

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS E INGENIERIA**

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



**“SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS A BASE SiO_2 DOPADAS
CON V^{+5} , Pd^{+2} Y Au^{+1} , PARTIENDO DE SÍLICE AMORFA
RESIDUAL DE CENTRAL GEOTÉRMICA.”**

**Que para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q.I. Jesús Guadalupe Palomares Cárdenas

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Gerardo Cesar Diaz Trujillo

Tijuana, Baja California

Noviembre 2017

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

FOLIO No. 223

Tijuana, B. C., a 10 de octubre de 2017

C. Jesús Guadalupe Palomares Cárdenas
Pasante de: Maestro en Ciencias
Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS

Es propuesto, por el C. Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo

Quien será el responsable de la calidad del trabajo que usted presente, referido al
tema: "SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS A BASE SiO_2 DOPADAS CON V^{+5} , Pd^{+2} , Y Au^{+1} , PARTIENDO DE SÍLICE AMORFA RESIDUAL DE CENTRAL GEOTÉRMICA"
el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- ANTECEDENTES
- III.- PARTE EXPERIMENTAL
- IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN
- V.- CONCLUSIONES

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS E INGENIERÍA


Dr. José Luis González Vázquez
Sub-Director Secretario


Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo
Director de Tesis


Dr. Luis Enrique Palafox Maestre
Director

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Se contó con apoyo financiero de la *Universidad Autónoma de Baja California a través del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología*.

Para lograr hacer efectivo el **Objetivo General**, plantearon una serie de objetivos específicos dentro de los cuales se encuentran:

- Dar **continuidad** en el ámbito regional la investigación dentro del área de aprovechamiento de residuos industriales para generar subproductos, a fin de disminuir el volumen de residuos destinados a confinamiento.
- **Promover** la colaboración entre instituciones educativas en el campo de la investigación,

Fortalecer grupo de investigadores multidisciplinarios dentro del **Cuerpo Académico de Química Aplicada** a fin de logran un avance más acelerado en el proceso de caracterización aplicando técnicas utilizadas dentro del proceso de análisis de materiales.

A raíz de estos objetivos, se genera una serie de proyectos de tesis a nivel Maestría en Ciencias en el Programa Institucional de Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería y dentro registro de proyecto: **Materiales cerámicos nanoestructurados con aplicaciones en las áreas de Ingeniería, Medio Ambiente y de la Salud** en Coordinación de Posgrado e Investigación de la Universidad Autónoma de Baja California y que permite ofrecer el presente trabajo de investigación dentro de la **labor experimental** que se está realizando en colaboración con el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, institución incluida dentro del grupo de colaboradores.

Se desea hacer patente el agradecimiento a **MC. Adriana Tejeda** por el apoyo brindado en soporte técnico en la caracterización mineralógica por medio de Difracción de Rayos X, al **Dr. Omar Novelo Peralta** por el apoyo en Microscopia Electrónica de Barrido, **Ing. Carlos Flores Morales** por apoyo en Microscopia de Fuerza Atómica y **Lázaro Huerta Arcos** por Análisis por Espectroscopia Foelectrónica de Rayos X.

Índice.

I. Resumen.....	¡Error! Marcador no definido.
II. Introducción.....	2
III. Hipótesis.....	4
IV. Justificación.....	5
V. Objetivos.....	7
Objetivos Específicos.....	7
De orden inmediato.....	7
De orden mediato.....	8
VI. Metas:.....	9
VII. Impactos.....	10
Científicos.....	10
Tecnológicos.....	10
Ambientales.....	10
Sociales.....	11
Económicos.....	11
VIII. Marco teórico.....	12
Técnica SOL-GEL.....	19
Técnica hidrotermal.....	24
Dopantes.....	33
Vanadio.....	34
Paladio.....	35
Oro.....	36
IX. Metodología.....	38
Purificación de la sílice.....	40
Preparación material por Técnica Hidrotermal.....	42
Preparación de materiales por Técnica Sol-Gel.....	45

Caracterización.....	47
Difracción de rayos X.	47
Emisión.	49
Difracción.....	52
Espectroscopia de Infrarrojo.	55
Microscopia de Fuerza Atómica.	58
X. Resultados.	60
Espectroscopia de infrarrojo.	60
Difracción de Rayos X.	63
Primera fase tratamiento térmico a 500 °C.....	63
Segunda fase tratamiento térmico 700 °C.....	66
Microscopia de Fuerza atómica.	70
Procesamiento Hidrotermal.....	70
Procesamiento Sol-Gel.....	72
Espectroscopia Foteoelectrónica de Rayos X (XPS).....	74
Sistema SiO ₂ dopado con Oro.	74
Sistema SiO ₂ dopado con Vanadio	77
Sistema SiO ₂ dopado con Paladio.....	80
Microscopia Electrónica de Barrido	83
Sistema SiO ₂ dopado con Oro.	83
Sistema SiO ₂ dopado con Paladio.....	85
Sistema SiO ₂ dopado con Vanadio	87
XI. Discusión.....	90
XII. Conclusiones.	94
XIII. Futuras líneas de investigación.....	96
XIV. Bibliografía.....	97

Mediante un estudio bibliográfico se realizarán métodos para la síntesis de nanopartículas de Sílice (SiO_2), a las cuales se les introducirán elementos metálicos a fin de ampliar su aplicación. En el presente estudio de investigación, se ha partido de un residuo de Sílice generado en Central Geotérmica de Cerro Prieto, de la ciudad de Mexicali B.C.

Dicha Sílice, tiene características particulares; estructura amorfa y sales alcalinas y alcalinotérreas como principales contaminantes y lo interesante una pureza promedio de 92 % de SiO_2 .

En la actualidad no tiene aplicación alguna, se han realizado estudios que permiten su aprovechamiento en sistemas a base de cerámica como sustituto de materia prima base, y se ha logrado incorporar a sistemas de Cerámica tradicional y avanzada, vidrios y cementos primordialmente.

Se ofrecen resultados que permite apreciar la incorporación de iones de Oro, Paladio y Vanadio en el sistema cristalino de tal forma que se obtiene una material que puede ser considerado para dirigir su aplicación a diferentes sistemas que requieran sílice, de tal forma que se da una aplicación a un residuo industrial que a la fecha se dirige a zona de confinamiento laguna de evaporación.

I. Introducción.

La síntesis de nanopartículas ha tomado gran interés hoy en día, ya que gracias a estas se ha logrado un gran avance tecnológico con su uso, ya que se ha sabido explotar el potencial de sus propiedades benéficas. Una de las propiedades más concurrentes en el uso y síntesis van dirigidas hacia mejorar propiedades ópticas, catalíticas, magnéticas y electrónicas. (Feldheim, 2002) Los estudios sobre la obtención de nano partículas a base de SiO_2 Ha sido muy atractivo y constantes debido a las grandes innovaciones que se han hecho a base de este material, ya que se han estado dopando con elementos metálicos para incluir y/o mejorar determinadas propiedades.

Actualmente los materiales a base de SiO_2 dopados han tomado el lugar de materiales utilizados por tradición como es el caso de los dispositivos electrónicos, estos normalmente estaban constituidos básicamente de material metálico conductor, pero con los nuevos avances y gracias a la alteración estructural, al introducir un ion metálico, otorga una capacidad conductora al material de SiO_2 la cual, tiene una ventaja sobre los materiales metálicos ya que estos son de mayor precio en el mercado y pierden eficiencia a la exposición con el calor, en comparación con

material base SiO_2 es muy barato y común, además que sus puntos de fusión son muy elevados y mientras más se calienten más capacidad tendrán para conducir la energía eléctrica, por ello se han estado usando como material base en placas, paneles solares, ánodos, electrodos, entre otros. (Kharisov, 2013)

Para la síntesis de este material se ha estado utilizando varias técnicas de dopaje como lo son: Sol-Gel, y síntesis hidrotermal.

Actualmente las técnicas más utilizadas son; Sol-gel que consiste en hacer una mezcla de un solvente y partículas coloidales las cuales se mantiene en movimiento para lograr el menor tamaño de partícula. Este formara una red donde las partículas de agua quedan atrapadas junto con las partículas coloidales el cual es un gel, que se someterá a un proceso de secado para liberar toda el agua y/o solvente que contenga. (Sakka, 2005) La técnica hidrotermal es considerada de mucho interés debido a su capacidad de sintetizar polvos de alta pureza, (Sakka S. , 2005) debido a las condiciones que se trabajan las cuales son temperaturas y presiones muy altas lo que hace que todo material adentro sea mucho más reactivo. (Ling, 2017)

En presente trabajo, se incluye un tipo de sílice amorfa obtenida de un residuo de sílice de Central Geotérmica, a la cual introduce dentro de su

estructura iones metálicos de Oro, Platino y Vanadio, utilizando dos vías de tratamiento; Sol-Gel e Hidrotermal, con lo que se pretende generar una serie de materiales base SiO_2 que permitan en primer lugar, aprovechar un residuo que en la actualidad está sin aplicación alguna y promover su uso a nivel industrial, como insumo en sustituto de proceso que utiliza sílice grado industrial.

II. Hipótesis.

Por medio de Síntesis Hidrotermal al igual que el método Sol-Gel es posible introducir elementos metálicos base: Paladio, Oro y Vanadio en la estructura amorfa de la sílice obtenida de residuo de Central Geotérmica.

III. Justificación

Durante el proceso de aprovechamiento de vapor usado en las plantas geotérmicas, se genera una serie de residuos gaseosos que son controlados mediante procesos de recuperación como fuente de calor, el líquidos que por lo general es agua que se reinyecta al yacimiento térmico para su aprovechamiento, y los sólidos se dirigen a zona de confinamiento al cual no se le da aplicación alguna y tiende a ser un material que adopta un volumen considerable en el área.

Estudios previos, han permitido llegar a dar un uso adecuada de dicho residuo el cual está compuesto en su mayoría por SiO_2 amorfa y sales solubles en donde predominan el NaCl y KCl, cuyo principal uso es la producción de material vítreo y cerámico después de una purificación previa.

En la actualidad se realiza investigación tendiente a aplicarla en la industria del cemento. Dado que se requiere contar con SiO_2 libre de sales solubles, lo cual se ha logrado a nivel laboratorio aplicando procesos de lixiviación en medios ácidos, básicos y neutros con resultados aceptables, el presente trabajo tiene como objetivo general el extender el uso de sílice amorfa libre de sales y generar una serie de

materiales nanoestructurados con la incorporación de iones metálicos que son Paladio, Oro y Vanadio, modificando las estructuras de la sílice y que aporten propiedades adicionales a los sistemas silícicos que cambien sus características conductoras para aprovecharla y elaborar con este material sistemas o artefactos que puedan explotar o aprovechar dichas cualidades, generar recubrimientos con propiedades conductoras con resistencia a altas temperaturas y que se considere extender su aplicación como sustrato para paneles solares, electrodos, estabilizadores de metales pesados, etc.

Debido a la gran producción de residuos generados por la planta Geotérmica de Cerro Prieto y al gran crecimiento que ha tenido la utilización de materiales generados a base de sílice, se pretende utilizar este residuo para generar materiales con características que los metales pueden ofrecer, y así obtener un material útil y reducir los confinamientos de estos residuos.

IV. Objetivos.

Objetivo General.

Esta investigación se realizara en un orden, primeramente de purificación de residuo de sílice, posteriormente, mediante la síntesis vía Sol-Gel e Hidrotermal, incluir en estructura amorfa de sílice, los iones metálicos: Platino, Oro y Vanadio de manera independiente, identificando la presencia de dichos elementos por medio de Difracción de Rayos X y Microscopia Electrónica de Barrido y el estado de oxidación por XPS. Finalmente, realizar un estudio comparativo a fin de evaluar que síntesis presenta un mejor incorporación del metal en la estructura.

Objetivos Específicos.

De orden inmediato.

- Determinar la composición química de la sílice residual.
- Diseñar el proceso de purificación en base a contaminantes identificados.
- Evaluar la calidad de pureza del material una vez purificado.
- Diseñar formulaciones para cada sistema de Síntesis a aplicar: Sol-Gel e Hidrotermal

- Optimizar los procesos de síntesis mediante Sol-Gel e Hidrotermal de material a base de sílice amorfa dopándola con: Paladio, Oro y Vanadio, en cuanto a tratamiento térmico y de tiempo
- Determinar la composición Mineralógica por medio de Difracción de Rayos X.
- Determinar la composición Morfológica por medio Microscopia Electrónica de Barrido y Fuerza Atómica.
- Determinar el estado de oxidación de los elementos metálicos incluidos en estructura de sílice por medio de XPS.

De orden mediato.

Una vez alcanzado los objetivos inmediatos, se pretende el poder presentar una propuesta de llevar a escala mayor de un proceso de purificación y de esta forma el estimar el aprovechamiento de la sílice en procesos de dopaje de material para obtener material características conductoras.

V. Metas:

- En principio, dar continuidad a la investigación realizada en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería en lo concerniente a la Investigación y Desarrollo de Materiales mediante al aprovechamiento de residuos industriales.
- Promover la formación de recursos humanos en el área de procesos de purificación de material residual.
- Continuar con la investigación de la sílice residual de la Central Geotérmica, dado que al momento se ha logrado la purificación en laboratorio y se pretende llevarlo a mayor escala, extendiendo su aplicación para generar materiales con cualidades conductoras para la utilización en paneles solares y/o como cerámica estructural.
- Difundir la investigación a nivel nacional e internacional en eventos académicos y publicaciones científicas.

VI. Impactos.

Científicos.

Llegar a adaptar metodologías de síntesis de materiales por Sol-Gel e Hidrotermal para la incorporación de iones metálicos a sistema amorfo de sílice residual proveniente de Central Geotérmica

Tecnológicos.

Promover el aprovechamiento de residuo de sílice de Central Geotérmica en la elaboración de materiales que permitan sustituir en procesos industriales a materia prima convencional e inducir el aprovechamiento de dicha sílice como sustituto de otro tipo de insumos. Promover el aprovechamiento de residuo de central geotérmica en la elaboración de materiales a base de sílice que tengan aplicaciones en celdas solares.

Ambientales.

Aprovechar los materiales que son considerados un residuo, para la generación de materiales con una utilidad rentable lo cual producirá un impacto ambiental positivo ya que se reducirán las áreas de confinamiento y su contacto con el medio ambiente.

Sociales.

Mejorar las condiciones ambientales y de salud reduciendo los espacios de confinamiento lo cual mejorara las condiciones de vida para los habitantes de los alrededores.

Económicos.

Promover la utilización de esta sílice para la elaboración de materiales lo cual tendrá un ingreso económico rentable a mediano plazo y reducir sus gastos de disposición.

VII. Marco teórico.

El silicio es un elemento que pertenece al grupo IV de la tabla periódica, es considerado un semimetal, es un sólido plateado brillante de apariencia metálica, este presenta una conductividad relativamente baja pero a diferencia de los metales que la conductividad de estos disminuye conforme se aumenta la temperatura para el caso del silicio pasa lo contrario. El silicio se encuentra normalmente en forma de silicatos el cual forma las rocas, arena, arcillas y otros materiales. No solo se encuentra en forma de silicatos si no que se encuentra como dióxido de silicio SiO_2 el cual es conocido como sílice. (DiPippo, 2012)

La sílice es uno de los compuestos más comunes que se pueden encontrar en la corteza terrestre, está básicamente constituida por átomos de silicio (Si) unidos por enlaces covalentes al oxígeno (SiO_2), con base a este compuesto se forma una polimerización donde los principales enlaces siguen siendo silicio-oxígeno teniendo una estructura tetraédrica, esta conformación de estructuras tetraédricas nos formaría una red cristalina conocida como cuarzo, pero debido a interferencias de otros elementos o condiciones se tienen macro moléculas con diferentes tipos de estructuras, por ejemplo: tetraédricas, planas, trigonal, hexaédricas,

etc. Formando una macromolécula, a este tipo de sílice se le conoce como sílice amorfa debido a que no tiene una estructura totalmente homogénea ni definida. (Guillespie, 1990) (Fanderlik, 1991)

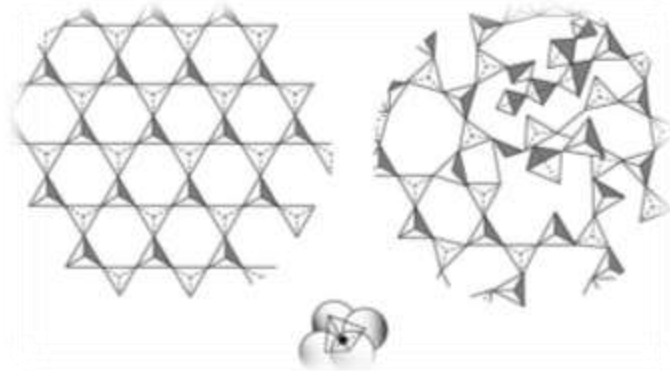


Ilustración 1 Conformaciones de las estructuras tetraédricas. (SCHICK, 2006)

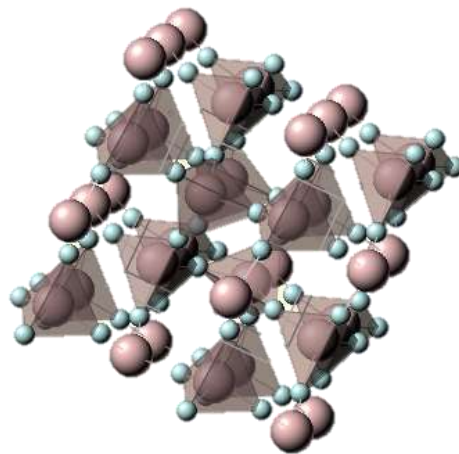


Ilustración 2 Estructura cristalina de la cristobalita. (Barthelmy, Web mineral)

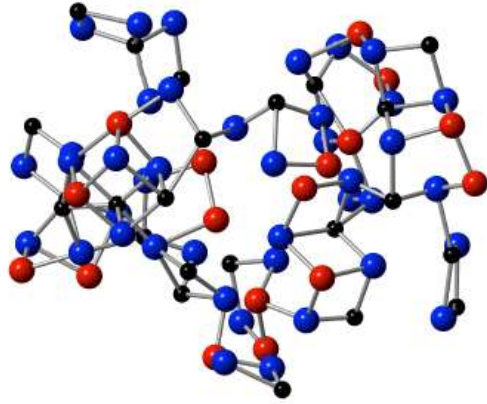


Ilustración 3. Estructura amorfa $G_2Sb_2Te_5$. (Spring 8, 2012)

La sílice es considerada un material poco reactivo y muy estable debido al tipo de enlaces que la constituyen, pero a pesar de eso esta tiene una gran variedad de utilidad en la industria debido a sus características fisicoquímicas las cuales han sido de gran ayuda en procesos industriales de gran tipo, además de la gran variedad de utilidades que se le pueden dar. Unas de las aplicaciones más comunes es la fabricación de vidrios y cerámicas para diferentes utilidades, dependiendo la utilidad que se le dé a esta varía la composición y tipo de vidrio o cerámica. Los productos derivados de la sílice (vítreos y cerámicos) son muy utilizados debido a sus características térmicas, ya que son muy resistentes al calor sin sufrir deformaciones, estabilidad química, propiedades eléctricas entre otras. (Shackelford, 2008)

A pesar de ser considerados materiales poco reactivos los materiales derivados de la sílice amorfa juegan un papel muy importante en la vida diaria como se había mencionado debido a las innovaciones y desarrollo de estos materiales, como se mencionó anteriormente existen diversos tipos de productos derivados de la sílice con diferentes aplicaciones, en este caso nos enfocaremos en el tipo de sílice amorfa, ya que esta posee propiedades que parecerían no ser muy prometedoras debido a la heterogeneidad de su estructura al no poseer una estructura totalmente definida, a comparación de la sílice no amorfa o cristalina. La sílice amorfa no está compuesta total mente de estructuras tetraédricas y esto permite que contenga grupos reactivos como pueden ser OH-, Cl-, entre otros, estos grupos permiten que esta estructura sea más reactiva, además que la estructura posee entradas o huecos lo cual significa que tenemos más área de reactividad y dar oportunidad de modificar su estructura natural. (Bergna, 2005)

Tradicionalmente la fabricación de vidrios y cerámicos ha sido a altas temperaturas, la implementación del proceso sol-gel ha cambiado la situación atreves de este proceso estas se completan a más bajas temperaturas hechas en laboratorio en una de las distintas formas de elaborar un sol-gel está un proceso llamado hidrolisis-polimerización

catalizada con ácido es muy peculiar debido a que se obtienen materiales a temperaturas menores a 100 °C. (Wright, 2001)

Una de las modificaciones que se pueden producir en este material es mediante el dopaje, esto consiste en incorporar elementos con cualidades determinadas que puedan brindar o modificar las cualidades de la sílice en sí, principalmente se usa este método para modificar las cualidades eléctricas, magnética, físicas como dureza, entre otras, un ejemplo de ello es la síntesis de nano partículas de sílice dopadas con núcleo de CeO_2 , $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ esta síntesis se lleva a cabo mediante la técnica de microemulsion que consiste en formar una emulsión de agua en un disolvente orgánico el cual actúa como el aceite en este caso, y la otra fase está conformada regularmente por agua-TEOS- H^+ o OH^- (water-oil) esta mezcla se le aplica agitación hasta que se forma un emulsión lo cual provoca que las partículas se dispersen por toda la emulsión, esto provoca que las partículas resultantes tengan núcleos de CeO_2 como se muestra en a figura siguiente. (Grasset, (2006))

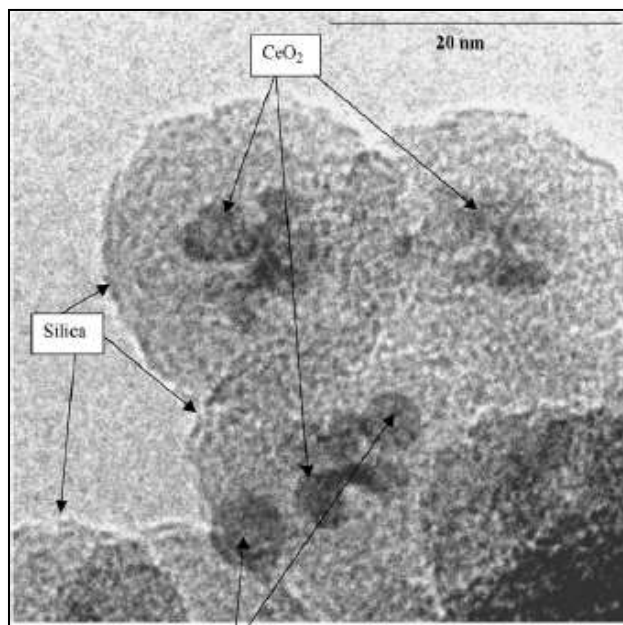


Ilustración 4. Micrografía de los núcleos de nano partículas de $\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ resultados del dopaje por micro emulsión. (Grasset, (2006))

La sílice también juega un papel muy importante para el campo de la síntesis de algunos complejos inorgánicos, ya que el grupo SiO_2 sirve la fase intermedia de partículas dopadas por ejemplo el caso de la síntesis de $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{+2}$ (bpy = Bpiridina) este complejo usado como un film es utilizado para la detección de compuestos tetracíclicos en un electrodo, pero este complejo se va deteriorando debido a la lixiviación del film y esto hace que las lecturas del electrodo no sean repetibles, para esto se realizó una síntesis de este complejo pero en este caso utilizando SiO_2 como núcleo formando de esta forma el complejo RuSiNPs el cual contiene al silicio como un ligante que este le proporciona más fuerza de atracción de

sus componentes y evita la lixiviación y esto permite que el electrodo tenga lecturas más repetibles. (Chen, 2014)

Una de las principales utilidades que se le está dando a estos materiales dopado es para la utilización de cerámicas conductoras para la fabricación de paneles solares, electrodos, estabilizadores de metales pesados, modificaciones en las estructuras de sílice. Una de las cualidades de obtener una cerámica conductora es que esta se comporta diferente a los metales, además de poseer mayor resistencia a las altas temperaturas, esta tiene la capacidad de incrementar la conductividad al aumentar la temperatura, a comparación de los metales conductores que hacen lo contrario ya que en estos la conductividad disminuye a mayores temperaturas, su fabricación es muy rentable ya que es muy reducida en costos.

