

## **“TÉCNICAS DE DIFRACCIÓN Y TERMOGRAVIMETRIA PARA LA DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL DE MATERIALES”**

AUTORÍA <b>JORGE RODRIGUEZ FERNANDEZ</b>
TEMÁTICA <b>ENSAYOS FÍSICOS DE MATERIALES</b>
ETAPA <b>FORMACIÓN PROFESIONAL</b>

### **Resumen**

En la identificación estructural de un compuesto químico se utilizan una serie de técnicas, entre las cuales encontramos la difracción de rayos X y la termogravimetría. El análisis de difracción de rayos X nos da la huella digital del compuesto químico analizado, que comparado con unas fichas patrón de cada compuesto puro, podemos asignarle las características estructurales al compuesto. El análisis térmico por termogravimetría nos da idea de los grupos funcionales de los que está constituido el compuesto.

### **Palabras clave**

Difractograma, intensidades de pico, ley de Bragg, índice de refracción del material,  $\lambda$ - longitud de onda característica para un elemento atómico, distancia interplanar, ángulo de difracción, red cristalina, equipo de horno de calefacción, termobalanza termograma, grupos funcionales, procesos de físicos de adsorción.

### **Justificación**

Las enseñanzas de formación profesional conducentes a la obtención del título de técnico superior en laboratorio de análisis y de control de calidad, en el módulo profesional de “ensayos físicos”, incluye entre otros aspectos, el análisis de materiales y de sus propiedades mecánicas empleando diversas técnicas, dichas técnicas les aporta al alumnado una formación completa en este campo.

## **1. INTRODUCCIÓN A LAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE ENSAYO.**

El análisis de difracción de rayos X nos da la huella digital del compuesto químico analizado, que comparado con unas fichas patrón de cada compuesto puro, podemos asignarle las características estructurales al compuesto, además de conocer los grupos funcionales de los que está constituido.

El análisis térmico por termogravimetría nos da idea de los grupos funcionales de los que está constituido el compuesto. Éste análisis consiste en ir calentando una muestra hasta que todos los grupos funcionales a los que está unido el metal se vayan descomponiendo y eliminando. En función de los porcentajes de pesos moleculares que se vayan perdiendo podremos confirmar la estructura determinada para el compuesto químico mediante el análisis de difracción de rayos X.

## **2. FUNDAMENTOS DE LAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X, TERMOGRAVIMETRÍA Y ADSORCIÓN DE GASES.**

### **2.1 Fundamento de la técnica de análisis de difracción de rayos X.**

Esta técnica consiste en analizar los picos obtenidos en un difractograma para obtener la estructura y grupos funcionales que tiene un compuesto químico determinado. Esta técnica de difracción de rayos X analiza las intensidades de los picos y les asigna un ángulo de rotación a cada uno de ellos, de esa manera podemos determinar las características estructurales del sólido, como están dispuestos los átomos en la red cristalina y las distancias entre los planos de la red. La difracción es un fenómeno de dispersión, los átomos dispersan la radiación incidente en todas las direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados están completamente en fase, por lo que se refuerzan, obteniéndose rayos difractados según la constitución de la red cristalina y la separación entre planos de átomos. Los rayos dispersados estarán en fase completamente cuando la diferencia de fase sea igual a un número entero de  $n$  longitudes de onda. Esta relación se conoce como ley de Bragg, y se establece por medio de la siguiente fórmula:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta. \text{ Fórmula 1.}$$

Donde  $n$  es el índice de refracción del material,  $\lambda$  es la longitud de onda característica para un elemento atómico.

En resumen, la difracción es un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran número de átomos. Puesto que los átomos están dispuestos periódicamente en una red, los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos. Estas relaciones de fase son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva salvo en unas pocas direcciones que es constructiva, formando rayos X difractados. La dispersión de rayos X debida a un átomo es la

resultante de la dispersión por cada electrón. La diferencia de fase en la onda generada por 2 e- origina una interferencia parcialmente destructiva; el efecto neto de esta interferencia entre los rayos dispersados por todos los electrones en el átomo origina un descenso gradual en la intensidad dispersada al aumentar el ángulo  $2\theta$ .

