



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Síntesis y caracterización de óxidos cerámicos
nanoestructurados de Ce y/o Mn para remoción
de fluoruro del agua.**

Tesis que presenta

José Luis Flores Arciniega

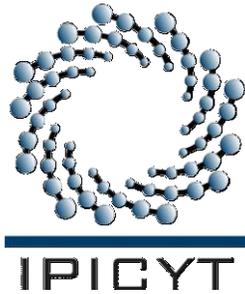
Para obtener el grado de

Maestro en Nanociencias y Materiales

Directores de Tesis:

Dr. Horacio Flores Zúñiga Dr. José René Rangel Méndez

San Luis Potosí, S.L.P., Enero de 2015



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Síntesis y caracterización de óxidos cerámicos nanoestructurados de Ce y/o Mn para remoción de fluoruro del agua**” presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **José Luis Flores Arciniega** y aprobada el **22 de Enero de 2015** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. José René Rangel Méndez

Dr. Horacio Flores Zúñiga

(Directores de la tesis)

Dr. Miguel Ávalos Borja

(Miembro del Comité Tutoral)

Dr. Braulio Gutiérrez Medina

(Miembro del Comité Tutoral)

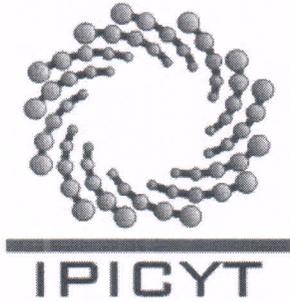


Créditos institucionales

Esta tesis fue elaborada en los Laboratorios LINAN de la División de Materiales Avanzados y en los Laboratorios de la División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la codirección del Dr. Horacio Flores Zúñiga y el Dr. José René Rangel Méndez.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro: 261786) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

La investigación de esta tesis fue financiada por los proyectos: SEP-CB-2008-105920 y SEP-CB-2014-237118 del Fondo Sectorial Ciencia Básica.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 009 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 28 días del mes de enero del año 2015, se reunió a las 11:30 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Miguel Avalos Borja	Presidente	IPICYT
Dr. Braulio Gutiérrez Medina	Secretario	IPICYT
Dr. José René Rangel Méndez	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

José Luis Flores Arciniega

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis y caracterización de óxidos cerámicos nanoestructurados de Ce y/o Mn para remoción de fluoruro del agua

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Horacio Flores Zuñiga
Dr. José René Rangel Méndez

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 13:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 28 días del mes de enero de 2015.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Agradecimientos

Al Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C. (IPICYT), al Laboratorio Nacional de Investigación en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN) y laboratorios de la división de Ciencias Ambientales por el uso de las instalaciones e infraestructura y las facilidades otorgadas para la realización de la presente tesis.

A CONACYT por los recursos económicos a través de la beca No. 261786.

A mis directores y comité de tesis: Dr. José René Rangel Méndez, Dr. Horacio Flores Zúñiga, Dr. Miguel Ávalos Borja y Dr. Braulio Gutiérrez Medina por su guía y apoyo.

A los técnicos académicos de las divisiones de materiales avanzados y ciencias ambientales: Dra. Gladis Labrada Delgado, M. en C. Beatriz Rivera Escoto, M. en C. Ana Iris Peña Maldonado, Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra, M. en C. Dulce Partida Gutiérrez y M. en C. Guillermo Vidriales Escobar.

A los integrantes del grupo de adsorción: Aurora, Héctor, Eduardo, Carlos, Javier, Litz, Alejandra, Esmeralda, Víctor y Ángel por compartir su tiempo y conocimientos.

A mis compañeros de clase: Gabriela, Christian, Esther, Mariana, Mayela, Carolina y Mizraim.