Además de usarse como material conductor también se utilizan para el uso analítico, ya que al doparse con rutenio esta posee propiedades luminiscentes que son utilizadas para la detección de compuestos como antibióticos y otros compuestos que presentan fluorescencia. (Wang, 2007)

La importancia de modificar esta arcilla o doparla es debido a la capacidad de resistencia que poseen estos materiales no hablando solo

de la resistencia física (dureza) si no a la resistencia térmica que estos poseen. Existen diversas técnicas para llevar acabo el dopaje entre las que se encuentran sol-gel, difusión, siendo la de sol-gel y la difusión las más utilizadas. (Klein, 1993)

Técnica SOL-GEL.

Esta técnica ha sido utilizada desde mucho tiempo atrás, por ejemplo los pigmentos usados en las pinturas de las cavernas de Lascaux en Francia datan de 17000 años atrás, los pigmentos usados fueron hechos con óxidos de hierro y carbón, todos estos en polvos muy finos producto de la sedimentación y dispersión en agua usando aceites naturales como superficie estabilizadora, esto nos puede dar una idea de que tan antiguo es este meto de obtención de polvos y cristales dopados, lo cual les daba una característica peculiar. (John D. Wright, 2000)

La técnica sol gel consiste en tener una mezcla de partículas coloidales solidas suspendidas (sol) donde las moléculas son lo suficientemente pequeñas para mantenerse en movimiento. El Gel es un sólido constante de dos fases donde la fase solida forma una red donde atrapa e inmoviliza la fase liquida. (Serope Kalpakjian, 2002).

Para formar las estructuras M-O-M, Los alcóxidos metálicos $M(OR)_n$ donde M es el metal y R un radical alquilo cumplen este requisito. Los más utilizados para la preparación de geles basados en sílice son tetrametoxisilano $Si(OCH_3)_4$ y tetraetoxisilano $Si(OC_2H_5)_4$, conocidos respectivamente por TMOS y TEOS respectivamente. El precursor de alcóxido de sílice líquido $Si(OR)_4$ reacciona con el agua y se producen las reacciones de hidrólisis y policondensación en presencia de un disolvente común (normalmente alcohol), dado que el agua y el alcóxido son inmiscibles. (Sakka, 2005).

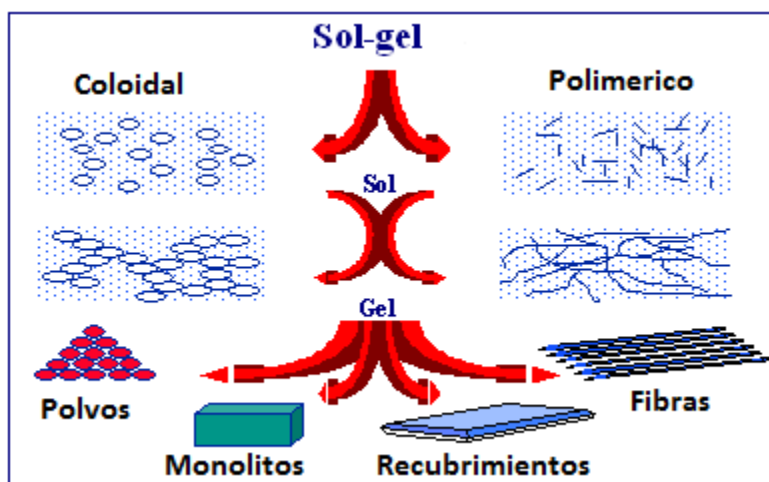


Ilustración 5. Diagrama proceso sol-gel. (Pierre, 2013) (Williams, 2002)

La hidrólisis y la policondensación se pueden acelerar o parar usando un catalizador ácido o base correspondiente, mientras que a pH bajo las partículas se juntan para formar estructuras poliméricas, mientras que a pH altos las partículas aumentan de tamaño, además

depende de la cantidad de agua que esté presente ya que la reacción de hidrolisis puede completarse o detenerse cuando el metal está parcialmente hidrolizado, después de la operación de polimerización, formación del sol, y gelificación, se forma un gel microporoso de alta superficie específica constituida por partículas muy pequeñas.

Posteriormente la policondensación del alcóxido de sílice produce partículas coloidales que se entrelazan unas con otras para formar una estructura tridimensional, después de esta etapa continua la etapa de envejecimiento donde la red sólida inmersa en el líquido continua con su evolución, esta etapa de envejecimiento consta de la polimerización, la sinéresis y la maduración donde la polimerización consiste en la reacción de los grupos hidroxilos que no habían reaccionado que aumenta su conectividad con la red, este proceso sucede por el encogimiento, y la sinéresis es el encogimiento espontáneo e irreversible que se da por la expulsión del líquido a través de los poros de la red del sólido. Una vez envejecido el gel este debe someterse a un proceso de secado y posteriormente a un tratamiento térmico adecuado para conseguir el material que se está buscando.

Esta técnica es muy usual como técnica de dopaje, ya que al preparar las soluciones de sol-gel y se les adiciona algún elemento que por lo general

es un metal en su forma iónica como por ejemplo Pd (paladio), este elemento se queda atrapado dentro de la red el cual que atrapado, después se le da un tratamiento térmico para que la estructura o red polimérica se descomponga dejando el paladio directamente como Pd/SiO₂. (Heinrichs, 1997)

El tamaño de partícula es un punto muy importante a tratar ya que se busca tener tamaños más diminutos posibles, y para esto hay diversos parámetros que se pueden manejar para el ajuste del radio de partícula, tamaño medio de partícula puede cambiar al aumentar la relación molar de agua/tensioactivo. Mediante el control de la relación de agua-agente tensioactivo y la relación de agua-precursor, el tamaño de partícula puede ser controlada, o la velocidad de secado del gel, ya que entre más lenta sea la velocidad de secado el tamaño de partícula será menor. (Son J. H., 2008) (Son J. , 2008)

Recientemente el proceso hidrotermal ha sido uno de los métodos más efectivos para el dopaje de partículas, pero debido a que en ese proceso es necesario el uso de mayor energía calorífica y equipos resistentes a altas presiones se opta por el proceso de sol-gel el cual es un proceso donde todo se lleva a cabo a temperatura ambiente, lo cual significa un menor gasto de energía cuando este se genera en masa. (Li J. , 2009)

La siguiente tabla muestra cómo puede afectar las velocidades de hidrolisis y condensación al aspecto del material obtenido. (CERVANTES, 2015)

Tabla 1. Influencia de la velocidad del secado. (CERVANTES, 2015)

Influencia de las velocidades relativas de hidrolisis y condensación en la estructura del Gel.		
Velocidad de hidrolisis	Velocidad de condensación	Resultado
Lenta	Lenta	Coloide/Sol
Rápida	Lenta	Gel polimérico
Rápida	Rápida	Gel coloidal/precipitado gelatinoso
Lenta	Rápida	Precipitación controlada

El proceso de difusión consiste en tener un sólido en un sistema donde los átomos dopantes se mueven de una región de alta concentración a una de baja a través de un cristal semiconductor. Normalmente en los procesos de manufactura la difusión es un método en donde se implantan o introducen átomos de impurezas al silicio el cual está siendo utilizado comúnmente como SiO_2 todo esto para cambiar su resistividad, la manera en que se realiza este proceso consiste en colocar una capa del material dopante sobre una placa cerámica, y por lo tanto para acelerar el proceso de difusión esto se lleva a altas temperaturas alrededor de 1000 -1200 °C para que el material dopante pueda fluir a través del material a dopar.

Si la capa de dopante difundida tiene una concentración demasiado grande esta puede actuar como un material conductor. (Lluís Prat Viñas, 2010)

Técnica hidrotermal.

La técnica hidrotermal es una técnica de cristalización de materiales y compuestos químicos directamente de una solución acuosa adaptada a un control termodinámico (temperatura, presión y composición química), este sistema es una simulación de un fenómeno hidrotermal natural ocurrido en la tierra debido a las fenómenos geológicos solo que adaptado a nivel laboratorio. (Banyeras, 2004)

Leonardo da Vinci a pesar de no haber sido geólogo pensaba que había 2 ciclos de agua en la tierra, uno era la que todos conocían la de evaporación y precipitación (Runoff), la otra era un ciclo interno donde el agua fluía vertical y horizontalmente bajo la tierra a distintas temperaturas, por medio de canales bajo la tierra, lo cual debido a que algunas corrientes tenían temperaturas altas producían un incremento de presión lo cual provocaba un movimiento de la tierra, este proceso fue denominado como procese hidrotermal. (Pirajno, 2010)

La técnica hidrotermal ha sido muy popular y de mucho interés en los últimos años por los científicos y tecnólogos de diferentes disciplinas particularmente en los últimos 15 años, el término hidrotermal es de origen geológico. Y fue empleada por primera vez por el geólogo británico, Sir Roderick Murchinson, para describir la acción del agua a elevada temperatura y los cambios de presión en la corteza terrestre, lo cual conducen a la a la formación de muchas rocas minerales. Con el paso del tiempo y la experimentación de este proceso se han innovado nuevas técnicas que consisten en el uso de soluciones acuosas e este proceso se le denomina hidrotermal por el hecho de poseer agua, pero además de de esta técnica han utilizado solventes orgánicos, amoniaco, hidracina etc., a este proceso se llama solvothermal. (Balandin, 2008)

El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes del sistema así como para poder hacer reaccionar sustancias poco solubles como los silicatos, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros, etc. El agua al ser calentada a temperaturas más altas que su punto de ebullición genera mucha mayor presión que la ordinaria, el K_w podría llegar a ser hasta 10^{-6} en lugar de 10^{-14} que es la constante de equilibrio del agua a condiciones normales. Esto implica que hay una mayor concentración de iones OH^- y H_3O^+ , y como el agua es considerada

un anfótero ósea que puede trabajar como una base o un ácido capaz de causar ataques acido-base lo bastante fuertes y agresivos. (Han, 2012)

La presión de existente en condiciones de trabajo hidrotermal está determinada por el porcentaje de llenado del recipiente de reacción, aumentando a medida que lo hace el llenado del recipiente. (Alves, 2013)

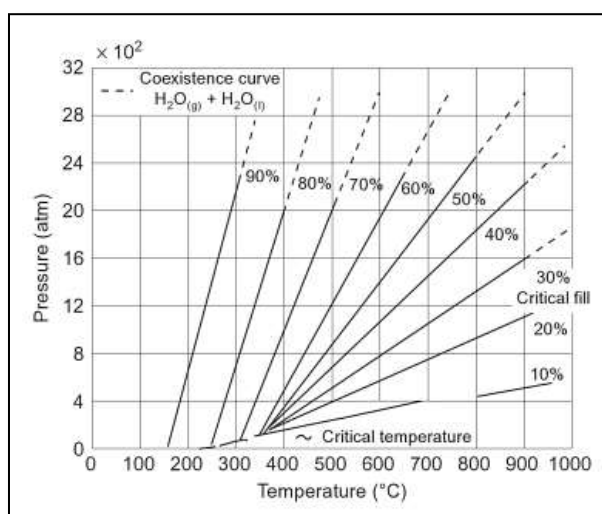


Ilustración 6. Diagrama PVT propuesto por Kennedy. (Byrappa, 2013)

En la figura anterior se muéstrala dependencia de los tres factores que influyen en un sistema hidrotermal, presión, volumen, y temperatura, esta grafica fue propuesta por Kennedy en la cual muestra como varia la presión de acuerdo a la temperatura y el porcentaje de llenado de la capsula, además de presentar la temperatura y porcentaje de llenado crítico. (Byrappa, 2013) (Barrer, 1982)

Este proceso o síntesis por hidrotermal ha sido muy utilizado para la síntesis de nanopartículas, de óxidos metálicos, y fabricación de membranas de separación de gases entre otras cosas pero principalmente para la síntesis de nanopartículas, varios científicos han estudiado las características de la síntesis hidrotermal como los parámetros de temperatura, presión y los efectos que conllevan esas variantes, como los científicos Hao y Teja reportaron que a mayor temperatura el tamaño de la partícula disminuye, pero lo contrario fue mostrado por Hakuta quien concluyó que el tamaño de las partículas aumenta conforme al aumento de temperatura. Pero en fin se puede decir que la temperatura influye con el tamaño de la molécula. (Kriedemann, 2015) (Ralf Riedel, 2012)

Además del sistema hidrotermal existe el método solvotermal, el cual se caracteriza por la utilización de un solvente orgánico este proceso es un poco más lento que el proceso hidrotermal, pero a diferencia del sistema en el cual se utiliza agua es que utilizando un solvente orgánico nos permite controlar de manera más fácil el tamaño de las partículas o cristales formados por medio del manejo del tipo de solvente, la temperatura, el tiempo y la velocidad de secado. (Speyer, 2015) (Zanella, 2012)

Actualmente se ha estado buscando utilidades a los productos de desechos industriales, todo esto para reducir el impacto ambiental y además reducir costos de disposición y por qué no, obtener un ingreso más. (Rodella, 2014)

Para todo esto la ventaja de hacer estas innovaciones a partir de la sílice es que se puede encontrar en cualquier lugar del planeta y existen muchos tipos de estas, y en ocasiones esta sílice también es considerada como un desecho industrial, y que mejor manera de aprovechar esos recursos. En muchas industrias se obtiene sílice residual la cual es considerada un subproducto de su proceso el cual también lo consideran un desecho inservible y a este hay que disponerlo ya que puede causar un impacto negativo tanto ambiental como de salud hacia las personas que se encuentran a los alrededores, ya que estas partículas pueden causar daños pulmonares como la silicosis, que es una enfermedad producida por la exposición de partículas de sílice al tejido epitelial, (Perkins, 2012)

Un ejemplo de ello es la cascara de arroz la cual está constituida principalmente por sílice y esta al ser triturada o llevada al proceso de combustión libera pequeñas partículas dispersas en el aire la cuales son respirables y pueden causar enfermedades como la silicosis. Estas nanopartículas de sílice son tan pequeñas que pueden atravesar los poros

de la piel y provocar otras enfermedades. (Fontes, 2004) (Ostrowski, 2014)

La planta geotérmica de cerro prieto está localizada en la parte norte de baja california México, para ser más precisos en el sur del valle imperial de Mexicali. (DiPippo, 2012) Esta planta se encuentra entre los campos más grandes del mundo de producción de energía geotérmica, el cual es el cuarto mayor generador de energía geotérmica esta posee una capacidad de 720 MW pero la cual solo genera 540 MW. La energía generada de esta planta es producida a partir de la fuerza de vapor de agua que es calentada debido al calor volcánico que calienta los mantos friáticos de la región, lo cual evapora el agua, saliendo a gran presión, la generación de energía eléctrica de esta planta representa un 75% de la capacidad geotérmica de México la cual es de 953 MW y cumple con más de 50% de las necesidades totales de energía de Baja california. (Gupta, 2007)

Actualmente abastece aproximadamente a 600 000 usuarios entre los cuales están giros comerciales e industriales. (Boyd, 1995)

Estas unidades están constituidas por unos posos de producción donde sale el vapor provocado por el calor geotérmico al entrar en contacto con los mantos acuíferos, este vapor sale en grandes cantidades a gran

velocidad, generando así el movimiento de una turbina generadoras de corriente eléctrica.



Ilustración 7. Imagen aérea de la ubicación de la planta geotérmica de cerro prieto. (DiPippo, 2016)

El vapor sale a altas temperaturas y a gran velocidad desde el fondo de la corteza terrestre, así que este entra en contacto directo con los minerales que se encuentran en la composición de ese suelo lo cual genera un arrastre de estos, mientras el vapor sale de los posos la temperatura del vapor va disminuyendo provocando que los minerales se vayan condensando y el este material queda incrustado a lo largo de las tuberías y conexiones de los posos , el principal mineral encontrado en esos tubos es el silicio en forma de sílice, que debido a las altas temperaturas y altas presiones, esta se polimeriza y se incrusta en las salidas de los tubos y las canaletas. (Sweedler, 1995) (Banyeras, 2004)

Se han hecho diversos análisis químicos detallados sobre los fluidos generados por la condensación del gas o vapor que se produce en la planta, estos análisis fueron hechos por pruebas recogidas de 30 pozos geotérmicos por más de 12 años todo esto para conocer los procesos físicos y químicos que se llevan en el lugar, con base a los estudios de análisis químicos realizados se encuentra que los gases generados contienen muchos minerales pertenecientes del subsuelo, entre ellos destacan la presencia de Cl^- , Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{+2} , B^{+3} , HCO_3^- y SiO_2 . (Mazor, 1979) El origen de todos estos elementos y sales puede ser generado debido a la mezcla de aguas del río Colorado y agua de mar, para posteriormente ser evaporada por procesos magmáticos. (Truesdell, 1981)

Entre estas sales contenidas en los fluidos generados en la planta geotérmica la sílice (SiO_2) es un caso particular ya que su alto contenido en este fluido genera problemas en la ampliación de las instalaciones de la planta eléctrica ya que este fluido contiene más de 900 ppm, la saturación de esta sílice ha provocado una alta cantidad de desecho además de la incrustación de escamas de esta sílice en los equipos del proceso, para lo cual se ha estado utilizando NaOH , KOH y NH_4HF_2 para disolver y limpiar los equipos (Hurtado, 1990)

Se han hecho varios estudios sobre como atacar el problema de la precipitación de esta sílice, uno de ellos es atacarlo directamente desde sus propiedades químicas como lo es el pH, ya que al elevar el pH hacia que la sílice se precipitara, entonces un ligero bajón de pH mantendría la sílice en solución y no se estaría incrustando en las tuberías pero esto claro que genera un costo. (Weres, 1981)



Ilustración 8. Muestra de incrustación mineral típica de cerro prieto. (Valdez, 2013)

Debido a esto, se han estado buscando maneras de disminuir la cantidad de sílice generada en la planta ya que este desecho se acumula en la lagunas de secado, se están aglomerando y los depósitos se están aumentando, para esto se han hecho distintos estudios a esta sílice y se han hecho propuestas para su utilización, una de las principales utilidades que se les ha dado es utilización en cemento, hasta con un 25% en el

cemento portland con la sílice de cerro prieto, con esto se ha logrado un incremento en la hidratación del cemento debido a la estructura amorfa que posee la sílice, ya que los porcentajes de agua no evaporable en el cemento con sílice de cerro prieto fueron superiores a los del cemento normal (Escalante-García, 1999)

Debido a que esta arcilla posee una estructura amorfa la cual no es muy útil para formar materiales resistentes con la formación de cristales, pero al poseer esta estructura totalmente amorfa se considera que es una sílice reactiva debido a la gran cantidad de grupos salientes que posee y los huecos o espacios que nos permitirán introducir elementos que puedan modificar las cualidades de esta sílice. (Boyd, 1995)

Dopantes.

Como bien se ha estado hablando sobre la sustitución de un átomo de silicio por un elemento metálico todo esto para poder modificar las características y cualidades del material. En esta investigación se enfocara en 4 elementos que son el Vanadio (V), Paladio (Pd) y Oro (Au) las características de cada elemento se muestran a continuación:

Vanadio.

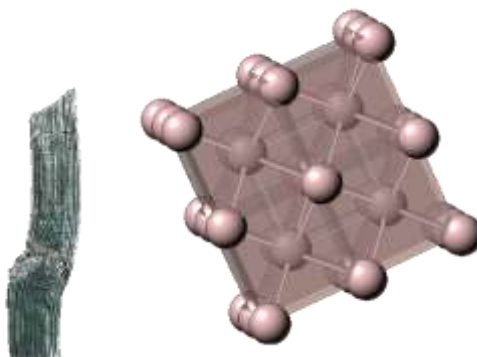


Ilustración 9. Forma física y estructural del vanadio.

El vanadio está situado en el grupo 5 de la tabla periódica, este posee el número atómico 23 y es considerado un metal de transición. Aunque este esté muy disperso a lo largo de la corteza terrestre, este se encuentra en forma de ion vanadato, (VO_4^{3-}), el compuesto más importante es el V_2O_5 el cual es utilizado como catalizador en el proceso de manufactura del ácido sulfúrico (Guillespie, 1990). Una de las principales fuentes de vanadio esta en los combustibles, el vanadio esta presente en los combustibles antes de ser refinados, ya que este puede causar problemas de corrosión si el combustible contiene el metal, además que este forma una gran cantidad de ceniza provenientes del elemento con tales solo concentraciones de 100 ppm. (Vaamonde, 2001)

Paladio.

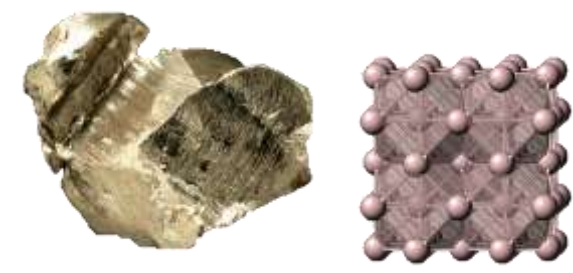


Ilustración 10. Forma física y estructural del Paladio

(Merck KGaA, 2017) (Barthelmy, Web Mineral, 1997-2014)

El paladio está situado en el grupo 10 de la tabla periódica y posee un número atómico de 46 es un metal de transición, este elemento es usado principalmente en soldaduras y aleaciones metálicas para la fabricación de resistencias eléctricas , prótesis dentales y como catalizador de algunas reacciones, el paladio ha sido un catalizador muy eficiente en la separación de gases como lo son el amoníaco y el hidrogeno ya que este elemento tiene la capacidad de absorber o almacenar el hidrogeno hasta 90 veces su propio volumen, formando hidruros, esta cualidad lo ha puesto como los principales catalizadores en la purificación y separación de gases, la hidrogenación y deshidrogenización. (Grochala, 2004)

Oro.