## 2.2 Fundamento de la técnica de análisis termogravimétrico.

El análisis térmico es un grupo de procedimientos en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura, mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. Podemos diferenciar entre una serie de métodos térmicos en función de las diferentes propiedades medidas y de los programas de temperatura. Estos métodos tienen aplicación tanto en el control de calidad como en la investigación de productos industriales: polímeros, productos farmacéuticos, arcillas y minerales, metales y aleaciones. Los métodos que proporcionan información química son:

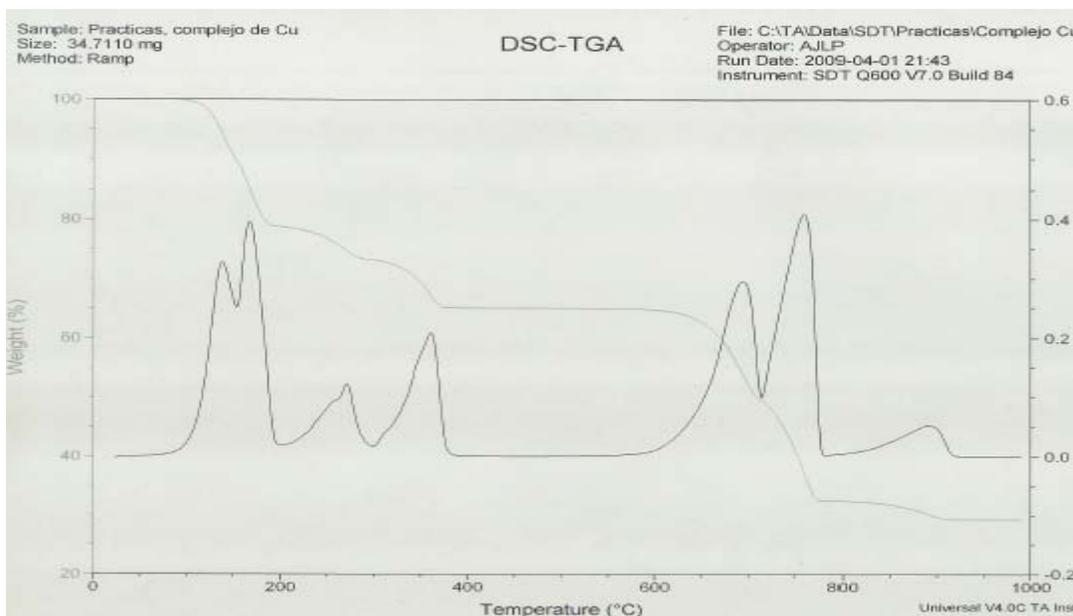
- Termogravimetría ( TG)
- Análisis térmico diferencial ( DTA)
- Calorimetría de barrido diferencial (DSC).

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada una atmosfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo, al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.



*Figura 1. Equipo de medida del análisis DSC-TGA.*

La temperatura registrada en un termograma es idealmente la temperatura real de la muestra. Esta temperatura puede, en principio, obtenerse introduciendo un pequeño termopar cerca de la muestra. Las termobalanzas utilizan normalmente un ordenador para el control de rutina de la temperatura, que compara automáticamente la tensión salida del termopar con una tabla que se almacena en la memoria y relaciona las tensiones con la temperatura.



*Figura 2. Termograma práctico de aplicación en el aula.*

Se estudia la variación de la masa con respecto a la temperatura, esta puede ser la pérdida de masa por descomposición o ganancia de masa por procesos de oxidación.

Existen una serie de condiciones de ensayo que afectan al proceso de análisis, como son:

- La atmosfera en la que se realiza el análisis, debe ser inerte y no afecte a las reacciones que pueden transcurrir en el material. Por ejemplo el gas usado en esta práctica será Helio.
- Velocidad de calentamiento puede provocar que los picos se acerquen más o se alejen.
- La cantidad de muestra también afecta.
- El estado de la muestra, grado de pulverización.

- La naturaleza del crisol, el crisol de Pt o de alúmina.

Es importante siempre mantener las mismas condiciones, éstas se pueden programar y la técnica usada será: DSC-TGA, usaremos un crisol de referencia que sea de alúmina con la misma cantidad de alúmina que de la muestra a analizar.

### 3. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL APLICADA.

#### 3.1 Difracción de rayos X.

Partiendo de la fotocopia del difractograma ejemplo aplicado para el desarrollo y aplicación de la teoría, podemos ir deduciendo todos los parámetros necesarios para caracteriza cualquier material, considerando el fundamento ya desarrollado.