A mi familia y a mis amigos del día a día en el Instituto.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos Institucionales	iii
Acta de examen	iv
Agradecimientos	v
Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tablas.....	x
Resumen.....	xi
Abstract.....	xii
Capitulo I. Antecedentes.	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Estado del arte	2
1.2.1 Síntesis de óxidos cerámicos	2
1.2.2 Caracterización de óxidos cerámicos	5
1.2.2.1 Caracterización de óxidos como adsorbentes	5
1.2.2.2 Caracterización de óxidos como cerámicos.....	6
1.2.2.2.1 Difracción de rayos X.....	7
1.2.2.2.2 Microscopía electrónica	7
1.2.3 Adsorbentes basados en óxidos cerámicos.....	8
1.3 Justificación, hipótesis y objetivos	12
Capitulo II. Metodología Experimental	13
2.1 Síntesis de los óxidos de Cerio y Manganeso	14
2.1.1 Proceso en horno de microondas y recuperación de óxidos.....	15
2.1.2 Diseño de experimentos y selección de óxidos	17
2.2 Caracterización de los adsorbentes.....	20
2.2.1 Experimentos de adsorción	20
2.2.1.1 Isotermas de adsorción	23
2.2.1.2 Efecto de pH.....	25
2.2.1.3 Monitoreo de cambio de pH en adsorción.....	26
2.2.1.4 Puntos de Carga Cero	28
2.2.2 Difracción de rayos X	30
2.2.3 Fisisorción de nitrógeno.....	32
2.2.4 Microestructura y Análisis Químico Elemental Cualitativo.....	33
2.2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	35
2.2.4.2 Microscopía electrónica de transmisión (MET)	37

Capitulo III. Resultados y Discusión	40
3.1 Selección de los óxidos cerámicos	40
3.2 Difracción de rayos X	43
3.3 Fisorción de Nitrógeno.....	50
3.4 Microestructura y análisis químico elemental	52
3.4.1 Microscopía electrónica de barrido	52
3.4.1.1 Análisis químico elemental semicuantitativo sin estándar	58
3.4.2 Microscopía electrónica de transmisión	64
3.4.2.1 MET de campo claro	64
3.4.2.2 MET de alta resolución	67
3.4.2.3 STEM y análisis EDS	73
3.5 Puntos de Carga Cero.....	78
3.6 Experimentos de adsorción	80
 Capitulo IV. Conclusiones.	 88
4.1 Perspectivas.....	89
Bibliografía	90
 Anexo A Preparación de soluciones de Ce y Mn.....	 97
Anexo B Datos de EDS en MEB.....	102
Anexo C Medidas de las morfologías identificadas en los óxidos cerámicos.....	106
Anexo C.1 Distribución normal de las medidas de las morfologías identificadas .	109
Anexo D Mediciones de espacios interplanares	112

Lista de Figuras

Figura 1.1	Diagrama esquemático de técnicas para cerámicos avanzados.....	3
Figura 1.2	Difractogramas de adsorbentes Fe-Ti..	9
Figura 1.3	Difractogramas de adsorbentes Al-Ce.....	10
Figura 1.4	Difractogramas de adsorbentes Mn-Ce..	11
Figura 2.1	Programa típico de microondas.....	16
Figura 2.2	Esquema condensado de síntesis, lavado y secado de los óxidos cerámicos.	17
Figura 2.3	Diagrama de procedimiento para obtener las capacidades de adsorción (Q) de fluoruro de los óxidos cerámicos.	19
Figura 2.4	Artículos para medición de pH.....	21
Figura 2.5	Curva de calibración del ISE de fluoruro de Orion ThermoScientific...	22
Figura 2.6	Tituladora automática Mettler-Toledo.	23
Figura 2.7	Diagrama de procedimiento para obtener las capacidades de adsorción para distintas concentraciones de F ⁻	25
Figura 2.8	Diagrama de procedimiento para obtener los datos del efecto de pH de la solución en la adsorción de F ⁻	26
Figura 2.9	Diagrama del procedimiento para la toma de lectura de pH mientras ocurre la adsorción.	27
Figura 2.10	Diagrama del procedimiento para la toma de lectura de pH mientras se agrega NaOH 0.1 N como solución titulante.....	29
Figura 2.11	Difractómetro Bruker D8 Advance.	31
Figura 2.12	Portamuestras de ruido cero con material en su superficie.	31
Figura 2.13	Equipo de fisisorción Micromeritics ASAP 2020.	32
Figura 2.14	Materiales utilizados para la preparación de los óxidos en cinta de carbono.....	34
Figura 2.15	Rejillas de Cu vistas por ambas caras brillante y opaca.	35
Figura 2.16	Microscopio electrónico de barrido marca FEI modelo Quanta 200. .	36
Figura 2.17	Microscopio electrónico marca FEI modelo Helios Nanolab 600i.....	37
Figura 2.18	Microscopio electrónico de transmisión marca FEI modelo TECNAI F30.	39
Figura 3.1	Capacidades de adsorción de fluoruro de los 10 materiales, sintetizados a 4 horas.	41
Figura 3.2	Viales de 1.5 ml con los óxidos seleccionados.	42
Figura 3.3	Difractograma del material α	44
Figura 3.4	Difractograma del material β	45
Figura 3.5	Difractograma del material γ	47
Figura 3.6	Difractograma del material δ	48