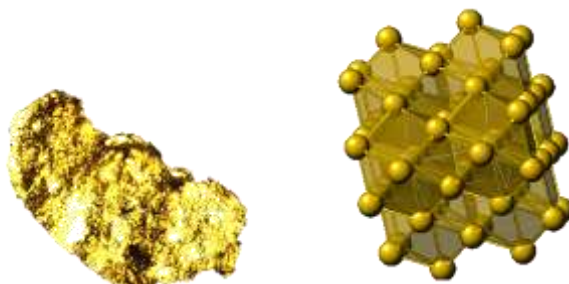


Ilustración 11. Forma física y estructural del Oro. (Barthelmy, Web Mineral, 1997-2014)

Este elemento está situado en el grupo 11 posee un número atómico de 79, un peso atómico de 196.96 g/mol es un metal de transición blando de color amarillo maleable y dúctil, lo que lo hace tan especial es que es uno de los elementos más estables ya que no reacciona con la mayoría de sustancias químicas pero este es muy sensible al cianuro, su principal utilidad es en la joyería por ser un metal precioso, pero además de esto el oro es un elemento con una gran capacidad de conducir la energía eléctrica, es por eso que se utiliza en la producción de componentes eléctricos y algunos catalizadores, es utilizado para la detección de melanina en la leche líquida usando nanopartículas de Au/SiO₂ para mejorar las señales de RAMAN (Li R. , 2016), estas nanopartículas son sintetizadas mediante la adición gota a gota de una mezcla de etanol-TEOS a una solución de concentración conocida de cloruro de oro todo bajo agitación constante, y la solución coloidal fue llevada a envejecimiento por 1 día y fueron lavadas con agua desionizada repetidamente en varias ocasiones. Estas

nanopartículas son tan especiales debido a la gran estabilidad que poseen y a la gran eficiencia fotodinámica a la luz UV. (Meena, 2016)

VIII. Metodología.

En esta investigación se busca como principal fin modificar las cualidades de la sílice amorfa al doparla con un elemento ajeno a la estructura que esta posee, este proceso se llevara a cabo por el método de hidrotermal como se ha estado mencionando anteriormente ya que este ha sido el método más utilizado en la actualidad para el dopaje de estos materiales, se ha estado trabajando con el proceso de dopaje actualmente e bastantes proyectos, todos estos para que al final de su proceso se obtenga un producto a base de sílice con cualidades útiles, ya sea como un material conductor de electricidad, propiedades aislantes, materiales con alta dureza, materiales abrasivos, entre otros usos.

El material con el que se trabaja en esta investigación, una sílice producto del condensado emitido por los gases generados en por el calentamiento de los mantos friáticos, este vapor arrastre en su transcurso minerales presentes en ese tipo de suelo, al final ese vapor es condensado y llega hasta las lagunas de condensación donde se obtiene el producto de desecho que es la sílice junto con todos los minerales que se encontró a su paso, esta sílice tiene una apariencia de color blanco la cual se queda asentada a lo largo de los canales formando un cumulo de desecho,

estudios realizados a este tipo de sílice se llegó a la conclusión de que este tipo de sílice tiene una estructura amorfa, esta cualidad de poseer una estructura amorfa nos puede dar la oportunidad de incorporar elementos que puedan darle un tipo de cualidad a este tipo de sílice para posteriormente darle una utilidad.

Para darle esa cualidad hay que incorporar elementos que nos puedan brindar ese tipo de cualidad, para ello se pretende incorporar o dopar este tipo de sílice con elementos metálicos elegidos principalmente por su capacidad de conducir la energía eléctrica, los elementos que se utilizan en esta investigación son indio(In), Itrio(Y), Paladio(Pd) y Oro(Au), todos estos elementos son considerados por su capacidad conductora de electricidad, para que estos puedan brindar ese aporte al material que queremos crear.

Al obtener los productos del experimento estos se caracterizaran por espectroscopia de IR, espectroscopia de barrido y difracción de rayos X.

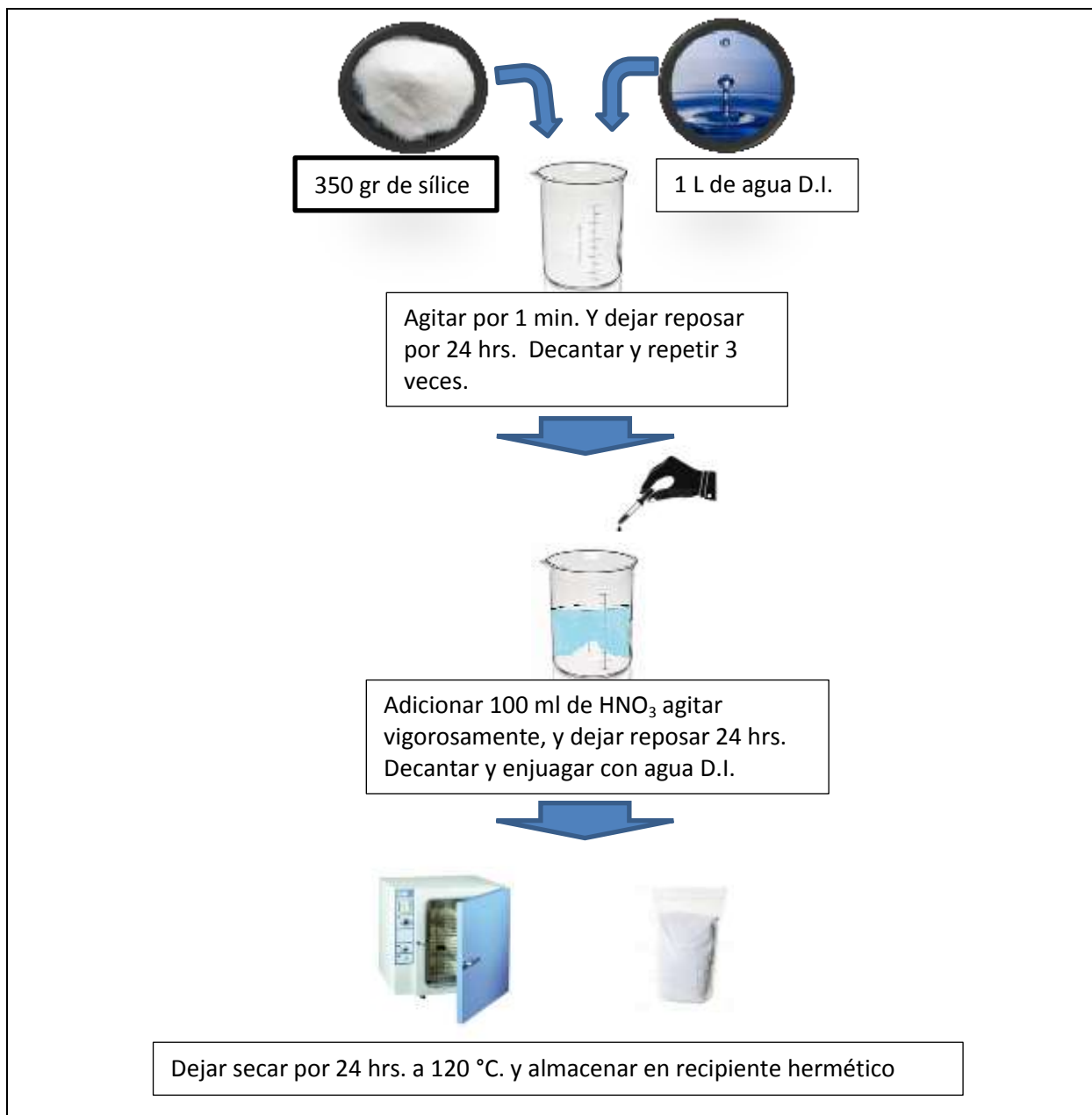
Estos resultados serán comparados con muestras de similar concentración pero preparados por la vía sol-gel con un tratamiento térmico para determinar la diferencia estructural del material dopado por los diferentes métodos, pero con diferente tipo de sílice.

Para ello se han estado revisando los distintos tipos de técnicas utilizadas en la tecnología de dopaje de materiales, para llegar al método más conveniente para esta investigación.

La temperatura juega un papel muy importante en estos procesos por lo cual se vuelve un punto crítico por lo cual no hay una clara referencia de cuál es la temperatura y tiempo establecido para la síntesis de este proceso.

Purificación de la sílice.

Para empezar a introducir elementos metálicos en la estructura de la sílice, primeramente se toma la sílice que fue colectada de la planta geotérmica de cerro prieto, esta sílice contiene una gran cantidad de minerales, por cual el primer paso es la purificación de esta, para ello se toma una cierta cantidad de sílice cruda (sílice colectada de los desechos de la planta geotérmica sin ningún tipo de purificación) y se somete a lavados para que así la mayor cantidad de sales minerales solubles en agua se puedan eliminar para ello se hace lo siguiente, conforme a Diagrama de Flujo:



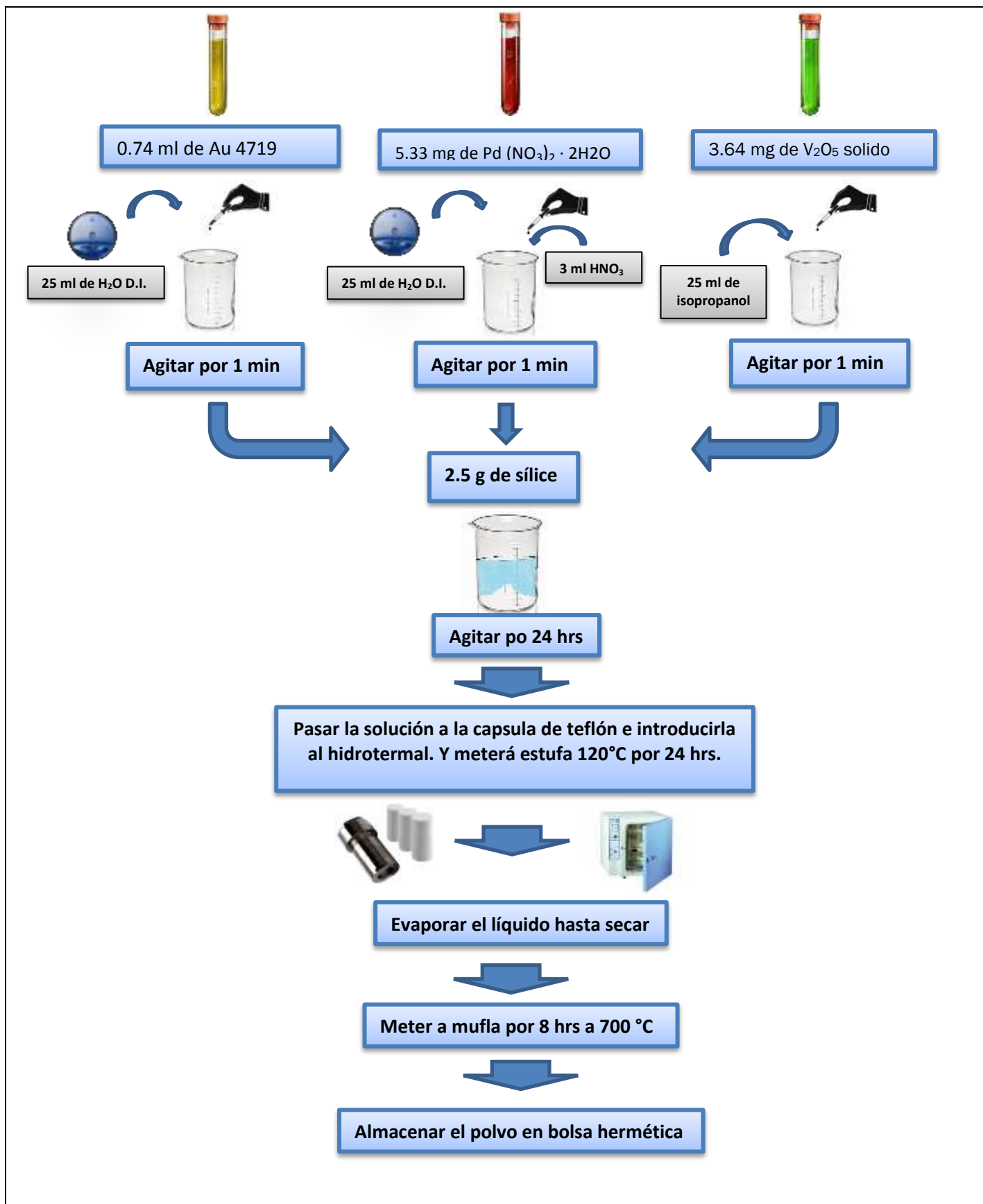
Para empezar a introducir elementos metálicos en la estructura de la sílice, primeramente se toma la sílice que fue colectada de la planta geotérmica de Cerro Prieto, esta sílice contiene una gran cantidad de minerales, por cual el primer paso es la purificación de esta, para ello se

toma una cierta cantidad de sílice cruda y se somete a lavados para que así la mayor cantidad de sales minerales solubles en agua se puedan eliminar para ello se hace lo siguiente: Se toman 350 gr de sílice cruda y se adicionan a un vaso de precipitado limpio de 1 litro, se le adicionan 1000 ml de agua desionizada lentamente y se agitar vigorosamente por 1 minuto. Posteriormente, dejar reposar durante 24 hrs. y decantar el líquido, sin desechar la sílice, repetir los pasos de lavados hasta prueba negativa de cloruros, indicio de ausencia de sales alcalinas. Preparar 1000 ml de solución 1:10 de ácido nítrico, adicionar y agitar vigorosamente por 5 minutos, dejar reposar durante 24 horas, y decantar el líquido sin desechar el sólido. Repetir una vez más los pasos de igual forma hasta prueba negativa de cloruros. La sílice húmeda se lleva a sequedad a 100°C/24 Hs., obteniendo finalmente el insumo de partida para promover su dopaje.

Preparación material por Técnica Hidrotermal.

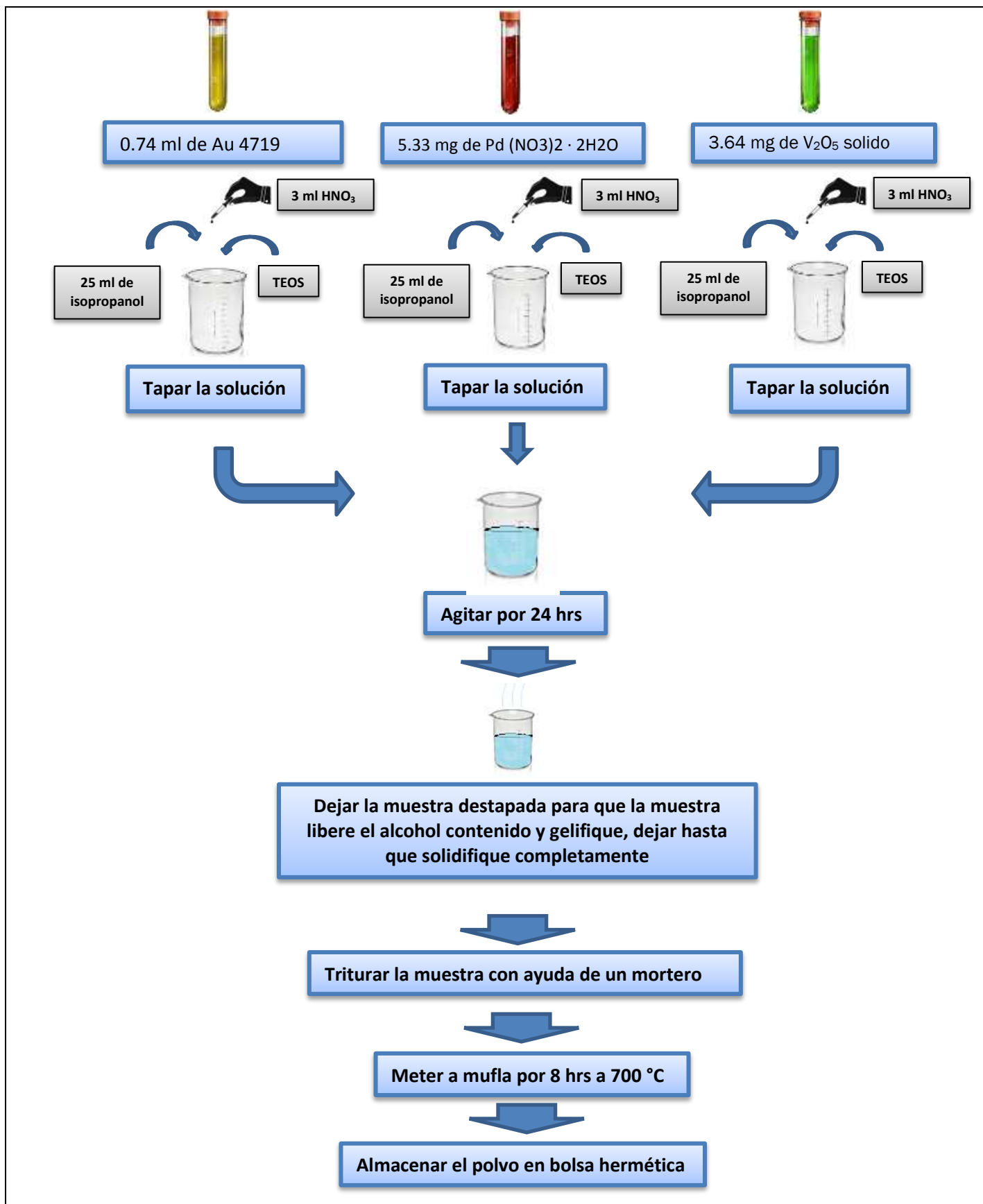
Mediante el diagrama de flujo es posible apreciar las etapas de preparación y obtención de los diferentes materiales aplicando técnica Hidrotermal, se parte de una solución acuosa de 25 mL y adicionan 0.02 mmol de solución con iones de Oro (Sol. De Oro), Paladio ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

y/o Vanadio (V_2O_5). Se realiza la mezcla y homogeneiza por medio de una agitación y posteriormente se incorpora sílice previamente purificada y dejar en digestión por un periodo de 24 Hs. (JIANG., 2015) . (Malik, 2016). Una vez concluido el proceso de digestión, se transfiere a recipiente de teflón, para incorporarse a PARR INSTRUMENT 276AC T304 060, se sella completamente y se introduce al estufa a una temperatura de 120 °C durante 24 hrs.. (Sanjeev, 2016). Finalmente, se extrae de estufa y deja enfriar a temperatura ambiente y evapora la fase liquida restante y la fase solida es tratada a 700 °C por 8 hrs.



Preparación de materiales por Técnica Sol-Gel.

Se parte de una solución de mezcla de 15 ml de metanol y 5 ml de HNO_3 1:1, se le adiciona 0.02 mmol de Au^{+3} , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o V_2O_5 , Se homogeneiza por 1 minuto y agrega 41.61 mmol y deja en digestión por 24 horas y deja evaporar lentamente. Una vez que la muestra este solida se lleva a sequedad 120°C por 24 hrs. para eliminar todo el solvente y finalmente se trata por un tratamiento térmico de 700°C por 8 hrs. Procesamiento se puede apreciar en el Diagrama de flujo que se presenta a continuación:



Caracterización.

Difracción de rayos X.

Historia:

En 1895 el físico alemán, Wilhelm Roentgen (1845-1923) estaba experimentando con un tubo de rayos catódicos el cual había cubierto con un papel negro, cerca de su mesa de trabajo había un hoja de papel cubierta con un material fluorescente, platino cianuro de bario. Roentgen pronto se dio cuenta que el papel se iluminaba en la oscuridad cuando el tubo estaba encendido, y se dio cuenta que el brillo se interrumpía cuando el tubo se apagaba.

Ya se sabía que los rayos catódicos no podían viajar lejos en el aire ni por las paredes de tubos de vidrios, sin embargo la fluorescencia aparecía aun y cuando la hoja se encontraba a más de 2 metros de distancia, la nueva radiación que causaba la fluorescencia en la hoja de papel no podía deberse a los rayos catódicos, fue allí donde Roentgen se dio cuenta que estaba frente a otro tipo de radiación, debido al desconocimiento de esto decidió llamarlo rayos X, ya que el termino X se le usaba con frecuencia para representar una cantidad desconocida.

Lo más sorprendente de estos rayos X es que tenían la capacidad de penetrar a través de las paredes de los vidrios y otros obstáculos en su

camino, en algunos de sus primeros experimentos Roentgen mostro que podía producir la fotografía de los huesos, como se muestra en la ilustración 12, Roentgen realizo varios experimentos exhaustivos con su descubrimiento llegando a la conclusión de que los rayos x están formados por ondas electromagnéticas con longitudes de onda muy cortas y frecuencias muy altas, estos se producen mediante las colisiones de los rayos catódicos (electrones) con las paredes del tubo de rayos catódicos o con el ánodo del tubo, también se pudo observar que los haces de rayos x más intensos se producen colocando el cátodo a un ángulo de 45° aunque este descubrimiento fue muy importante para la medicina, también fue muy relevante para para los físicos ya que fue el propulsor del descubrimiento de nuevos tipos de radiaciones. (GRIFFITH, 2008)



Ilustración 12 sombra de los huesos de las manos que se producen al hacer pasar rayos x descubiertos por Roentgen

Emisión.

Historia:

Los rayos X utilizados en difracción es una radiación electromagnética con una longitud de onda que esta entre 0.05 a 0.25 nm, para tener una mejor idea de que tan pequeña es, la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 600nm. Para poder producir una radiación de tan pequeña magnitud o sea rayos X para ser utilizados con fines de difracción, se debe aplicar un voltaje de aproximadamente 35 kV entre un cátodo y un ánodo metálico. Ambos en vacío como se muestra la ilustración siguiente.

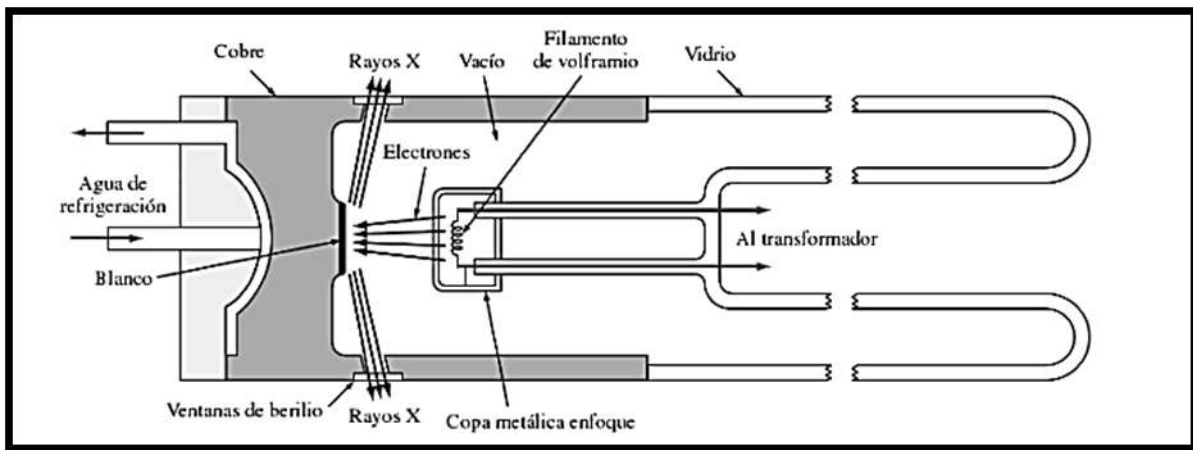


Ilustración 13 Diagrama esquemático de la sección transversal de un tubo de rayos X de filamento sellado.

La cuando el filamento del cátodo de tungsteno se calienta, se liberan electrones por emisión termoiónica y se aceleran atreves del vacío causado por la gran diferencia de potenciales entre el ánodo y el cátodo lo cual provoca un incremento en la energía cinética, así que los electrones salen disparados hacia el blanco que es una placa de molibdeno, lo cual causa que este emita rayos X, sin embargo solo el 2% de esta energía cinética es aprovechada ya que el otro 98% se convierte en calor lo cual es necesario que exista una refrigeración externa para evitar el sobrecalentamiento del blanco.