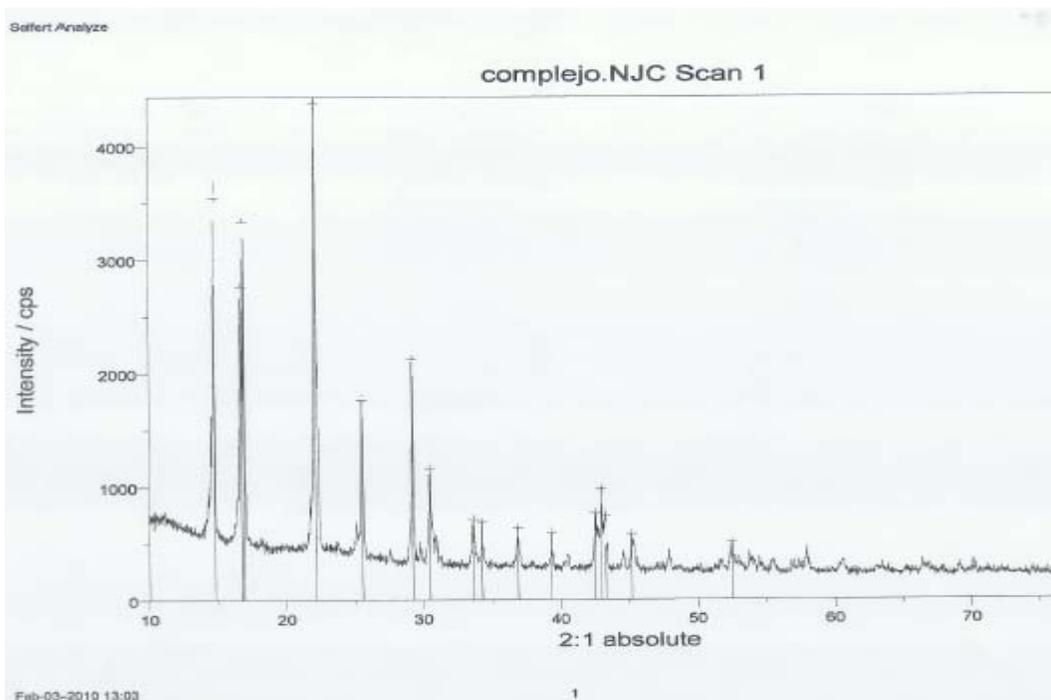


Figura 3. Difractograma ejemplo aplicado a la teoría del análisis por difracción de rayos X.

De manera general el cálculo básico en el difractograma se refiere a las intensidades relativas de los picos y su ángulo de dispersión de los rayos X, que se observa de manera directa en el difractograma. A continuación se relacionan unos pasos para la determinación experimental de los parámetros básicos para realizar el informe final de determinación de la estructura del material.

Pasos a seguir:

- 1) Medir las alturas y distancias de cada pico para asignarle una intensidad y un valor del ángulo  $\theta$ , con lo que podremos calcular la distancia interplanar para los átomos del compuesto en la red cristalina determinada. Usando el difractograma de la figura 3.
- 2) Se compara los valores de intensidades del pico más alto con el resto para asignar un porcentaje relativo. El resto de picos menos intensos se le asigna otro valor de % de intensidad en función de lo que mida su altura.
- 3) Para calcular el valor del ángulo, consideramos que el eje X, mide  $2\theta$  de ángulo, pero las medidas nos la dan en cm, que hay que convertir usando el siguiente gráfico:

