varias horas se calienta cualquiera de las alúminas hidratadas puras o γ -Alúmina a 1250°C o más.

Esta variedad de alúmina tiene multitud de aplicaciones en la industria y se producen diversas calidades conforme la necesidad. Uno de los caracteres notables de la α -Alúmina es su dureza (9 de la escala de Mohs); por consiguiente, puede servir bien como abrasivo. Entre otras aplicaciones se encuentra su empleo para lechos en el tratamiento de aceros especiales de aleación, como fundente en la fusión de aceros especiales, componente de vidrios de poca dilatación térmica y de vidriados para porcelana y como materia prima para la fabricación de porcelanas dentales. Con poca proporción de carbonato sódico se usa como material refractario para aisladores eléctricos, en los que conviene que no se encuentre carbonato.

La estructura de la α -Alúmina es una fase estable a altas temperaturas. Tiene una estructura trigonal (R-3c) y usualmente se describe como un apilamiento tipo ABAB de planos de oxígeno a lo largo de la dirección c , con iones Al en las posiciones intersticiales octaédricas justo a 2/3. La figura 3 muestra un esquema de una capa en la estructura de la α -Alúmina [38].

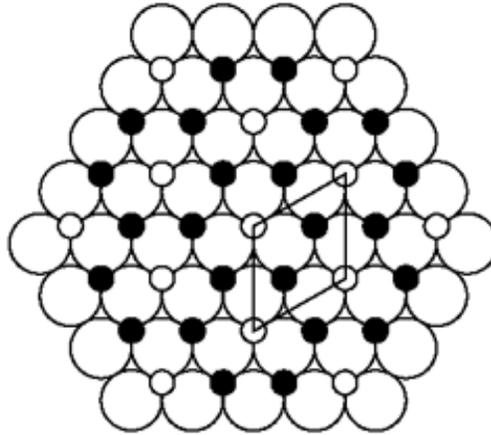


Figura 3. Esquema de una capa en la estructura de la α -Alúmina [38].

c) Alúmina tabular:

La alúmina tabular es una variedad porosa de poca área superficial, que conserva su porosidad a temperaturas comprendidas en el intervalo de fusión de la alúmina. En vista de su gran estabilidad, se recomienda como portador de agentes activos en reacciones donde no es necesaria gran área superficial. Las reacciones de oxidación son de esta índole; por ejemplo: se puede convertir naftaleno en anhídrido ftálico sobre alúmina o algún catalizador con soporte de alúmina. La alúmina tabular se obtiene en variedades con menos de 0.05% de carbonato sódico. Es utilizada como material inerte para intercambio de calor o reserva de calor a reservas catalizadas debido a su gran pureza y estabilidad. Cuando se calienta a alta temperatura por combustión superficial se usa en el cracking térmico de gases de hidrocarburos para la obtención de olefinas.

La alúmina tabular se prepara calentando alúmina calcinada mediante el método industrial a partir de bauxita (Método Bayer), a temperatura no mucho menor del punto de fusión, y tiene la forma cristalina del corindón. Se obtiene en tamaños que varían desde terrones de unos 25mm hasta polvo pasado por el tamiz número 300. Por razón de su punto de fusión relativamente alto, de su poca contracción y su inercia química, esta alúmina es conveniente como materia refractaria para altas temperaturas, como en la fabricación de ladrillos de alta calidad y formas

para hornos de fusión de metales, tanques de vidrio, boquillas de quemadores y usos similares en rudas condiciones de servicio.

d) Kappa Alúmina (κ):

La alúmina es un compuesto bien conocido que tiene diferentes modificaciones, únicamente una de ellas tiene una estructura establecida (α alúmina), tomando en cuenta que ésta es la más estable, únicamente la modificación a κ alúmina es de mucho mayor interés para aplicaciones en CVD. La κ alúmina tiene una estructura cristalina ortorrómbica ($Pna21$) con planos empacados de oxígeno en una secuencia de apilamiento ABAC a lo largo del eje c. Los iones Al ocupan las posiciones intersticiales a $\frac{1}{4}$, y en $\frac{3}{4}$ ocupan posiciones octaédricas. Los iones Al están coordinados tetraédricamente formando líneas de zigzag a lo largo de $[100]$ en su estructura; también hay líneas de vacancias en la estructura a lo largo de $[100]$ como se puede observar en la figura 4 [38].

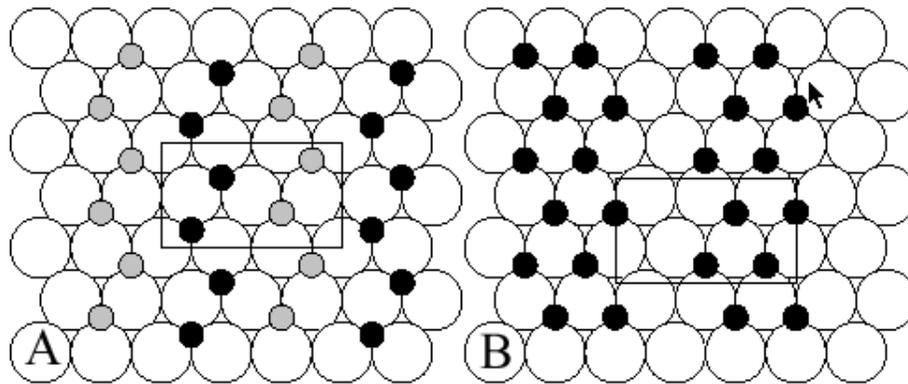


Figura 4. Esquema de las primeras dos capas en la estructura de la k-Alúmina iones octaédricos de Al en negro, y tetraédricos en gris [38].

e) Beta Alúmina (β) y Gama Alúmina (γ):

La alúmina Beta y Gama, son dos de las variantes poco conocidas, debido a que cada una tiene diferentes posiciones de los octaedros. Es por ello que existe muy poca información de ellos, ya que para llevar a cabo la síntesis de ambos tipos de alúmina es necesaria la descomposición de trihidratos de alúmina o alfa-monohidratado expuestas a altas temperaturas y obteniéndose por obviedad a diferentes rangos de temperaturas, las cuales oscilan entre los 900 y 1000 °C.

Los precipitados que se forman cuando se tratan soluciones de sales de aluminio con iones hidroxilos tienden a variar su porcentaje de agua y se pueden representar con la fórmula Al_2XH_2O . Se conoce también en la literatura con el nombre de hidróxidos de aluminio. En este caso se suele asignar al trihidrato, la fórmula $Al(OH)_3$; el monohidrato se denomina también hidroxioóxido con la fórmula $AlO(OH)$. En la industria, se dan al trihidrato de alúmina las denominaciones "Hidrato de Aluminio" y "Trihidrato de Aluminio" que no son correctas, debido a que el monohidrato de alfa alúmina es un componente de muchas bauxitas, de las que son representaciones típicas las bauxitas francesas.

La γ alúmina es cúbica con su espacio grupal $Fd-3m$ y está basado en una estructura tipo FCC con el apilamiento de oxígeno ABCABC. La estructura es a menudo descrita como un defecto de estructura espinela cúbica con vacancias por parte de las posiciones de cationes. Cada celda unitaria contiene 32 iones de oxígeno y $64/3$ iones de aluminio para cumplir con la estequiometría. Los iones de aluminio ocupan tanto posiciones octaédricas como tetraédricas, pero la ocupación parcial relativa en cada posición sigue siendo motivo de controversia, en la figura 5, se presenta un esquema de las primeras dos capas en la estructura de la gama alúmina [38].

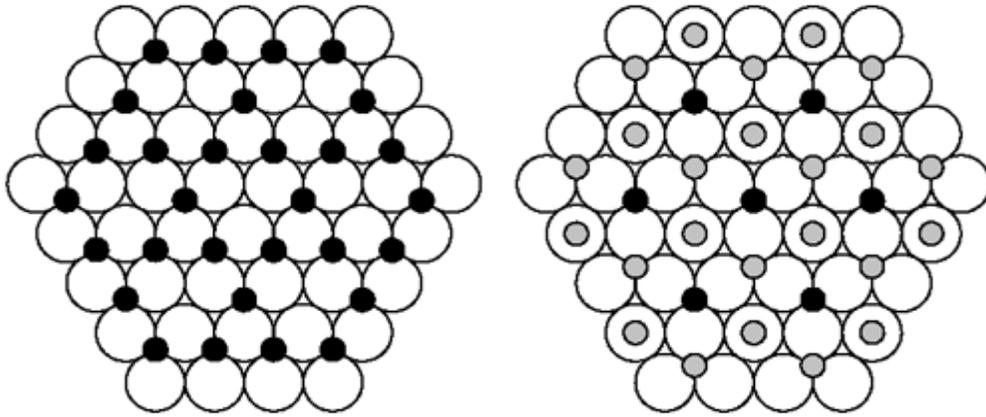


Figura 5. Esquema de las primeras dos capas en la estructura de la γ -Alúmina [38].

➤ **Propiedades Fisicoquímicas del Al_2O_3 :**

La alúmina tiene propiedades que la hacen especialmente apta para aplicaciones en donde la temperatura es un factor crítico, además de su relativa facilidad para adaptarse a diversos trabajos y usos. Su dureza ha permitido darle forma a la industria del abrasivo, que es de las más antiguas, y rentables. El óxido de aluminio es anfótero, es decir, presenta a la vez propiedades ácidas y básicas, su peso molecular es de 101.96 g/mol. Algunas propiedades físicas del óxido de aluminio son enunciadas en las Tabla 1.1:

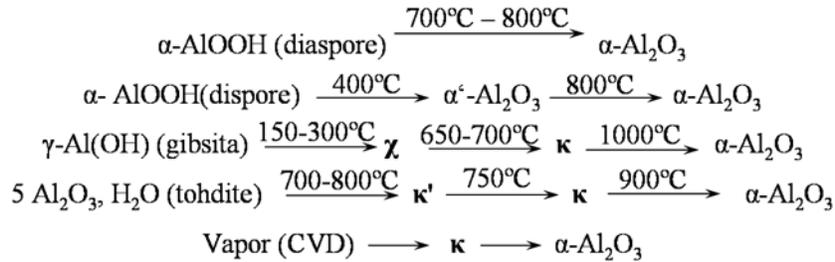
Tabla 1. Propiedades Fisicoquímicas del óxido de aluminio.

PROPIEDAD	VALOR
Fórmula química	Al_2O_3
Color	Incoloro a blanco
Olor	Sin olor
Densidad	$3.8 - 4 \text{ g/cm}^3$
Masa Molecular	101.96 g/mol
Dureza	2000-3000 Vickers (Kg_f/mm^2)
Solubilidad	Insoluble en agua y en líquidos orgánicos. Ligeramente solubles en ácidos y bases fuertes.
Punto de Fusión.	Se funde a 2100 °C pero puede volver a cristalizar.
Punto de Ebullición	2980 °C
Índice de refracción	1.765
Energía libre de Formación (ΔG_f°)	-1582.4 KJ/mol
Calor Específico (Cp)	753 J/Kg-K
Constante dieléctrica	7.5-1.5
Fuerza dieléctrica	17 KV/mm
Resistividad	10^{16} ohm.cm
Conductividad	41.9 W/m-K
Fuerza de compresión	2100 MPa
Módulo de ruptura	260 MPa

Es importante mencionar que el óxido de aluminio posee diversas fases cristalinas, las cuales tienen que ver con las condiciones de presión y/o temperatura de formación. La forma más estable del óxido de aluminio (α – alúmina) se logra obtener a partir de diversas materias primas o precursores, los cuales se hacen pasar por tratamientos

térmicos para el cambio de fase al éste que resulta el más estable, en las Figuras 6 y 7 se muestra cómo se establece este cambio de fase.

Estructura Aniónica Hexagonal Compacta



Estructura Aniónica Cúbica Centrada en las Caras

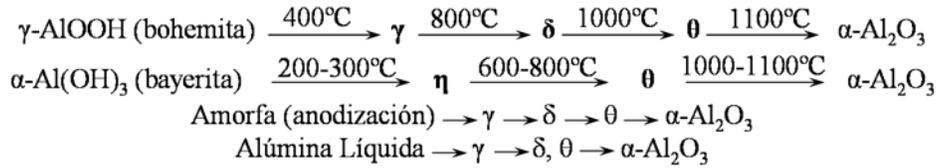


Figura 6. Reacciones de formación y transición de alúminas de α -Alúmina [34].

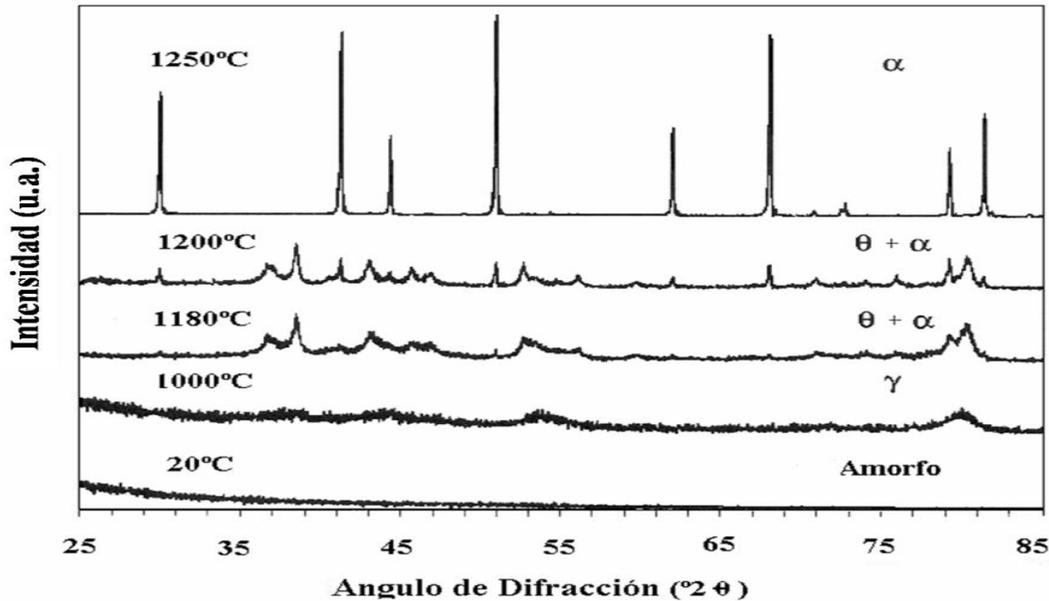


Figura 7. Patrones de difracción para la transición de alúminas a α -Alúmina [34].

➤ **Usos y aplicaciones de la Alúmina:**

Alúmina como catalizador y portador de catalizadores

La alúmina tiene usos importantes como catalizador y portador de catalizadores, y para este fin se emplean diversos tipos, según las características que se deseen.

La alúmina empleada como portador de catalizadores puede modificar notablemente la función del catalizador aunque por si misma tenga poca actividad respecto de la reacción catalizada, por lo que se hace necesario elegir el tipo adecuado de alúmina de acuerdo al tipo de aplicación. Además se hace necesario determinar la cantidad de agente activo que sostendrá a la alúmina, considerando debidamente la actividad, estabilidad y el costo de la composición.

Alúmina como abrasivo y refractario

La alúmina calcinada ordinaria que resulta del proceso de Bayer tiene muchos usos principalmente como material abrasivo. Sus propiedades se pueden modificar variando la temperatura de calcinación, así como el tamaño de partícula. Ciertas calidades se emplean en el acabado de metales, particularmente de superficies duras de acero inoxidable y chapado de cromo.

La alúmina fundida de pureza ordinaria producida en horno de acero eléctrico tiene muchas aplicaciones como material abrasivo y para preparar materiales refractarios. Hay dos tipos principales de abrasivos artificiales: el carburo de silicio y el óxido de aluminio, que se complementan en los usos aunque no compiten entre ellos. Para ciertas operaciones de esmerilado, en particular las que requieren corte en frío, se necesita alúmina fundida especial, que es algo más pura y quebradiza que la ordinaria. El titanio, que da tenacidad al producto no se puede eliminar económicamente durante la producción de la alúmina fundida, y, por consiguiente, la materia usada es un polvo blanco de alúmina pura producida por el proceso Bayer.

CAPÍTULO II

Métodos de Síntesis

➤ **Metodologías para la síntesis de nanopartículas: Controlando forma y tamaño.**

Uno de los objetivos centrales de la nanociencia es construir pequeñas estructuras para el diseño de materiales avanzados, nanodispositivos de alto rendimiento y miniaturización de dispositivos electrónicos. Las nanopartículas inorgánicas son particularmente atractivas como piezas de construcción para tales propósitos y debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas únicas, muchas de las cuales pueden ser moduladas simplemente cambiando su tamaño, forma, o la funcionalización de la superficie de la nanopartícula, sin cambiar la composición del material. Hasta ahora se han realizado avances significativos utilizando estrategias de química húmeda, para sintetizar nanopartículas de alta calidad de una gran variedad de materiales inorgánicos, incluyendo oro, plata, óxido de hierro y semiconductores [16].

La manipulación de las condiciones de síntesis permite el control racional de la morfología de las partículas y provee los medios para adaptar las propiedades de los materiales durante el proceso de síntesis. Otro aspecto fundamental de la síntesis de nanopartículas es su estabilización, de tal manera que pueda mantenerse su tamaño y su forma en función del tiempo.

Debido a sus propiedades físicas y químicas únicas, las nanopartículas son con frecuencia descritas como átomos artificiales [17]. Los avances en los procesos de síntesis han permitido el control preciso sobre los parámetros estructurales que gobiernan la formación de las nanopartículas lo que ha permitido adaptar las propiedades de estos átomos artificiales de acuerdo con su uso específico. La síntesis y el ensamblado modular de nanopartículas permiten explotar sus propiedades únicas, lo que puede llevar a nuevas aplicaciones en catálisis, electrónica, fotónica, magnetismo así como sensores químicos y biológicos. La manipulación de las condiciones de síntesis permite el control racional del tamaño y la forma de las partículas, lo cual provee los medios para adaptar las propiedades de los materiales a una aplicación específica. En este trabajo se

describen algunos de los principales métodos de síntesis de nanomateriales; para lo cual se debe tener en cuenta que los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías, las aproximaciones «de arriba hacia abajo» y las «de abajo hacia arriba» [18].

En la aproximación de “arriba hacia abajo”, que involucra principalmente métodos físicos que describen la evaporación térmica, la preparación de clúster gaseosos, la implantación de iones, el depósito químico en fase vapor y la molienda o activación mecanoquímica. Por otro lado, la aproximación «de abajo hacia arriba» involucra principalmente métodos químicos. Los métodos de esta aproximación que se describen en este trabajo son el método coloidal, la reducción fotoquímica y radiolítica, la irradiación con microondas, la utilización de dendrímeros, la síntesis solvotermal y el método sol-gel. Además, se describen algunos métodos para depositar nanopartículas sobre soportes (principalmente sobre óxidos), como son: la impregnación, la adsorción iónica, el depósito-precipitación, el depósito de coloides y el depósito fotoquímico [18].

A continuación se hace alusión a los métodos físicos (“arriba hacia abajo”):

a) La evaporación térmica:

Consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. Se lleva a cabo en una cámara de vacío en la que se condensa el vapor sobre una lámina fría requiriendo en todo momento un control preciso de las condiciones de crecimiento para no reducir una modificación de la morfología de la capa depositada.

b) El depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés):

Consiste en la descomposición de uno o varios compuestos volátiles, en el interior de una cámara de vacío (reactor), dentro o cerca de la superficie de un sólido para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada o de nanopartículas.

c) La preparación de clústeres gaseosos:

En este se hace uso de un láser pulsado de alta potencia para producir vapores atómicos metálicos que son acarreados en un gas inerte y posteriormente son depositados en un óxido monocristalino u otro sustrato, bajo condiciones de ultra-alto vacío.

d) La implantación de iones:

Esta técnica consiste en que los iones de un material pueden ser implantados en un sólido, cambiando por tanto las propiedades físicas y químicas de este último, ya que el ion implantado puede ser de un elemento distinto al que lo compone, también puede haber cambios estructurales en el sólido al que se le implanta, puesto que la estructura cristalina del objetivo puede dañarse, la implantación de iones encuentra aplicación en los casos en que el cambio químico necesario es pequeño.

e) La molienda de partículas de tamaño macro o micrométrico:

La síntesis se realiza por medio de molinos de alta eficiencia; las partículas resultantes son clasificadas por medios físicos, recuperándose las de tamaño nanométrico. Dado que la molienda enérgica y continua de los materiales iniciales puede inferir cambios energéticos en los sólidos, debido a la acumulación de defectos en situación de no-equilibrio, lo que puede causar una disminución de las energías de activación, modificando los sólidos para llevar a cabo reacciones químicas en estado sólido. La activación mecanoquímica de sólidos cristalinos puede producir también alteraciones y cambios tanto texturales como estructurales, que pueden resultar de gran interés en el desarrollo de materiales [16], [19].