Esto emite una radiación continua de rayos X en un intervalo de longitud de onda que va de los 0.02 a 0.14 nm a dos longitudes de onda diferentes dando como señal dos picos característicos del blanco de molibdeno como se muestra en la **ilustración 14**.

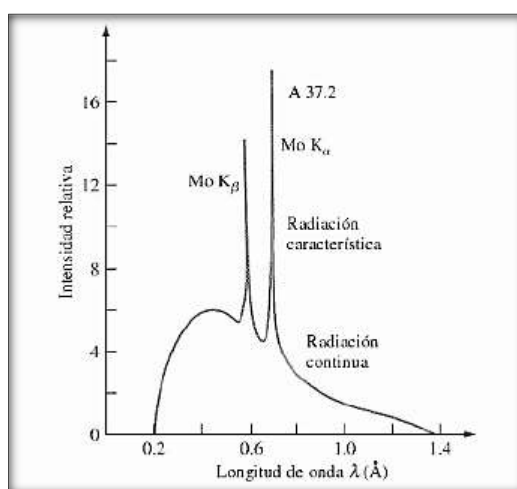


Ilustración 14 espectro de emisión de rayos X producidos por el molibdeno que es utilizado como blanco en un tubo de rayos X operado a 35kV.

Las longitudes de onda emitidas se identifican como K_α y K_β lo cual se puede explicar de la siguiente manera, los electrones K (nivel 1, $n=1$) son expulsados por el bombardeo del blanco con electrones de alta energía dejando al átomo excitado, inmediatamente algunos electrones de niveles superiores, ya sean de L o M ($n=2$ o 3) deberán caer al nivel 1 para reemplazar los electrones perdidos, emitiendo energía a una longitud de onda característica de cada nivel, los electrones que bajan del nivel 2 al 1 emiten una energía a cierta longitud de onda la cual se le denomina radiación K_α , y los electrones que bajan desde el nivel 3 hasta el 1 emiten una radiación a una diferente longitud de onda la cual se le conoce como K_β , tal como se puede apreciar en la ilustración 15. (Smith, 2006)

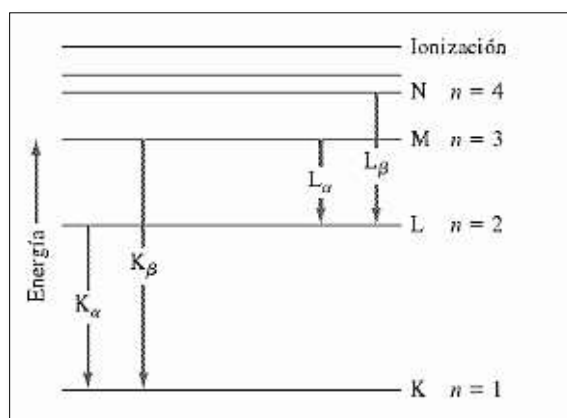


Ilustración 15 los electrones de niveles superiores bajan a reemplazar los electrones que fueron extraídos emitiendo energía.

Difracción.

Como es bien sabido para conocer una estructura cristalina el estudio más confiable es estudio por medio de la difracción de rayos x, esta se refiere a la dispersión de rayos x debido a las unidades de un sólido cristalino, gracias a estos patrones de dispersión es posible deducir el ordenamiento de las partículas de un sólido.

Debido a que los rayos x es una forma de radiación electromagnética. Y por lo tanto consta de ondas cabe señalar que tendrán un comportamiento ondulatorio en condiciones adecuadas. Fue Max Von Laue quien sugirió que debido a que la longitud de onda de los rayos x es comparable con la longitud que hay entre los puntos reticulares de un cristal la red cristalina sería capaz de difractar los rayos x, el patrón de difracción de rayos x es consecuencia de las interferencias en las ondas asociadas a los rayos x.

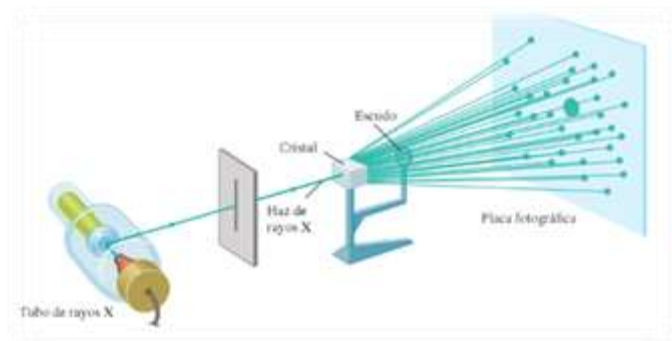


Ilustración 16 distribución para obtener el patrón de difracción de rayos x de un cristal, el escudo evita que los rayos que no son difractados dañen la placa fotográfica.

Para entender esto se analiza la dispersión de rayos x a los átomos de 2 planos paralelos, los 2 rayos inciden en su fase y viajan paralelamente, la onda superior es dispersada por un átomo del primer plano, en tanto la onda inferior es dispersada por el átomo del segundo plano, ver **ilustración 17**, para que estas 2 ondas difractadas entren de nuevo en fase la distancia que recorre la onda inferior debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos x. es decir:

$$BC + CD = 2d \sin \theta = n\lambda$$

$$n = 1, 2, 3 \dots$$

θ = Angulo entre los rayos x y el plano del cristal.

d = distancia entre los planos adyacentes.

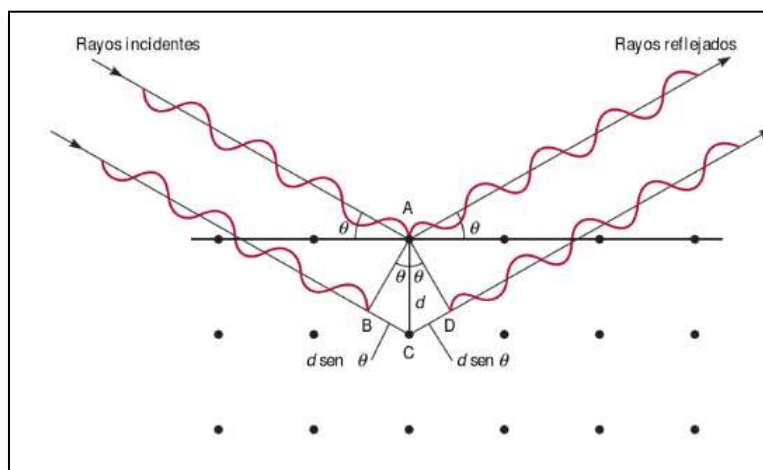


Ilustración 17 Difracción de los rayos X con respecto al plano de la red cristalina. (Chang, 2013)

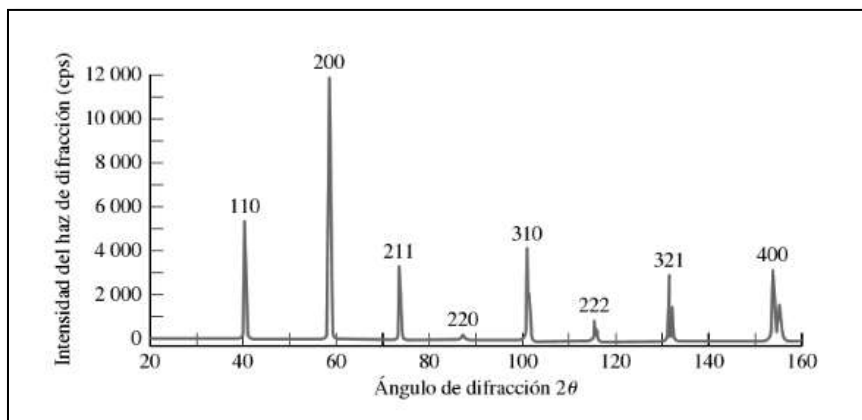


Ilustración 19. Registros de ángulos de difracción de una muestra de tungsteno utilizando un difractómetro con radiación de cobre.

Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X o también y comúnmente llamada XPS consiste en la irradiación de rayos X hacia la superficie de una muestra, a cual emite electrones o más bien llamados fotoelectrones, estos electrones son arrancados de los orbitales del átomo, esto se da debido a que se le aplica una energía de ionización ($h\nu$), la cual debe ser mayor a la energía de enlace o ligadura (E_{ion}) para que el electrón sea desprendido con una energía cinética específica (KE) que es igual al exceso de la energía aplicada, este proceso se lleva a cabo con la siguiente fórmula: (Poole, 2007)

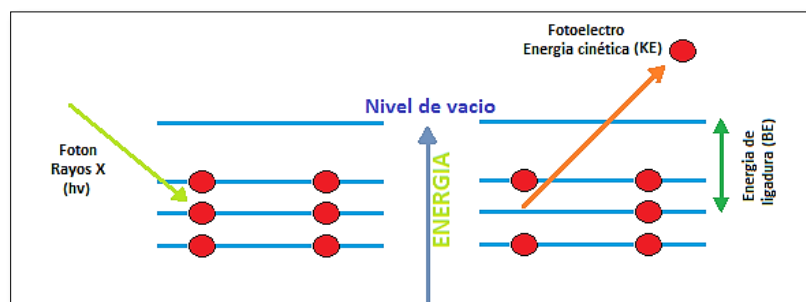
$$KE = h\nu - BE + \Psi$$

KE = Energía cinética del electrón.

$h\nu$ = Energía del fotón de rayos X.

BE = Energía de ligadura del electrón.

Ψ = Función de trabajo.



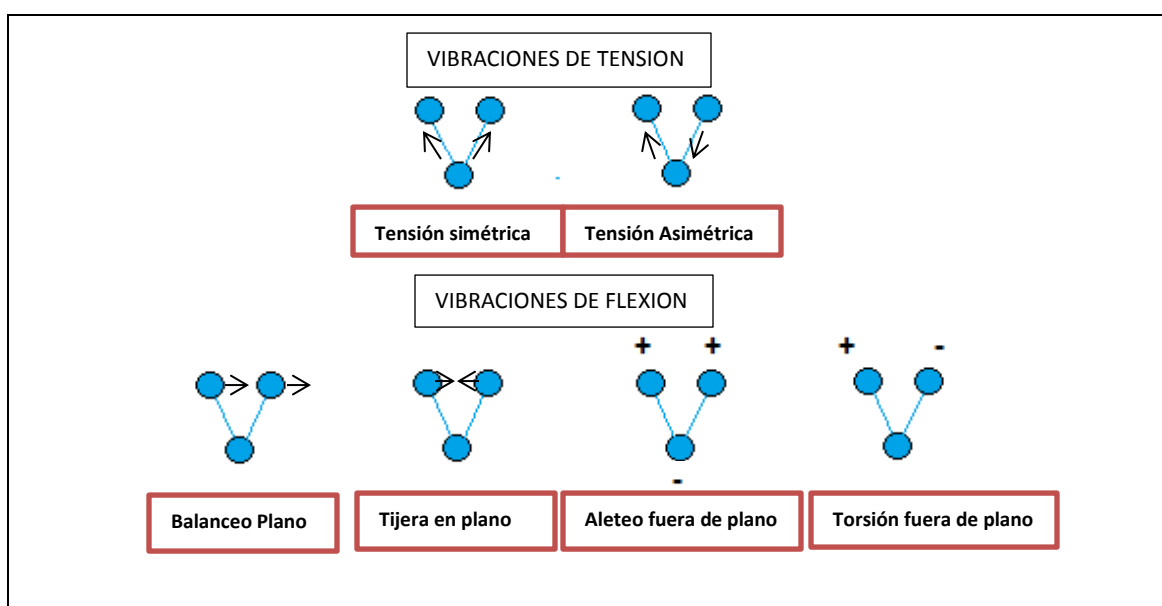
Esta técnica permite la determinación de los elementos presentes en la superficie de una muestra así como su proporción y su estado de oxidación, pero cabe señalar que solo se pueden analizar los componentes de la superficie de la muestra pues los rayos x que se emplean solo pueden penetrar unas micras en una muestra sólida. (Rodríguez, 2008)

Espectroscopia de Infrarrojo.

Las moléculas están formadas por elementos químicos, estos elementos no se encuentran en una posición fija e la molécula, ya que estos están en

un constante cambio de posición, este cambio de posición se tiene que llevar acabo de manera continua y para ella es necesario la presencia y la absorción de energía, esta energía es particular a la región infrarrojo.

Para que los elementos estén cambiando de posición, estos generan varios tipos de vibraciones, entre ellas están: Torsión, elongación, tensión, flexión y tijera.



Los movimientos de los átomos pueden descomponerse en vibraciones, cada modo de vibración tiene una frecuencia correspondiente en la banda de absorción en la región infrarrojo.

La técnica de espectroscopia infrarrojo consiste en medir la radiación infrarroja absorbida para generar vibración en los enlaces cuando se hace

pasar por un compuesto, de tal manera que el espectro es la representación de la radiación transmitida.

La frecuencia de la fuerza de las vibraciones se obtiene de acuerdo a la ley de Hooke.

$$\nu = (1 / 2\pi c) \sqrt{k/\mu}$$

$$\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2)$$

ν : frecuencia de vibración (cm⁻¹)

μ : masa reducida de los átomos (g):

k : constante de fuerza relacionada con la fuerza de disociación del enlace, o fuerza de enlace.

Los equipos de infrarrojo tienen dos fuentes de radiación, una que atraviesa la muestra y otra que sirve como una referencia para eliminar el ruido que pueda haber, debido a eso las vibraciones registradas deben ser solo las generadas por las moléculas presentes en la muestra.

El espectro resultado del análisis infrarrojo es una serie de bandas y picos que representan la información característica de las sustancias analizadas, estas frecuencias que aparecen en las bandas son las

producidas por los distintos tipos y modos de vibración de los enlaces de las moléculas.

Microscopia de Fuerza Atómica.

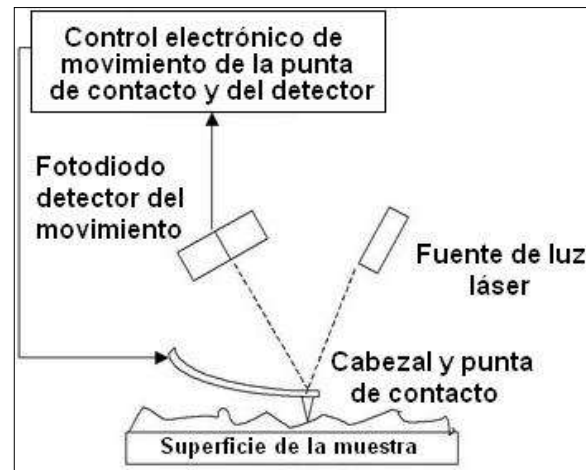
Unas de las primeras técnicas caracterización de superficies en sólidos desde su invención es el STM (Microscopio de Escaneo por Tunelamiento), este es un instrumento para la generación de imágenes a nivel atómico, su desarrollo se llevó en el año 1981 por los físicos Gerd Binnig y Heinrich Rohrer lo cual los llevó a ganar el premio nobel de física, este equipo permite una resolución considerada entre 0.1 nm para la resolución lateral y 0.001 de resolución de profundidad, con esta resolución los átomos de la materia pueden ser puestos en imagen.

Como precursor el STM, desde su invención en el año de 1986, el Microscopio de fuerza atómica ha sido un equipo importante para la caracterización de las microestructuras de superficies. (Hernandez, 2012)

Los creadores de esta técnica fueron Gerd Binnig y Christoph Gerber basado en una punta que recorre toda la superficie de la muestra la cual proyecta una imagen tridimensional de esta.

La punta es de características afilada y cónica la cual con ayuda de un listón de palanca muy flexible de 20 μm ayuda a la proyección de la

imagen topografica. Los componentes del microscopio de fuerza atomica son: Punta, Scanner. Detector y Sistema de control eléctrico.



El listón o cantilever tiene una punta al final con una curvatura de 20 a 60 nm, esta punta puede ser de silicio o nitruro de silicio, existe una interacción entre la muestra y la punta la cual es generada por la repulsión interatómica o más bien llamadas fuerzas de Van Der Waals, esta repulsión mantiene la punta alejada unos pocos amstrongs de la muestra, La repulsión hace que el cantilever se flexione mientras un rayo de luz rebota en el cantilever hacienda que la flexión de este lo desvíe.

IX. Resultados.

Espectroscopia de infrarrojo.

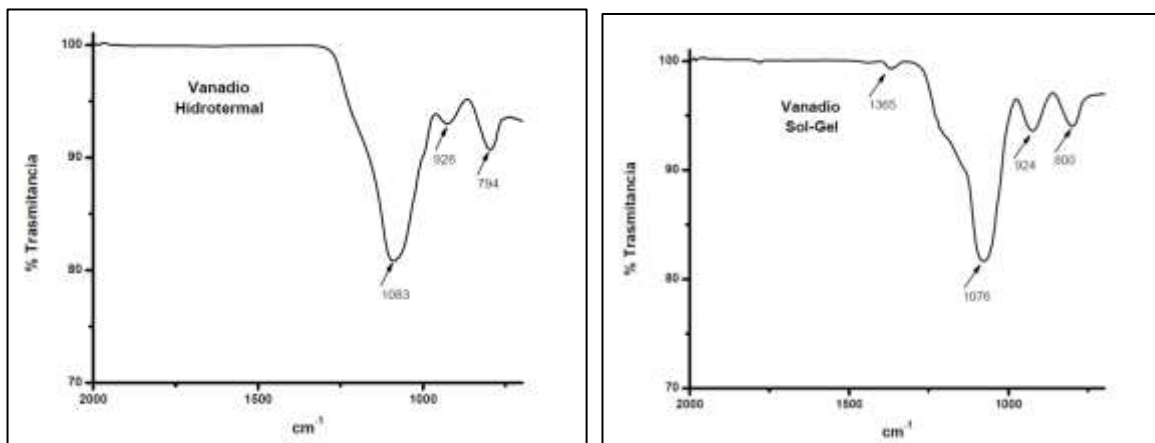


Ilustración 20. Espectros IR de Sistema SiO₂ dopado con V⁺⁵ aplicando técnicas; Hidrotermal y Sol-Gel

Los Espectros de IR que son presentados en la Figura 20, fueron realizados después de un tratamiento térmico de secado en estufa a 120 °C. El espectro de la izquierda corresponde a la SiO₂ con dopaje de Vanadio aplicando la técnica Hidrotermal, mientras que el espectro de la derecha corresponde al material obtenido aplicando la técnica de Sol-Gel. Las señales que se pueden apreciar entre los 2 espectros son semejantes a diferencia de la señal a 1365 cm⁻¹ presente en el espectro del material obtenido por medio de técnica de Sol-Gel, esta señal se atribuye por la presencia grupos - OH, mientras que las otras señales pertenecen a los

enlaces correspondientes de la SiO_2 , 1083 y 1076 cm^{-1} vibración asimétrica Si-O, 928 y 924 cm^{-1} vibración asimétrica Si-OH, 794 y 800 cm^{-1} vibración simétrica Si-O. (Acevedo, 2003)

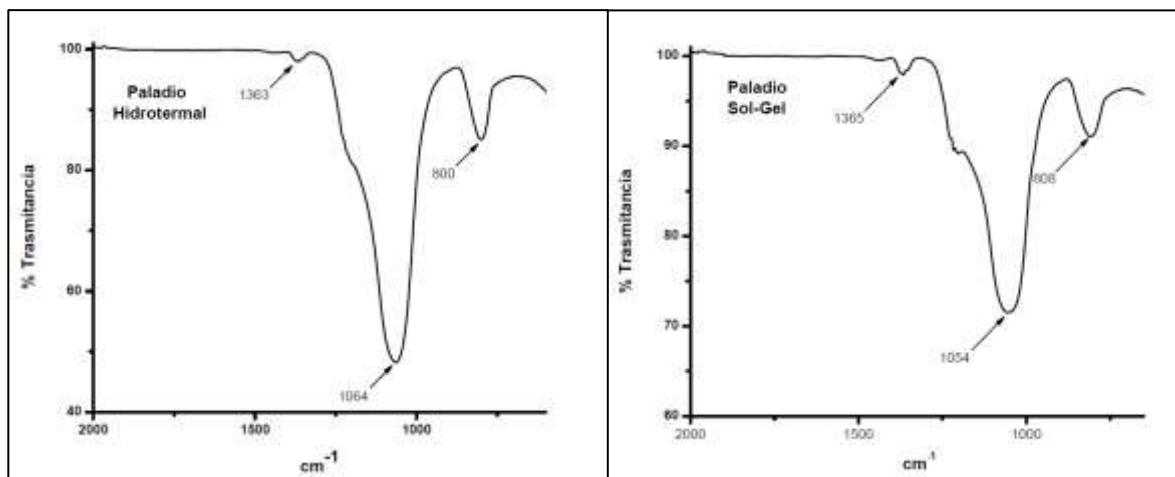


Ilustración 21. Espectros IR de Sistema SiO_2 dopado con Pd^{+2} aplicando técnicas; Hidrotermal y Sol-Gel

La Figura 21 ofrece el par de espectros de IR, realizados después de un tratamiento térmico de secado en estufa a 120 °C. El espectro de la izquierda corresponde a la SiO_2 con dopaje de Paladio aplicando la técnica Hidrotermal, mientras que el espectro de la derecha corresponde al material obtenido aplicando la técnica de Sol-Gel. Las señales que se pueden apreciar entre los 2 espectros son semejantes, las señales pertenecen a los enlaces correspondientes de la SiO_2 , 1064 y 1054 cm^{-1} vibración asimétrica Si-O, 800 y 808 cm^{-1} vibración simétrica Si-O,

mientras que las señales 1363 y 1365 corresponden a la vibración O-H que podrían ser por la presencia de agua. (Acevedo, 2003)

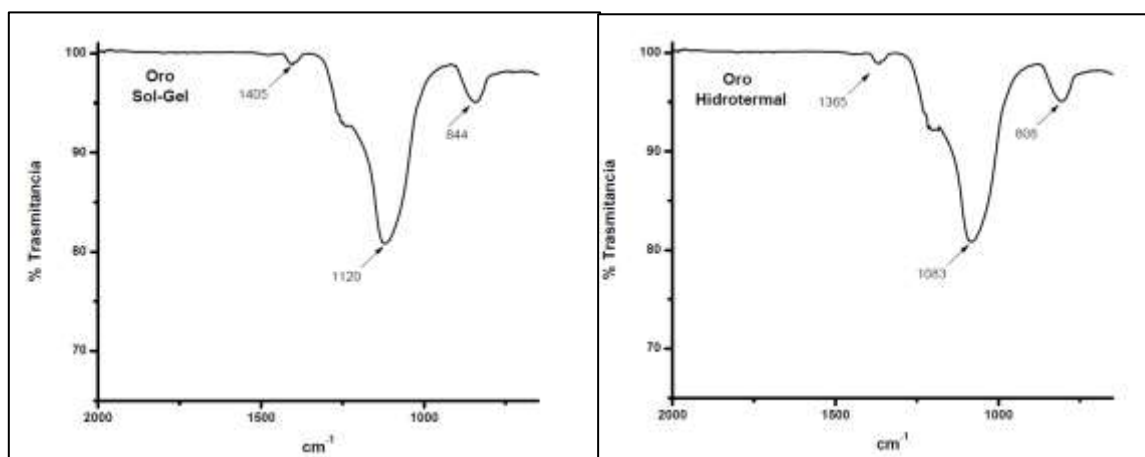


Ilustración 22. Espectros IR de Sistema SiO₂ dopado con Au⁺¹ aplicando técnicas; Hidrotermal y Sol-Gel

Finalmente los espectros de IR presentados en la Figura 21, fueron realizados después de un tratamiento térmico de secado en estufa a 120 °C. El espectro de la izquierda corresponde a la SiO₂ con dopaje de Oro aplicando la técnica Hidrotermal, mientras que el espectro de la derecha corresponde al material obtenido aplicando la técnica de Sol-Gel.. Las señales que se pueden apreciar entre los 2 espectros son semejantes, las señales pertenecen a los enlaces correspondientes de la SiO₂, 1120 y 1083 cm⁻¹ vibración asimétrica Si-O, 844 y 808 cm⁻¹ vibración simétrica Si-O, mientras que las señales 1405 y 1365 corresponden a la vibración O-H que podrían ser por la presencia de agua. (Acevedo, 2003)

Difracción de Rayos X.