Figura 3.7 Isotermas de fisisorción de N ₂	51
Figura 3.8 Micrografías típicas de los adsorbentes α y β.....	54
Figura 3.9 Micrografías típicas de los adsorbentes γ y δ.	55
Figura 3.10 Micrografías de Ce(OH)SO ₄	56
Figura 3.11 Morfologías de los óxidos por MEB.	57
Figura 3.12 Micrografías de a) CeO ₂ con morfología de octaedros [85] y b) γ-MnOOH con morfología de nano barras	58
Figura 3.13 Espectro típico de EDS de una muestra de los óxidos cerámicos α .	59
Figura 3.14 Espectro típico de EDS de una muestra de los óxidos cerámicos β .	60
Figura 3.15 Espectro típico de EDS de una muestra de los óxidos γ.....	61
Figura 3.16 Espectro típico de EDS de una muestra de los óxidos δ	62
Figura 3.17 Micrografías de MET de campo claro.	65
Figura 3.18 Imagen de HRTEM en material α	67
Figura 3.19 Imagen de HRTEM en material β.	69
Figura 3.20 Imagen de HRTEM en material γ.....	70
Figura 3.21 Imagen de HRTEM en material γ (partícula).....	71
Figura 3.22 Imagen de HRTEM en material δ.	72
Figura 3.23 Imagen de HRTEM en material δ (partícula).	72
Figura 3.24 Análisis químico elemental en STEM en material α.....	74
Figura 3.25 Análisis químico elemental en STEM en material β.....	75
Figura 3.26 Análisis químico elemental en STEM en material γ	76
Figura 3.27 Análisis químico elemental en STEM en material δ.....	77
Figura 3.28 Barrido de pH de cada adsorbente para obtener su punto de carga cero.....	79
Figura 3.29 Isotermas de Langmuir y datos experimentales de cada adsorbente	81
Figura 3.30 Efecto de pH en la capacidad de remoción de F ⁻	83
Figura 3.31 Monitoreo de pH.....	84
Figura 3.32 Modelos de adsorción de F ⁻ de CeO ₂ , γ-MnOOH y Ce(OH)SO ₄	81

Lista de Tablas

Tabla 2.1 Reactivos utilizados en la síntesis de los óxidos cerámicos	15
Tabla 2.2 Soluciones utilizadas para el proceso solvotermal.	18
Tabla 3.1 Capacidades de adsorción promedio (en mg de F ⁻ /g de adsorbente) de los óxidos seleccionados indicando el error estándar.....	42
Tabla 3.2 Parámetros calculados de los materiales adsorbentes de óxidos de Ce y/o Mn.....	51
Tabla 3.3 Número atómico promedio de los compuestos identificados en los adsorbentes	53
Tabla 3.4 Energía de rayos X característicos (keV) para emisiones mostradas en material Ce	59
Tabla 3.5 Energía de rayos X característicos (keV) para emisiones mostradas en material Mn	60
Tabla 3.6 Energía de rayos X característicos (keV) para emisiones mostradas en material CeMn 1h.....	61
Tabla 3.7 Energía de rayos X característicos (keV) para emisiones mostradas en material CeMn 4h.....	62
Tabla 3.8 Elementos y categorías en los materiales sintetizados	63
Tabla 3.9 Morfologías observadas en los materiales sintetizados y sus medidas	66
Tabla 3.10 Puntos de carga cero para cada adsorbente.....	79
Tabla 3.11 Parámetros de Langmuir para la adsorción de F ⁻ en cada óxido metálico	81

Resumen

Síntesis y caracterización de óxidos cerámicos nanoestructurados de Ce y/o Mn para remoción de fluoruro del agua

El método solvotermal ha sido empleado con éxito en la preparación de materiales cerámicos avanzados, por ejemplo de óxidos cerámicos. La intervención de compuestos orgánicos en la síntesis de óxidos cerámicos a partir de soluciones acuosas ha mostrado casos en los que contribuye a la formación de materiales nanoestructurados con áreas específicas relativamente altas. Por otro lado, la aplicación de óxidos cerámicos nanoestructurados como materiales adsorbentes tiene la necesidad de conocimiento acerca de las estructuras y composición de los mismos.