Como puede constatarse en lo aquí descrito, varios de los métodos que utilizan la aproximación «de arriba hacia abajo», salvo la molienda, requieren de instrumentación compleja y complicada, lo cual los hace costosos, por tanto,

muchas veces se prefieren los métodos que utilizan la aproximación «de abajo hacia arriba».

Existen diversos métodos que utilizan la aproximación de “abajo hacia arriba” para la síntesis de nanopartículas, los más empleados son aquellos que utilizan procedimientos químicos. Por lo general, inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos. El método químico es el más conveniente para la obtención de nanopartículas; es por ello que a continuación se hablara más acerca de los métodos químicos (“abajo hacia arriba”):

a) Método coloidal:

Consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizante en una fase continua o dispersante (un líquido en este caso). Este último puede jugar el papel de reductor, de estabilizante o ambos. En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración tanto de los reactantes, del reductor o del estabilizante, así como la naturaleza del medio dispersante. Por este método se pueden formar dispersiones estables por periodos de tiempo muy largos [20], [21].

b) Reducción fotoquímica y radioquímica:

Este tipo de síntesis de nanopartículas metálicas permite que el sistema químico sea modificado por medio de altas energías, se asocia con la generación de reductores fuertes altamente activos como electrones, radicales y especies excitadas. La reducción fotoquímica (fotólisis) y la radiación-química (radiólisis) difieren en el nivel de energía utilizado. La síntesis fotoquímica está caracterizada por energías por debajo de 60 eV, mientras que la radiólisis utiliza energías de 103-104 eV. Los métodos de reducción fotoquímica y radioquímica tienen las ventajas sobre el método de reducción química. Debido a la ausencia de impurezas formadas cuando se usan reductores químicos, estos métodos producen nanopartículas de alta pureza. Además, la reducción fotoquímica y

radioquímica permiten producir nanopartículas en condiciones de estado sólido y a bajas temperaturas.

c) Irradiación con microondas:

La técnica de irradiación con microondas produce nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño, aunque no siempre se logra un control preciso en la morfología, como pasa en la mayoría de las técnicas de “abajo hacia arriba”. Las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material conteniendo cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente o iones conductores en un sólido. Los solventes polares se calientan y sus componentes moleculares se ven obligados a girar con el campo y pierden energía en colisiones. Las muestras conductoras y semiconductoras se calientan cuando los iones y los electrones contenidos en ellas forman una corriente eléctrica y la energía se pierde debido a la resistencia eléctrica del material.

En los últimos años, el proceso de calentamiento asistido por microondas se ha utilizado como una alternativa atractiva para la síntesis de materiales a escala nanométrica, dado que es un método rápido, uniforme y efectivo, que permite incrementar las cinéticas de reacción en uno o dos órdenes de magnitud. Por otra parte, el calentamiento por microondas de las muestras líquidas permite la disminución de las fluctuaciones de temperatura en el medio de reacción, proporcionando, así, un entorno más homogéneo para la nucleación y el crecimiento de las partículas metálicas [22]. Recientemente a través del calentamiento por microondas han sido preparadas nanopartículas coloidales de Pt, Ru, Ag y Pd estabilizadas por polímeros, a partir de las sales precursoras del metal disueltas en soluciones de etilenglicol.

d) Utilización de dendrímeros:

La síntesis de nanopartículas mediante dendrímeros son empleados como nanoreactores, los cuales permiten la síntesis de partículas de forma y tamaño definidos; ya que actúan como agentes estabilizadores estéricos mediante la

interacción con grupos funcionales; así como también debido a que se producen encapsulados dentro de su estructura. Los dendrímeros son macromoléculas tridimensionales con estructura arborescente, altamente ramificadas, las que incluyen un núcleo central, unidades intermediarias repetitivas y grupos funcionales terminales [23], las cuales combinan el alto peso molecular y baja viscosidad de sus soluciones con su forma molecular tridimensional y la presencia de una estructura espacial. El tamaño de los dendrímeros varía de 2 a 15 nm y representan nanoreactores naturales. Los dendrímeros con un número pequeño de unidades intermediarias existen en forma “abierta” mientras que los que involucran muchas unidades forman estructuras esféricas tridimensionales [25].

e) Síntesis solvotermal:

Con el nombre general de síntesis solvotermal se agrupan una serie de técnicas en las que un precursor metálico disuelto en un líquido se encuentra dentro de un recipiente cerrado, siendo este calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido habitual es agua, y de ahí el nombre de “síntesis hidrotermal”; sin embargo, cada vez se van utilizando con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc., y tenemos entonces la síntesis solvotermal. En este tipo de técnicas normalmente los tiempos de reacción son largos (comparados con otros métodos químicos).

La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar. Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema haciendo reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales [26]. No menos importante es la adición de especies utilizables como “plantilla” con el fin de nuclear el producto en su entorno y generar así cavidades o porosidad “a la medida” y en este sentido, cationes orgánicos, con geometría definidas como el

terametilamonio (TMA) y otros, están siendo utilizados con gran éxito en la síntesis de nuevas especies nanométricas [26].

f) Método sol-gel:

Es un proceso químico en fase húmeda ampliamente utilizado en la ciencia de los materiales, principalmente se utiliza para la fabricación de nanomateriales (normalmente un óxido metálico) [26]. Se parte de una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores típicos del proceso sol-gel son alcóxidos metálicos y cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel [26].

CAPÍTULO III

Parte Experimental

➤ PARTE EXPERIMENTAL:

En este apartado se pretende dar un preámbulo de los principales pasos que se encuentran inmersos en la realización de dicha investigación, en primera parte se hace alusión a los reactivos y equipos empleados durante la parte experimental. Por otro lado se redacta los pasos a seguir para la obtención de nanopartículas de óxido de aluminio mediante la técnica de microondas, mediante la variación de concentraciones, tiempo e irradiación de microondas; así como también se mencionan algunas notas que deben seguir para obtener mejores resultados.

- **Reactivos:**

- a) Isopropóxido de Aluminio (Precursor) Marca ALDRICH, CAS: 555-31-7; $C_9H_{21}AlO_3$, 99.99% de pureza.
- b) Etilenglicol (Solvente). Marca SIGMA-ALDRICH, CAS 107-21-1; $C_2H_6O_2$; 99.997% de pureza.
- c) Agua Destilada

- **Equipos:**

- a) Microondas (Amana Commercial) de 1200 Watts.
- b) Digestor Ácido Buques (Parr Microondas) de 27 ml.
- c) Mufla (Thermo Scientific “Thermoline”).
- d) Balanza analítica (Mettler Toledo AB204).
- e) Agitador magnético (Thermo Scientific “Cimarec”).

- **Procedimiento:**

Preparar 50 ml de solución de Isopropóxido de Aluminio con una concentración 0.06 M en dietilenglicol, (se deberá conservar la solución en refrigeración siempre y cuando ésta no sea utilizada). Para la obtención de las nanopartículas, cabe recalcar que se hicieron las consideraciones pertinentes sobre las variaciones de concentración, las cuales se manifestaba a partir de relaciones de 2:10, 4:10, 6:10

y 8:10; relaciones se expresan de acuerdo a la proporción de solución Isopropóxido de aluminio en etilenglicol y agua respectivamente.

Los tiempos de síntesis fueron de 2, 4, 6 y 8 minutos, a una potencia de 600 y 720 Watts.

Una vez que determinamos los parámetros de síntesis, se realizaron para cada potencia 4 corridas por cada tiempo de síntesis y concentración (relación solución/agua), con la finalidad de determinar bajo que concentración y a que lapso de tiempo se obtienen mejores resultados, cada corrida se llevó a cabo alimentando la bomba de digestión en las relaciones de acuerdo a la Tabla 2:

Tabla 2. Experimentos realizados por el método del microondas.

Muestra	Potencia (Watts)	Tiempo (minutos)	Concentración Relación Solución: Agua (ml)
a	600	8	2:10
b		8	4:10
c		8	6:10
d		8	8:10
e		6	6:10
f	720	2	2:10
g		4	4:10
h		6	6:10
i		8	8:10

Nota: Cada vez que se realiza un experimento, se debe dejar enfriar la muestra, debido a que si no se respeta dicho enfriamiento y se abre de forma violenta, el contenido se esparcirá y se perderá gran cantidad de la muestra; es por ello que el tiempo de enfriamiento es mucho mayor con respecto al de la parte experimental.

Posteriormente, se procede a llevar a cabo la calcinación en una mufla a una temperatura aproximada de 100°C, para poder eliminar el etilenglicol y el agua que queda como residuo, durante un periodo aproximado entre 48 a 96 horas (hasta secado total). Una vez que no existen excedentes líquidos el material está listo para caracterizarse.

CAPÍTULO IV

Discusión de resultados y conclusiones.

➤ **CARACTERIZACIÓN:**

En este apartado se pretende dar un panorama sobre las técnicas empleadas durante la experimentación describiendo a que se refiere cada una y sus principales aplicaciones; así como también se muestran los resultados alcanzados de forma experimental, y la interpretación de dichos resultados.

✓ **MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB):**

Descripción:

Las imágenes que se obtienen de dicha técnica nos brindan información sobre la topografía y la composición de la superficie de la muestra. Durante la caracterización se empleó el Microscopio Electrónico de Barrido Jeol, marca JSM6701F, en la figura 8 se muestra la imagen del equipo empleado.

Aplicaciones:

MEB se utiliza en la caracterización de todo tipo de materiales sólidos, dispositivos electrónicos, materiales biológicos, polímeros, semiconductores, catalizadores, alimentos e incluso puede aplicarse en algunos casos en materiales húmedos y materiales líquidos (emulsiones, suspensiones). Se aplica en metalurgia, petrología, botánica, biomateriales, por mencionar algunos ejemplos:

- a) Estudio morfológico (tamaño y forma de las partículas):
 - En muestras geológicas.
 - Aplicaciones en botánica, medicina y farmacología.
- b) Análisis y autenticación de objetos de arte
- c) Medicina Forense.
- d) Caracterización microestructural de metales, cerámicos, semiconductores, materiales compuestos, polímeros, minerales.
- e) Estudio de degradación de materiales (fatiga, corrosión, fragilización, fractura).

- f) Determinación de características texturales superficiales.
- g) Peritajes Caligráficos (estudio de trazos).
- h) Análisis de Control de Calidad.
 - Seguimiento morfológico para diferencias materiales.
 - Detección de productos nocivos.
 - Defectos en productos electrónicos.



Figura 8. Microscopio Electrónico de Barrido Jeol, marca JSM6701F.

✓ **DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX):**

✚ **Descripción:**

La difracción de rayos X es fundamentalmente una técnica no destructiva de caracterización estructural de materiales cristalinos, la cual se produce al interaccionar un haz de rayos X de una determinada longitud de onda con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones en el espacio [35].

Durante la caracterización se empleó el Difractómetro XPERT Pro MRD PANalytical, equipado con detector Pixcel, y Colimador Paralelo; la resolución es de 0.0001 grados y goniómetro de tres ejes; ver figura 9.

✚ **Aplicaciones:**

- a) A partir de los espectros de difracción se puede determinar la estructura cristalina de metales, minerales, polímeros, catalizadores, productos farmacéuticos, recubrimientos, cerámicas, semiconductores, entre otros.
- b) También a partir de la refractometría y difracción de haz rasante (métodos de análisis que se llevan a cabo en el difractómetro) es posible determinar espesores, densidad y rugosidad de películas delgadas de una capa y multicapas.
- c) A partir de DRX de alta resolución es posible determinar composición de materiales ternarios y cuaternarios en heteroestructuras, así como el espesor, periodo de la superred, esfuerzos laterales y normales en capas epitaxiales sobre monocristales.



Figura 9. Difractómetro X'PERT Pro MRD PANalytical.

✓ ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN CONFOCAL:

Descripción:

Es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier compuesto orgánico e inorgánico, permitiendo su identificación. Este análisis es una técnica no destructiva que se realiza directamente sobre el material y sin preparación; se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz dispersada experimenta ligeros cambios de frecuencia, característicos de la materia analizada e independiente de la frecuencia de la luz incidente [35].

Durante la caracterización se empleó el Espectrómetro micro-Raman confocal LAbRam modelo HR800 de Horiba Jobin Yvon, ver figura 10.

Aplicaciones:

Proporciona información cualitativa para realizar una identificación y discriminación de materiales y compuestos, aún si estos tienen estructuras químicas muy similares, también se obtiene información estructural del material a partir de los espectros recabados; dicha técnica se encuentra involucrada en campos como: investigación forense, farmacéutica, alimentos, arte, semiconductores, nanoestructuras de carbono, biología, entre otras.



Figura 10. Espectroscopia Micro-Raman Confocal.

A continuación se hará alusión a los resultados obtenidos a partir del análisis que fue realizado a las muestras sintetizadas, de acuerdo al orden en el que fueron mencionadas las técnicas anteriormente.

✓ **MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB):**

La caracterización por MEB arrojó datos en modo espectroscopia y en modo imagen, para ambos casos tenemos información particular y específica.

MODO ESPECTROSCOPIA: Para éste caso el análisis fue para determinar los elementos presentes para cada muestra, tanto de forma puntual (en una partícula) y en una zona específica (área) a 15 kV. Los análisis de espectroscopia por dispersión de electrones (EDS) se presentan en las siguientes figuras (figura 11 y figura 12). En la figura 11 se presentan los EDS de las muestras sintetizadas a 600 Watts, donde al tomar el análisis se puede comprobar que se tienen 3 átomos de oxígeno por cada átomo de aluminio aproximadamente, para cada una de las muestras, tomando en cuenta esta parte por medio del % en peso podemos deducir que la fase presente en cada muestra a 600 Watts es $Al(OH)_3$, eso se podrá comprobar en análisis por DRX o Raman.

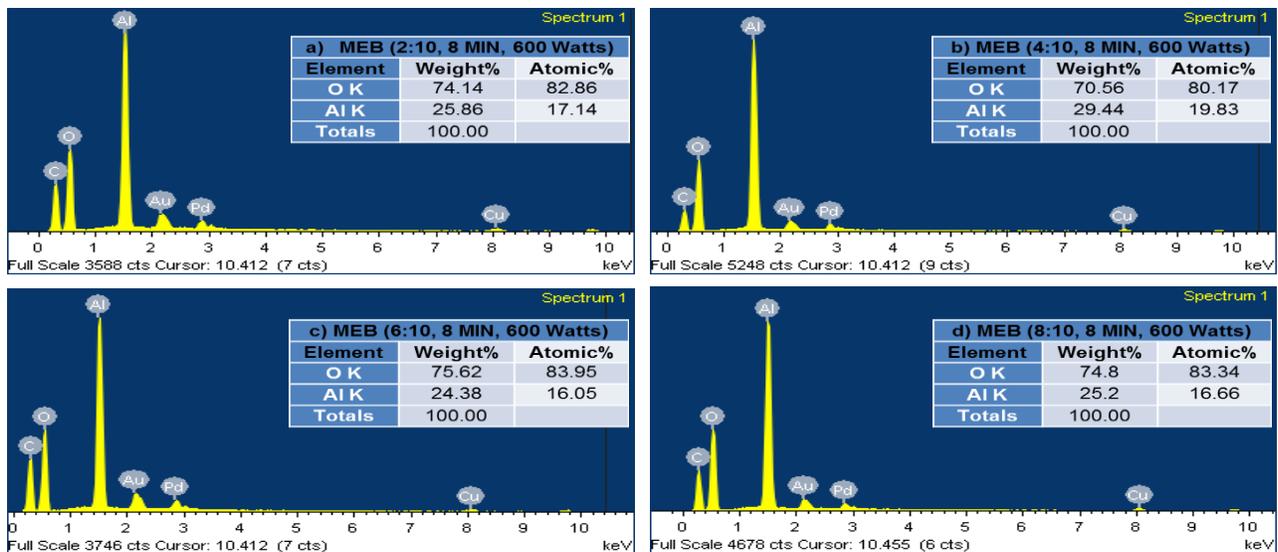


Figura 11. EDS obtenidos para muestras a 600 Watts.

En la figura 12 se muestran los EDS obtenidos a 720 Watts, donde podemos observar que no hay una relación aproximada de $Al(OH)_3$ o de $k - Al_2O_3$, pero se puede aproximar más al segundo debido a sus datos de % en peso.

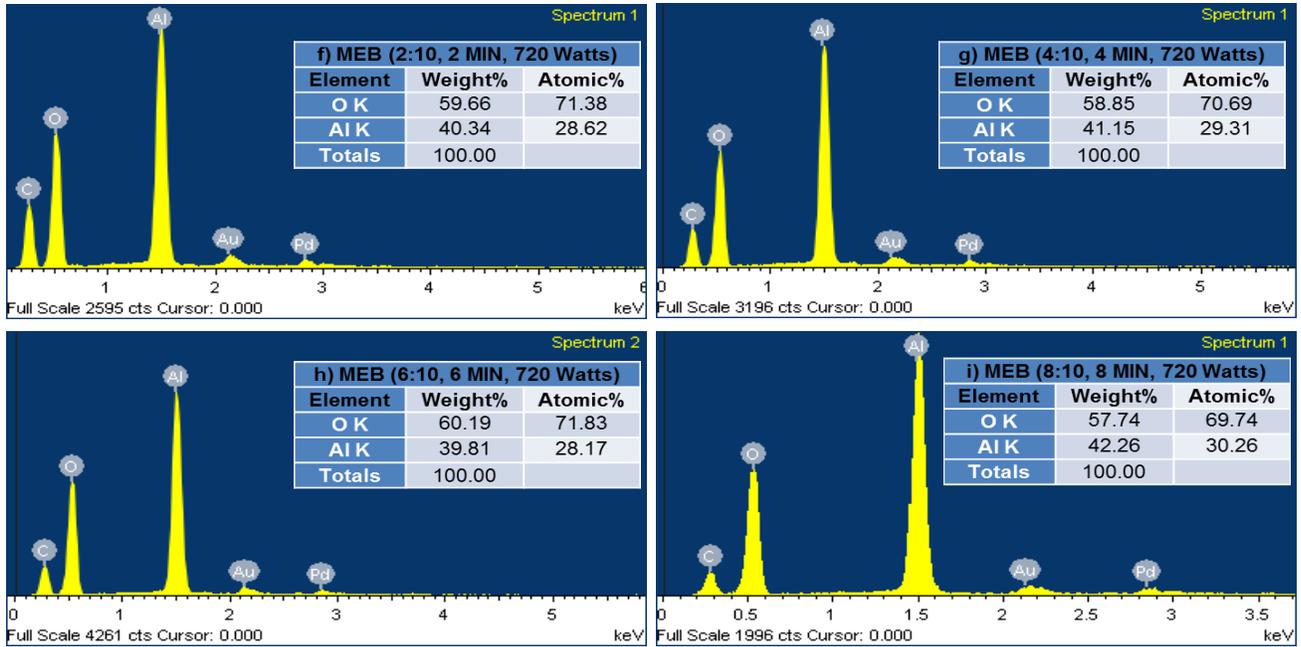


Figura 12. Espectros de dispersión de electrones para muestras a 720 Watts.

Comparando las muestras para diferentes concentraciones y % de potencia, pero al mismo tiempo podemos verificar que la concentración no varía la relación de % en peso realmente sino más bien es la potencia quien establece esta variación (ver figuras 13 y 14).

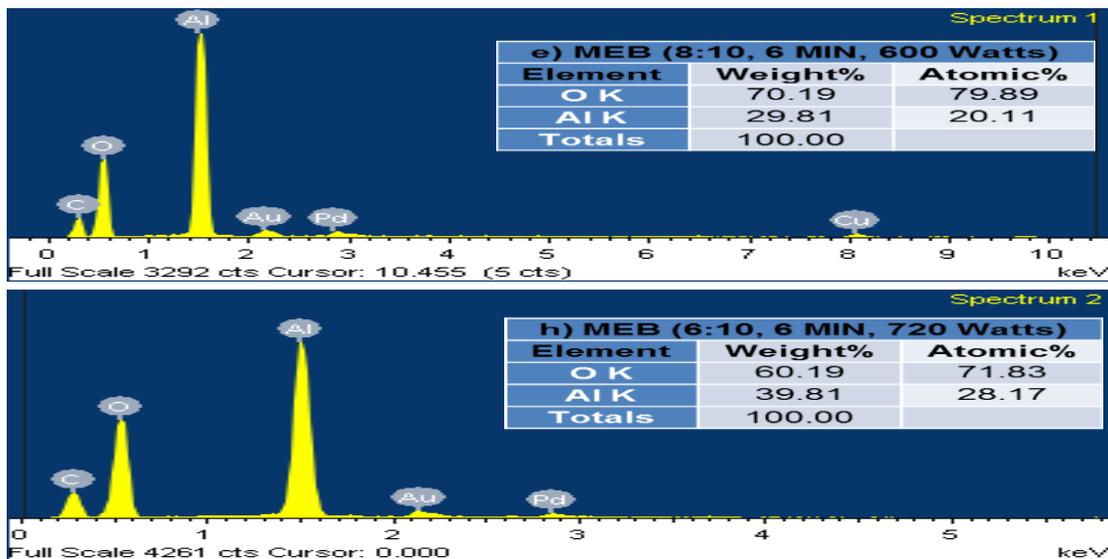


Figura 13. Espectros de dispersión de electrones para muestras a 6 min, relaciones 8:10 y 6:10, empleando 600 y 720 Watts.