El Difractograma de rayos X procedente de la sílice residual de Cerro Prieto tratada con el proceso de limpieza, se puede apreciar en la Ilustración 22. Se puede observar que se tiene un difractograma carente de picos y/o señales, solamente una banda ancha entre 15 y 40 ° que se atribuyen a un sistema que carece de orden cristalino. Por medio de análisis EDS, se identifica presencia de Silicio y Oxígeno

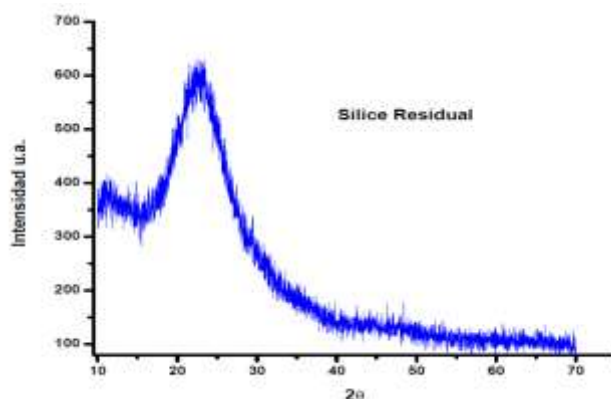


Ilustración 20. DRX SiO₂ libre de sales solubles.

Primera fase tratamiento térmico a 500 °C

En la Ilustración 24, se presenta el difractograma de rayos X procedente del par de materiales de SiO₂ dopadas con Vanadio, aplicando dos procesos de síntesis; Hidrotermal y Sol-Gel, a una temperatura de 500 °C/8 Hs., en donde se puede apreciar que ambos materiales se puede

considerar que carecen de estructura cristalina, son amorfos, esto es debido a que la naturaleza de la sílice usada para el tratamiento hidrotermal es amorfa mientras que la muestra hecha por Sol-Gel se puede decir que también adopto esta misma estructura. Con ayuda del programa Match3 se logran identificar unas pequeñas señales cristalinas correspondientes al V_2O_5 . Tanto en la muestra de hidrotermal como en la de Sol-Gel, que se considera que es un excedente de dopante que no se incorpora al sistema cristalino.

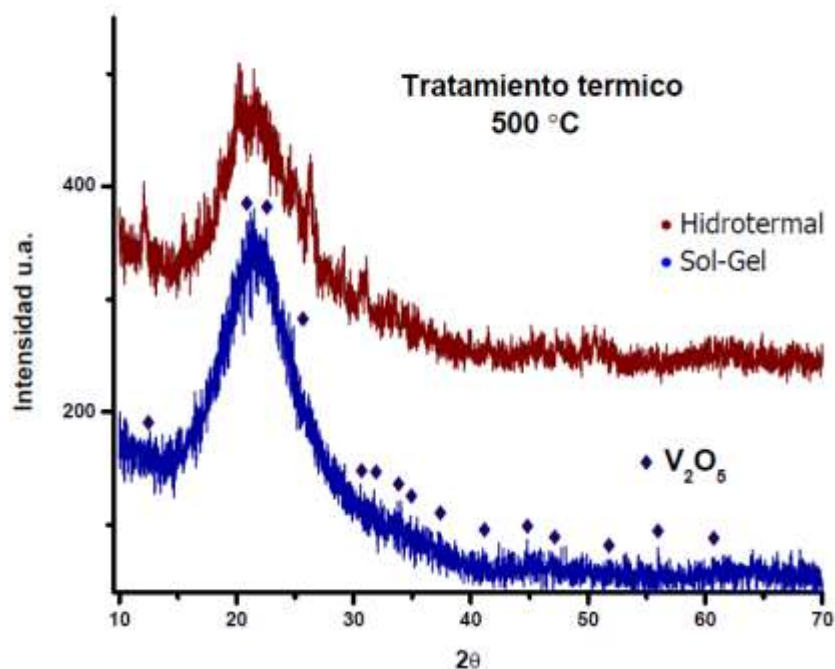


Ilustración 21. DRX de Sistema SiO_2 dopado con V^{+5} aplicando técnicas; Hidrotermal y Sol-Gel

El sistema SiO_2 dopado con Pd^{+2} aplicando dos proceso de síntesis; Hidrotermal y Sol-Gel, a una temperatura de 500 °C/8 Hs., genera un par

de Difractogramas (Ilustración 25) donde es posible apreciar fase amorfa, un comportamiento similar al sistema de V^{+5} e con ayuda del programa Match3 se logran identificar unas pequeñas señales cristalinas correspondientes al PdO Tanto en la muestra de hidrotermal como en la de Sol-Gel.

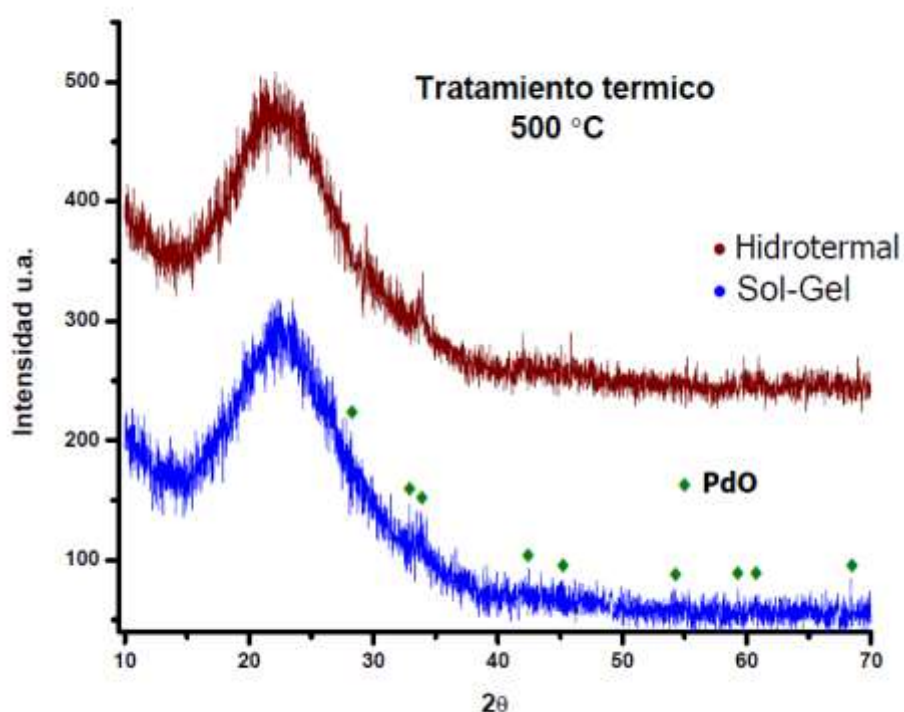


Ilustración 22. DRX de Sistema SiO_2 dopado con Pd^{+2} aplicando técnicas; Hidrotermal y Sol-Gel

Finalmente, el sistema SiO_2 dopado con Au^{+1} aplicando dos proceso de síntesis; Hidrotermal y Sol-Gel, a una temperatura de 500 °C/8 Hs., genera un par de Difractogramas (Ilustración 26) donde es posible apreciar fase amorfa, un comportamiento similar a los sistema de V^{+5} y Pd^{+2} , con ayuda del programa Match3 se logran identificar unas

pequeñas señales cristalinas correspondientes al Oro. Es pertinente hacer notar el que es el par de difractograma en el que la presencia de Oro es mínima en forma de tal elemento, lo cual hace estimar el que la casi totalidad de Oro se ha incorporado al sistema amorfo de la sílice.

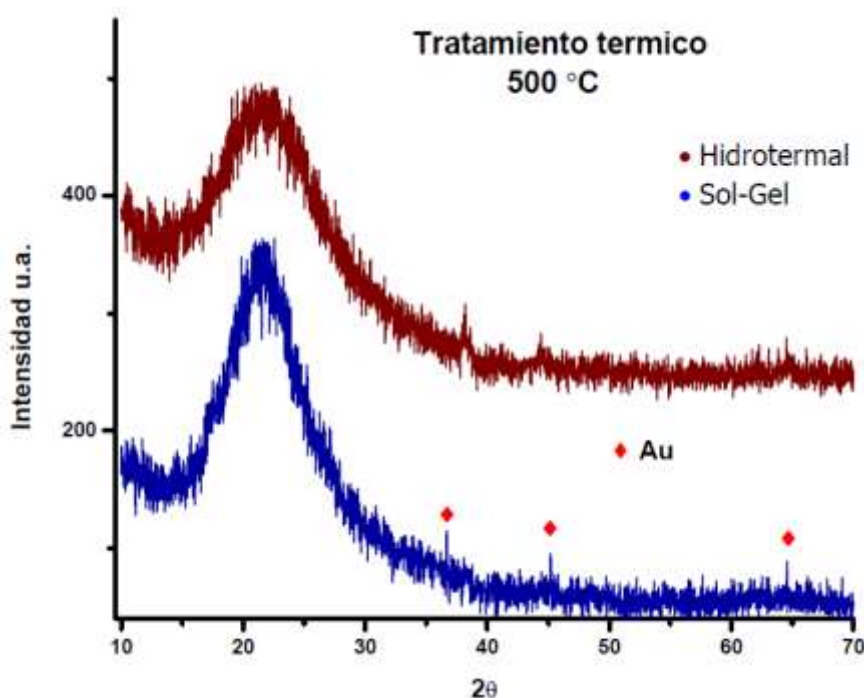


Ilustración 23. DRX de Sistema SiO_2 dopado con Au^{+1} aplicando técnicas; Hidrotermal y Sol-Gel

Segunda fase tratamiento térmico 700°C.

Prosiguiendo con el proceso de síntesis, ahora se presentan resultados de sistemas de sílice obtenidos bajo un tratamiento térmico de 700 °C. Se aprecia una marcada diferencia, se tiende a definir de manera más clara la presencia de agentes dopantes, en este caso del compuestos de V_2O_5 .

Se asume el que el aumento de temperatura promueve la cristalización del dopante pero aun así, persiste una zona amorfa de sílice con una presencia mínima soluble del elemento Vanadio, como se puede apreciar en el par de difractogramas que se ofrece en la Ilustración 27.

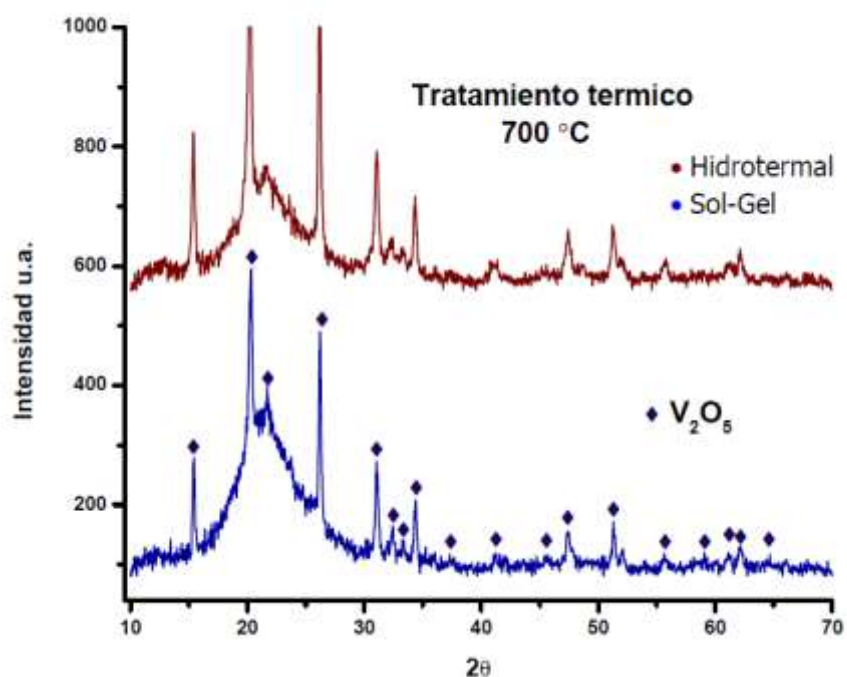


Ilustración 24. DRX de Sistema SiO_2 dopado con V^{+5} aplicando técnicas; Hidrotermal y Sol-Gel

El sistema que contiene Paladio, desde el punto de vista mineralógico, no presenta cambio alguno a este tratamiento térmico, se puede indicar el que se obtiene un par de materiales con fase amorfa más definida entre 15 y 30 ° y se logra identificar unas señales cristalinas más intensas

correspondientes al PdO Tanto en la muestra de hidrotermal como en la de Sol-Gel (Ilustración 28).

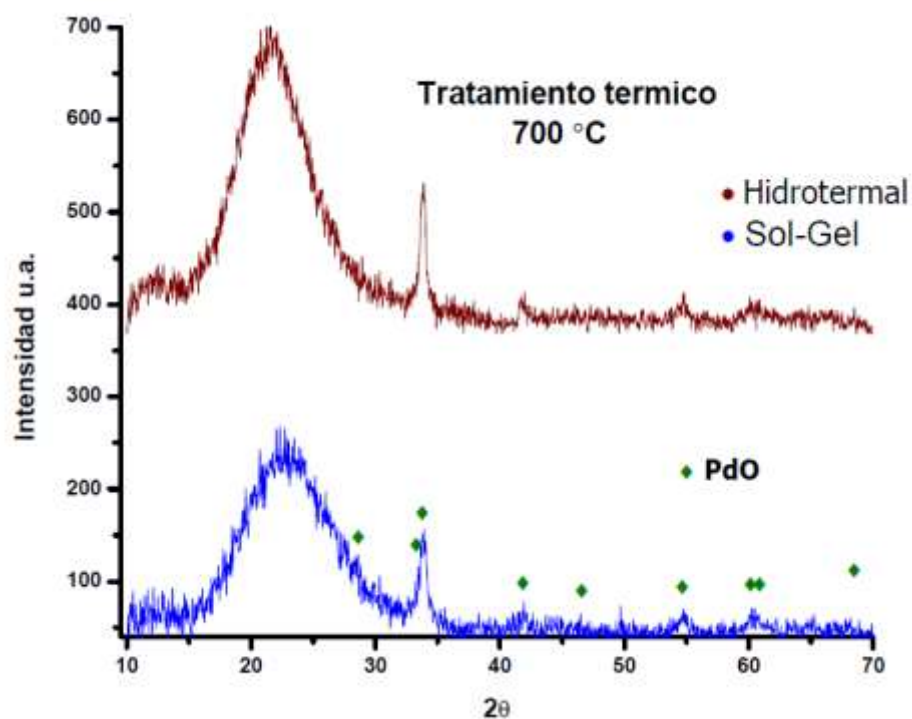


Ilustración 28. DRX de Sistema SiO₂ dopado con Pd⁺² aplicando técnicas; Hidrotermal y Sol-Gel

fecto similar al presentado en el sistema con Paladio se observa con Oro, fase amorfa y señales marcadas de presencia de Oro. La Ilustración 29, ofrece el par de difractogramas.

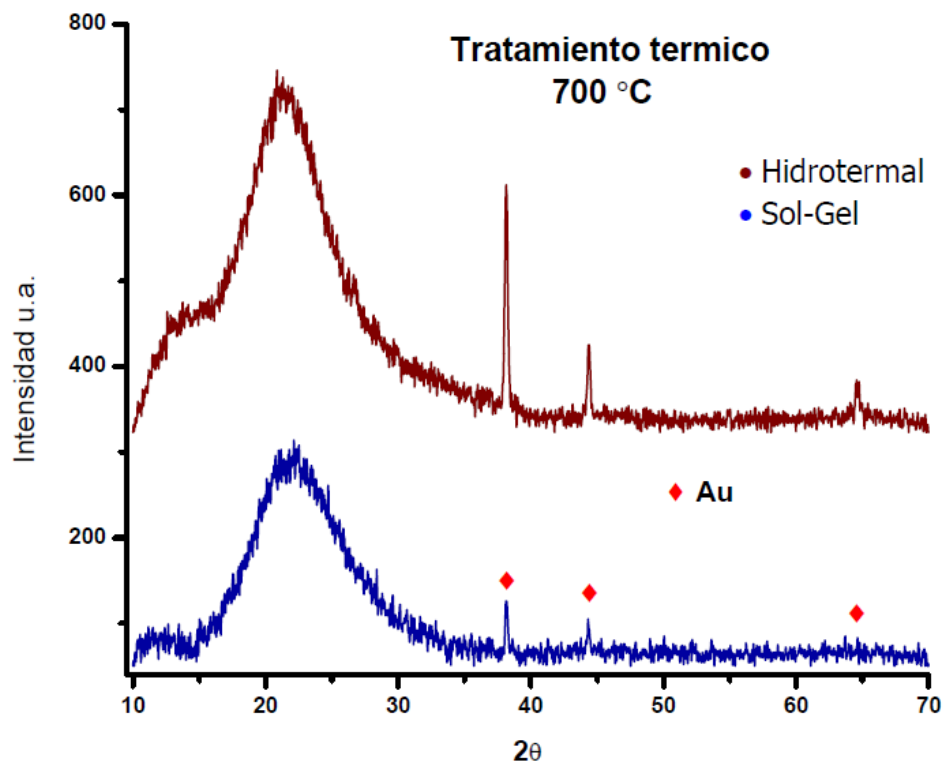


Ilustración 25. DRX de Sistema SiO_2 dopado con Au^{+1} aplicando técnicas; Hidrotermal y Sol-Gel

Microscopia de Fuerza atómica.

Procesamiento Hidrotermal.

Por medio de la Técnica de Microscopia de Fuerza Atómica es posible lograr a visualizar el aspecto que presenta el material mediante un tratamiento de imagen (Ilustración 30), se observa la estructura del relieve del material SiO_2 dopado con V^{+5} y aplicando procesamiento Hidrotermal. la muestra de sílice de cerro prieto dopada por medio de la técnica hidrotermal, la imagen nos deja ver la distribución de las partículas trituradas cabe señalar que esta imagen presentada es la representación aumentada de $1 \mu\text{m}^2$.

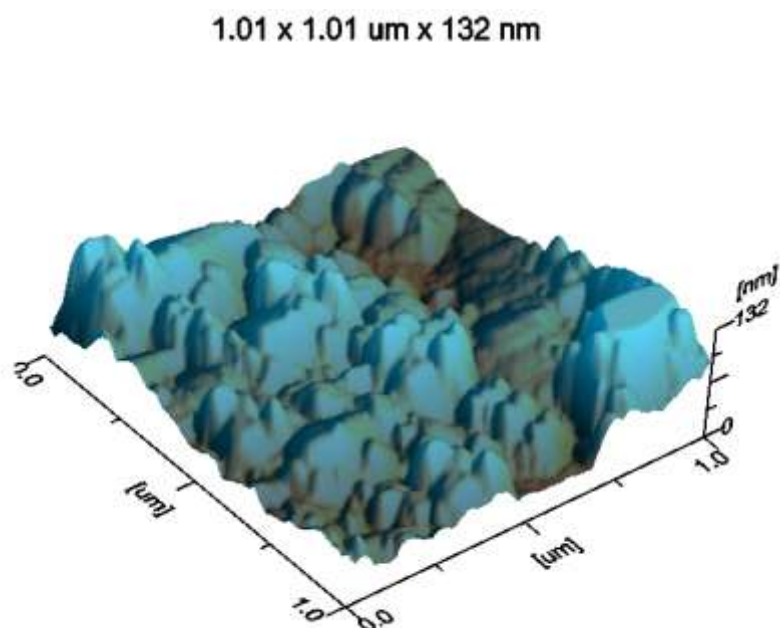


Ilustración 30. imagen 3D partículas de SiO_2 con V^{+5} de Cerro Prieto con tratamiento hidrotermal.

Por medio del programa JEOL Win SPM., con la imagen superficial obtenida, es posible estimar el tamaño de partícula promedio, En la Ilustración 31, se obtuvieron 3 resultados, dándonos un promedio de 0.07133 μm o bien 71.33 nm. Se puede observar que los tamaños obtenidos están alrededor de los 70 nm.

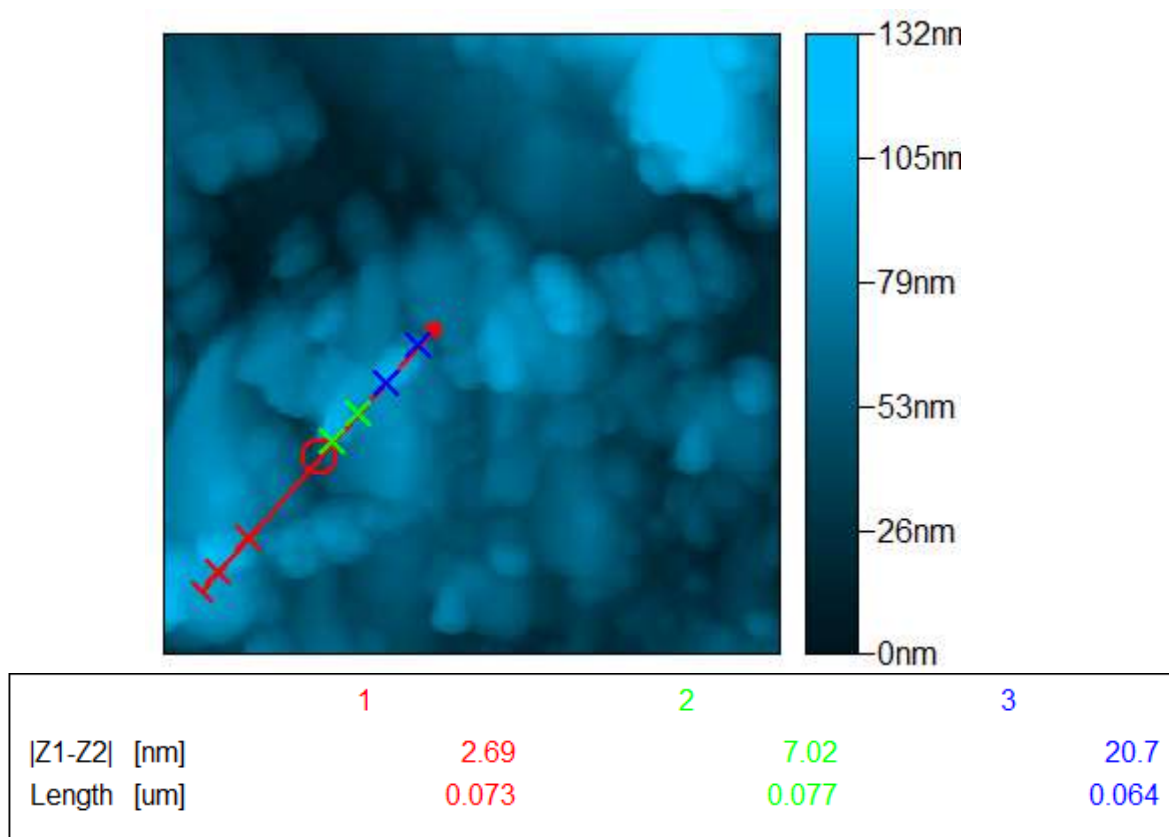


Ilustración 31. Análisis de tamaño de partículas de SiO_2 con V^{+5} de Cerro Prieto con tratamiento hidrotermal.