En esta tesis se realizó la síntesis solvotermal de óxidos de Ce y Mn con un procedimiento único para diferentes soluciones con dichos metales. Con este método de síntesis fue posible obtener estructuras nanométricas de los óxidos, CeO₂ en forma de octaedros, γ -MnOOH y Mn₃O₄ como nano barras y nanopartículas y Ce(OH)SO₄ con forma de círculos y láminas.

Los óxidos fueron caracterizados en morfología y composición por microscopía electrónica de barrido (MEB) y transmisión (MET), se identificaron las fases de los óxidos presentes por difracción de rayos X (DRX), se determinó su área específica BET y se evaluaron las propiedades de los mismos en fase acuosa para la aplicación de adsorción de fluoruros.

Dentro de los óxidos preparados, el Ce(OH)SO₄ se identificó como el material responsable de una alta capacidad de adsorción de fluoruros, el cual presenta un área específica BET baja (<40 m²/g) comparada con los otros óxidos, un número de coordinación alto (9) y tiene la característica de que se trata de un material nanocristalino. Finalmente se hizo una propuesta del mecanismo de adsorción de fluoruro de acuerdo con los óxidos cerámicos caracterizados.

Palabras Clave: Síntesis solvotermal, Ce(OH)SO₄, CeO₂, γ -MnOOH, material nanocristalino, adsorción de fluoruro.

Abstract

Synthesis and characterization of nanostructured ceramic oxides of Ce and/or Mn for fluoride removal from water

The solvothermal method has been employed with success for the preparation of advanced ceramic materials, for example in the synthesis of ceramic oxides. Adding organic compounds to the synthesis of ceramic oxides has shown cases in which allow the formation of nanostructured materials that had surface areas relatively high. On other hand, the application of nanostructured ceramic oxides as adsorbent materials require more knowledge about their structure and composition.

In this thesis Ce and Mn ceramic oxides were synthesized through a single procedure for different solutions with such metals. With this method it was possible to obtain nanometric structures of the oxides, octahedral CeO₂, γ -MnOOH and Mn₃O₄ as nanorods and nanoparticles and Ce(OH)SO₄ as circles and plates.

Such oxides were characterized in morphology and composition by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, the phases of the oxides were identified by X-ray diffraction, their BET surface area was determined and finally the oxides were tested in aqueous media to know their properties for fluoride adsorption.

Among the prepared oxides, Ce(OH)SO₄ was identified as the material responsible for the high adsorption capacity of fluoride, this material showed a low BET surface area compared with the other oxides, a high coordination number of 9 and had the characteristic of a nanocrystalline material. Finally, fluoride adsorption mechanism was proposed considering the ceramic oxides properties.

Key words: Solvothermal synthesis, Ce(OH)SO₄, CeO₂, γ -MnOOH, nanocrystalline material, fluoride adsorption.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

El avance de las técnicas de síntesis y caracterización de materiales micro y nano estructurados ha dado lugar a un incremento en las posibles aplicaciones de los materiales. En particular, la reducción de tamaños de materiales normalmente usados en bulto ha resultado en mejoras en eficiencia de procesos y aprovechamiento de los recursos.

Los óxidos cerámicos nanoestructurados utilizados como materiales adsorbentes constituyen algunos de los materiales con las mejores capacidades de adsorción de aniones en medio acuoso, sin embargo, la caracterización de los mismos es incipiente.

1.1 Introducción

En ciencia de materiales los óxidos metálicos están dentro de la clasificación de materiales cerámicos [1] y tienen un interés muy grande en distintas áreas por sus propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas y magnéticas. Y desde hace unos 10 años se han estudiado con mayor interés los materiales adsorbentes con óxidos cerámicos, como base o incorporados a diferentes matrices, debido a las mejoras presentadas en la adsorción de aniones en medio acuoso.