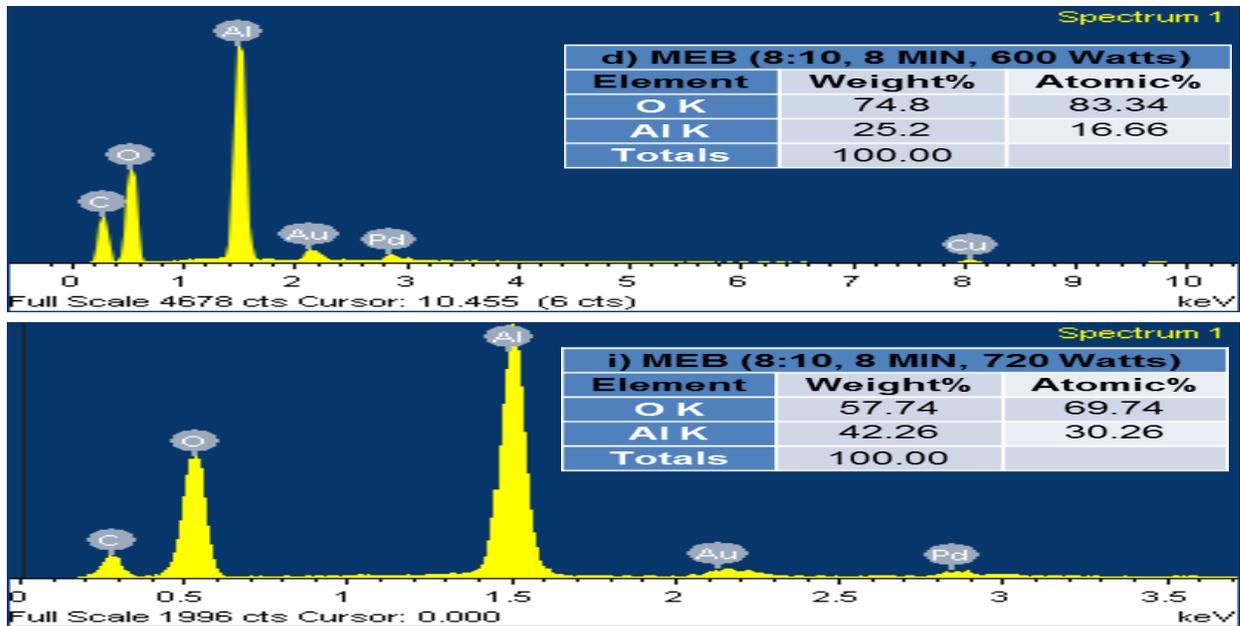


Figura 14. Espectros de dispersión de electrones para muestras a 8 minutos, relación 8:10, empleando 600 y 720 Watts.

MODO IMAGEN: Para el modo imagen, los análisis fueron realizados en modo de electrones secundarios (SEI) con una energía de 15kV, de acuerdo al análisis realizado podemos evaluar la morfología presente en cada una de las muestras, así como también medir los tamaños de partícula.

Para una potencia del microondas a 600 Watts se ven las siguientes micrografías a una amplificación de 2,000 aumentos podemos observar que la morfología no viene determinada de acuerdo a la concentración, pero si podría explicarse que a menor concentración de precursor las muestras son más porosas y los cúmulos son más pequeños, siendo entonces que a mayor concentración las aglomeraciones de partículas son más compactas, ver figura 15.

Para los análisis en muestras obtenidas por la síntesis a 720 Watts, podemos verificar que los aglomerados de partículas son más grandes a mayores concentraciones de precursor, de forma similar a las muestras de 600 Watts las

aglomeraciones para las muestras de baja concentración son mucho más porosas, así como las de baja concentración son más grandes y compactas, ver figura 16.

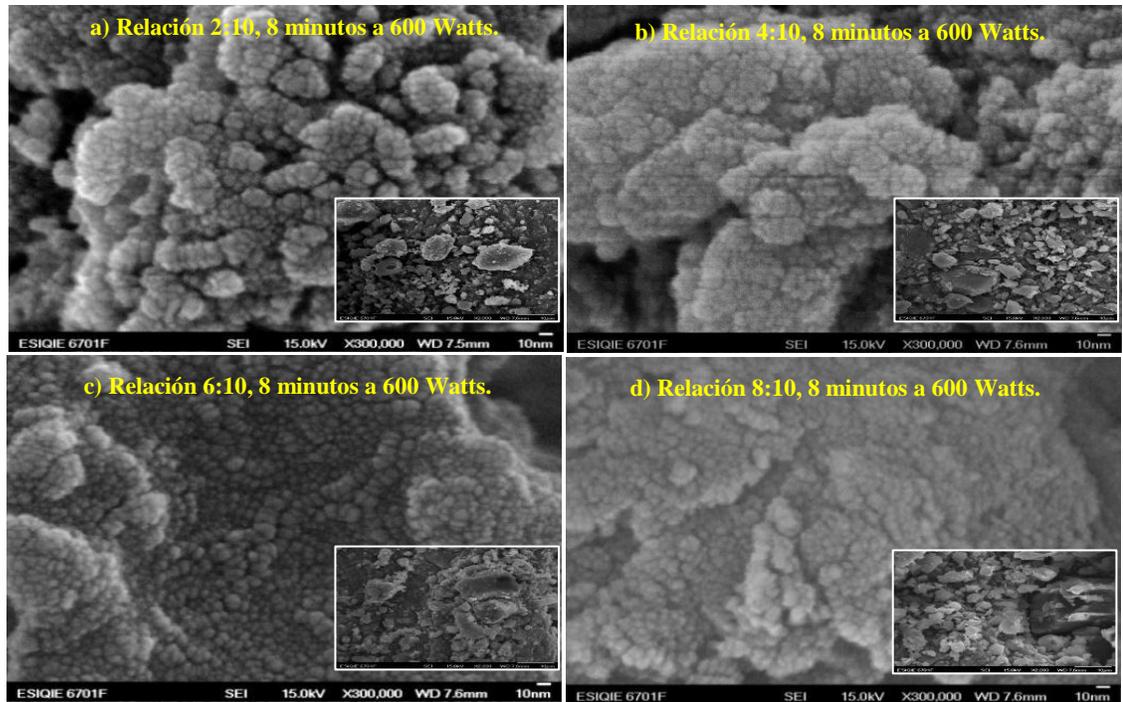


Figura 15. Micrografías obtenidas para muestras a 600 Watts.

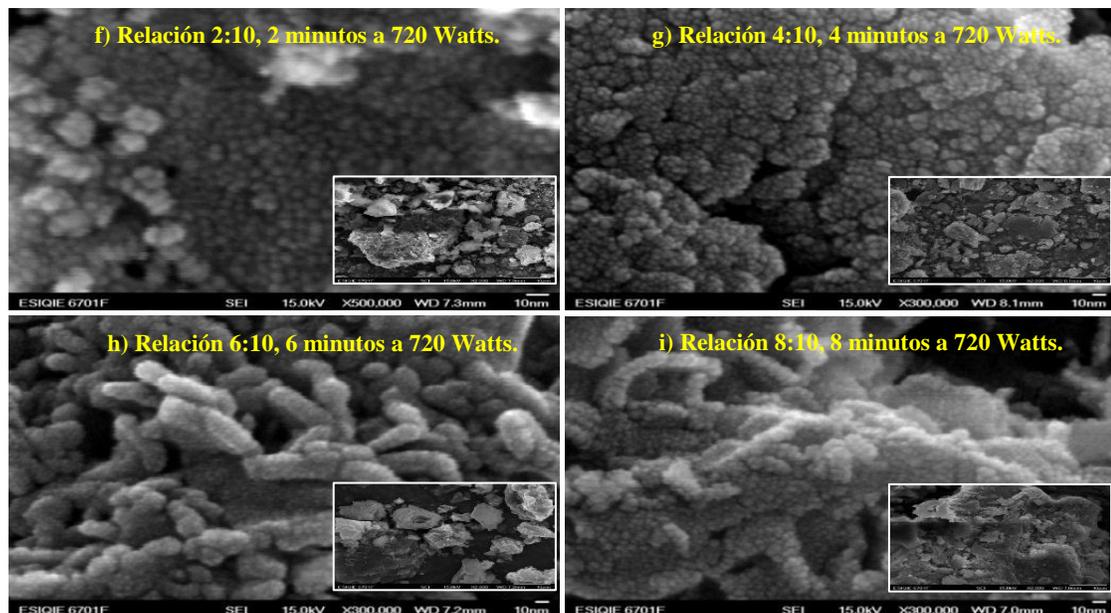


Figura 16. Micrografías obtenidas para muestras a 720 Watts.

Se realizaron también dos comparaciones por MEB, la primera a un tiempo de 6 minutos con relaciones de 6:10 y 8:10, empleando 720 y 600 Watts respectivamente; aquí podemos observar los efectos de la potencia, ya que se observa que para la muestra e) se tiene morfologías planas, donde hay incrustadas partículas pequeñas, para una potencia mayor vemos que los polvos son aglomerados y más grandes comparando con las micrografías anteriores, pero observando a mayores ampliificaciones podemos observar los diferentes crecimientos para cada cúmulo de partículas para una concentración diferente.

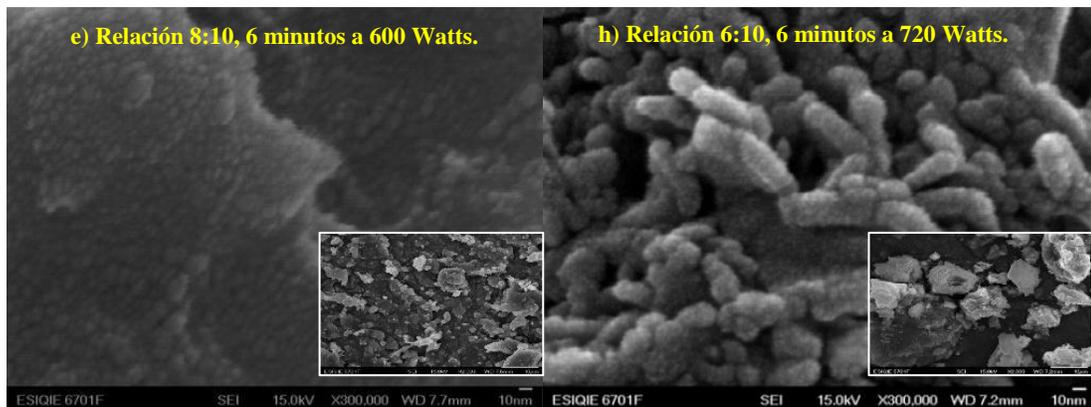


Figura 17. Micrografías obtenidas para muestras a 6 minutos, relación 8:10 y 6:10, empleando 600 y 720 Watts.

Para una comparación a mayor tiempo de síntesis y relación, empleando 600 y 720 Watts, observamos que las partículas se ven planas, continuas y aglomeradas, a mayor potencia los cúmulos son más grandes pero no son continuos, observando también que a mayor potencia los cúmulos se distribuyen de otra forma, tienen una distribución más en capas que en aglomerados.

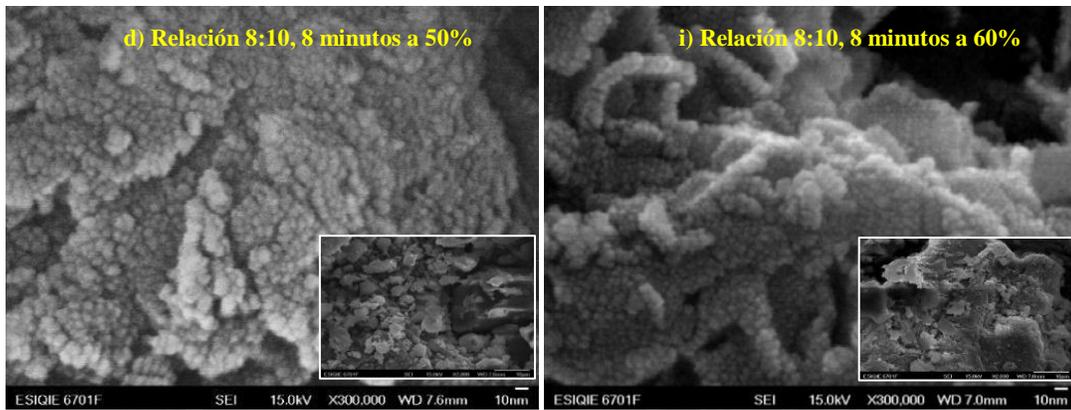


Figura 18. Micrografías obtenidas para muestras a 8 minutos, relación 8:10, empleando 600 y 720 Watts.

Se realizaron más micrografías para cada muestra, enseguida se analizarán las micrografías para poder corroborar morfologías a diferentes ampliaciones.

a) Muestra con relación 2:10, 8 minutos a 600 Watts. Para esta relación se verifica que se tienen polvos pequeños, los cuales varían en tamaño de 1 a 15 μm , también se pueden observar algunos polvos inmersos dentro de una matriz semiporosa. A mayores ampliaciones se observan partículas mucho más pequeñas cuya morfología es esférica, sumergidas en una matriz compacta que las une, juntas éstas forman las partículas grandes. El orden de tamaño de partícula va de 5 a 15 nm en su mayoría, aunque hay algunas partículas del orden de 30 nm.

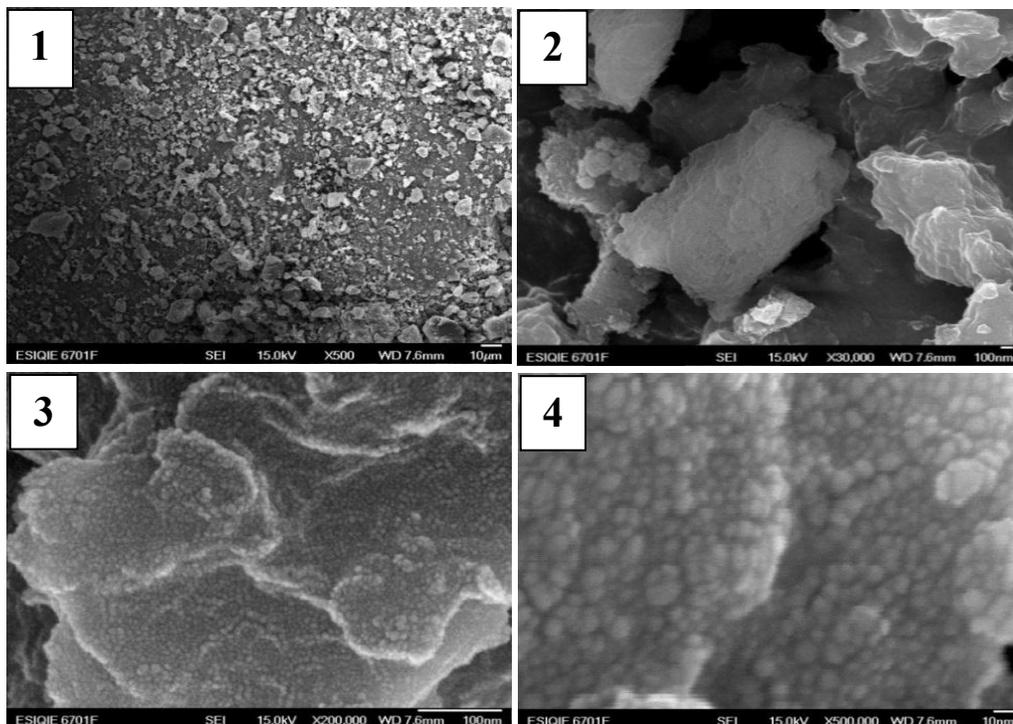


Figura 19. Muestra con relación 2:10, 8 minutos a 600 Watts a diferentes ampliaciones
1) 500X, 2) 30,000X, 3) 200,000X y 4) 500,000X.

b) Muestra con relación 4:10, 8 minutos a 600 Watts. Para esta muestra se puede observar que es menos porosa que la muestra a), a bajas ampliaciones pueden observarse polvos con tamaños de 5 a 30 μm encontrándose mucho más dispersos, la muestra se presenta también porosa, a mayores ampliaciones podemos prestar atención que algunos cúmulos de partículas tienen crecimientos en forma de racimos, cada racimo se encuentra integrado por partículas de diámetro aproximado de alrededor de 10 nm, en promedio.

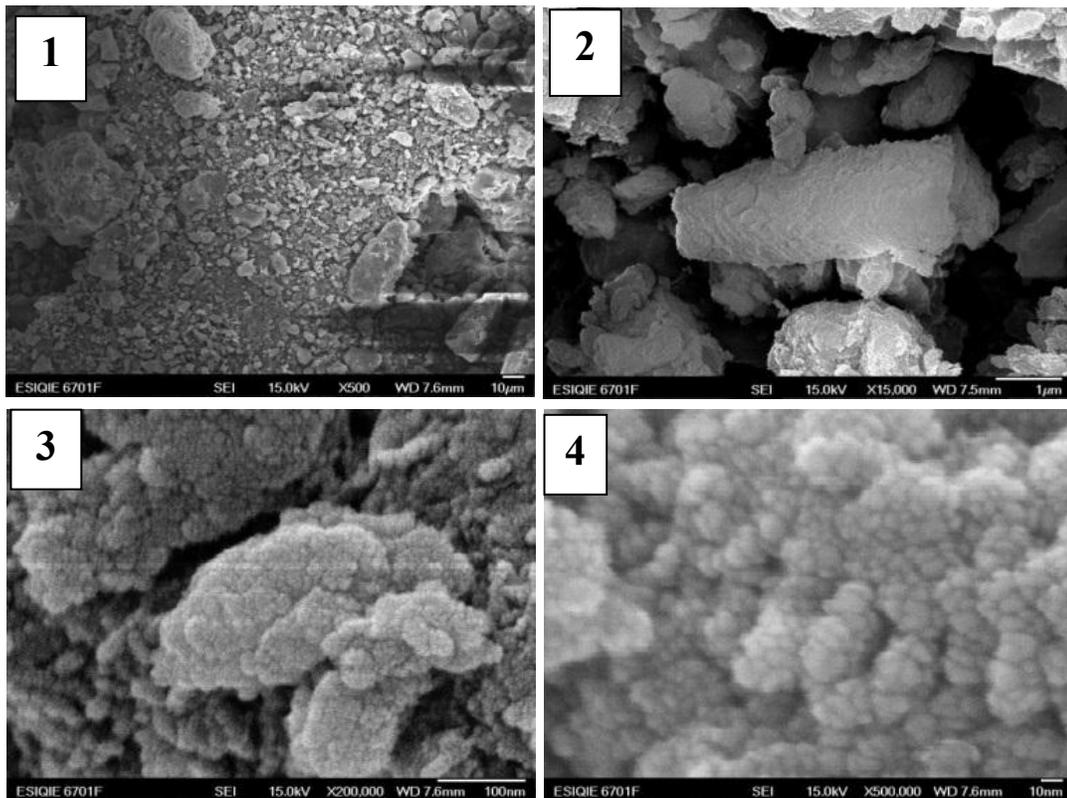


Figura 20. Muestra con relación 4:10, 8 minutos a 600 Watts a diferentes ampliaciones
1) 500X, 2) 30,000X, 3) 200,000X y 4) 500,000X.

c) Muestra con relación 6:10, 8 minutos a 600 Watts. Para esta muestra se observan polvos porosos, con una distribución de tamaño de partícula mucho más grande, aunque puede observarse a bajas ampliaciones que las partículas pueden llegar a medir desde 3 a 30 μm aproximadamente, a mayores ampliaciones se observa que los polvos son un poco más compactos, pero las partículas son un poco más grandes que en las otras muestras, alcanzando un diámetro mayoritariamente aproximado de 12 nm, aunque pueden observarse partículas más pequeñas pero en menor proporción, las partículas no llegan a ser esféricas.