Procesamiento Sol-Gel.

El par de materiales sintetizados por medio de proceso de Sol-Gel permite apreciar el que su efecto es similar en cuanto a su grado de rugosidad superficial y/o relieve como se observa en la Ilustración 32.

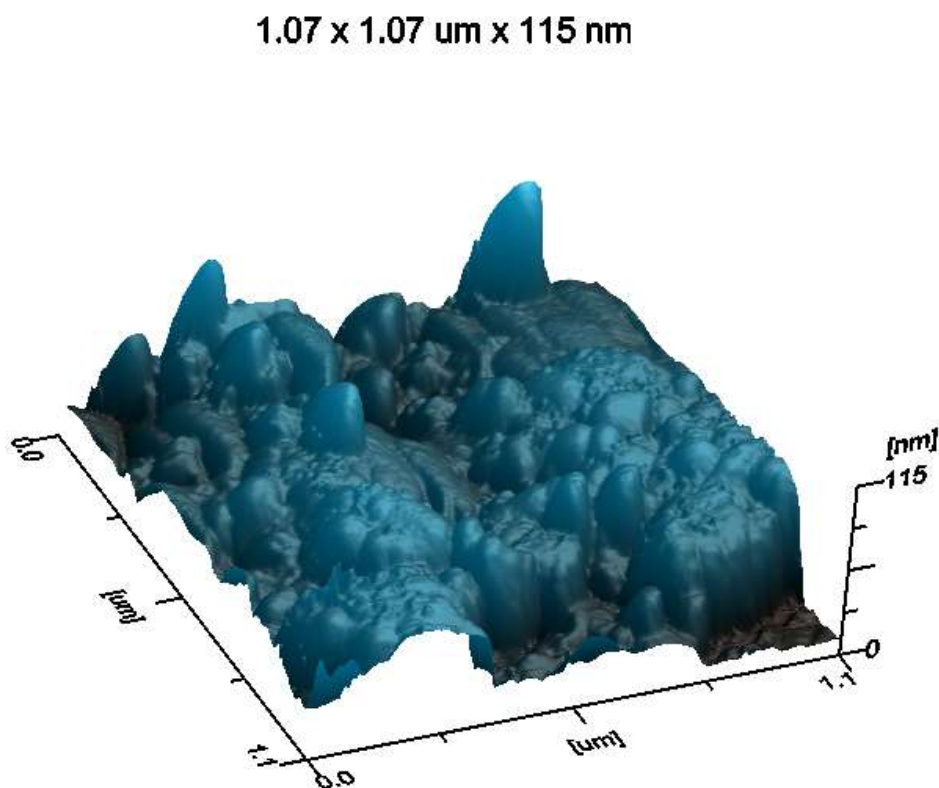
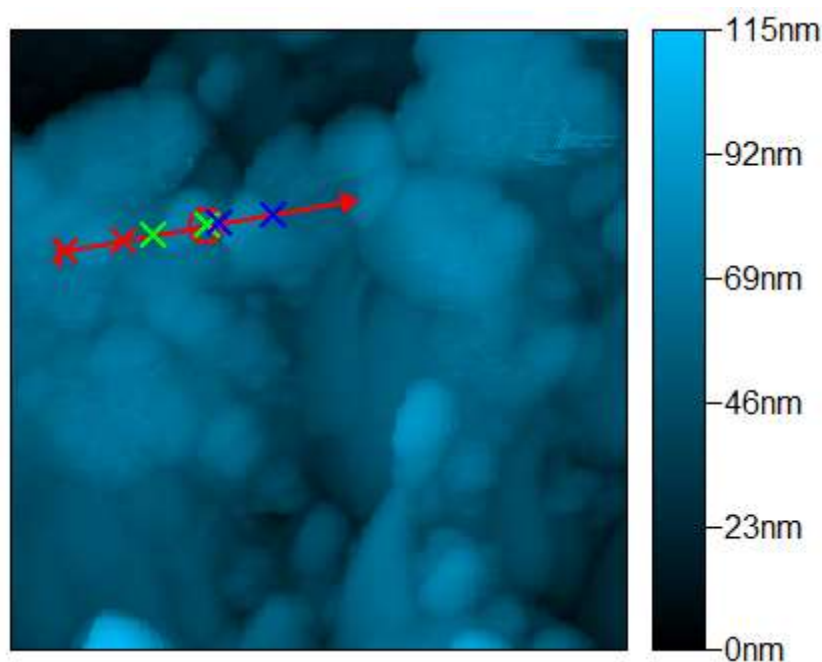


Ilustración 32. imagen 3D partículas de SiO_2 con V^{+5} de Cerro Prieto con tratamiento Sol-Gel.

Aplicando el programa JEOL Win SPM. Sobre la imagen superficial obtenida por Microscopia de Fuerza Atómica, se procede a medir el tamaño de partícula en la imagen, para esto se toman 3 puntos que estén

bien definidos para que por medio de una aplicación que el programa JEOL se pueda calcular, Como se muestra en la Ilustración 33 se obtuvieron 3 resultados, generando un promedio de 0.097 μm o bien 97.00 nm. Se puede observar que los tamaños obtenidos tienden a ser mayor que los generados cuando se aplicó procesamiento Hidrotermal.



	1	2	3	
Z1-Z2 [nm]	2.43	2.15	0.253	
Length [um]	0.100	0.096	0.095	

Ilustración 33. Análisis de tamaño de partículas de SiO_2 con V^{+5} de Cerro Prieto con tratamiento Sol-Gel

Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Por medio de Espectroscopia de Rayos X, se lleva cabo la identificación de iones presentes como análisis adicional que permite fortalecer ensayos previos.

Sistema SiO_2 dopado con Oro.

En la Ilustración 34, se ofrece el espectro XPS general del material obtenido por medio de proceso Hidrotermal, se puede apreciar la presencia de iones Silicio y Oro, de manera clara.

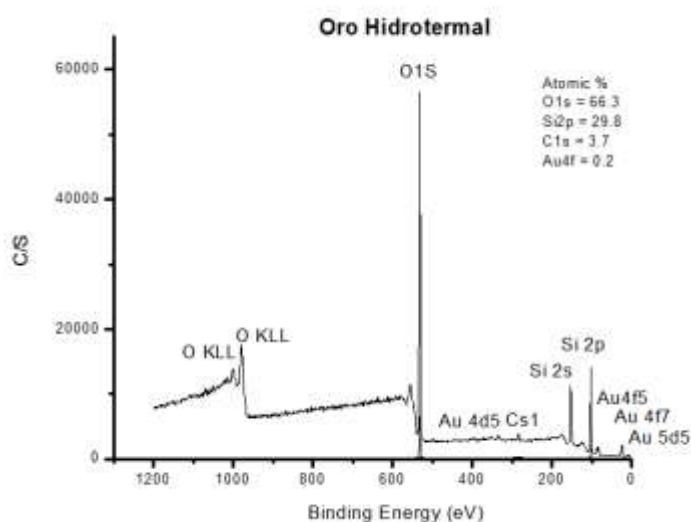


Ilustración 26. Espectro XPS SiO_2 -Au-Hidrotermal

Aplicando un análisis complementario, se presenta la Ilustración 35, que ofrece un par de espectros XPS del sistema, en donde se identifican las señales de electrones Auger y de fotones para el Oxígeno 1s, de igual forma el respectivo espectro que permite identificar las señales de los fotones de Au pertenecientes al orbital 4d, asimismo, el espectro que presenta las señales de fotones de Silicio, Si 2s y 2p, además por este nivel de energía se encuentran señales de Oro del cuarto y quinto nivel energético los fotones presentes son Au 4f⁵, Au 4f⁷, y Au 5d⁵.

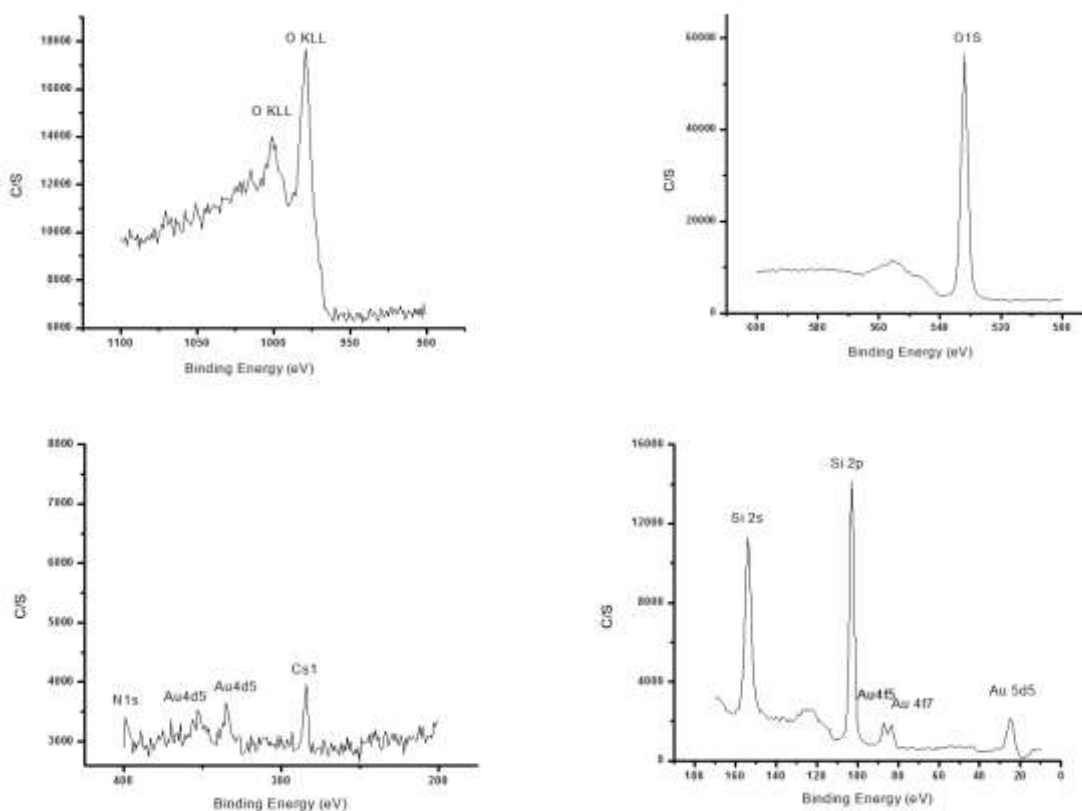
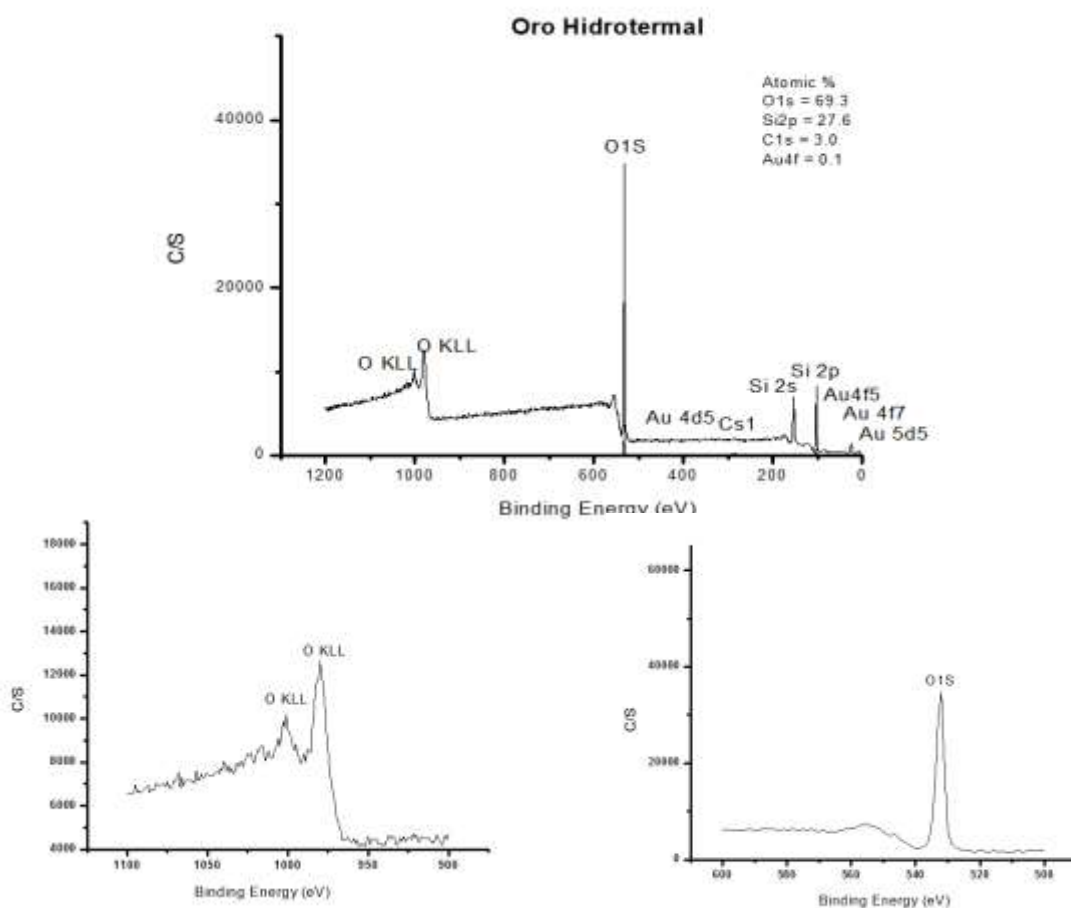


Ilustración 35. Espectro XPS SiO₂-Au-Hidrotermal; Auger O, Fotones de O, Si y Au

La Ilustración 36, presenta el espectro XPS del material sintetizado por vía Sol-Gel, imagen anterior muestra el resultado del análisis por XPS, se ofrece la serie de espectros que van de lo general a lo particular de cada señal de elemento identificado; señales de electrones Auger y fotón para el Oxígeno, señales de los fotones de Au pertenecientes al orbital 4d y señales pertenecientes a fotones de Silicio Si 2s y Si 2p además por ese nivel de energía se encuentran señales de Oro del cuarto y quinto nivel energético los fotones presentes son Au 4f⁵, Au 4f⁷, y Au 5d⁵.. Se ratifica el mismo tipo de espectro al obtenido con el material sintetizado por vía Hidrotermal.



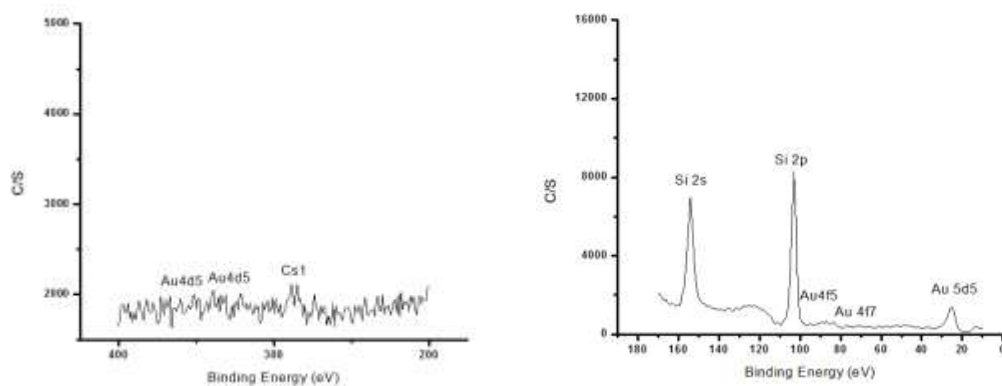
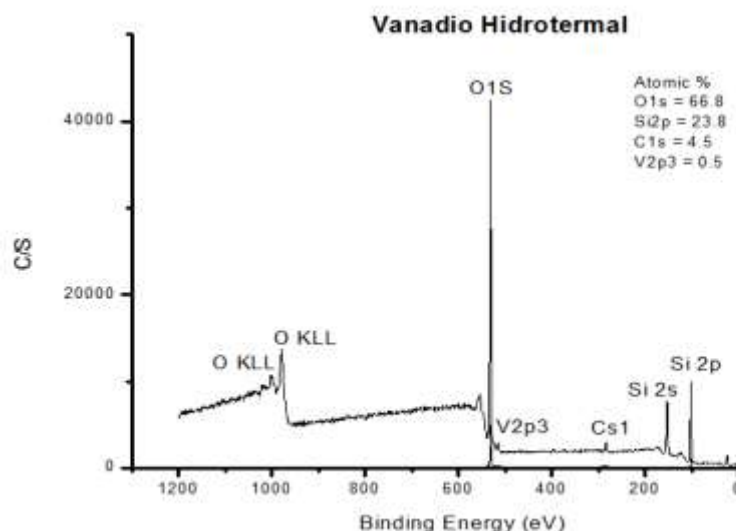


Ilustración 36. Espectro XPS SiO₂- Au/Sol-Gel; General, Auger O, Fotones de O, Si y Au

Sistema SiO₂ dopado con Vanadio

Prosiguiendo un sistema de análisis similar al presentado en sistema SiO₂-Au, se identifican señales correspondientes a O, V, Si en sistema tratado por vía Hidrotermal y de forma individual se realiza el análisis de cada elemento, el espectro que permite ubicar señales de electrones Auger para el Oxígeno en los orbitales KLL, la señal de un fotón de oxígeno 1s, y la señal de un fotón de vanadio perteneciente al segundo nivel energético como V⁺² p³ y las señales pertenecientes a fotones de Silicio Si 2s y Si 2p.



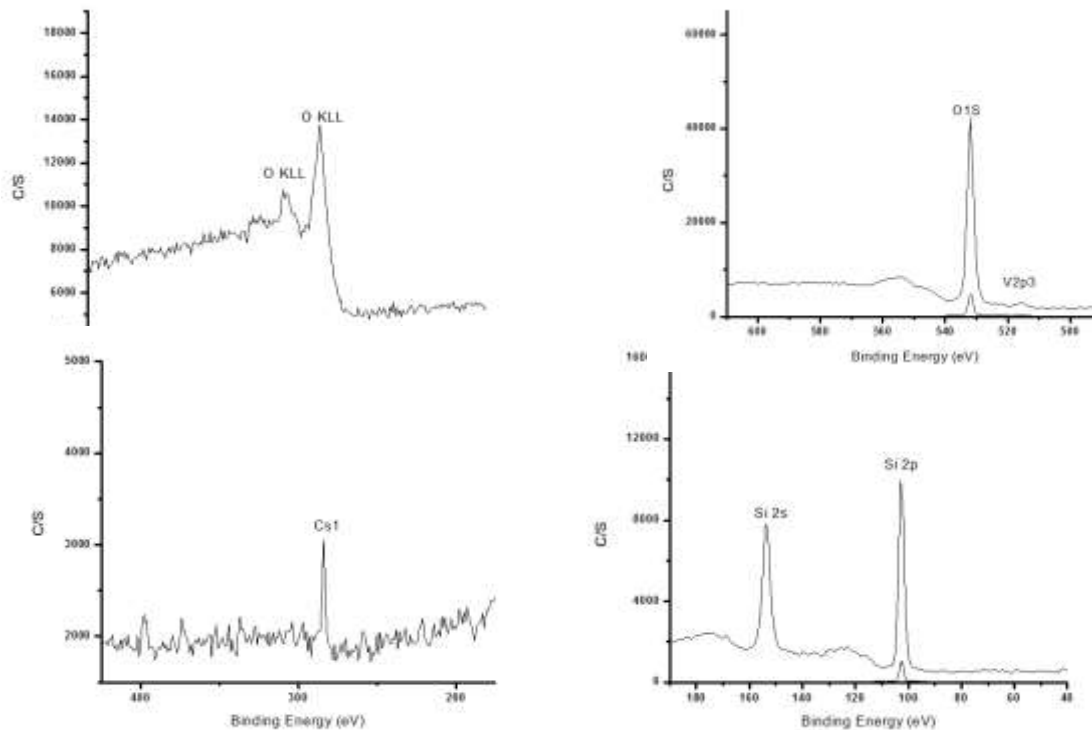


Ilustración 37. Espectro XPS SiO₂- V/Hidrotermal; General, Auger O, Fotones de O, Si y V

La serie de espectros XPS (Ilustración 38) del material sintetizado por vía Sol-Gel, presenta comportamiento similar, señales de electrones Auger para el Oxígeno en los orbitales KLL, señal de un fotón de Oxígeno 1s, y la señal de un fotón de Vanadio perteneciente al segundo nivel energético como V⁺² p³ y finalmente señales pertenecientes a fotones de Silicio Si 2s y Si 2p.