Con la modernización de la infraestructura y el aumento de capacidades para la observación de escalas micro y nanométricas, se ha incrementado el interés en el desarrollo de materiales nanoestructurados, en particular metálicos y cerámicos debido a propiedades novedosas con posibles aplicaciones en muchos campos de la ciencia. Las técnicas para producir estos materiales han sido tradicionalmente divididas como de abajo hacia arriba (bottom-up) y desde arriba hacia abajo (top-down) [2,3], las primeras consisten en el crecimiento de estructuras a partir de átomos y en el segundo caso se parte de materiales micrométricos y se obtiene como producto materiales nanométricos.

Los materiales cerámicos se pueden obtener mediante técnicas muy variadas, en particular, se pueden dividir en tres tipos básicos: mecánico, químico y de fase vapor [4]. Dentro de la clasificación de técnicas químicas se encuentra el procesamiento suave de soluciones, el cual comprende un amplio grupo de procesos sintéticos usados para preparar materiales avanzados de estado sólido [5]. El término suave se refiere a que tienen una carga ambiental baja, en términos de una baja energía de consumo, instrumentación sencilla, o bien sin procesos de múltiples pasos que sean sofisticados. Además, el tratamiento de las soluciones precursoras puede ser combinado con diferentes métodos de activación tales como reacciones electroquímicas, excitación fotoquímica y aplicación de ultrasonido o microondas [5].

En la actualidad la técnica de procesado suave de soluciones es capaz de dar origen a materiales avanzados con propiedades planeadas a través de un control relativamente sencillo de las condiciones de reacción, a partir de una solución acuosa en un solo paso [5]. Los procesos pueden llevarse a cabo usando varios métodos como sol-gel [6], precipitación con álcalis [4], deposición de vapor [4], pulverización catódica [7], hidrotermal o solvotermal [8,9].

En el presente trabajo se realiza la síntesis de óxidos cerámicos de Cerio y Manganeso mediante un método solvotermal (bottom-up) con calentamiento por microondas, con el propósito de caracterizar los productos del proceso de oxidación de los metales en solución y de los productos de soluciones que contienen ambos metales. Se ha encontrado una aplicación de los óxidos cerámicos en el campo de la adsorción de aniones en medio acuoso (en particular fluoruro, F⁻) y se tiene el interés de conocer características que sean auxiliares para el diseño de nuevos adsorbentes con mejores propiedades.

Las características de interés de los óxidos de Cerio y Manganeso se podrían agrupar en tres secciones: los aspectos funcionales, la microestructura y la composición elemental. La parte funcional se incluye en la sección denominada experimentos de adsorción en los cuales se revela parte importante del comportamiento de los materiales en medio acuoso. En microestructura se tiene el análisis de isotermas de fisisorción de Nitrógeno y microscopía electrónica. Y en el caso de la composición elemental se tiene la identificación de compuestos por difracción de rayos X y el análisis químico elemental por medio de espectrómetro de energía dispersa acoplado a microscopio electrónico.

En resumen, en esta tesis se aborda la síntesis y caracterización de óxidos cerámicos de Ce y Mn nanoestructurados, y son aplicados como adsorbentes del anión fluoruro (F⁻) en agua.

1.2 Estado del arte

Como antecedentes se tienen tres aspectos, el primero es la síntesis de óxidos cerámicos en bulto y materiales nanoestructurados. El segundo aspecto consiste en la caracterización de dichos materiales, en particular como materiales cerámicos y como materiales adsorbentes. Y por último, están las capacidades de adsorción de aniones en agua de algunos óxidos cerámicos, que incluyen una explicación posible de su comportamiento.

1.2.1 Síntesis de óxidos cerámicos.

De forma usual algunos óxidos cerámicos provienen de la separación de minerales de la corteza terrestre o bien son materiales provenientes de reacciones de los materiales metálicos.