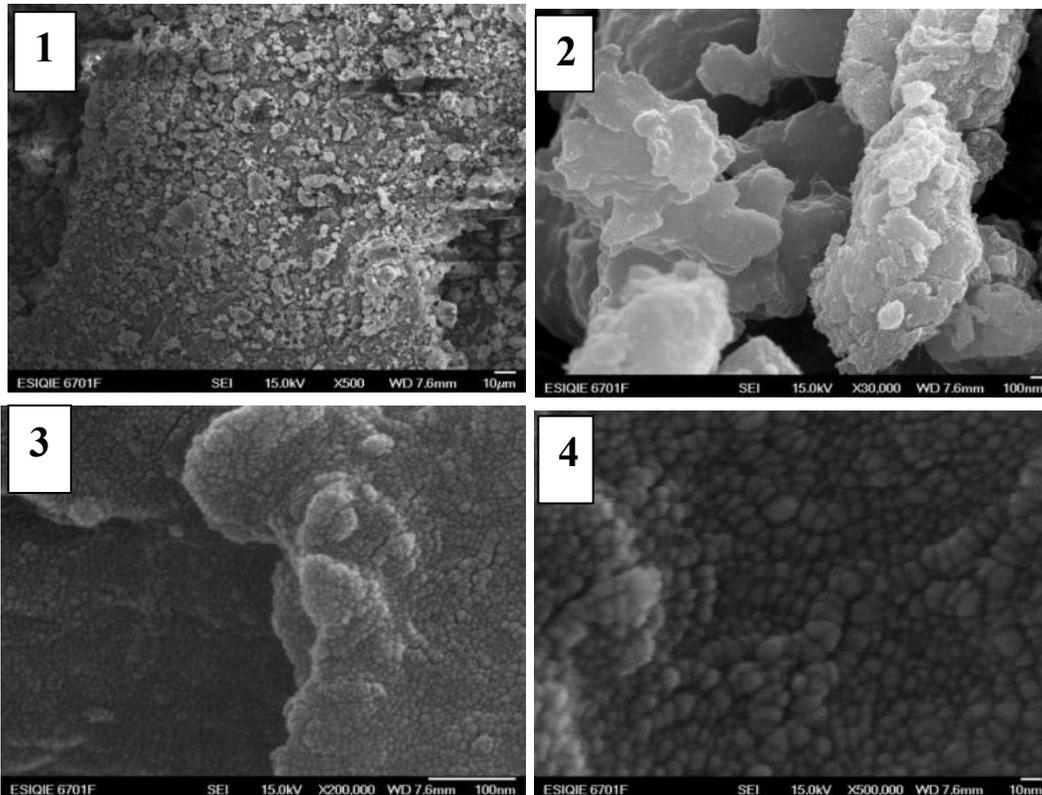


Figura 21. Muestra con relación 6:10, 8 minutos a 600 Watts a diferentes ampliaciones
1) 500X, 2) 30,000X, 3) 200,000X y 4) 500,000X.

d) Muestra con relación 8:10, 8 minutos a 600 Watts. Para las muestras con esta relación puede observarse polvos más compactos, los cuales tienen un tamaño de 2 a 10 μm , con mayor cantidad de polvos pequeños, a grandes ampliaciones se observan cúmulos de partículas donde no se notan de forma muy evidente variaciones de tamaños de partículas, los tamaños de partícula oscilan aproximadamente de 5 a 15 nm.

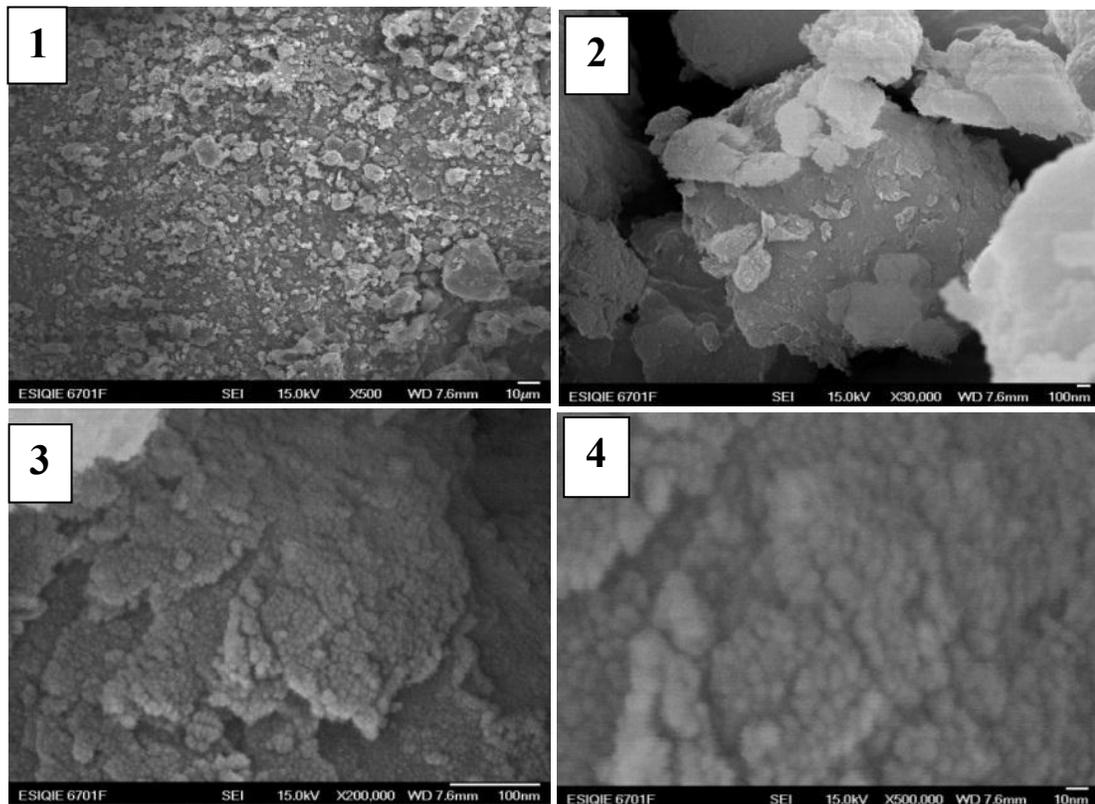


Figura 22. Muestra con relación 8:10, 8 minutos a 600 Watts a diferentes ampliaciones 1) 500X, 2) 30,000X, 3) 200,000X y 4) 500,000X.

e) Muestra con relación 8:10, 6 minutos a 600 Watts, esta muestra es muy similar a las anteriores, solo que los polvos son mucho más grandes, lisos y compactos, cuyos tamaños oscilan entre 10 y 200 μm . A grandes ampliaciones pueden observarse cúmulos de partículas, embebidas en una matriz, la cual la distribuye a todo lo largo, logrando dar la percepción de que se encuentran ordenadas, al parecer esa matriz es el dietilenglicol, el cual es utilizado en la síntesis. Se destaca esta idea debido a que en todas las muestras las partículas se encuentran en aglomerados, es fácil deducir que el etilenglicol las mantiene juntas.

Las partículas tienen tamaños aproximados de 10 nm, y al igual que la muestra anterior la distribución de tamaño de partícula es muy cerrada, ya que las variaciones de tamaño son muy pequeñas.

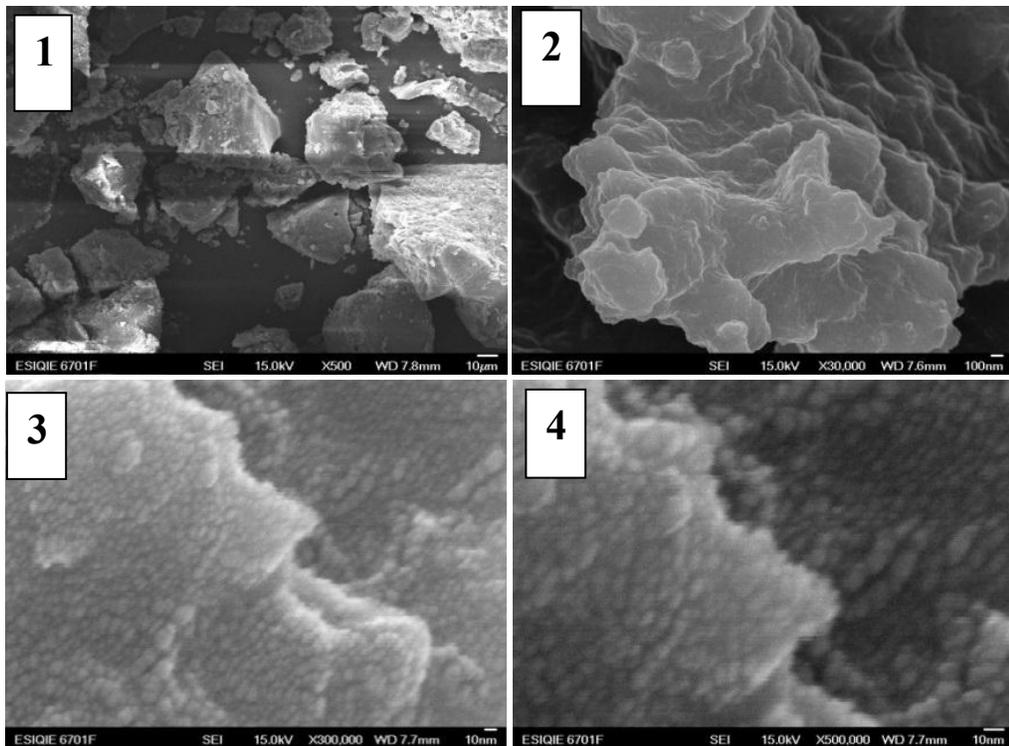


Figura 23. Muestra con relación 8:10, 6 minutos a 600 Watts a diferentes ampliaciones
1) 500X, 2) 30,000X, 3) 200,000X y 4) 500,000X.

- f) Muestra con relación 2:10, 2 minutos a 720 Watts, para ésta muestra podemos distinguir que los polvos son pequeños, aunque los aglomerados de partículas tienen una tendencia a formar los cúmulos no tan aplanados o compactos como en las muestras de irradiación al 50%. Puede observarse que la distribución del tamaño de partícula es muy pequeña, los diámetros de las partículas oscilan de 8 a 10 nm aproximadamente.

Puede verse que las muestras preparadas a baja potencia de irradiación son muy similares a estas muestras, se comprueba también que tanto el tiempo de irradiación como la relación de concentraciones solución/agua establecen que los cúmulos o aglomerados de partículas sean un tanto diferentes, aunque en ocasiones la diferencia marca el tamaño del polvo y el tamaño de partícula final.

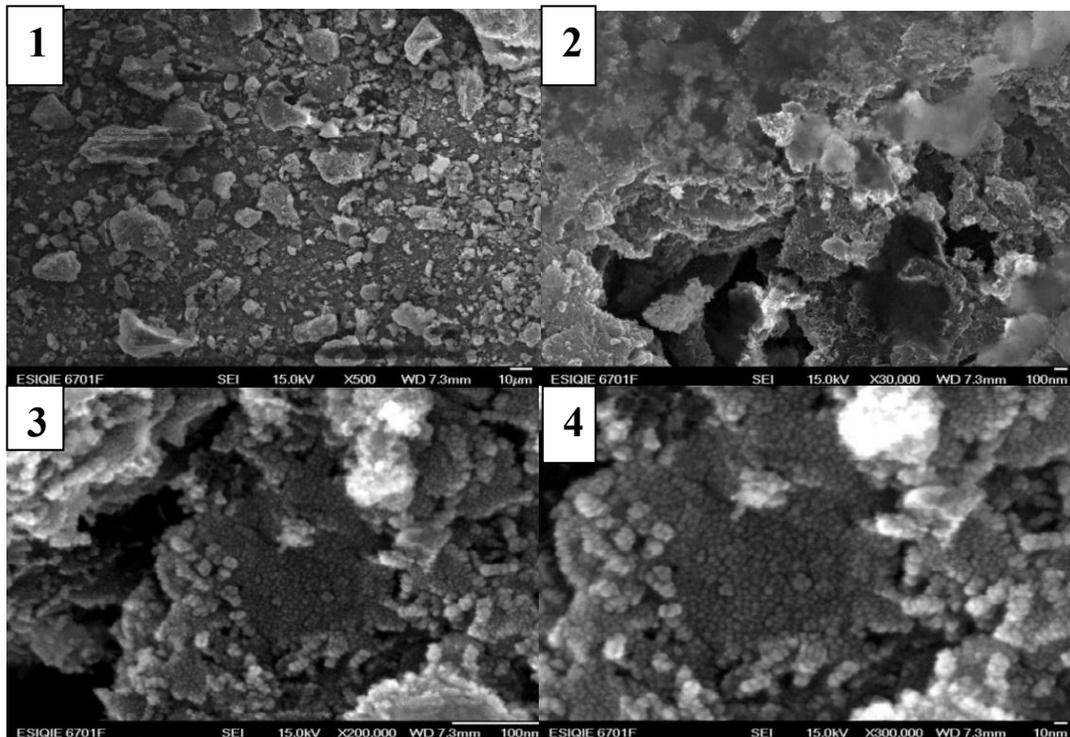


Figura 24. Muestra con relación 2:10, 2 minutos a 720 Watts a diferentes ampliaciones 1) 500X, 2) 30,000X, 3) 200,000X y 4) 500,000X.

- g) Muestra con relación 4:10, 4 minutos a 720 Watts, se distingue que los polvos tienen tamaños desde 5 a 30 μm , creciendo como lajas apiladas, a altas ampliaciones, al igual que las otras muestras, se puede observar que los polvos están conformados por partículas aglomeradas, las cuales tienen de 2 a 10 nm de diámetro.
- h) Muestra con relación 6:10, 6 minutos a 720 Watts, esta muestra tiene polvos muy dispersos, se verifica que no son muy compactos, y los crecimientos de las partículas son en forma dendrítica lineal, formando grupos de columnas de partículas saliendo del centro del polvo, no se observa lisa ni compacta, comparada con las muestras anteriores.

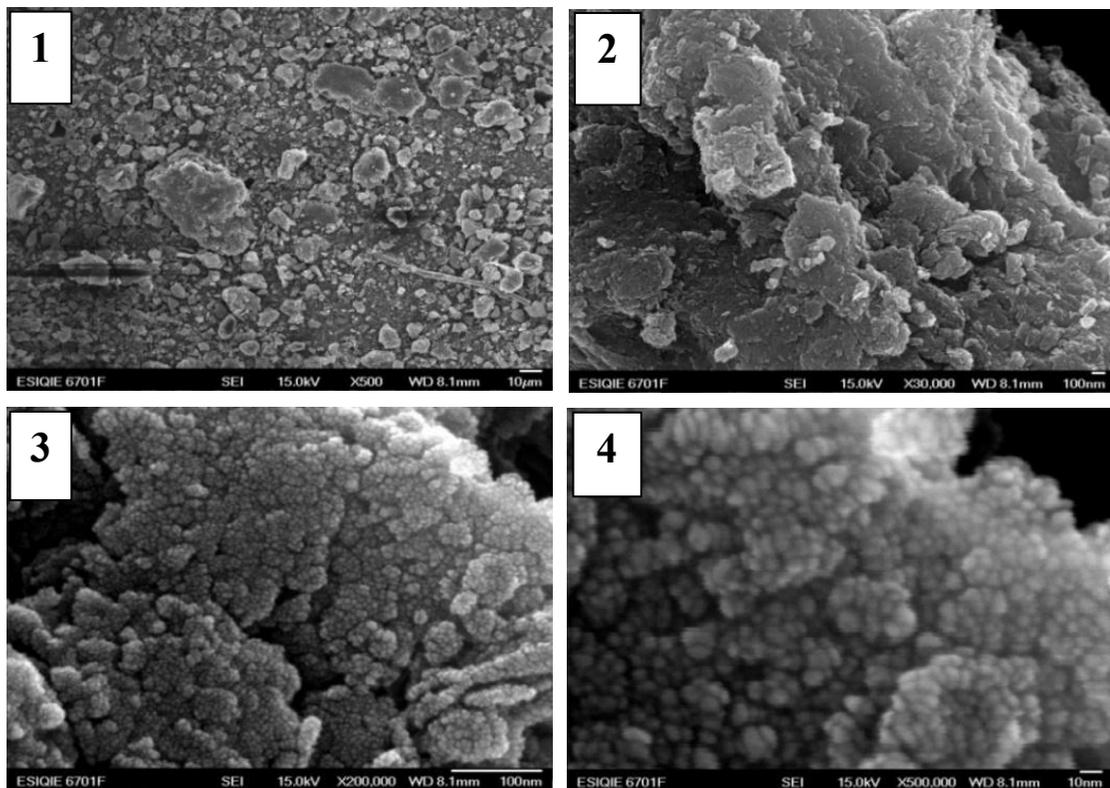


Figura 25. Muestra con relación 4:10, 4 minutos a 720 Watts a diferentes ampliaciones 1) 500X, 2) 30,000X, 3) 200,000X y 4) 500,000X.

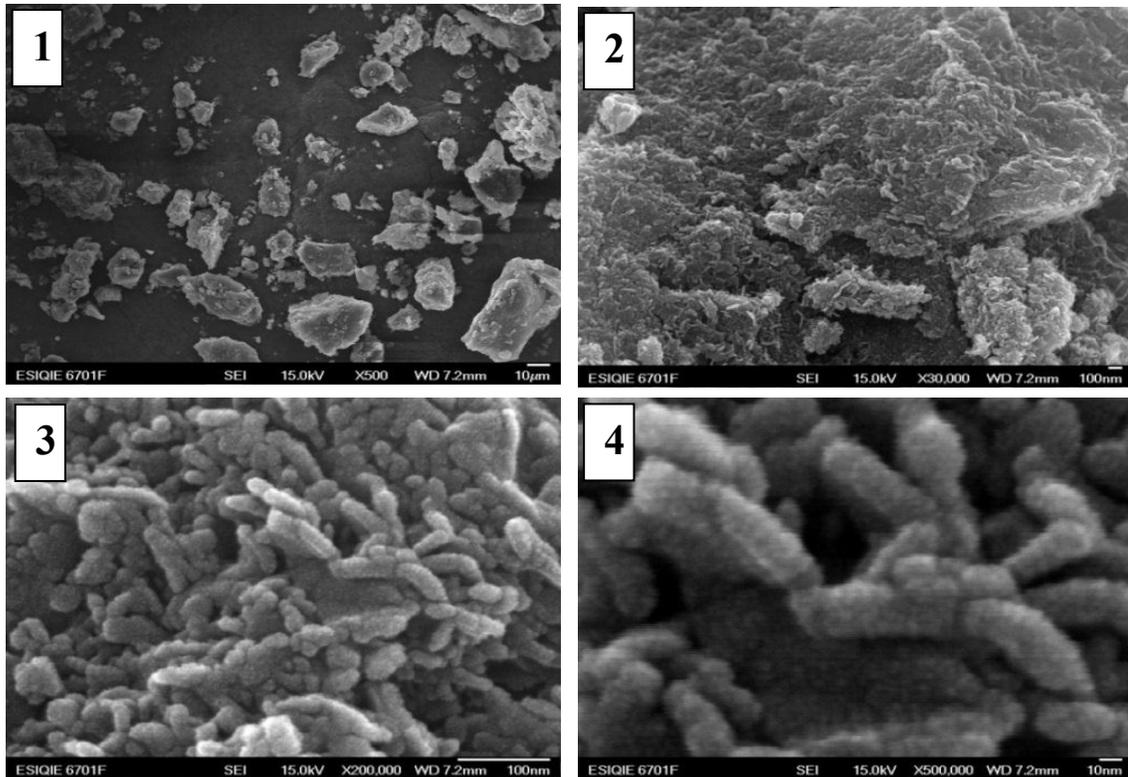


Figura 26. Muestra con relación 6:10, 6 minutos a 720 Watts a diferentes ampliaciones 1) 500X, 2) 30,000X, 3) 200,000X y 4) 500,000X.

- i) Muestra con relación 8:10, 8 minutos a 720 Watts, aquí puede observarse que, los polvos son mucho más grandes, al igual que la muestra, con la misma relación y tiempo de síntesis pero diferente potencia de irradiación, puede observarse esta misma condición. A mayor ampliación pueden observarse pequeñas formaciones dendríticas de partículas, las cuales integran textura al material. Estas formaciones son muy diferentes a las muestras anteriores, aunque son un poco similares a las de la relación 6:10, 6 minutos de síntesis debido a que hay crecimientos unidireccionales, los polvos son mayores de 50 µm, aunque hay mucho más pequeñas, pero destacan las más grandes, las partículas tienen dimensiones aproximadas de 5 nm en su mayoría.