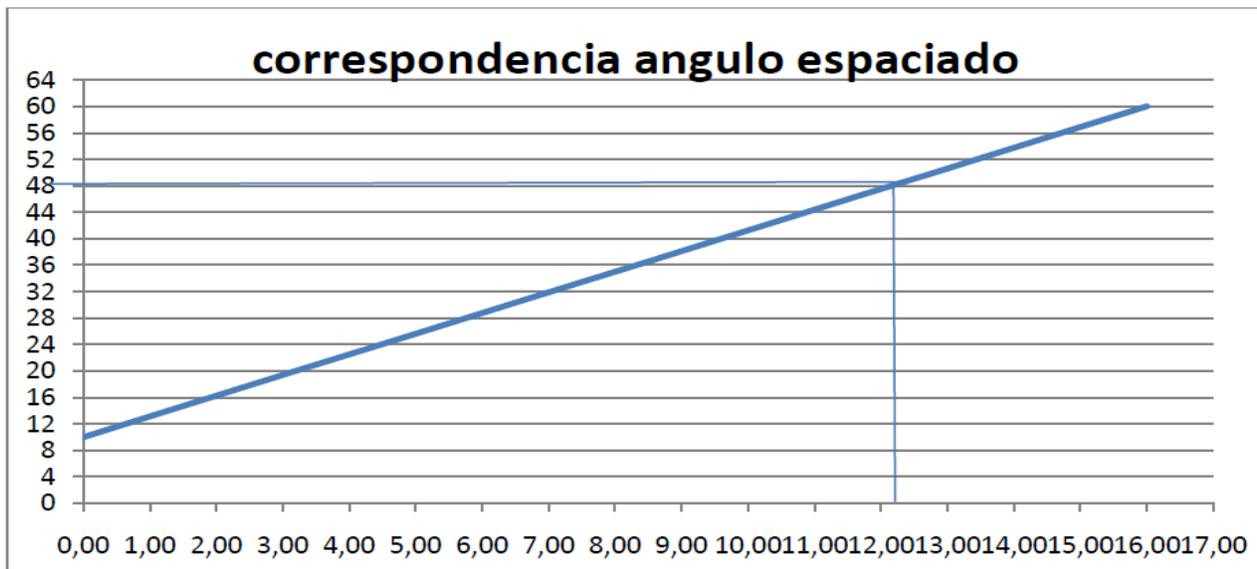


Figura 4. Interpretación y conversión de los ángulos  $2\theta$  a distancia interplanar de espaciado de redes.

- 4) Una vez calculado el valor del ángulo, se aplica la fórmula de  $n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$ , para obtener el valor de la distancia interplanar que nos vale compararla con diferentes patrones de sustancias ya determinadas por difracción de rayos X.

### 3.2 Termogravimetría DSC-TGA.

Se calcularán los porcentajes de pérdida de peso de los diferentes escalones que se observan y se asignarán a la pérdida de una determinada molécula en cada caso. Así en el eje Y aparece el peso en %, con una regla de tres se puede medir y calcular el porcentaje de pérdida de un determinado escalón. Posteriormente comprobamos si corresponde con el valor numérico teórico que saldría de esa pérdida.

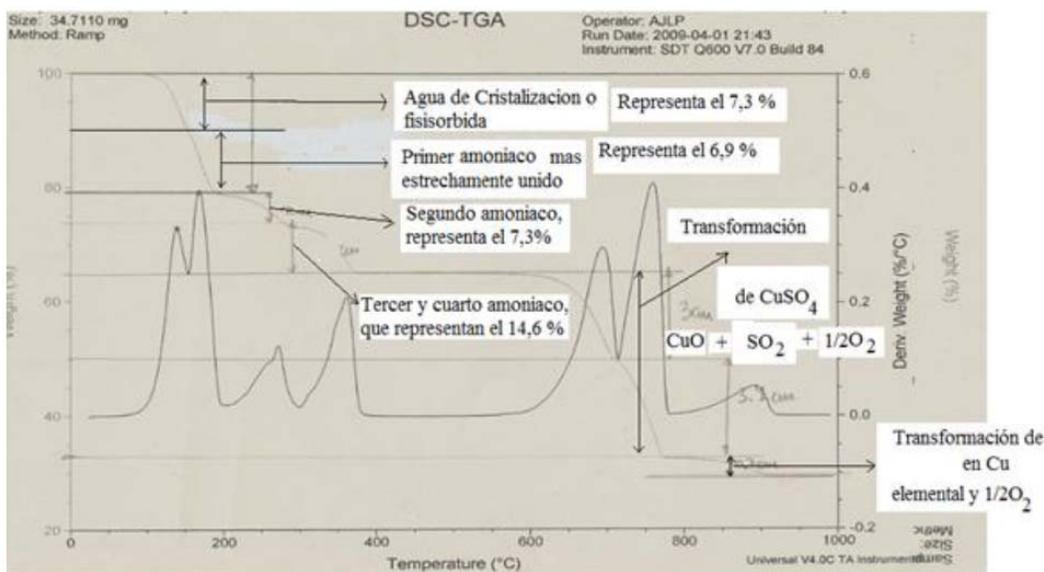


Figura 5. Termograma caracterizado del material analizado.

El análisis termogravimétrico de la muestra problema plantea los siguientes pasos:

- 1) Introducir el crisol vacío en el brazo para pesarlo, tarar para ajustar a cero el valor de la medida de masa.
- 2) Abrir el carril, coger el crisol e introducir la muestra, en torno a 20 mgr, tener cuidado con no dejar algo en el borde o base del crisol, ya que podría producir fenómenos de fusión no deseados cuando se calienta.

- 3) Variar la temperatura en el programa del ordenador de 20 °C / min, y pulsar star.
- 4) Se registrara el termograma diferencial con los saltos correspondientes a cada uno de los procesos ocurridos en la muestra cuando se calienta en el horno.