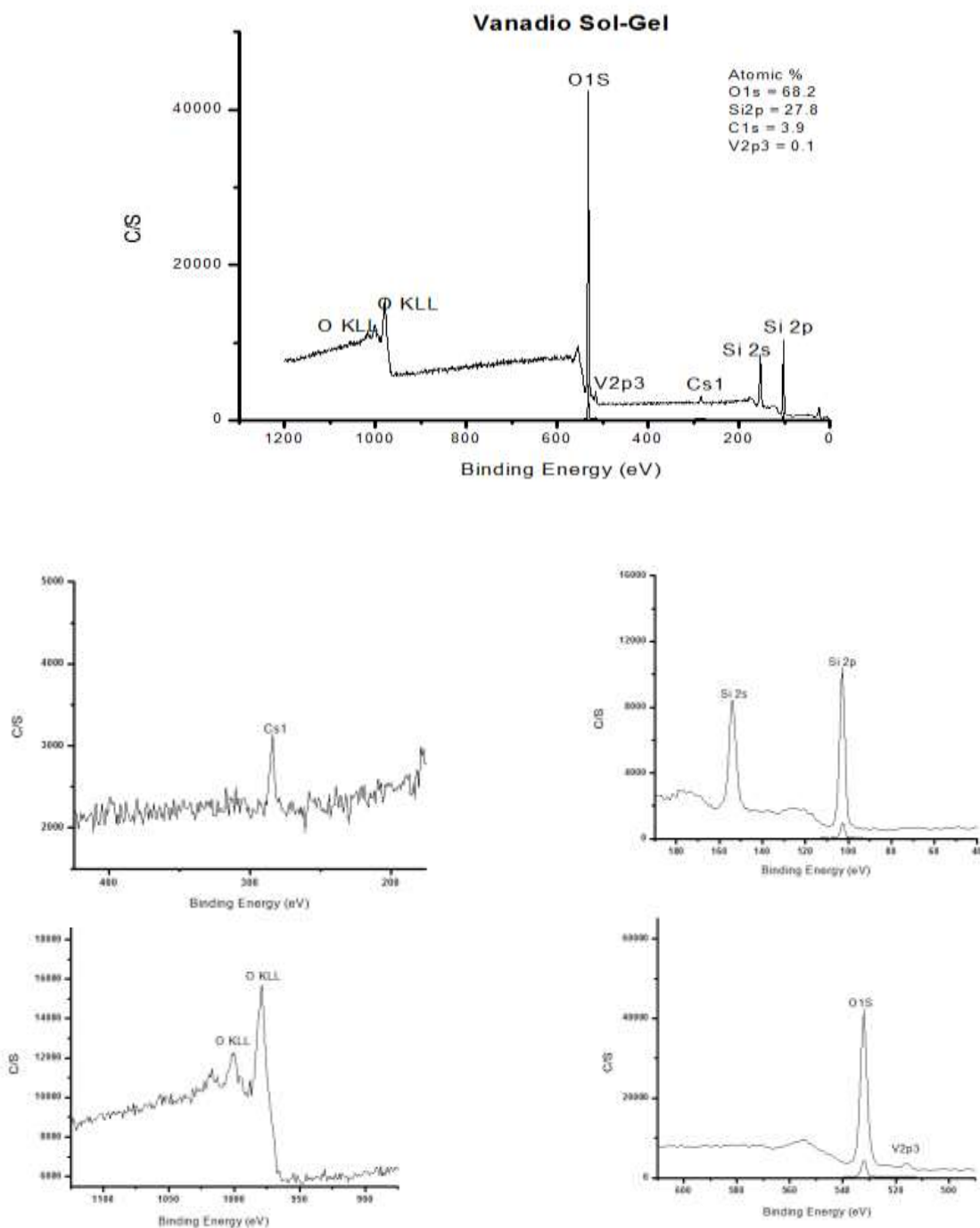
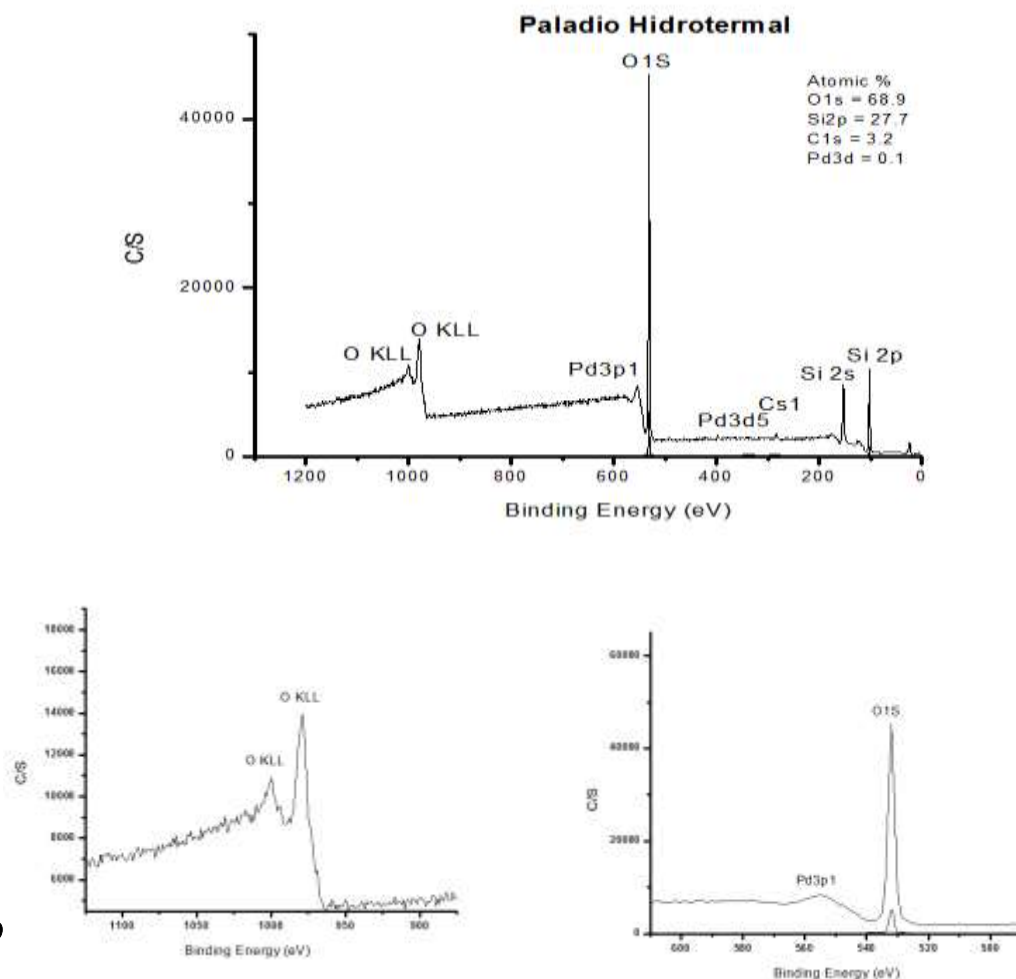


Ilustración 38. Espectro XPS SiO₂-V/Sol-Gel; General, Auger O, Fotones de O, Si y V

Sistema SiO₂ dopado con Paladio

Finalmente, el sistema de análisis del material SiO₂-Pd, presenta el mismo comportamiento a los sistemas anteriores, se identifican señales correspondientes a O, Pd, Si en sistema tratado por vía Hidrotermal y de forma individual se realiza el análisis de cada elemento, el espectro que permite ubicar señales de electrones Auger para el Oxígeno en los orbitales KLL, la señal de un fotón de oxígeno 1s, y la señal de un fotón de Paladio perteneciente al tercer nivel energético como Pd 3p¹ y 3d, finalmente, las señales pertenecientes a fotones de Silicio Si 2s y Si 2p. La serie de espectros, se presentan en la Ilustración 39.



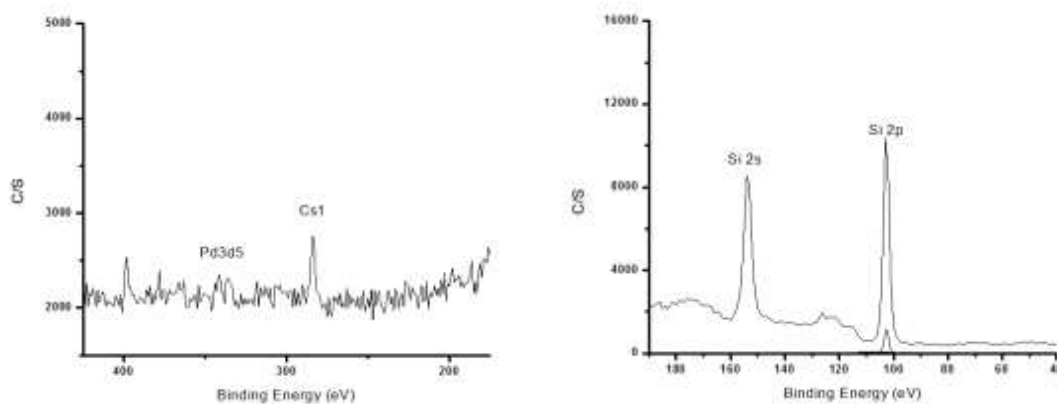


Ilustración 39. Espectro XPS SiO₂-Pd/Hidrotermal; General, Auger O, Fotones de O, Si y Pd

La serie de espectros XPS, que se ofrecen en la Ilustración 40, permite la identificación de la serie de señales del material sintetizado por vía Sol-Gel, su comportamiento similar, señales de electrones Auger para el Oxígeno en los orbitales KLL, señal de un fotón de Oxígeno 1s, y la señal de un fotón de Paladio perteneciente al tercer nivel energético como Pd 3p¹ y finalmente señales pertenecientes a fotones de Silicio Si 2s y Si 2p.

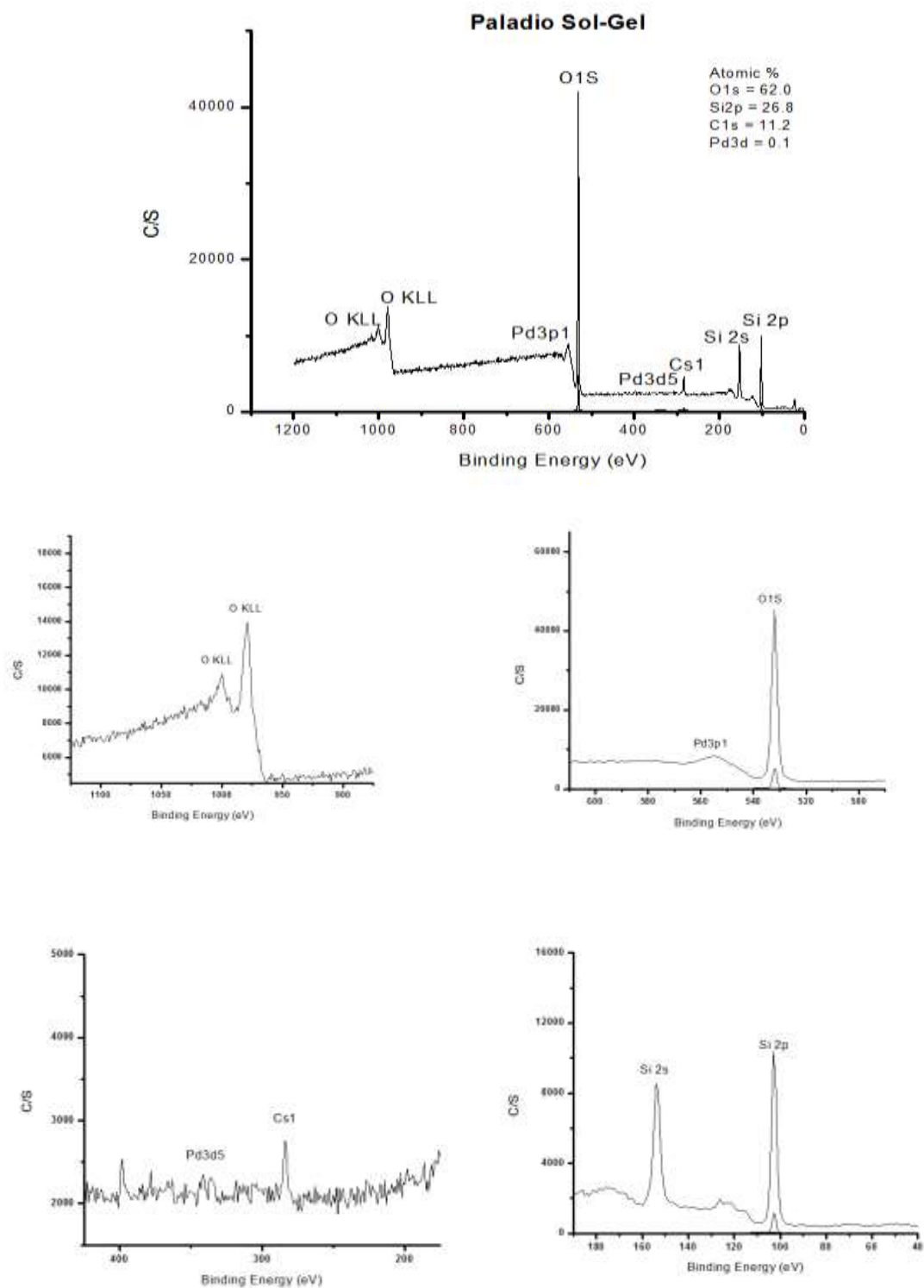


Ilustración 40. Espectro XPS $\text{SiO}_2\text{-Pd/Sol-Gel}$; General, Auger O, Fotones de O, Si y Pd

Microscopia Electrónica de Barrido

Sistema SiO_2 dopado con Oro.

La ilustración 41 muestra un par de micrografías MEB de material SiO_2 -Au sintetizado por vía Hidrotermal a 500°C , de tratamiento térmico. Se puede apreciar una matriz de sílice en la cual se ubica presencia de partículas dispersas de Au^0 , si bien se ha identificado por XPS la introducción de Au a la red cristalina de sílice, aquí se aprecian partículas aisladas, que se puede estimar que es material metálico que se tenía en exceso y presentó reacción de reducción por las condiciones térmicas presentes.

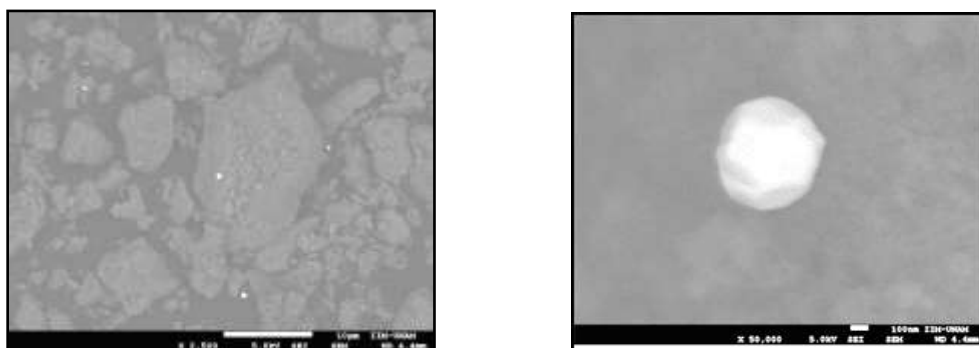


Ilustración 41. Micrografía MEB de material de Sistema SiO_2 – Au obtenido por vía Hidrotermal/ 500°C

La ilustración 42 presenta un par de micrografías MEB de material SiO_2 -Au sintetizado por vía Hidrotermal a 700°C , de tratamiento térmico. Se

observa un comportamiento similar al ser tratado el sistema a 500 °C., presencia de matriz de sílice con partículas dispersas de Au°.

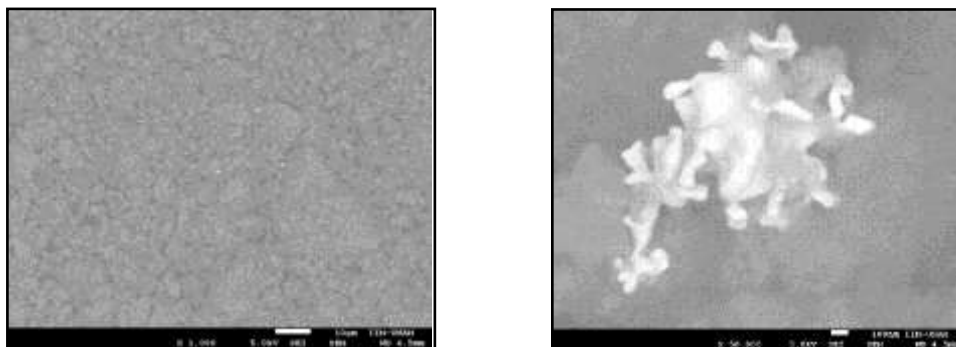


Ilustración 42. Micrografía MEB de material de Sistema SiO₂ – Au obtenido por vía Hidrotermal/700°C

La ilustración 43 muestra un par de micrografías MEB se sílice dopada con Au por medio del proceso Sol-Gel con un tratamiento de 500 °C, se puede apreciar que entre estructura de sílice se encuentran dispersas

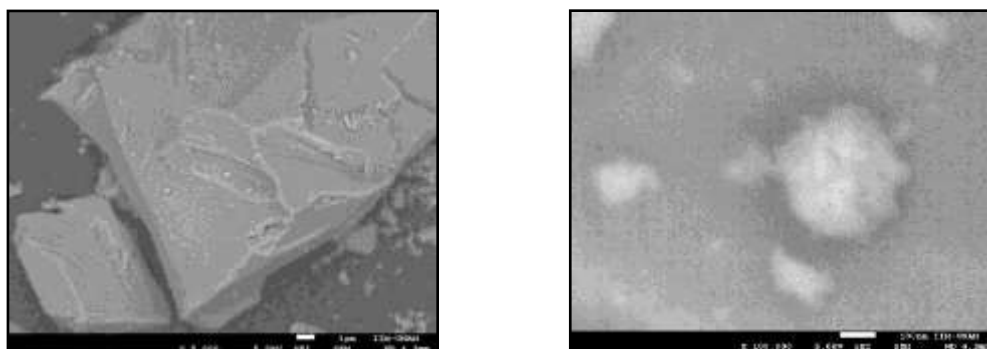


Ilustración 43. Micrografía MEB de material de Sistema SiO₂ – Au obtenido por vía Sol-Gel 500°C

La Ilustración 44, presenta un par de micrografias MEB del material sintetizado a 700 °C, por meido de via Sol-Gel, se puede apreciar que

entre estructura de sílice se encuentran dispersas partículas de Au o en mayor cantidad en comparación con los otros métodos de dopaje con oro.

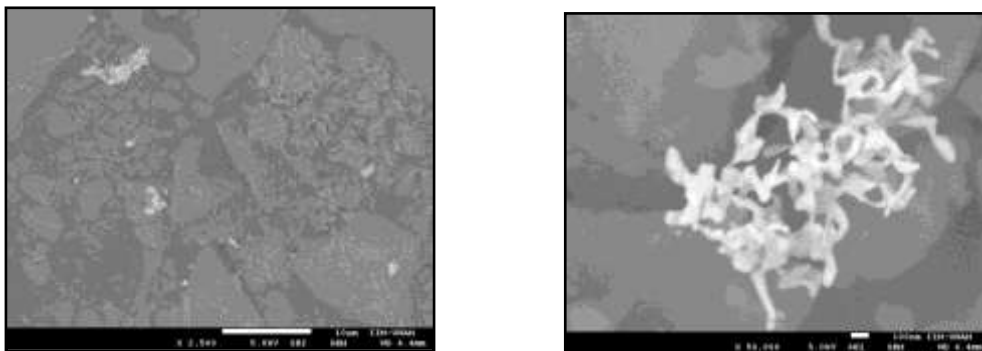


Ilustración 44. Micrografía MEB de material de Sistema SiO_2 – Au obtenido por vía Sol-Gel 700°C

Sistema SiO_2 dopado con Paladio

El material sintetizado por vía Hidrotermal a 500°C se genera un par de fases propias de las esperadas: Sílice y el exceso de Pd como PdO , que por XPS es posible apreciar el ingreso de dicho ion a la estructura amorfa del SiO_2 . La ilustración 45 muestra un par de micrografías MEB corroborando lo antes mencionado.

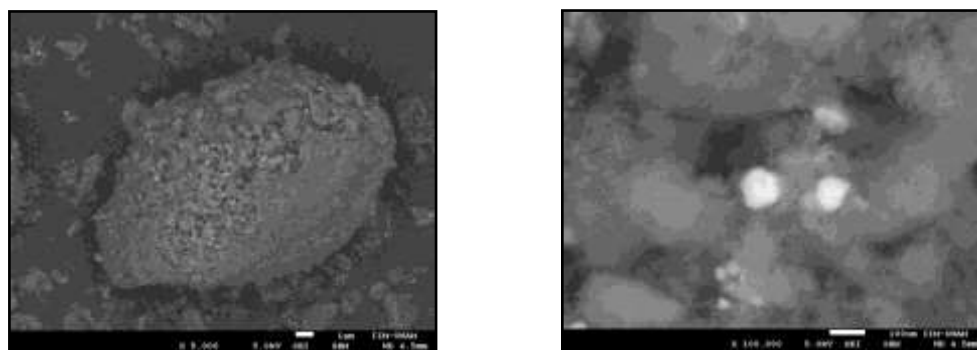


Ilustración 43. Micrografía MEB de material de Sistema SiO_2 –Pd obtenido por vía Hidrotermal a 500°C

La Ilustración 44, muestra un par de micrografías MEB del material obtenido a 700 °C., por vía Hidrotermal, presentandose efecto similar al anterior.

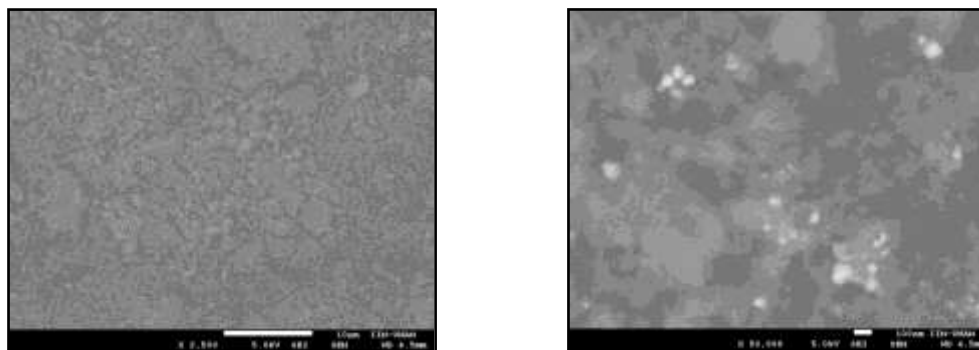


Ilustración 43. Micrografía MEB de material de Sistema SiO_2 –Pd obtenido por vía Hidrotermal a 700°C

Aplicando la Técnica Sol-Gel a un tratamiento térmico de 500° y 700 °C, se presenta efecto similar a los anteriores en cuanto a las fases; vítrea de SiO_2 y PdO. Como se puede apreciar en las Ilustraciones 44 y 45

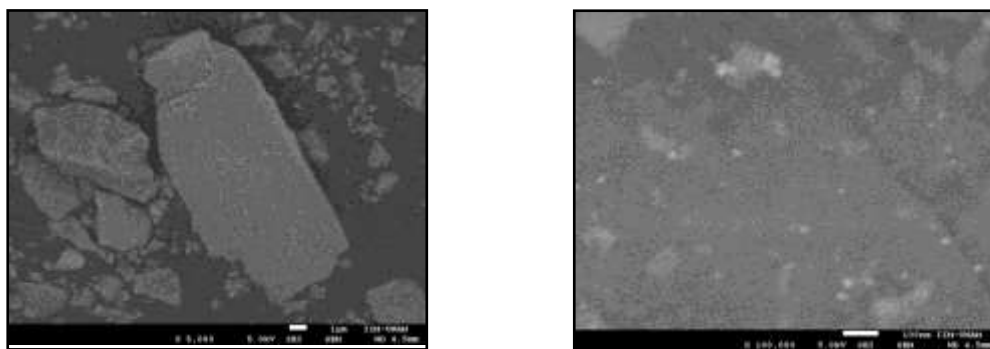


Ilustración 44. Micrografía MEB de material de Sistema SiO_2 –Pd obtenido por vía Sol-Gel a 500°C

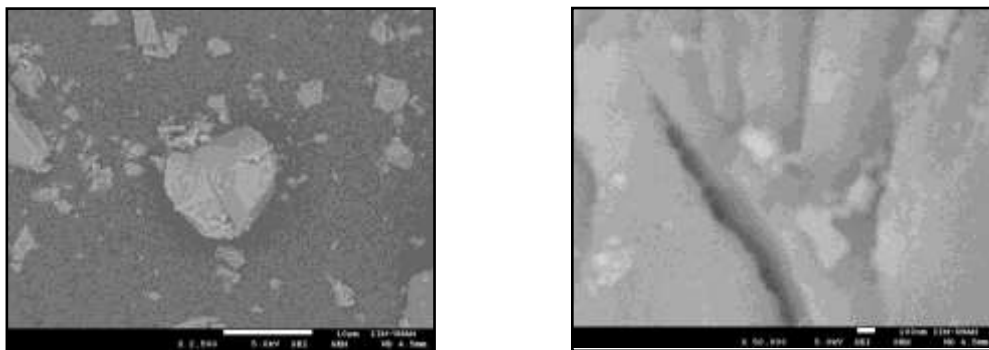


Ilustración 44. Micrografía MEB de material de Sistema SiO_2 –Pd obtenido por vía Sol-Gel a 700°C

Sistema SiO_2 dopado con Vanadio

Finalmente el sistema en donde se introduce Vanadio, se identifica la formación de dos fases: amorfa de SiO_2 partículas de V_2O_5 , que de igual forma se aprecia el que se tiene un excedente de Vanadio que tiende a cristalizar el exceso. Presentándose efecto similar en ambos tratamiento térmico cuando se aplica vía Hidrotermal, como se puede apreciar en las Ilustraciones 45 y 46.