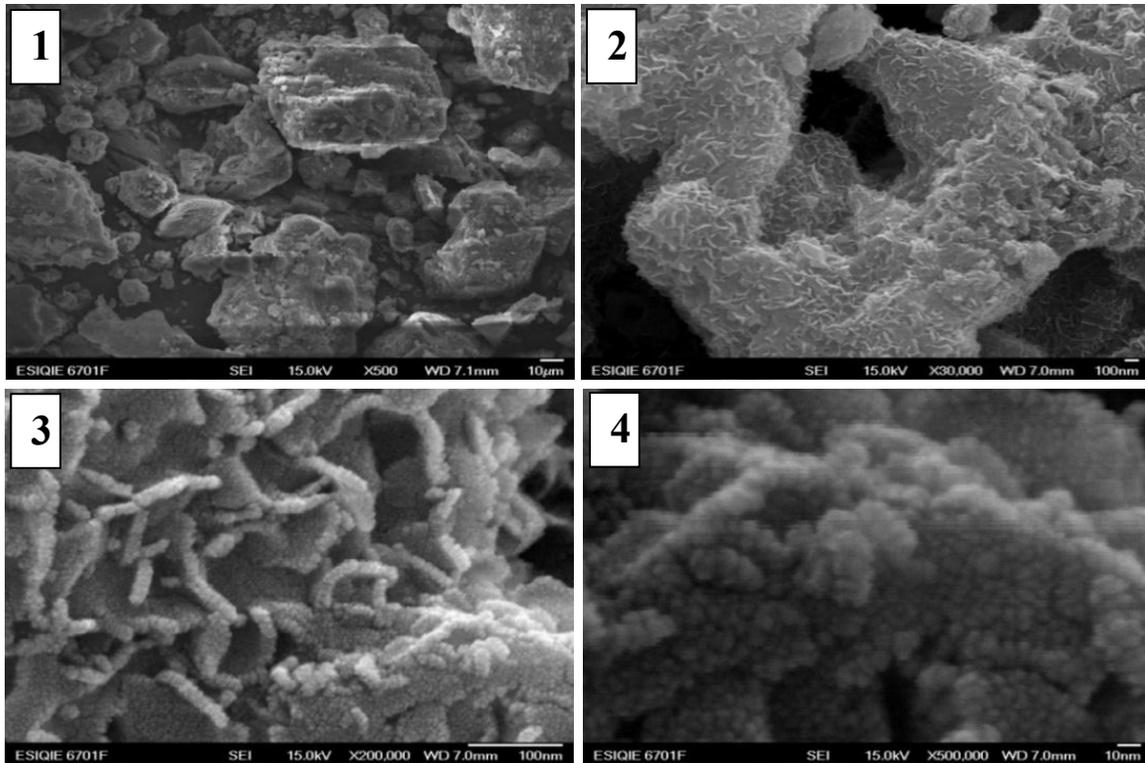


Figura 27. Muestra con relación 8:10, 8 minutos a 60% de irradiación a diferentes ampliaciones 1) 500X, 2) 30,000X, 3) 200,000X y 4) 500,000X.

Por otro lado al efectuar las mediciones del tamaño de las partículas, para obtener una distribución, lo cual se puede realizar a partir de las micrografías obtenidas por medio de la microscopía electrónica de barrido, se obtuvieron los siguientes resultados.

La figura 28 presenta la distribución del tamaño de las partículas para las muestras obtenidas a 600 Watts, donde puede observarse para una relación 2:10 de solución: agua, se obtienen partículas mucho más pequeñas al compararlas con aquellas de mayor relación (8:10), para una relación intermedia (6:10) se puede verificar que se obtiene una distribución de partícula de 5 a 15 nm, aunque se obtienen partículas mayores pero en menor proporción, aunado a esta parte al comparar ahora cuando se tienen relaciones 4:10 y 8:10 a mayor relación es necesario menor tiempo para que se produzca casi la misma relación de frecuencias en el tamaño de partículas (observar este fenómeno). Puede

observarse también que la relación solución: agua es determinante para establecer una síntesis idónea para la obtención de nanopartículas, en este caso es la menor.

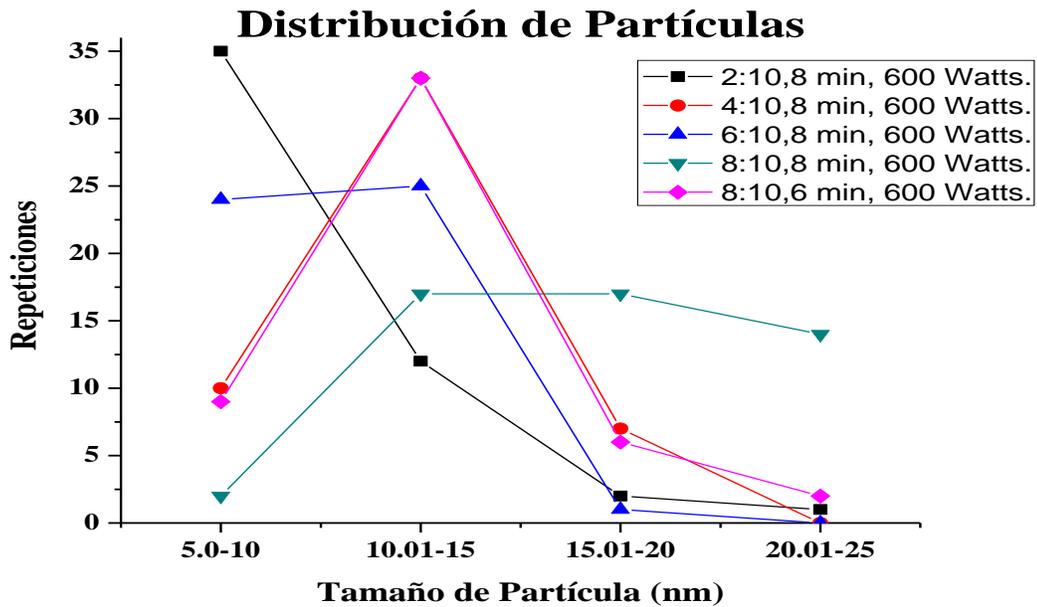


Figura 28. Distribución del tamaño de partícula para muestras obtenidas a 600 Watts.

Para 720 Watts se muestra la figura 29, aquí se observa que la distribución es muy similar para cada una de las muestras, teniendo a régimen mayoritario que las partículas obtenidas están entre 10 y 15 nm, aunque pueden obtenerse a menores tamaños pero en mínima proporción.

Esta comparación es determinante en verificar que el tiempo de síntesis combinada con la relación solución: agua, creciendo proporcionalmente establece que se pueden obtener partículas de un tamaño aproximadamente igual alterando estas dos variables proporcionalmente.

Es motivador obtener tamaños de partículas entre 10 a 15 nm con una escasa relación y a menores tiempos de síntesis, analizando esta parte se piensa en obtener las mismas partículas a menor costo.

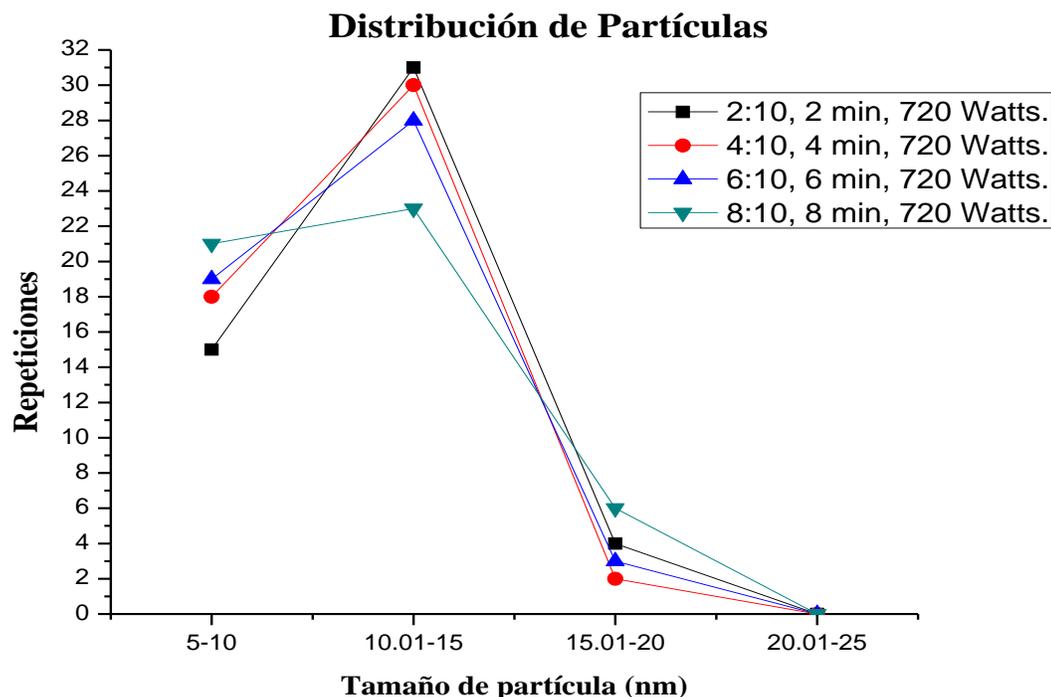


Figura 29. Distribución del tamaño de partícula para muestras obtenidas a 720 Watts.

Se tuvieron que realizar otras comparaciones verificando los tamaños de partícula, se tienen estas dos distribuciones, en donde se presenta que la potencia de irradiación y la relación solución: agua también tiene desviaciones en la frecuencia del tamaño de partícula, en este caso de acuerdo a la distribución se observa que a mayor potencia es posible obtener tamaños de entre 5 a 10 nm.

Se puede observar que a una menor concentración, empleando el mismo tiempo de exposición dentro del microondas y a una mayor potencia, se obtienen nanopartículas de óxido de aluminio de menor tamaño, esto se puede atribuir a

que la potencia de irradiación es un factor predominante, principalmente para la formación de dichas nanopartículas; así como también para su formación de tamaño más homogéneo.

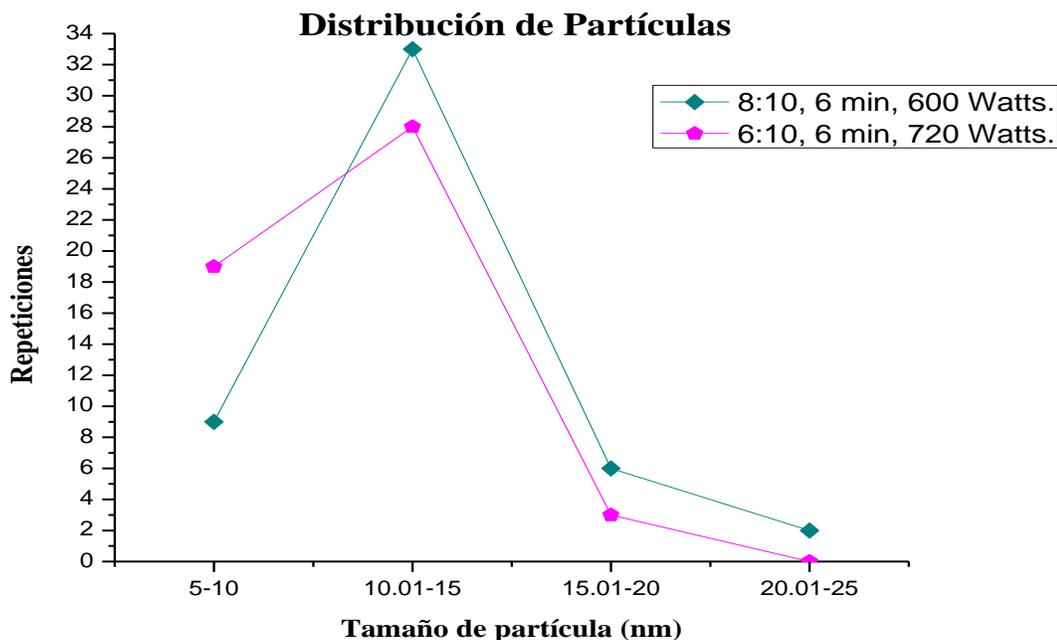


Figura 30. Distribución del tamaño de partícula para muestras obtenidas a 6 min, relaciones 8:10 y 6:10, empleando 600 y 720 Watts.

Trabajando a la misma concentración, mismo tiempo, pero diferente potencia, se observa que a mayor potencia se obtienen más nanopartículas con un menor tamaño (5-10 nm). Esta comparación es importante para deducir si la potencia es la que maneja el tamaño de partícula, se observa que a mayor potencia se llegan a obtener partículas pequeñas.

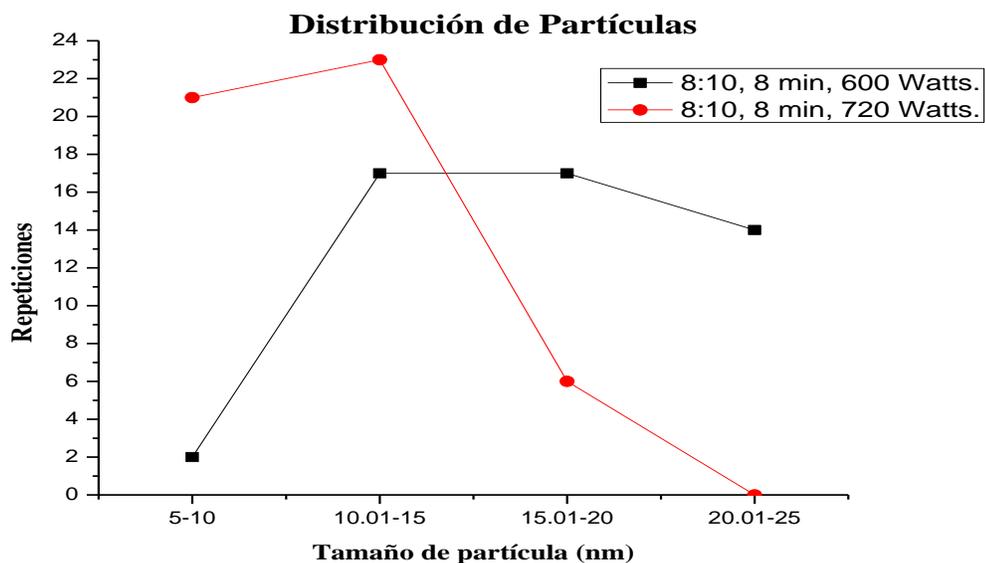


Figura 31. Distribución del tamaño de partícula para muestras obtenidas a 8 min, relación 8:10, empleando 600 y 720 Watts.

Siendo claro entonces que para obtener partículas pequeñas es necesario navegar entre relaciones solución: agua menores (2:10), con menor tiempo (2 minutos) y mayor potencia. Esto implica que para la síntesis con microondas en este caso de alúmina se pudieron llegar a obtener las variables de síntesis ideales.

✓ DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX):

Los espectros de DRX se obtuvieron utilizando un Difractómetro de la marca Rigaku modelo Miniflex 600 con un Tubo de Rayos X con radiación de Cu K_α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) foco lineal, trabajando a 40 kV y 15 mA. En el haz incidente se colocó una rendija Soller con filtro de Ni y rendija de 0.5 mm. En la óptica difractada se utilizó un detector Dtex ultra de alta velocidad para obtener los patrones de difracción de alta calidad en menos tiempo.

Las mediciones fueron realizadas en geometría simétrica o de polvos (θ - 2θ) realizando el barrido de 15 a 100 grados con un tamaño de paso de 0.01 y una velocidad de 5 grados/min.

De acuerdo al análisis realizado podemos evaluar las fases presentes que componen a cada una de las muestras, así como también podemos verificar los tamaños de partícula de cada una de las muestras.

Análisis de las fases presentes en las muestras:

La figura 32 presenta los patrones de difracción obtenidos de las muestras que fueron sintetizadas a 600 watts, éste análisis se realizó con la finalidad de observar los cambios estructurales resultantes en cada una de las muestras a partir de las variaciones de síntesis, aquí se puede ver que los picos de difracción corresponden a la fase de $k - \text{Al}_2\text{O}_3$, de la base de datos Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) en las tarjetas 880107 y 520803, correspondientes para todas las muestras obtenidas. Analizando los resultados podemos comentar que los patrones de difracción son muy similares, el ancho y la forma de los picos es muy semejante, aunque a medida que aumenta la relación de la solución precursora aumenta la intensidad de los picos, esto llega a mostrar que a mayor cantidad de precursor mayor cantidad de muestra producida, así también se puede analizar que hay una competencia entre los picos (120) y (230), observamos que a medida que aumenta esta relación de cantidad de precursor el

pico (230) aumenta hasta llegar a ser el pico de mayor intensidad, proponiendo en este caso que la dirección de crecimiento de las partículas tiende a modificarse dependiendo de la relación de precursor. Este caso, y más atendiendo a los análisis por EDS se puede verificar si las muestras presentan la fase $k - Al_2O_3$ o $Al(OH)_3$, es de esperarse que a mayores concentraciones se encuentre mayoritariamente $k - Al_2O_3$. También de acuerdo a la figura 7 de la página 26 se puede verificar que las pequeñas diferencias en los picos de difracción propios a la dirección (201), (008) y en un 2θ de 323 corresponden a cambios estructurales siendo por variaciones debidas a cambios de fase, por lo que se tiene al final una mezcla de fases de alúmina.

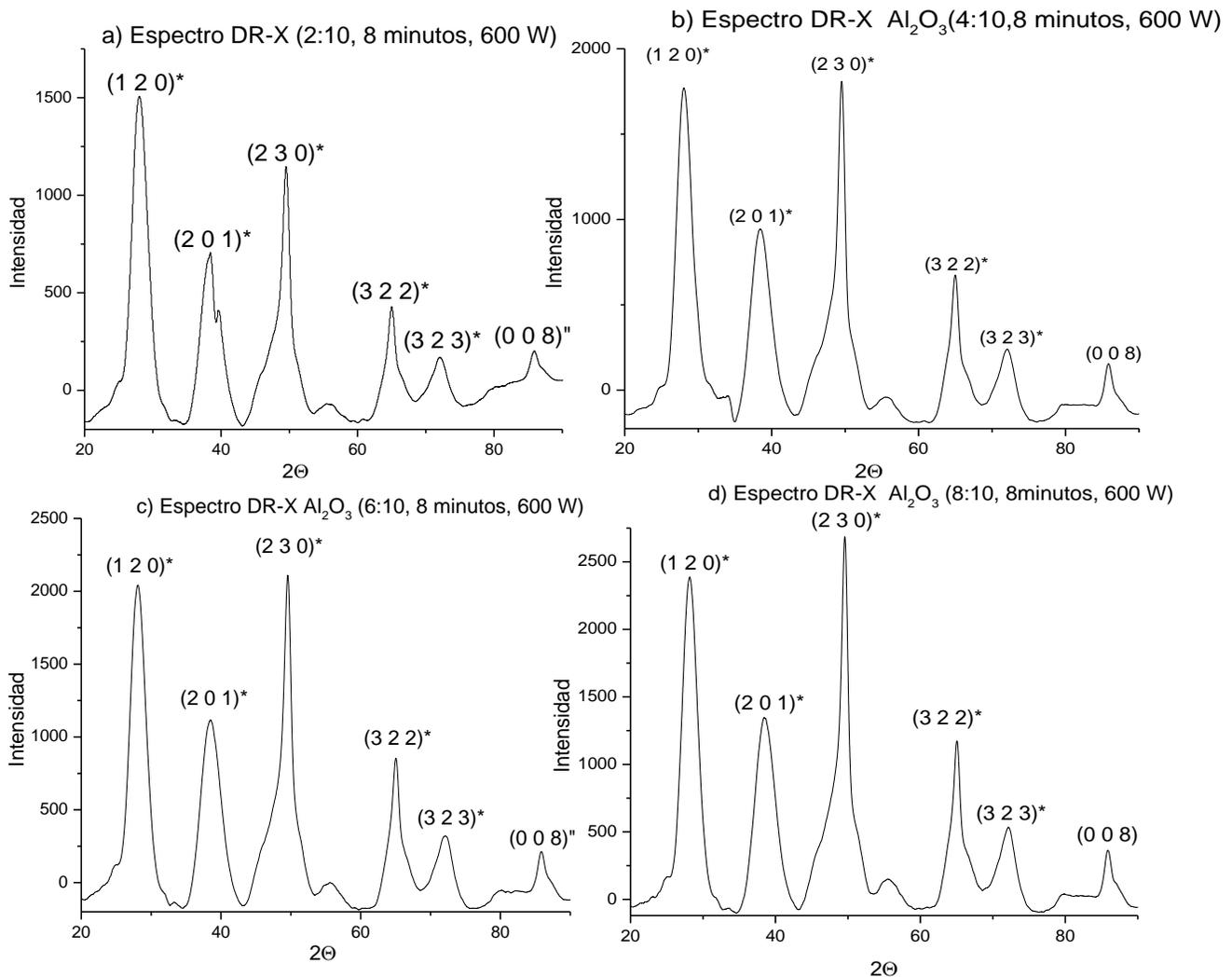


Figura 32. Patrones de difracción obtenidos para muestras a 600 Watts.