Tradicionalmente los óxidos metálicos se han preparado de forma común mediante el método cerámico [23], involucrando una molienda repetitiva y un calentamiento de los reactivos en polvo de otros óxidos, carbonatos, etcétera o mediante reacciones de los metales en recipientes cerrados. Para la preparación se han ido implementando técnicas más eficientes en términos energéticos en los procesos de síntesis [5] como se muestra en la Figura 1.1, los cuales requieren de tiempos iguales o menores de tratamiento a temperaturas relativamente bajas para procesos cerámicos (entre 100 y 200 °C). Dentro de estas técnicas se encuentra la síntesis solvotermal.

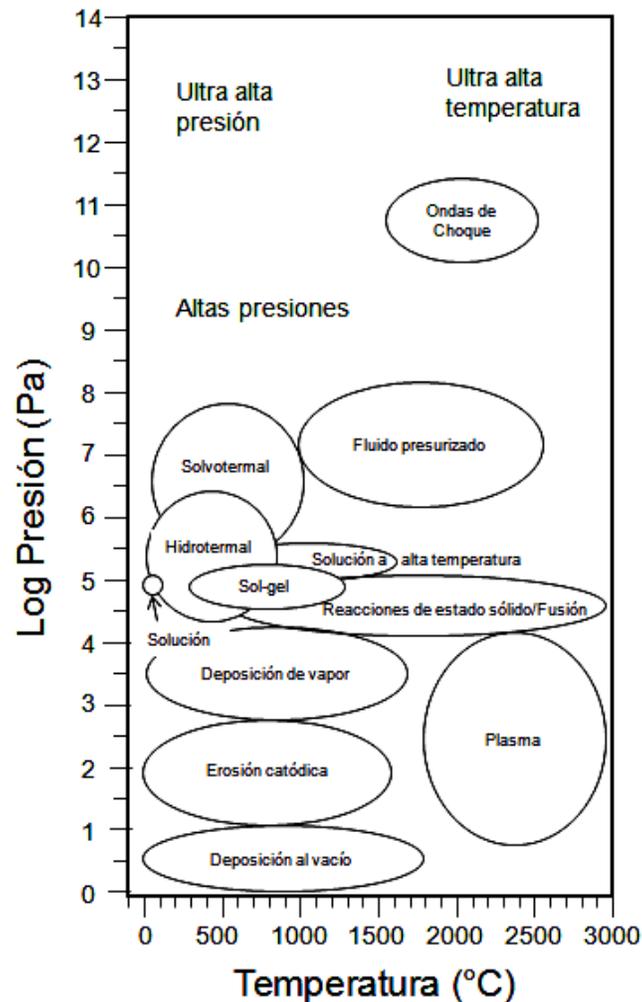


Figura 1.1 Diagrama esquemático de técnicas para cerámicos avanzados. Adaptado de [5].

La síntesis solvotermal ha sido empleada con éxito en la preparación de óxidos cerámicos nanoestructurados [24-30] generando productos con morfologías bien definidas y en algunos casos se presenta el incremento notable del área específica de los mismos.

La síntesis solvotermal constituye un término más amplio de la síntesis hidrotermal [8,31], y consiste en la preparación de soluciones con algún componente distinto al agua en cualquier proporción más un tratamiento térmico de las mismas, con condiciones de presión mayores a 1 atm y temperaturas por encima de 100 °C, para la producción de compuestos en fase sólida.

Las características más importantes de la preparación de las soluciones son la solubilidad de los precursores, el punto de ebullición y el pH antes de someterlas al proceso térmico [32].

La solubilidad de los precursores incide en la cantidad de iones metálicos que se puede alcanzar en solución y generalmente se considera que entre más alta sea la concentración habrá mejor desempeño en la formación de compuestos, sin embargo, en cuestión de la formación de materiales nanoestructurados no siempre se trata de la mejor opción puesto que hay tendencia a producir materiales en bulto de acuerdo con la teoría de crecimiento de cristales [33].

Para el caso del punto de ebullición existen dos casos típicos, por un lado están las soluciones con una concentración alta de compuestos orgánicos o el caso donde la solución se compone en su mayoría de agua, las cuales tienen en general los puntos de ebullición más bajos (ligeramente mayores a 100 °C).