#### 4. ANÁLISIS Y CÁLCULOS APLICADOS.

##### 4.1 Cálculos aplicados en el análisis de difracción de rayos X.

Partiendo del difractograma y una vez establecidas las intensidades relativas de los picos mediante una regla graduada; obtenemos el ángulo de difracción al cual salen cada uno de los picos. En la tabla siguiente se resumen los cálculos del apartado correspondiente a difractograma del complejo de cobre.

*Tabla 1. Resumen de cálculos realizados.*

Nº pico	Altura (cm)	Intensidad (%)	Distancia (cm)	Angulo 2θ	DISTANCIA INTERPLANAR
1	14,5	100	3,9	22	4,035
2	11,8	81,379	1,55	15	5,899
3	11	75,862	2,22	17	5,209
4	9,2	63,448	2,19	16,5	5,366
5	7	48,276	6,15	29	3,075
6	5,85	40,345	5	26	3,423
7	3,85	26,552	6,55	30	2,975
8	3,2	22,069	10,55	43	2,101
9	2,5	17,241	10,4	42	2,149
10	2,4	16,552	10,65	43,5	2,078
11	2,35	16,207	7,55	33	2,711
12	2,25	15,517	7,78	34,5	2,597

#### 4.2 Cálculos aplicados en el análisis térmogravimétrico.

Partiendo del termograma analizado obtenemos las tablas siguientes que resumen dichos cálculos analizados del material práctico de estudio.

Tabla 2. Resumen de los cálculos realizados en el termograma DSC-TGA.

Nº de escalón	Grupo asignado	% Teórico	% asignado gráfico
1	$H_2O$ .	7,3	10
2	$1NH_3$ , unido estrechamente al metal.	6,9	10
3	$1 NH_3$ .	6,9	6
4	$2 NH_3$ .	13,8	12
5	$CuSO_4$ se transforma en $CuO + SO_2 + \frac{1}{2} O_2$ .	32,5	30
6	$CuO$ se transforma en $Cu$ elemental	3,2	3,8

Se calculan los porcentajes de pérdida de peso de los diferentes escalones que se observan y se asignaran a la pérdida de una determinada molécula en cada caso. Podemos comprobar que la estructura del complejo de cobre obtenido mediante el difractograma es acorde al obtenido mediante el termograma, considerando lo siguiente:

- La molécula de agua esta fisisorbida y sale la primera, aunque a una temperatura algo superior a la de ebullición, debido a que está más estrechamente unida.
- El primer amoniaco perdido se debe un grupo amonio estrechamente unido al compuesto, por eso se obtiene un pico más intenso que en los demás.
- Los otros amoniacos son más fácil de eliminar y si salen a un valor equiparable al % de pérdida de peso molecular del compuesto.
- El quinto escalón se debe a la transformación del sulfato de cobre (II) en oxido cúprico, dióxido de azufre y oxígeno. La pérdida en % del peso molecular concuerda prácticamente con el porcentaje obtenido en el grafico del termograma.

- El último escalón se debe al cambio de óxido cúprico a cobre elemental, con la pérdida de media molécula de O<sub>2</sub>. El porcentaje de pérdida de este escalón en peso molecular concuerda con el asignado para el gráfico.

El porcentaje teórico se debe al calculado mediante la fórmula del compuesto completo y la pérdida de cada escalón, está en referencia al peso molecular.

$$\% \text{ teorico(perdida compuesto)}_i = \frac{Pm \text{ Compuesto perdido}}{Pm \text{ Compuesto completo}} \times 100$$

Formula 2

## 5. INFORME DE LA PRÁCTICA.

Este informe se realiza con el fin de dar un resultado final de todo el procedimiento de análisis, obteniéndose los informes diferenciados para cada técnica de análisis como se detalla a continuación:

- **Difractograma rayos X:** Según las fichas patrón y los datos de intensidades relativas de los picos y del espaciado interplanar obtenemos el compuesto siguiente: Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ·SO<sub>4</sub>· H<sub>2</sub>O.
- **Termograma DSC-TGA:** Una vez se tenga identificado el compuesto, su estructura y composición de grupos funcionales, se comprobaba mediante este termograma que la fórmula es la misma que en la anterior técnica aplicada: Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ·SO<sub>4</sub>· H<sub>2</sub>O .

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- ❖ Bermúdez, J. (1981): "Métodos de Difracción de Rayos X. Principios y aplicaciones". Ediciones Pirámide.
- ❖ Faraldos, M. y Goberna, C. (2002): "Técnicas de Análisis y caracterización de materiales". Eds. Biblioteca de Ciencias, CSIC,

### Autoría

---

- Nombre y Apellidos: Jorge Rodríguez Fernández
- Centro, localidad, provincia: Granada
- E-mail: caljor18@yahoo.es