La figura 33 presenta los patrones de difracción obtenidos de las muestras que fueron sintetizadas a 720 watts para diferentes tiempos de reacción y relaciones agua-solución, aquí se puede observar que los picos de difracción corresponden a la fase de $k - Al_2O_3$ y número de tarjeta de la base de datos JCPDS antes mencionados. En este caso se están comparando dos cosas, la relación de concentraciones y el tiempo de síntesis, observando los espectros se puede ver que tienen el mismo comportamiento que los espectros anteriores con respecto a los picos (120) Y (230), mostrando los picos principales correspondientes a la $k - Al_2O_3$, como en cada una de las muestras, Se verifica que a mayor relación de precursor y a mayor tiempo, la dirección preferencial de crecimiento cristalino tiende a cambiar, pero sólo para estas dos direcciones.

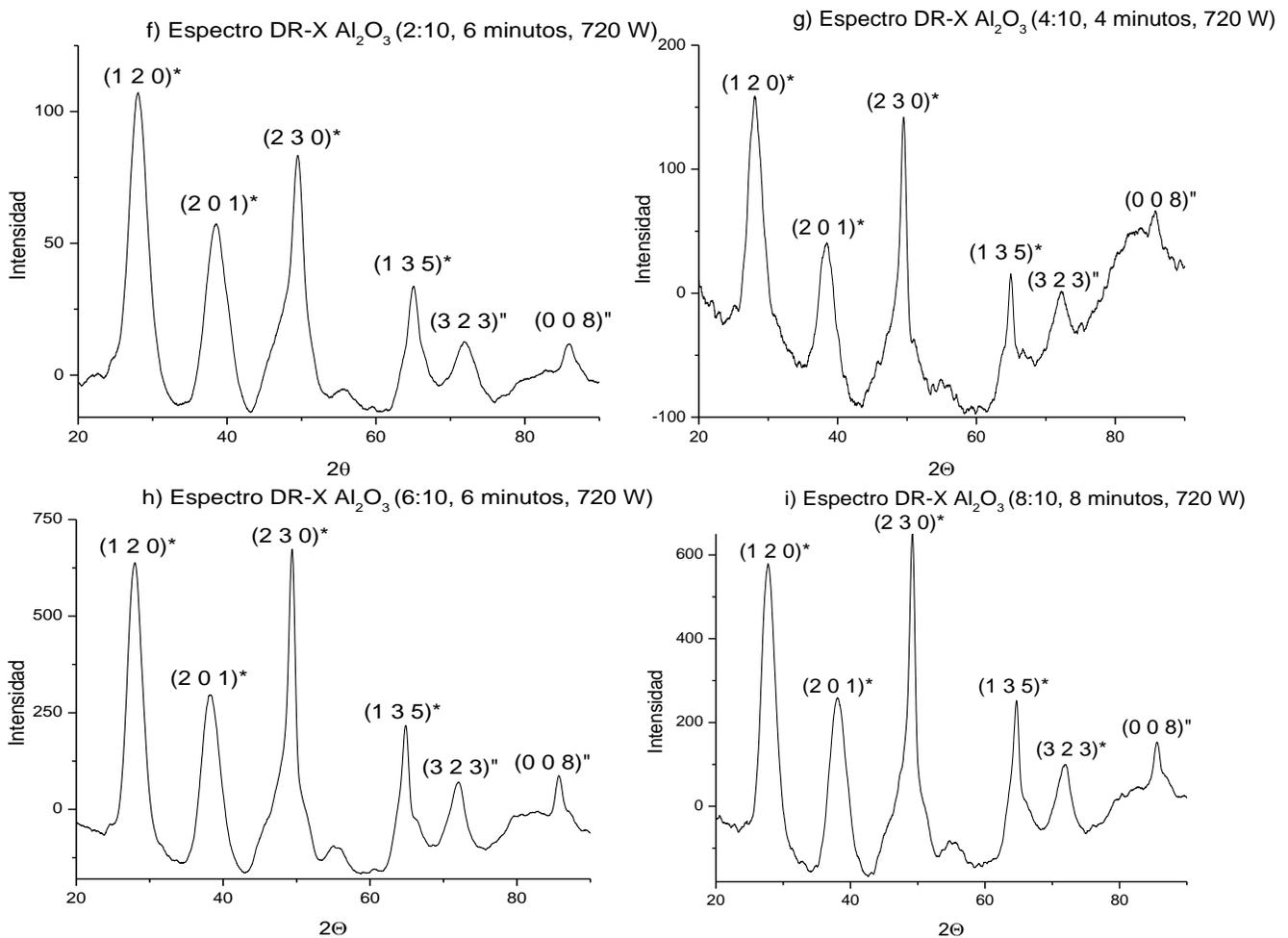


Figura 33. Patrones de difracción obtenidos para muestras a 720 Watts.

También para verificar los posibles cambios estructurales debido a la potencia empleada 600 y 720 watts se compararon 4 muestras, dos a un tiempo de 6 minutos, con relación 10:6 y 10:8 pero a 600 y 720 Watts; ver figura 34 e) y h), y las últimas dos a un tiempo de 8 minutos, una relación 10:8 a 600 y 720 Watts, ver figura 35 d) y i), los patrones de difracción de igual manera corresponden a la fase de $k - Al_2O_3$. Con los mismos números de tarjetas mencionados en el principio; no se muestran cambios significativos al compararlos en cuanto a posición ni a forma de los picos, sólo existen variaciones en la intensidad. Estas variaciones muestran que a menor potencia del microondas utilizado en la síntesis, la intensidad de los picos de difracción (120) será mayor, y a mayor potencia el pico más intenso es el (230), esto queda comprobado en ambos análisis. En cuanto a tiempo de síntesis se puede decir que a mayor tiempo de síntesis es mayor la intensidad, así también tomando en cuenta la relación de concentraciones se puede analizar que a mayor concentración será menor la intensidad.

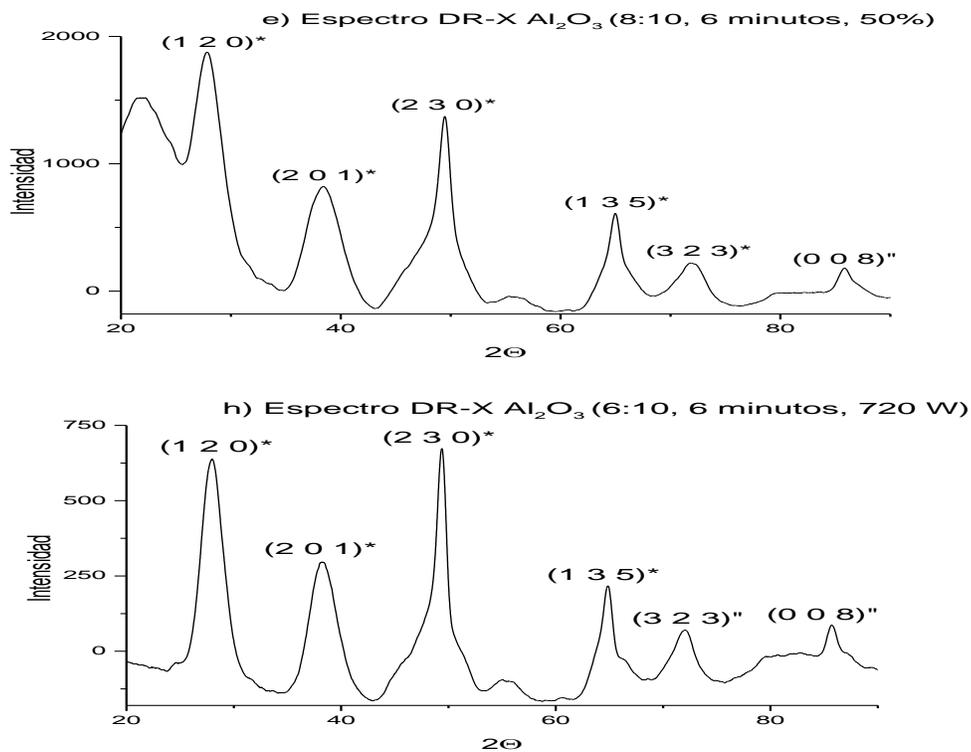


Figura 34. Patrones de difracción obtenidos para muestras a 6 minutos, relación 8:10 y 6:10, empleando 600 y 720 Watts.

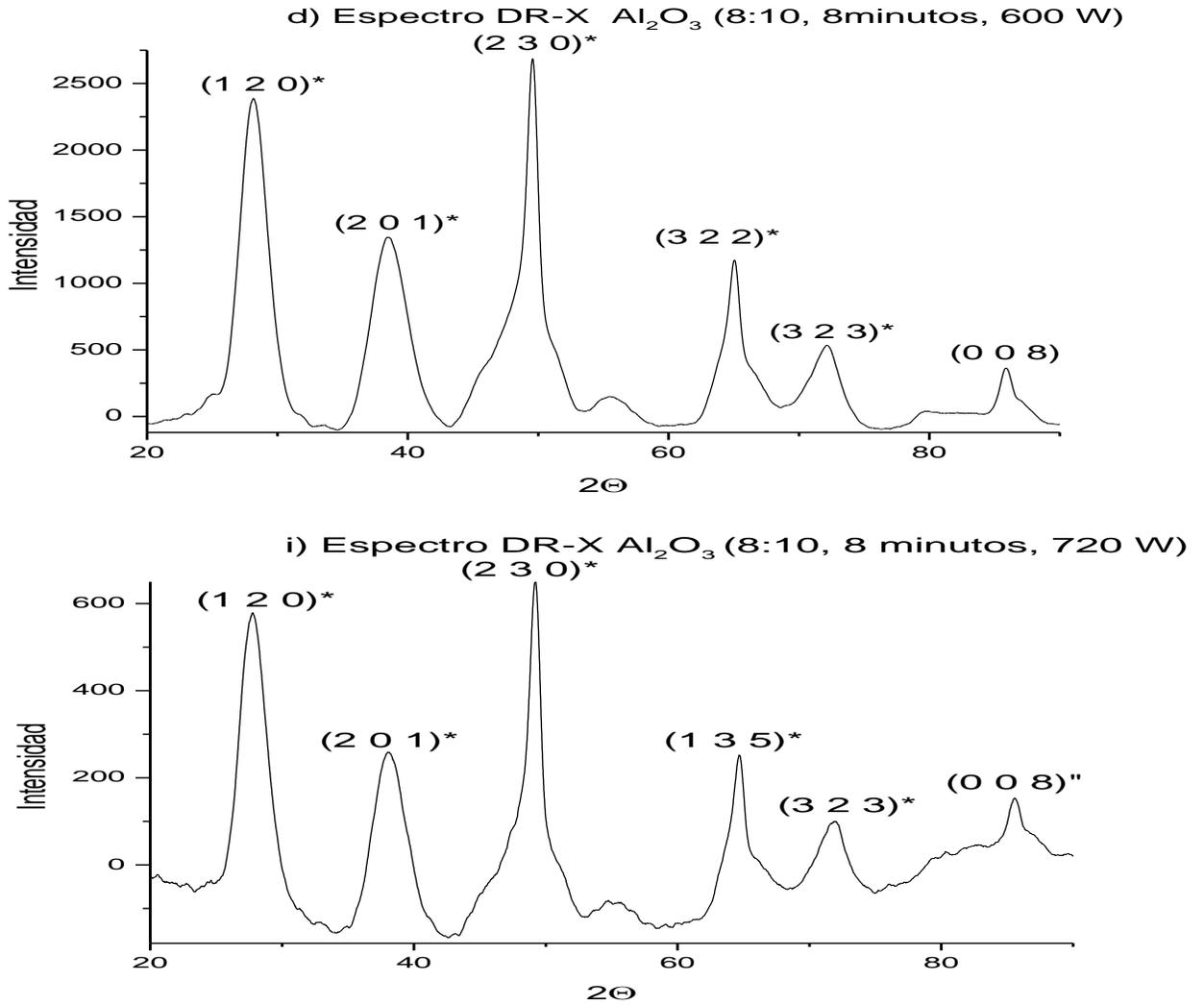


Figura 35. Patrones de difracción obtenidos para muestras a 8 minutos, relación 8:10, empleando 600 y 720 Watts.

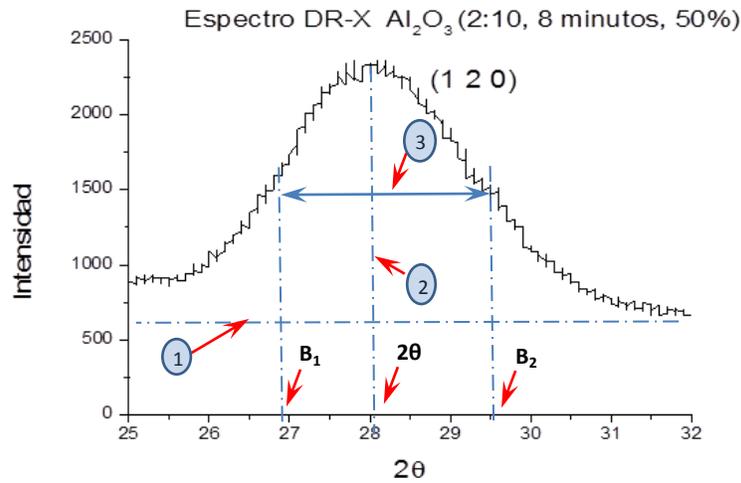
CÁLCULO DEL TAMAÑO DE CRISTALITA

Para calcular el tamaño promedio de cristalita para cada una de las muestras se parte de la ecuación de Scherrer, que está definida en la fórmula siguiente:

$$\beta_{Cristalita} = \frac{K * \lambda}{\beta * \cos \theta_B} [=] nm$$

Donde **K** es una constante que tiene que ver con el equipo empleado, el cual tiene un valor aproximado de 0.92 aunque para algunos casos es 1, λ es la longitud de onda utilizada (fuente de cobre), β es el ancho del pico a la altura media y θ es el ángulo del pico de difracción al que se va a evaluar. Los análisis de tamaño de cristalita se realizan partiendo de los datos que proporciona el pico de mayor intensidad en el espectro de difracción en cada una de las muestras.

Para explicar con mayor detalle cómo se obtiene cada uno de los datos que nos proporciona el patrón de DRX, veamos por ejemplo la figura siguiente, en ella se presenta sólo el pico de mayor intensidad para una de las muestras, inicialmente se toma de referencia el punto más bajo del pico donde se marca una línea paralela a este punto (1), de ahí se marca una línea perpendicular a (1) la cual pase por el punto más alto del pico (2), luego se mide esta línea y se marca la mitad, se toma esta marca y se pinta una línea perpendicular a este punto (3) y se mide la longitud de la línea, este será el valor de β . A continuación se efectúa un análisis del tamaño de partícula para cada una de las muestras, y posteriormente se efectuará una comparación entre ellas.



Los datos que arrojan cada uno de los espectros de DRX se muestran a continuación:

- a) Para el caso de la muestra **a**, con relación solución: agua (2:10), a un tiempo de 8 minutos a 600 Watts se presentan en la siguiente tabla:

Pico	2θ	θ	Radianes	$\beta = (P_2 - P_1)$	$\lambda = 0.154 \text{ nm}$		$\cos \theta_B$
					2θ	θ	
B_1	26.759	13.3795	0.2335	0.0244	28	14	0.9703
B_2	29.552	14.7760	0.2579				

Realizando cálculos y utilizando la ecuación de Scherrer tenemos que:

$$\lambda = 0.154 \text{ nm} \quad \beta_{\text{Cristalita}} = \frac{0.92 \cdot 0.154 \text{ nm}}{0.0244 \cdot 0.9703} = 5.98 \text{ nm}$$

$$K = 0.92$$

b) Muestra con relación 4:10, 8 minutos a 600 Watts.

Pico	2θ	θ	Radianes	$\beta = (P_2 - P_1)$	$\lambda = 0.154 \text{ nm}$		$\cos \theta_B$
					2θ	θ	
B_1	48.9324	24.4662	0.4270	0.0099	49.554	24.777	0.9079
B_2	50.0676	25.0338	0.4369				

$$\lambda = 0.154 \text{ nm} \quad \beta_{\text{Cristalita}} = \frac{0.92 \cdot 0.154 \text{ nm}}{0.0099 \cdot 0.9079} = 15.7629 \text{ nm}$$

$$K = 0.92$$

c) Muestra con relación 6:10, 8 minutos a 600 Watts.

Pico	2θ	θ	Radianes	$\beta = (P_2 - P_1)$	$\lambda = 0.154 \text{ nm}$		$\cos \theta_B$
					2θ	θ	
B_1	48.944	24.472	0.4271	0.009	49.507	24.754	0.9081
B_2	50.028	25.014	0.4366				

$$\lambda = 0.154 \text{ nm} \quad \beta_{\text{Cristalita}} = \frac{0.92 \cdot 0.154 \text{ nm}}{0.009 \cdot 0.9081} = 17.335 \text{ nm}$$

$$K = 0.92$$

d) Muestra con relación 8:10, 8 minutos a 600 Watts.

Pico	2θ	θ	Radianes	$\beta = (P_2 - P_1)$	$\lambda = 0.154 \text{ nm}$		$\cos \theta_B$
					2θ	θ	
B_1	49.0286	24.5143	0.4289	0.0077	49.5714	24.7857	0.9079
B_2	50.0286	25.0143	0.4366				

$$\lambda = 0.154 \text{ nm} \quad \beta_{\text{Cristalita}} = \frac{0.92 \cdot 0.154 \text{ nm}}{0.0077 \cdot 0.9079} = 20.267 \text{ nm}$$

$$K = 0.92$$

e) Muestra con relación 8:10, 6 minutos a 600 Watts.

Pico	2θ	θ	Radianes	$\beta = (P_2 - P_1)$	$\lambda = 0.154 \text{ nm}$		$\cos \theta_B$
					2θ	θ	
B_1	26.4883	13.2442	0.2312	0.0223	27.8837	13.9419	0.9705
B_2	29.0465	14.5233	0.2535				

$$\lambda = 0.154 \text{ nm} \quad \beta_{\text{Cristalita}} = \frac{0.92 * 0.154 \text{ nm}}{0.0223 * 0.9705} = 6.55 \text{ nm}$$

$$K = 0.92$$

f) Muestra con relación 2:10, 2 minutos a 720 Watts.

Pico	2θ	θ	Radianes	$\beta = (P_2 - P_1)$	$\lambda = 0.154 \text{ nm}$		$\cos \theta_B$
					2θ	θ	
B_1	26.613	13.307	0.2323	0.0253	28.065	14.0325	0.9702
B_2	29.516	14.758	0.2576				

$$\lambda = 0.154 \text{ nm} \quad \beta_{\text{Cristalita}} = \frac{0.92 * 0.154 \text{ nm}}{0.0253 * 0.9702} = 5.77 \text{ nm}$$

$$K = 0.92$$

g) Muestra con relación 4:10, 4 minutos a 720 Watts.

Pico	2θ	θ	Radianes	$\beta = (P_2 - P_1)$	$\lambda = 0.154 \text{ nm}$		$\cos \theta_B$
					2θ	θ	
B_1	27.059	13.5295	0.2361	0.0185	28.098	14.049	0.9701
B_2	29.176	14.5880	0.2546				

$$\lambda = 0.154 \text{ nm} \quad \beta_{\text{Cristalita}} = \frac{0.92 * 0.154 \text{ nm}}{0.0185 * 0.9701} = 7.89 \text{ nm}$$

$$K = 0.92$$

h) Muestra con relación 6:10, 6 minutos a 720 Watts.

Pico	2θ	θ	Radianes	β = (P ₂ - P ₁)	λ = 0.154 nm		cos θ _B
					2θ	θ	
B ₁	48.3	24.15	0.4215	0.0148	48.75	24.375	0.9109
B ₂	50	25	0.4363				

$$\lambda = 0.154 \text{ nm} \quad \beta_{\text{Cristalita}} = \frac{0.92 * 0.154 \text{ nm}}{0.0148 * 0.9109} = \mathbf{10.51 \text{ nm}}$$

$$K = 0.92$$

i) Muestra con relación 8:10, 8 minutos a 720 Watts.