La última consideración es el pH de la solución, el cual permite conocer la concentración de los iones metálicos en solución y promover la formación de óxidos metálicos. En el caso de la oxidación de Ce se conocen los valores de pH para la síntesis de óxidos con diferentes bases por ejemplo NaOH o NH₄OH con valores desde 9 a 12 [34-37]. En el caso de la oxidación de Mn los valores de pH son muy variables cuando hay presencia de agentes oxidantes fuertes como Na₂S₂O₈ o KMnO₄. En estos casos la variación del pH es de 1 a 7 unidades [38-40] y se consigue oxidar el metal en medio acuoso, sin embargo, cuando no existen en solución estos agentes, la oxidación puede estar restringida a valores de pH > 8, bajo los cuales se conocen rutas homogéneas y heterogéneas que ocurren simultáneamente y originan productos con más de una fase [41].

El proceso térmico de las soluciones puede llevarse a cabo mediante el uso de diferentes equipos, desde el uso de una parrilla simple a temperaturas de hasta 150 °C (a 1 atm) de forma usual pero tiempos prolongados (>24 horas), o mediante presiones más altas alcanzadas en autoclaves con temperaturas moderadas (hasta 200 °C) [8].

La metodología seguida con el calentamiento de las soluciones con hornos de microondas ha encontrado buenas aplicaciones en el procesado de soluciones debido a tiempos cortos de procesado [44-49], aunque no se conoce con certeza el efecto de la radiación de microondas en la formación de fases sólidas; se han sugerido diferencias fundamentales con el calentamiento tradicional [42], experimentalmente se conoce que los materiales procesados con hornos de microondas alcanzan temperaturas elevadas de hasta 1000 °C para óxidos cerámicos [43].

1.2.2 Caracterización de óxidos cerámicos.

Los óxidos cerámicos tienen una cantidad enorme de propiedades importantes y la caracterización depende mucho de la aplicación que se esté buscando encontrar para estos materiales. Los enfoques que se tratan en esta tesis únicamente pertenecen a los óxidos como materiales adsorbentes y como materiales cerámicos.

1.2.2.1 Caracterización de óxidos como adsorbentes.

Las técnicas más comunes que se utilizan para determinar la efectividad de los materiales adsorbentes [10,11] tienen como base la funcionalidad del mismo, estas pruebas son isotermas de adsorción, el efecto de pH y el monitoreo del pH mientras ocurre la adsorción. Por otro lado, la caracterización incluye usualmente el punto de carga cero y el área específica.

Las isotermas de adsorción [11] son utilizadas para conocer la capacidad de adsorción (Q) en condiciones controladas de temperatura y pH, estableciendo soluciones con diferentes concentraciones iniciales del adsorbato, y conservando la relación del volumen de la solución con la masa del adsorbente usado. Es común que los estudios se realicen con soluciones modelo las cuales están sintetizadas de modo que incluyan únicamente a los adsorbatos de interés.

El pH en la capacidad de adsorción es importante porque permite conocer si un adsorbato dado está en forma ionizada [11], en el caso del ión fluoruro se sabe que a $\text{pH} > 3.2$ en soluciones diluidas (concentración $\leq 0.1\text{M}$) se encuentra como anión F^- , mientras que a $\text{pH} < 3.2$ existe únicamente la especie química HF. Entonces, la prueba del efecto de pH debe llevarse a cabo a $\text{pH} > 3.2$, en caso de estar interesado en la interacción de F^- con una masa fija de los óxidos metálicos.

Una técnica útil para complementar a las anteriores es hacer el monitoreo de pH de las soluciones mientras se lleva a cabo la adsorción del ión deseado. Esta prueba detecta la liberación o adsorción de iones OH^- o H_3O^+ en la superficie de los óxidos metálicos indirectamente. Por medio de un balance de iones, se puede encontrar cuanto del adsorbato está en solución y cuanto está en el adsorbente.

Los óxidos cerámicos empleados como adsorbentes en medios acuosos se han caracterizado de acuerdo a técnicas que permiten conocer la cantidad de aniones o cationes que han interactuado con ellos y así elucidar los posibles mecanismos de adsorción de estos materiales.

El punto de carga cero [50, 51] de un material se refiere al valor de pH que tiene una solución en contacto con el adsorbente, cuando la superficie de éste tiene un balance de cargas positivas y negativas. Esta prueba caracteriza el material en un medio acuoso sin adsorbatos y con una fuerza iónica conocida.