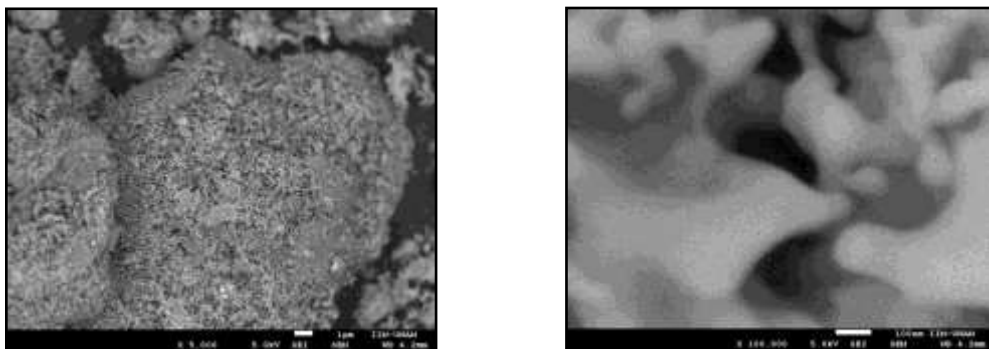


Ilustración 45. Micrografía MEB de material de Sistema SiO_2 –V obtenido por vía Hidrotermal a 500°C

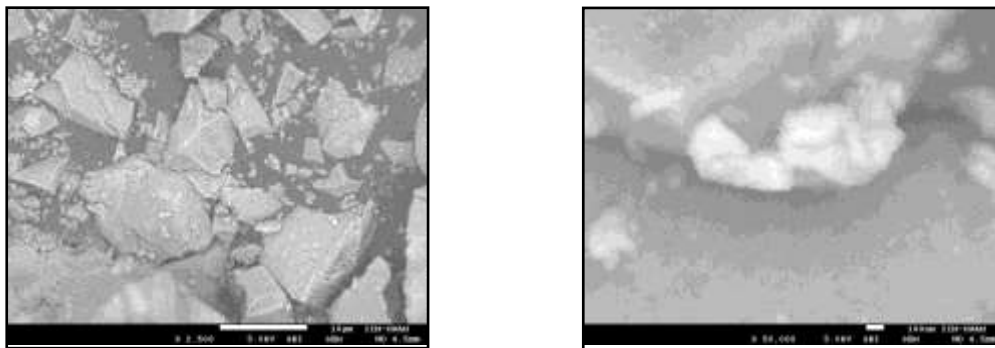


Ilustración 46. Micrografía MEB de material de Sistema SiO_2 -V obtenido por vía Hidrotermal a 700°C

El sistema tratado vía Sol-Gel, permite presentar, pero se observa el que dado el mismo proceso, en cuanto a condiciones de tiempo de cristalización de un excedente de Vanadio en forma de Oxido, genera una cristalización más homogénea, se puede apreciar en ambos tratamientos térmicos un cristal de V_2O_5 de habito rectangular extendido en forma de placas plano paralelas (Ilustración 47) y al aumentar la temperatura de tratamiento a 700°C tiende a generar una distorsión del cristal como se puede apreciar en la Ilustración 48.

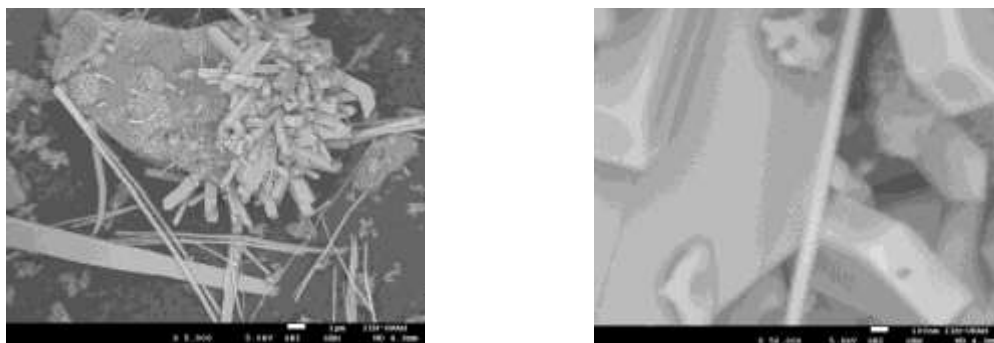


Ilustración 47. Micrografía MEB de material de Sistema SiO_2 -V obtenido por vía Sol-Gel a 500°C

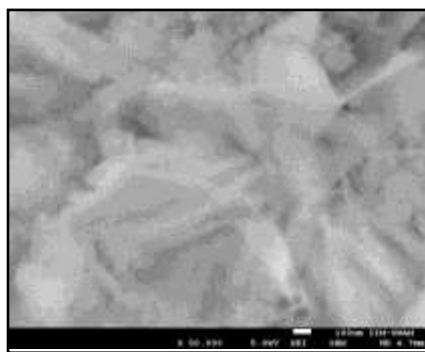
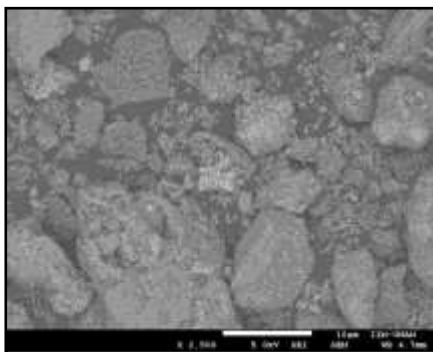


Ilustración 48. Micrografía MEB de material de Sistema SiO₂ –V obtenido por vía Sol-Gel a 700°C

X. Discusión.

Esta investigación está dirigida hacia la utilización de material residual, el cual se vuelve en un problema en cuestión de contaminación y disposición, para ello se trabaja en una alternativa para la que este residuo sea la continuidad de promover su aplicación y que sea incluida como una alternativa de materia prima en sistemas en donde se utiliza SiO_2 de origen natural. El residuo en estudio, es un material con cualidades químicamente interesante, la sílice generada en la Central Geotérmica de Cerro Prieto pasa por todo un proceso para ser transportada desde el subsuelo, en donde se involucran etapas con altas presiones y temperaturas de sistemas acuosos de agua dulce y agua salada, esto ha provocado que esta sílice tenga una característica micro amorfa y debido a estas cualidades, ha llamado la atención en la investigación.

Se pretende utilizar estas características para la elaboración de materiales a base de esta sílice, dado de que esta sílice sea amorfa es atractiva a introducir elementos ajenos a la estructura ya que por naturaleza es químicamente más reactiva que una estructura cristalina, aunado el tamaño micrométrico lo cual permite el tener mayor área de contacto, mayor superficie específica.

Esta propuesta de la introducción de elementos a la estructura de la sílice se practica desde ya hace varios años atrás, aplicando diferentes métodos de síntesis, seleccionado el método Sol-Gel el cual trata de una polimerización de partículas coloidales disueltas en una matriz acuosa/solvente, la cual después de un proceso ya descrito se obtienen materiales compuestos. Paralelamente se aplica otro método; Hidrotermal, en donde el factor de la presión/temperatura que se lleva a cabo dentro de un sistema cerrado hace que los elementos dopantes entren en la estructura de la sílice haciéndose parte de ella.

Los resultados obtenidos de la Sílice proveniente de Central Geotérmica de Cerro Prieto, muestran una gran semejanza por ambos métodos, e incluso en algunos de los casos se ve mejor el resultado obtenido de la Sílice.

Con apoyo de Microscopia de Fuerza Atómica (MFA) se puede ver que para ambos casos se obtienen partículas de tamaño nanométrico, el cual es uno de los objetivos principales de esta investigación que es la obtención de nanopartículas, observándose que las partículas obtenidas por Síntesis Hidrotermal son ligeramente más pequeñas que las obtenidas por el Síntesis Sol-Gel, se atribuye a que en el primero, la presión interna limita

la conformación de aglomerados que tienden a incrementar el tamaño de partículas.

Los demás análisis realizados son más bien dirigidos a la detección del dopante, en el caso del análisis de Difracción de Rayos X (DRX), permite corroborar en ambos métodos de síntesis que se genera un sistema amorfo, no se aprecia formación de SiO_2 cristalizada, se mantiene el estado natural de la sílice de partida.

Es pertinente hacer notar el que se aplicó dos tratamientos térmicos; 500° y 700°C , tiempo similar de 8 horas de estabilidad, lográndose identificar de manera marcada la presencia de los agente dopantes a 700°C , se genera el cristal correspondiente del dopante lo que se atribuye a que es expulsado de la estructura por la temperatura, se genera una mayor reestructuración y se presentan la fases cristalinas del dopante estables a dicha temperatura, ya que para el caso de Pd^{+2} y V^{+5} se encontraron en forma de óxidos dentro de la sílice, en cambio para el caso del Au^{+1} se encuentra en forma de partículas adheridas a la estructura de la Sílice.

Para el caso de los resultados obtenidos por el análisis de Espectroscopia de Infrarrojo (IR) se puede decir que las señales obtenidas son las correspondientes a los enlaces pertenecientes a la sílice, con este análisis

solo se puede demostrar que el material obtenido es un silicato para el caso de ambos métodos.

Otras de las metodologías que se realizaron para la caracterización de las muestras obtenidas es Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), en esta sección de la caracterización se puede ver las señales correspondientes al oxígeno y silicio que son los principales componentes de la Sílice de todas las muestras, pero también se puede apreciar las señales de cada uno de los dopantes para cada uno de las muestras junto con el porcentaje de composición de cada uno de los elementos contenidos en los diferentes materiales y como se esperaba la proporción de los elementos dopantes es mínima con respecto a la de los demás elementos, en todos los casos el porcentaje del elemento dopante esta debajo de 1%.

XI. Conclusiones.

Con este y otros trabajos hechos anteriormente sobre la Sílice residual es posible apreciar que existen muchas utilidades benéficas que pueden ser explotadas y aprovechadas, además con esto se cumple uno de los objetivos principales que es la extensión del uso de esta sílice como una fuente de materia prima para la elaboración de materiales.

El procesos elaborado para la limpieza de esta sílice también se considera el adecuado, pues al ser extraída desde el subsuelo esta arrastra una gran cantidad de minerales con ella, estos pueden interferir en el proceso los diferentes procesos de aplicación, pero debido al proceso de limpieza aplicado estos minerales fueron extraídos de manera eficaz como lo muestra la espectroscopia de Rayos X, Espectroscopia de Infrarrojo y por Análisis por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Se logra eliminar el total de las sales solubles en la Sílice residual

Se logró diseñar las respectivas formulaciones a fin de poder incluir en estructura amorfa la presencia de iones a base de Vanadio, Oro y Paladio, se idéntica la presencia de ellos con apoyo de Difracción de Rayos y Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, logrando adaptar las síntesis por vías Hidrotermal y Sol-Gel.

En lo que se puede concluir sobre el proceso de síntesis Hidrotermal es un método muy económico y rápido, los resultados avalan la integración de los dopantes en la estructura de la sílice, como clara mente se puede ver en los análisis de Espectroscopia de DRX y XPS.

Con este estudio de Microscopia de Fuerza Atómica, se logra un objetivo muy importante ya que los resultados nos dicen que en ambos procesos es posible la obtención de nano partículas, y que además por el método de Hidrotermal usando sílice residual se obtienen partículas más pequeñas que por el método Sol-Gel.

La composición mineralógica se identifica con apoyo de Difracción de Rayos X y se puede estimar el que es posible el poder llegar a disminuir la concentración del dopante, dado que se identifica una fase mineralogía de cada ion dopante, que se atribuye a un exceso en cada sistema y se corrobora por medio de XPS.

▪

XII. Futuras líneas de investigación.

Una buena oportunidad a futuro sería el estudio de la utilidad de estas materiales obtenidos, ya que cada elemento utilizado para el dopaje posee una característica peculiar, el Oro (Au^{+1}) es uno de los mejores conductores, pero su costo es demasiado elevado, dopando a la Sílice con este material se puede obtener una cerámica conductora con una alta resistencia a la temperatura, con el Óxido de Paladio (PdO) se podrían utilizar columnas para la separación de gases o catalizador de CO a CO_2 . y el Pentóxido de Vanadio (V_2O_5) para la fabricación de baterías debido a su potente poder oxidativo y su facilidad de reducirse y volver a su estado de oxidación.

XIII. Bibliografía.

- Spring 8. (19 de Marzo de 2012). Recuperado el 04 de Febrero de 2017, de Spring 8: http://www.spring8.or.jp/en/news_publications/press_release/2012/120319/
- Merck KGaA. (2017). Recuperado el 19 de Febrero de 2017, de Merck KGaA: <http://pse.merck.de/merck.php?lang=ES>
- Alves, A. (2013). Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials. En A. Alves, *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials* (págs. 61-74). Porto Alegre: Springer.
- Balandin, A. (2008). Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett*, 902-907.
- Banyeras, L. J. (2004). Energía geotérmica. En L. J. Banyeras, *Energía geotérmica* (págs. 15-16). Barcelona: EDICIONES CEAC.
- Banyeras, L. J. (2004). Energía geotérmica. En L. J. Banyeras, *Energía geotérmica* (págs. 15-16). Barcelona: CEAC Energías ALternativas y Medio Ambiente.
- Barrer, R. M. (1982). *Hydrothermal chemistry of zeolites*. New York: Academic Press.
- Barthelmy, D. (1997-2014). *Web Mineral*. Recuperado el 19 de Febrero de 2017, de Web Mineral: http://webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target_file=Palladium.jpx#.WDuy_v7rvVJ
- Barthelmy, D. (s.f.). *Web mineral*. Recuperado el 04 de Febrero de 2017, de Web mineral: http://webmineral.com/jpowd/JPX/jpowd.php?target_file=Cristobalite.jpx#.WJZSyv4izVJ
- Bergna, H. E. (2005). *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*. Taylor and Francis.
- Boyd, T. L. (1995). *Federal Geothermal Research Program update, fiscal year 1995*.
- Boyd, T. L. (1996). *Federal Geothermal Research Program update, fiscal year 1995*.
- Byrappa, K. (2013). Handbook of Hydrothermal Technology. En K. Byrappa, *Handbook of Hydrothermal Technology* (págs. 1-41). ELSEVIER.
- CERVANTES, R. (2015). Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método SOL-GEL. En R. CERVANTES, *Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método SOL-GEL* (págs. Tema: 1.1- 1.3). Madrid: UNED.
- Chang, R. (2013). Química 11ª edición. En R. Chang, *Química 11ª edición* (págs. 486-488). McGraw-Hill.
- DiPippo, R. (2012). *Geothermal Power Plants*. ELSEVIER.

- DiPippo, R. (2016). Geothermal power plants, Principles, Applications, Case studies and environmental impacts. En R. DiPippo, *Geothermal power plants, Principles, Applications, Case studies and environmental impacts* (págs. 93-94). Kidlington: Elsevier.
- Fanderlik, I. (1991). *Silica Glass and Its Application*. Elsevier.
- Feldheim, D. L. (2002). Metal nanoparticles Synthesis, Characterization, and Applications. . *JACS Journal of the American Chemical Society*.
- Fernandez, R. (2004). Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures. En R. Fernandez, *Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures* (págs. 714-716). ELSEVIER.
- Fontes, J. L. (2004). Jose L. Fontes. En N. Nudelman, *Química sustentable 2004* (págs. 69-70). Santa Fe: Ediciones UNL.
- Grasset, F. ((2006)). Synthesis of CeO₂@SiO₂ core-shell nanoparticles by water-in-oil. *Journal of Colloid and Interface Science* 299 , 726–732.
- GRIFFITH, W. T. (2008). FÍSICA CONCEPTUAL. En W. T. GRIFFITH, *FÍSICA CONCEPTUAL* (págs. 383-384). MC GRAW HILL.
- Grochala, W. (2004). Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen. *Chemical reviews*, 1283-1316.
- Guillespie, R. J. (1990). *Química vol 2* . Barcelona: Reverte.
- Gupta, H. K. (2007). Geothermal Energy: An Alternative Resource for the 21st Century. En H. K. Gupta, *Geothermal Energy: An Alternative Resource for the 21st Century* (págs. 165-197). Amsterdam: Elsevier.
- Han, Y. (2012). Hydrothermal synthesis, crystal structures and photoluminescence properties of mixed europium–yttrium organic frameworks. *Journal of Solid State Chemistry*, 165-170.
- Heinrichs, B. (1997). Pd/SiO₂-Cogelled Aerogel Catalysts and Impregnated Aerogel and Xerogel Catalysts: Synthesis and Characterization JOURNAL OF CATALYSIS . *Journal of Catalysis* , 366-376.
- Hurtado, R. (1990). Developments in geothermal energy in Mexico—part twenty-nine: Scaling studies at the Cerro Prieto geothermal field. *Heat Recovery Systems and CHP*, 469-479.
- JIANG., Z.-q. (2015). Reaction behaviour of Al₂O₃ and SiO₂ in high alumina coal fly ash during alkali hydrothermal process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2065-2072.
- John D. Wright, N. (2000). Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications. En N. John D. Wright, *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications* (págs. 6-7). Florida: CRC PRESS.
- Kharisov, B. I. (2013). *Radiation Synthesis of Materials and Compounds*.
- Klein, L. C. (1993). *Sol-Gel Optics Processing and Applications*. New York: Springer.
- Kriedemann, B. (2015). Critical process parameters and their interactions on the continuous hydrothermal synthesis of ironoxide nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 312-321.

- Li, J. (2009). Direct synthesis of CeO₂/SiO₂ mesostructured composite materials via sol-gel process. *Microporous and Mesoporous Materials*, 421–425.
- Li, R. (2016). Determination of melamine in milk using surface plasma effect of aggregated Au@SiO₂ nanoparticles by SERS technique. *Food control*, 14-19.
- Ling, J. (2017). HYDROTHERMAL SYNTHESSES, STRUCTURES, AND PROPERTIES OF NEW. *HYDROTHERMAL SYNTHESSES, STRUCTURES, AND PROPERTIES OF NEW*.
- Lluís Prat Viñas. (2010). Dispositivos electrónicos y fotónicos: fundamentos. En Lluís Prat Viñas, *Dispositivos electrónicos y fotónicos: fundamentos* (págs. 157-166). POLITEXT.
- Magnone, E. (2016). The effect of the hydrothermal synthesis variables on barium titanate powders. *Ceramics International*, 10030-10036.
- Malik, R. (2016). Visible light-driven mesoporous Au–TiO₂/SiO₂ photocatalysts for advanced oxidation process. *Ceramics International*, 10892-10901.
- Mazor, E. (1979). Geochemical tracing in producing geothermal fields: a case study at Cerro Prieto. *Cerro Prieto geothermal field symposium*, (págs. 231-240). San Diego.
- Meena, K. S. (2016). Study of fotodynamic activity of Au@SiO₂ core-shell nanoparticles in vitro . *Materials Science and Engineering*, 317-322.
- Ostrowski, A. (2014). Skin barrier disruptions in tape stripped and allergic dermatitis models have no effect on dermal penetration and systemic distribution of AHAPS-functionalized silica nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 1571-1581.
- Page, L. (8 de febrero de 2005). *Google Maps*. Recuperado el 12 de Febrero de 2017, de Google Maps:
<https://www.google.com.mx/maps/search/geotermica+de+cerro+prieto/@32.3991769,-115.2876987,10628m/data=!3m1!1e3?hl=es-419>
- Pierre, A. C. (2013). Introduction to Sol-Gel Processing. En A. C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel Processing*.
- Pirajno, F. (2010). Hydrothermal Processes and Mineral Systems. En F. Pirajno, *Hydrothermal Processes and Mineral Systems* (págs. 74-76). western Australia: Springer.
- Ralf Riedel, I.-W. C. (2012). Ceramics Science and Technology, Synthesis and Processing. En I.-W. C. Ralf Riedel, *Ceramics Science and Technology, Synthesis and Processing* (págs. 63-87). Weinheim: Wiley-VCH.
- Rodella, N. (2014). *Waste silica sources as heavy metal stabilizers for municipal solid waste incineration fly ash*. journal of chemistry.
- Sakka, S. (2005). *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*. Kluwer Academic Publishers.
- Sakka, S. (2005). Handbook of Sol-Gel Science and Technology Vol. 3. En H. Kozuka, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology* (págs. 507-507). Osaka : Kluwer Academic.

- Sanjeev, K. (2016). Microstructure and Optical Properties of Yttrium-doped Zinc Oxide (YZO) Nanobolts Synthesized by Hydrothermal Method. *Journal of Materials Science & Technology*, 12-16.
- scalante-García. (1999). Pozzolanic properties of a geothermal silica waste material. *Cement and concret reserch Vol. 29*, 623-625.
- SCHICK, M. J. (2006). *COLLOIDAL SILICA*. Taylor & Francis Group.
- Serope Kalpakjian, S. R. (2002). Manufactura, ingeniería y tecnología. En S. R. Serope Kalpakjian, *Manufactura, ingeniería y tecnología* (págs. 504-504). Mexico: prentice hall.
- Shackelford, J. F. (2008). *Ceramic and Glass Materials*. Springer.
- Smith, W. F. (2006). Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. En W. F. Smith, *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. edición 4* (págs. 103-109). Mexico D.F.: MCGRAW-HILL.
- Son, J. (2008). Synthesis and characterization of CeO₂-doped SiO₂ nanoparticles by a reverse micelle and sol-gel processing. *Materials Science and Engineering A*, 2-4.
- Son, J. H. (2008). Synthesis and characterization of Ag/Pd doped SiO₂ nanoparticles by a reverse micelle and sol-gel processing. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, 105-107.
- Speyer, L. (2015). Multi-scale characterization of graphenic materials synthesized by a solvothermal-based process: Influence of the thermal treatment. *Solid State Sciences*, 42-51.
- Sweedler, A. (1995). Energy and Environment in the California-Baja California Border Region. En A. Sweedler, *Energy and Environment in the California-Baja California Border Region* (págs. 149-150). San Diego.
- Truesdell, A. H. (1981). The origin of the Cerro Prieto geothermal brine. *Geothermics Vol. 10*, 225-238.
- Valdez, B. (2013). Corrosion y preservación de la infraestructura industrial. En B. Valdez, *Corrosion y preservación de la infraestructura industrial*. (págs. 49-69). España: OmniaScience.
- Wang, X. (2007). Detection of thrombin using electrogenerated chemiluminescence based on Ru(bpy)₃²⁺-doped silica nanoparticle aptasensor via target protein-induced strand displacement. *Analytica chimica acta*, 242-248.
- Weres, O. (1981). Chemistry of silica in Cerro Prieto brines. *Geothermics*, 255-276.
- Wright, J. D. (2001). *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*. CRC PRESS.
- Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: . *Mundo Nano*.