Pico	2θ	θ	Radianes	β = (P ₂ - P ₁)	λ = 0.154 nm		cos θ _B
					2θ	θ	
B ₁	48.4	24.2	0.4224	0.0122	49.2	24.6	0.9092
B ₂	49.8	24.9	0.4346				

$$\lambda = 0.154 \text{ nm} \quad \beta_{\text{Cristalita}} = \frac{0.92 * 0.154 \text{ nm}}{0.0122 * 0.9092} = \mathbf{12.77 \text{ nm}}$$

$$K = 0.92$$

Para resumir los análisis de tamaño de partícula se presenta la tabla 3; podemos advertir que al aumentar la relación solución: agua con el mismo tiempo y la misma potencia hay una tendencia a aumentar el tamaño de partícula (ver muestras a-d y f-i).

Así con la misma relación y tiempo de síntesis se puede verificar que a mayor potencia el tamaño de partícula es más pequeño (muestras a y f), también en algunos casos al mover el tiempo de síntesis para una misma relación solución agua podemos ver que a mayor tiempo habrá un tamaño de partícula mayor (muestras d y e).

Así también al hacer las comparaciones en diferentes tiempos de síntesis y diferentes potencias pero con la misma relación se puede analizar que para una relación pequeña el tamaño es muy semejante, pero puede observarse de forma muy clara, el aumento de potencia hace que los tamaños de partícula sean más pequeños, aunque el tiempo de síntesis marca drásticamente que el tamaño de partícula sea mucho más pequeño a menor tiempo de síntesis. Concluyendo entonces que para sintetizar partículas más pequeñas un tiempo menor y mayor potencia serían los ideales.

Tabla 3. Relación de tamaños de partícula con el experimento realizado.

Muestra	Potencia (Watts)	Tiempo (Minutos)	Concentración Relación Solución: Agua (ml)	Tamaño de partícula (nm)
a	600	8	2:10	5.980
b		8	4:10	15.763
c		8	6:10	17.335
d		8	8:10	20.267
e		6	8:10	6.550
f	720	2	2:10	5.770
g		4	4:10	7.890
h		6	6:10	10.510
i		8	8:10	12.770

✓ ESPECTROSCOPIA MICRO-RAMAN CONFOCAL:

Para los análisis de espectroscopia se empleó el espectrómetro micro-Raman confocal LAbRam modelo HR800 de Horiba Jobin Yvon, se trabajó con un objetivo de magnificación de 50x, apertura de rejilla Pin-Hole: 400 micras, apertura de rejilla Slit: 150 micras, tiempo de exposición: 8seg, tiempo de acumulación: 8 acumulaciones, rango de medición: 100 - 3100 cm^{-1} y un láser: 784.29 nm.

Las muestras se analizaron tomando micrografías del microscopio óptico del equipo y en ese punto se tomaron los análisis de espectroscopia raman, los datos que arrojaron las muestras a 600 Watts se observan en la figura 36, en donde puede observarse que en las bandas con intensidad más pronunciada correspondiente a la dispersión raman de 344, 500 y 672, caen expresamente a las vibraciones típicas de la fase bohemita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), las bandas siguientes son correspondientes al etilenglicol (859, 1109, 1297, 1484, 2878 y 2943), representando a la matriz en la que se encuentran embebidas las partículas.

La figura 37 presenta los análisis por espectroscopia raman realizadas a las muestras sintetizadas a 720 Watts, se observan las bandas de dispersión raman muy similares a las de la figura 36, las ligeras variaciones tanto de intensidad de picos como de morfología se refieren a pequeñas variaciones estructurales.

Se puede determinar que la fase obtenida fue más bien la bohemita, en lugar de la fase alúmina, al realizar los análisis por microscopía y difracción no se podía verificar exactamente la fase como en este caso, esto es debido a que el análisis por espectroscopia raman permite determinar las vibraciones de los enlaces, en los análisis EDS no se puede determinar el hidrógeno contenido en cada una de las muestras, aunque por el análisis realizado es posible tener la configuración Al y O del ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Respecto a esta parte se tiene una idea de la razón por la cual se puede tener tanto ($\text{Al}(\text{OH})_3$) y $\text{k-Al}_2\text{O}_3$, al sintetizarse las muestras y llevarse al secado o calcinado no se llegó a la temperatura de transición de fase de la bohemita a la alúmina, ya que solo se llevó a secado de las muestras a 100°C.

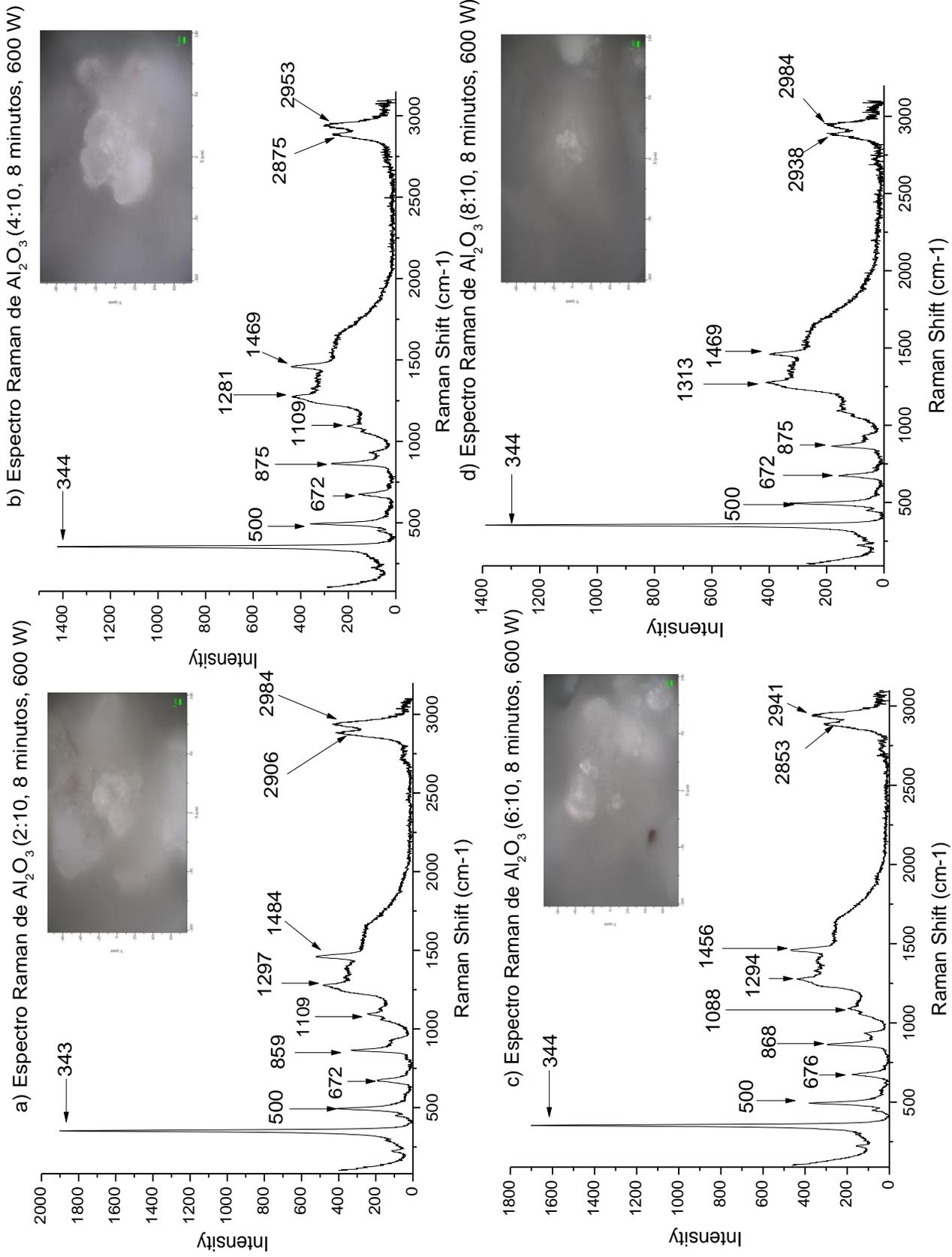


Figura 36. Espectroscopia s ramal para muestras obtenidas a 600 Watts.

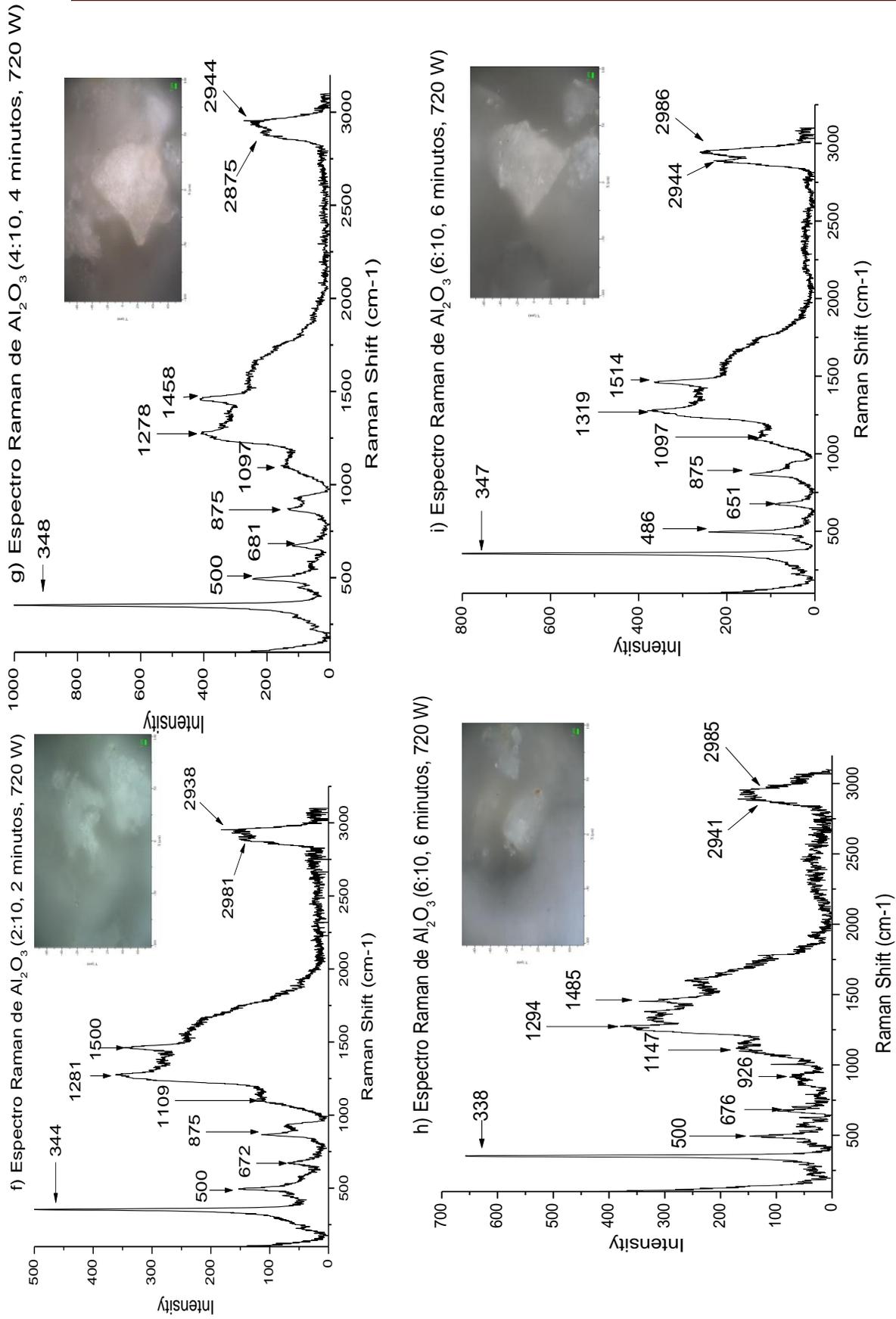


Figura 37. Espectroscopias ramal para muestras obtenidas a 720 Watts.

- **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES:**

❖ Se obtuvieron mezclas de nanopartículas tanto de $k - Al_2O_3$ y $Al(OH)_3$, debido a que la temperatura es una variable que se encuentra inmersa en la irradiación producida por microondas. Y de acuerdo a las reacciones de formación y transición de la alúmina, esta se producen a altas temperaturas que oscilan entre 700°C a 1100 °C, dependiendo de la sustancia con la que se parta, prediciendo así que durante la experimentación no alcanzamos temperaturas superiores a los 800 °C, por lo cual se obtuvo la mezcla anterior mencionada.

❖ A través de los EDS de las muestras sintetizadas a 600 Watts, se puede comprobar que existe una proporción 3:1, relación que especifica Oxígeno y Aluminio respectivamente, por lo que la fase presente es $Al(OH)_3$, dicha relación se encuentra estrechamente vinculada al % peso. Por otra parte en los EDS de las muestras expuestas a 720 Watts, no existe una relación específica de $Al(OH)_3$ o de $k - Al_2O_3$, aunque se puede aproximar más al segundo debido a los datos en % peso y % peso atómico.

❖ En las micrografías de las soluciones expuestas tanto a 600 y 720 Watts, se puede apreciar que la morfología que presentan son aglomeraciones o cúmulos de partículas. En el primer caso, se muestra que la concentración se encuentra vinculada con la porosidad de los polvos y al cúmulo de nanopartículas de forma inversa; es decir, a menor concentración de solución, se obtienen polvos más porosos y los cúmulos son más pequeños e inversamente proporcionales cuando aumenta dicha concentración, también se muestra que el crecimiento de las nanopartículas crecen unidireccionalmente y ordenadas, ya que se pueden observar placas de cúmulos una encima de otra.

Por otro lado en el segundo caso, se muestra de igual forma que existen aglomerados de partículas, solo que estas a comparación al primer caso son más grandes y compactas a mayor concentración de la solución, aunque el crecimiento de las nanopartículas crecen bidireccionalmente y desordenadamente, ya que se puede observar que crecen encima de un cúmulo de nanopartículas

muy parecido al de 600 Watts, por lo que afirmo que existe cúmulos unidireccionales y encima de este crecen cúmulos bidireccionales.

❖ En las dos comparaciones realizadas por MEB; la primer haciendo alusión a las muestra con relación 6:10 y 8:10, empleando 720 y 600 Watts respectivamente; así como también en la segunda comparación la cual está expuesta a una misma concentración, tiempo, pero a diferente potencia (600 y 720 Watts), se puede llegar a la conjetura de que la variación de la potencia, se ve reflejada a que a 50% de irradiación, se presentan morfologías planas, continuas y aglomerados en capas; así como también existe la presencia de incrustaciones de partículas pequeñas; mientras que por otro lado al aumentar la potencia (720 Watts), los cúmulos son más grandes pero no continuos y existe mayor distribución en capas que aglomerados.

❖ De acuerdo a las micrografías individuales de cada una de las soluciones, se puede verificar que existen la presencia de polvos de diferentes tamaños; las cuales aumentan con respecto a la concentración, tiempo, así como también de la irradiación de microondas emitida; mediante dichas micrografías se puede determinar el tamaño de partícula aunque se hace mayor énfasis en la técnica de DR-X.

❖ A partir de los patrones de difracción, los cuales son muy similares, tanto en el ancho como en la forma de los picos, para todas las soluciones; se pudo apreciar cambios que reflejan que la relación de la solución del precursor se encuentra vinculada de forma directamente proporcional a la intensidad de los picos; es decir, a medida que aumenta la relación de la solución aumenta la intensidad de los picos y viceversa. Por consiguiente los picos 120 y 230, aumentan con respecto a la relación de la solución; aunque el pico a 230 aumenta hasta llegar a ser el pico de mayor intensidad, indicándonos que el crecimiento de la dirección de las partículas tiende a modificarse de acuerdo a la relación del precursor.

❖ De acuerdo a los espectro de DR-X y empleando la ecuación de Scherrer se determinó el tamaño de las nanopartículas obtenidas; la concentración y el tiempo se encuentra relacionadas de forma proporcionar con el tamaño de partícula, a medida que estas aumentan, el tamaño de partícula crece y viceversa; aunque la variable concentración es la que refleja mayor cambio en su tamaño.

Se puede determinar que la potencia se encuentra sujeta de forma inversa con el crecimiento de partículas; al aumentar dicha potencia, las partículas a obtener serán de menor tamaño y contrariamente.

❖ De acuerdo a lo antes mencionado, existen excepciones, tales que cuando la concentración aumenta pero la potencia disminuye y se conserva el mismo tiempo, se obtienen partículas pequeñas; mientras que al aumentar la potencia, disminuir concentración y continuar manteniendo dicho tiempo, el tamaño de partícula aumenta, rompiendo con las vinculaciones que existen de forma independiente de la concentración, tiempo e irradiación de microondas.

❖ A partir de los espectros raman de las muestras sometidas a 600 Watts, existe la presencia de bandas con intensidad pronunciada correspondiente a la dispersión raman de 344, 500 y 672; cayendo precisamente a las vibraciones típicas de la fase $Al(OH)_3$ (bohemita), mientras que las bandas siguientes son correspondientes al etilenglicol (859, 1109, 1297, 1484, 2878 y 2943) que representan a la matriz en la que se encuentran embebidas las partículas.

❖ Para las muestras sometidas a 720 Watts, se continúa observando las bandas características de la bohemita y etilenglicol, determinando que existe mayor cantidad de $Al(OH)_3$, que de $k - Al_2O_3$.

❖ Comparando los análisis de MEB, DR-X y Raman, se corrobora con la última técnica la fase presente en las muestras; ya que dicho análisis permiten determinar vibraciones de los enlaces, determinando la presencia de hidrógeno, caso contrario a los análisis EDS quienes no pueden detectarlo. Respecto a esta

parte se tiene una idea de la razón por la que solo se obtuvo la mezcla $(Al(OH)_3)$ y $k - Al_2O_3$. Esta radica básicamente que al sintetizarse las muestras y llevar el secado o calcinado no se llegó a la temperatura de transición de la fase alúmina, debido a que se llevó el secado de las muestras a $100^\circ C$ no permitiendo alcanzar la estabilidad en la alúmina.

❖ Por último cabe enfatizar que la relación solución: agua (2:10), trabajando con menor tiempo (2 minutos) y mayor potencia, son las idóneas para obtener nanopartículas de óxido de aluminio con distribución de tamaño de partícula más homogénea; tomando en cuenta que para efectuar la calcinación deberá trabajarse con una temperatura superior a los $100^\circ C$.

➤ ANEXOS:

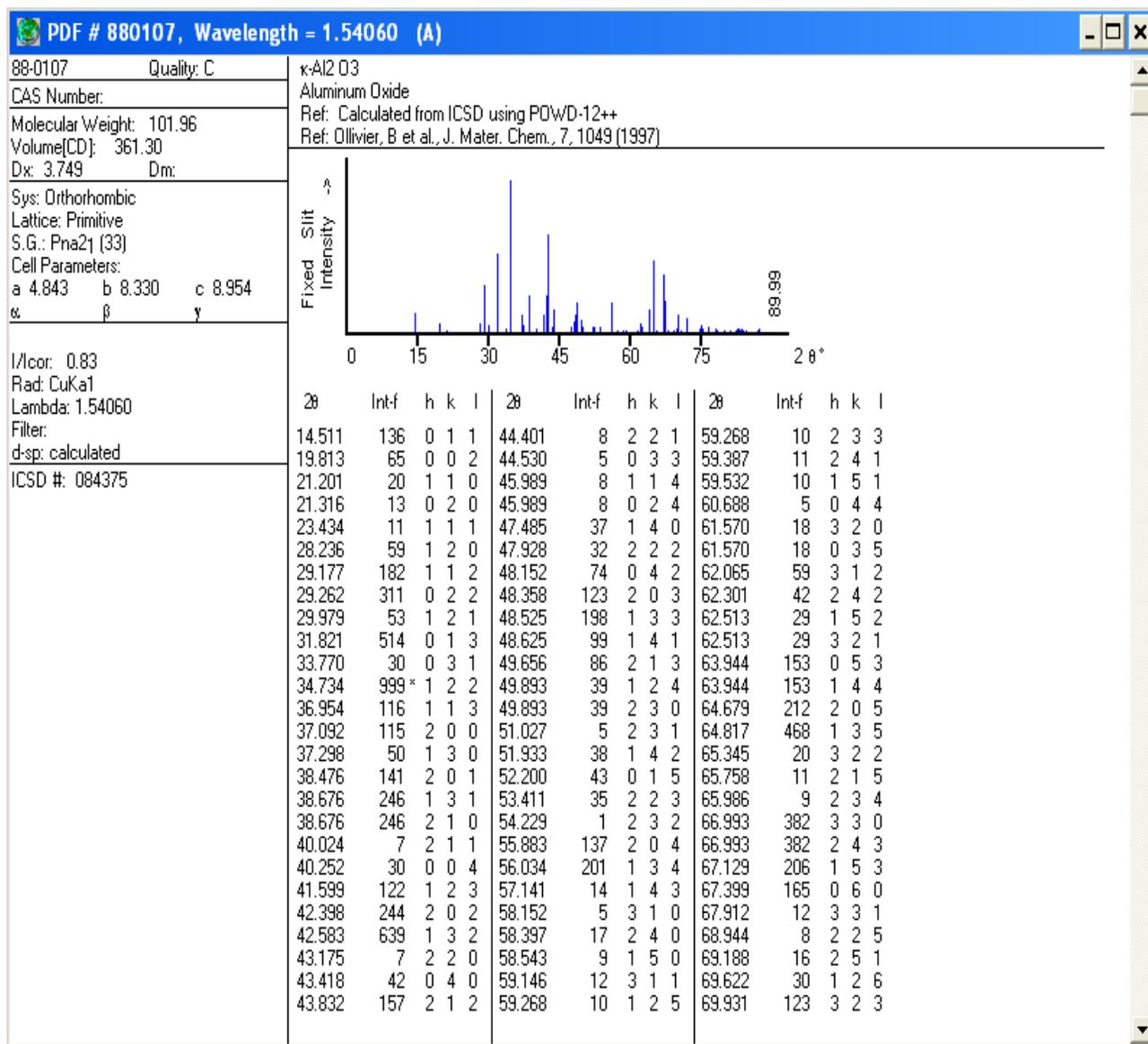


Figura 38. Tarjeta de distancias interplanares para difracción de rayos X $k - Al_2O_3$, obtenida de la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) tarjetas 88-0107.

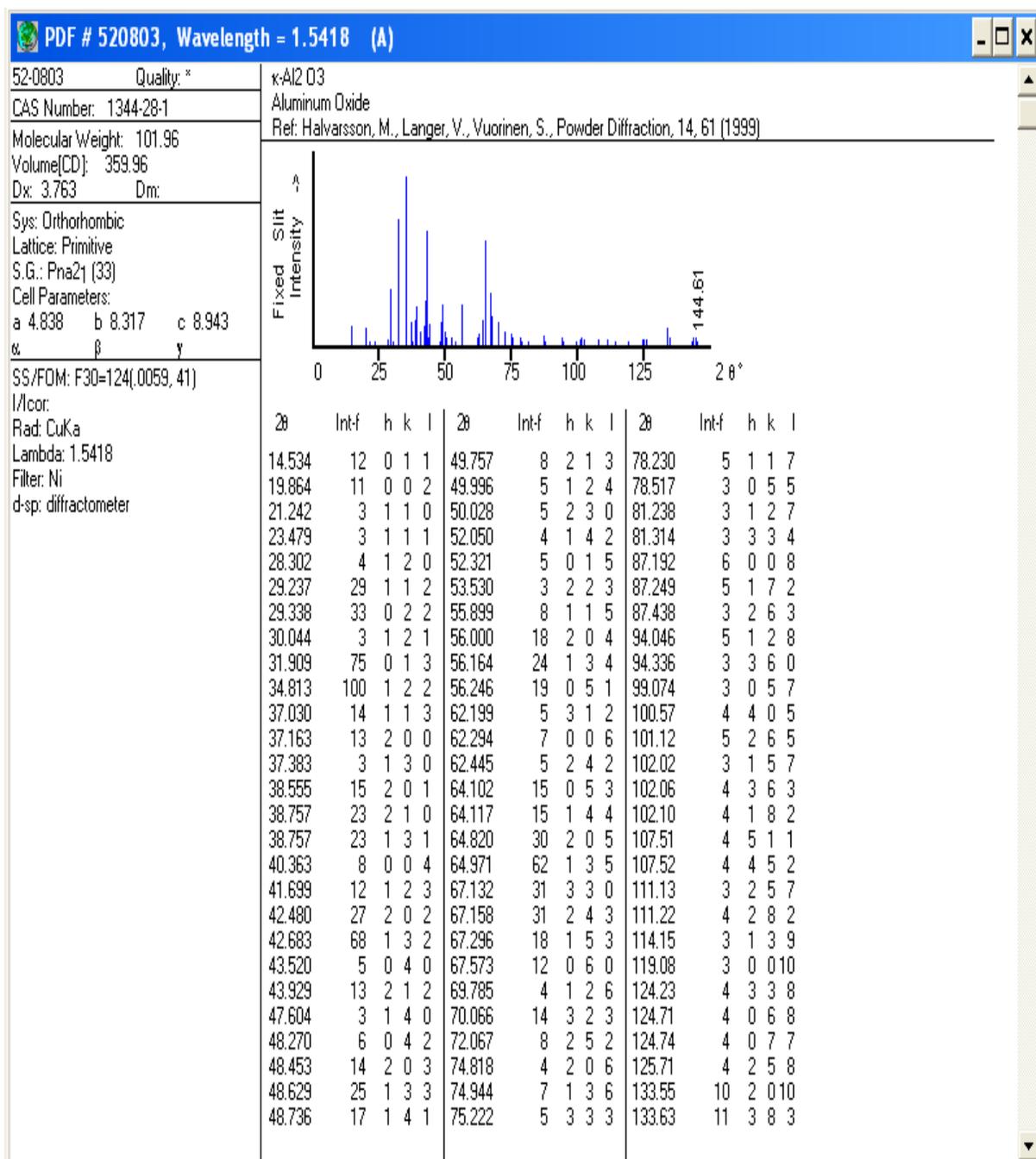


Figura 39. Tarjeta de distancias interplanares para difracción de rayos X $k - Al_2O_3$, obtenida de la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) tarjetas 52-0803.

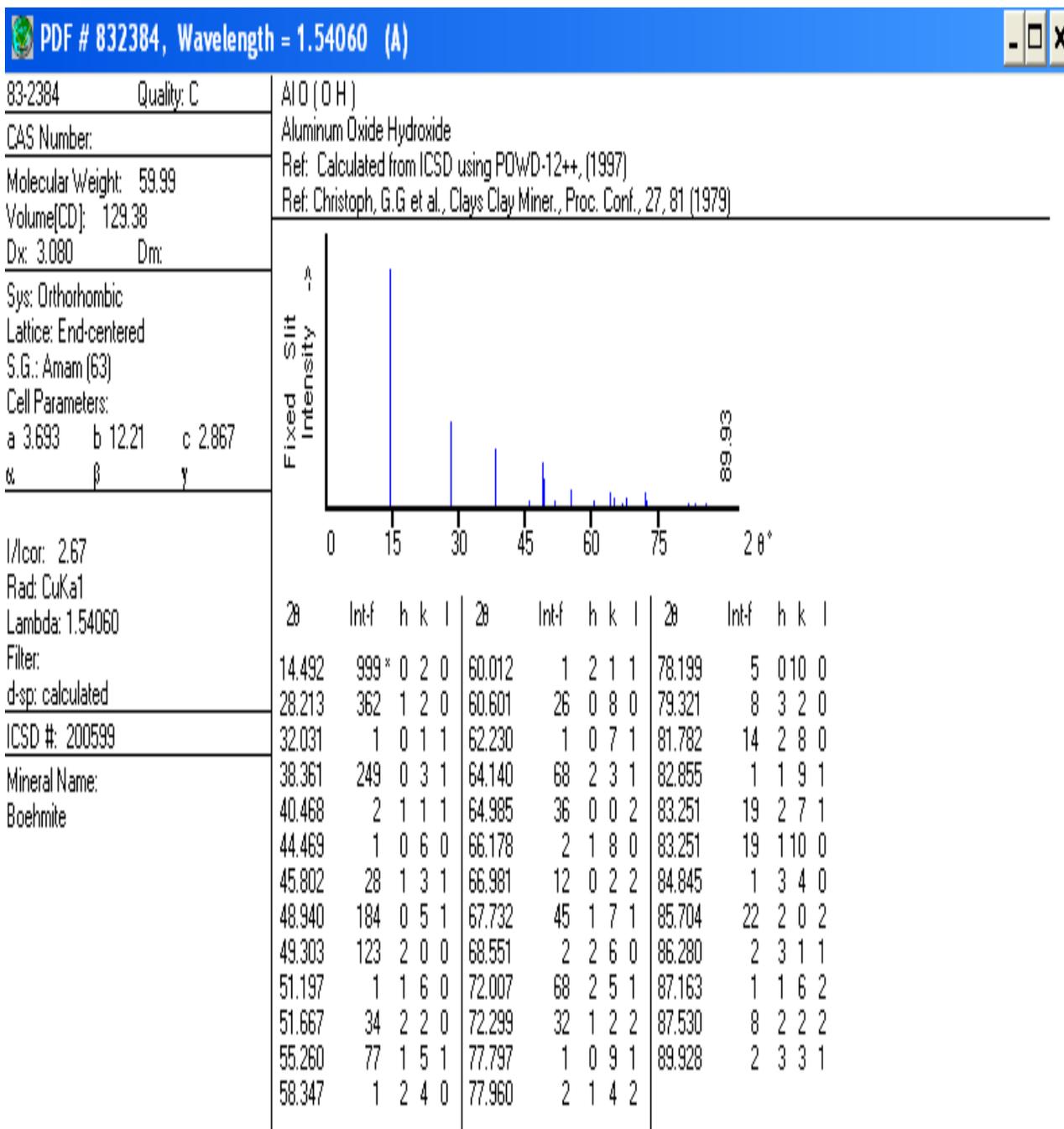


Figura 40. Tarjeta de distancias interplanares para difracción de rayos X $Al(OH)_3$, obtenida de la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) tarjetas 83-2384.

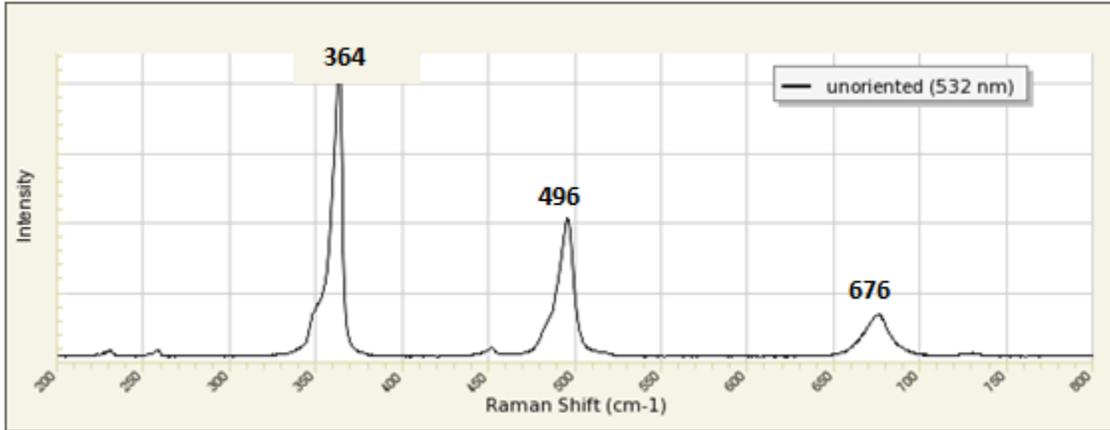


Figura 41. Espectro raman de $Al(OH)_3$, obtenida de la base de datos de RRUFF Sample Data; RRUFF ID: R120123. [36]

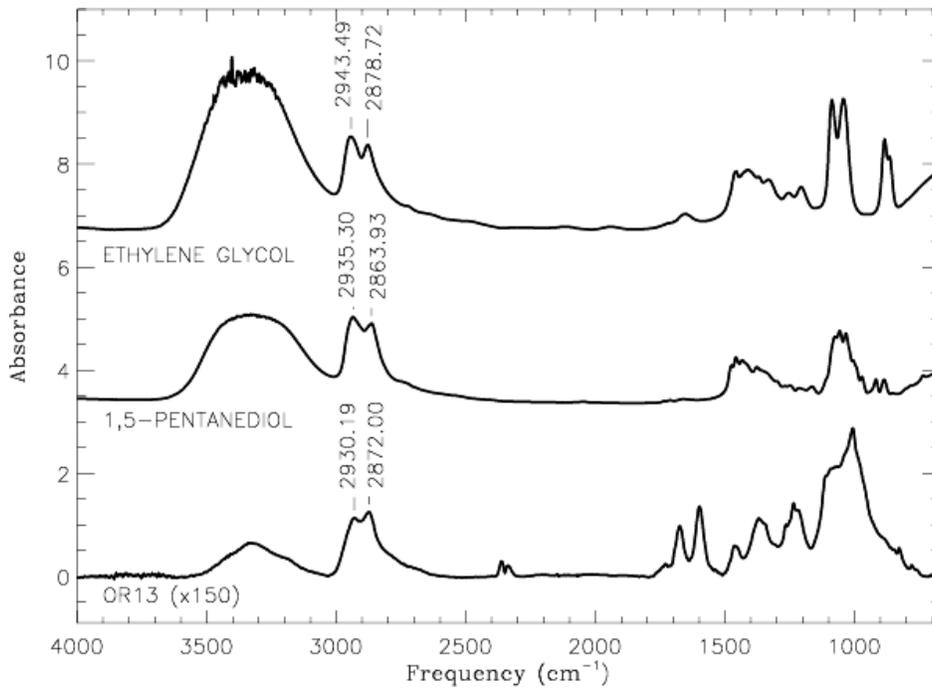


Figura 42. Espectro raman de Etilenglicol obtenida de la base de Astronomy & Astrophysics (Wolrwide astronimnal and astrophysical research). [37]

➤ **BIBLIOGRAFÍA:**

- [1] Gallardo, B. L. (2008). Síntesis de Al_2O_3 por combustión química. México: UNAM.
- [2] Sandoval, G. A. (2006). PREPARACION DE NANOPARTICULAS DE ORO SOPORTADAS TiO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 Y SiO_2 . México: UNAM.
- [3] Lora, J. G. (2012). Estudio de las propiedades electro-ópticas de películas de óxido de aluminio. México: UNAM.
- [4] Leyva, A. G. (2007). Síntesis y caracterización de nano estructuras de óxidos de metales. México: Universidad Nacional de General San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica, Instituto de Tecnología.
- [5] T. Thongchai, S. Larпкиattaworn, D. Atong, M. Kitiwan (2004). Comparison of microwave and conventional sintering of Al_2O_3 - ZrO_2 composites. 18th International Conference on Composite Materials. Pathumthani, Thailand.
- [6] Serrato Rodríguez, J. (2011). Síntesis y caracterización de nano estructuras de Titanio y Alúmina por la ruta experimental sol gel –“dip coating” con aplicaciones en energía solar. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, de <http://www.cic.umich.mx/index.php/programas/proyectos-de-investigacion/2011/proyectos-aprobados/70-instituto-de-investigaciones-metalurgicas/128-sintesis-y-caracterizacion-de-nano-estructuras-de-titania-y-alumina-por-la-ruta-experimental-sol-gel-dip-coating-con-aplicaciones-en-energia-solar.html>.
- [7] González Garza, M. (1996). Obtención del espinel $MgAl_2O_4$ utilizando microondas como fuente de Energía. Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, de eprints.uanl.mx/2914/1/1020115673.PDF.
- [8] Mahecha Arzola, M. (2005). Estudio exploratorio del efecto de la irradiación con microondas en la modificación con aluminio. Universidad Nacional de Colombia, de <http://www.ciencias.unal.edu.co/images/publicaciones/descargas/manuelmahecha.pdf>.
- [9] Crecentes, C. J. (200%). Síntesis orgánica asistida por microondas. Obtención de Óxidos. Universidad de Santiago de Compostela.
- [10] Huang, Zhijian; Goto, Masahide; Hirose, Yukio (2009). Improving sinterability of ceramics using hybrid microwave heating. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(5): 2446-2452.
- [11] M. J. Mayo, D.-J. Chen, DC y de La Haya, "La consolidación de los materiales nanocristalinos por Compactación y sintetización ", pp 165-197 en *Nanomateriales: Propiedades, síntesis y Aplicaciones*. Editado por A.S. Edelstein y R. C. Cammarata. Instituto de Física, Philadelphia, 1996.
- [12] B. L. Hayes, *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM publishing 2002, pp. 11–27.
- [13] W. H. Sutton, *Ceram. Bull* (1989), pp: 68, 376–386.
- [14] D. E. Clark, D. C. Folz, C. Folgar, M. Mahmoud (2005), *Microwave Solutions for Ceramic Engineers*, The American Ceramics Society, Inc., Westerville, OH, pp. 5–30.

- [15] Garrison Sposito (1995), *The environmental Chemistry of Aluminium*, Berkeley, California, pp: 14.
- [16] Schmid, G. (2004). *Nanoparticles. From theory to application*. Weinheim: Wiley-VCH.
- [17] Alivisatos, A. P. (1996). “Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots”. *Science*, pp: 271, 933-937.
- [18] Rao, C. N. R., Müller, A., y Cheetham, A. K. (2004). *The Chemistry of Nanomaterials* (vols. 1 y 2). Weinheim: Wiley-VCH.
- [19] Boldyrev, V. V. (2006). “Mechanochemistry and mechanical activation of solids”. *Russian Chemical Reviews*, pp: 75, 177-189.
- [20] Faraday, M. (1957). “Experimental relations of gold (and other Metals) to light”. *Philosophical Transactions of the Royal Society*. Londres, pp: 145-147.
- [21] Turkevich, J., y Kim, G. (1970). “Palladium: Preparation and catalytic properties of particles of uniform size. *Science*, pp: 169, 873.
- [22] Zhu, H., Zhang, C., y Yin, Y. (2004). “Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation”. *Journal of Crystal Growth*, 270, 722-728.
- [23] Muzafarov, A. M., y Rebrov, E. A. (2000). *Polymer Science*, pp: 42, 55-77.
- [24] Zheng, J., y Dickson, R. M. (2002). “Individual water-soluble dendrimer encapsulated silver nanodot fluorescence”. *Journal of the American Chemical Society*, pp: 124, 13982-13983.
- [25] Sergeev, G. B. (2006). *Nanochemistry*. Amsterdam: Elsevier.
- [26] Xie, R. C., y Shang, J. K. (2007). “Morphological control in solvothermal synthesis of titanium oxide”. *Journal of Materials Science*, pp: 42, 6583.
- [27] Bond, G. C., Louis, C., y Thompson, D. T. (2006). *Catalysis by gold*, 1a ed. Londres: Imperial College Press.
- [28] Zanella, R., Delannoy, L., y Louis, C. (2005). “Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during preparation by deposition-precipitation with NaOH and with urea and by cation adsorption”. *Applied Catalysis A*, pp: 291, 62-72.
- [29] Grunwaldt, J.-D., y Baiker, A. (1999). “Preparation of supported gold catalysts for low temperature CO oxidation via “Size Controlled” gold colloids”. *Journal of Catalysis*, pp:181,223.
- [30] Fernández, A., Caballero, A., González-Elipe, A. R., Herrmann, J.-H., Dexpert, H., & Villain, F. (1995). “In situ EXAFS study of the photocatalytic reduction and deposition of gold on colloidal titania”. *Journal of Physical Chemistry*, pp: 99, 3303-3309.

[31] Li, D., McCann, J. T., Gratt, M., y Xia, Y. (2004). “Photocatalytic deposition of gold nanoparticles on electrospun nanofibers of titania”. Chemical Physics Letters, pp: 394, 387-391.

[32] Edgar Alan Buentello Alvarado (2011). “Desarrollo de Soportes Alúmina- γ /Zeolita- β con estabilizadores Térmicos de Calcio y Bario”, pp: 15-20.

[33]

<http://translate.google.com.mx/translate?hl=es&sl=id&u=http://www.jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st3.html&prev=/search%3Fq%3Dhttp://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st3.html%26noj%3D1%26biw%3D1366%26bih%3D666>.

[34] Thomas DI Costanzo Réactivite d’une alumine monolitique poreuse. Stabilisation de diverse phases d’ alumine de transition. Élaboration de matériaux monolitique poreux. Université Pierre et Marie Curie. Paris, 2001.

[35] www.nanocentro.ipn.mx

[36] <http://rruff.info/chem=H,O,Al/notchem=all/display=default/R120123>

[37] <http://www.aanda.org/articles/aa/full/2009/04/aa10309-08/img25.gif>

[38] <http://fy.chalmers.se/f10mh/CVD/aluminaintro.html>