Por último la técnica de fisisorción de Nitrógeno cubre aspectos en los cuales se está interesado en la superficie de los materiales o en fenómenos interfaciales; ha sido muy practicada en estudios de la porosidad de carbones [52] y en una diversidad de otros materiales adsorbentes. Esta técnica es el método estándar de determinación del área específica interna [10] la cual está basada en la adsorción de gas a baja temperatura (típicamente a 77 K) y la subsecuente aplicación a la isoterma obtenida del modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET).

1.2.2.2 Caracterización de óxidos como cerámicos.

La caracterización de los óxidos como materiales cerámicos tiene como puntos de interés la obtención de la siguiente información [4]:

- Química: Sobre cuál es la composición de las muestras, cómo varía en dentro de la misma, etc.
- Estructural: Si el material es cristalino, vítreo o una mezcla de ambos, también saber que polimorfos están presentes en la muestra.
- Microestructural: Si están presentes una o varias fases.
- De Superficie: Si la muestra es cristalina o no, la naturaleza de la superficie es a menudo importante. Si la muestra es cristalina entonces la orientación de la superficie podría ser crítica. Por ejemplo en nanomateriales la superficie es una de las principales características pues un buen porcentaje de los átomos se encuentran en esa región.
- Defectos: En cristales se puede determinar la densidad de dislocaciones.

Las técnicas utilizadas para la caracterización típica de los materiales cerámicos incluyen las microscopías, difracción de rayos X, espectroscopías, análisis con sondas, pruebas mecánicas, pruebas de superficie y otras técnicas menos usuales que incluyen interacción de los materiales con neutrones, iones y moléculas conocidas [12]. Los tipos de microscopía empleados son microscopía de luz visible, microscopía electrónica de barrido (MEB) [13, 20-22], microscopía electrónica de transmisión (MET) [14-16, 18] y microscopía electrónica de transmisión con barrido (STEM, por sus siglas en inglés; METB en español) [16-18]. Dentro de las espectroscopías [3] se encuentran la espectroscopía de electrones Auger (AES, por sus siglas en inglés), espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS por sus siglas en inglés) en MET, espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) en MEB o MET [19-22], espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, espectroscopía Raman y espectros de fluorescencia de rayos X. Los análisis con sondas incluyen la microscopía de efecto túnel y de fuerza atómica así como microanálisis de rayos X por sonda de electrones. Las pruebas mecánicas pueden incluir mediciones de rugosidad superficial y de impacto en las que se analizan los perfiles de las muestras.

Con respecto a los óxidos como materiales cerámicos nanoestructurados la técnica de fisisorción de Nitrógeno también tiene una amplia aplicación para la medición del área superficial [12].

1.2.2.2.1 Difracción de rayos X

Mediante la técnica de difracción rayos X se puede conocer la identidad de los compuestos de muestras de óxidos cerámicos, así como identificar sus fases. Esta técnica es dependiente del equipo, la muestra y de la información que se quiere obtener [4]. En el caso de la identificación de compuestos en un polvo, el análisis de la difracción de rayos X relaciona el conjunto de intensidades observadas en el patrón de difracción con la distancia interplanar en los sólidos cristalinos. El método más común de obtener esta relación es medir la intensidad de la difracción de los rayos X (de una muestra en polvo) en función del ángulo de dispersión mediante el uso de un difractómetro [53].

Anteriormente al uso más extendido de las computadoras el patrón de difracción clásico era revelado en una placa fotográfica [4] y en la actualidad una de las fuentes más útiles de información para la identificación de la estructura cristalina son los archivos de difracción de polvos (PDF por sus siglas en inglés). Estos archivos son una colección de patrones de difracción de rayos X de todos los compuestos cristalinos conocidos, los cuales se encuentran en forma de tablas de los espacios interplanares (d) y las correspondientes intensidades relativas de los picos.

1.2.2.2.2 Microscopía electrónica

Otra de las técnicas más empleadas es la microscopía electrónica la cual se ha convertido en una técnica muy poderosa para obtener información de muchos tipos de materiales. Para materiales cerámicos, las técnicas que emplean electrones pueden ser complicadas porque muchos de estos materiales no son conductores eléctricos por lo que tienden a cargarse localmente y entonces reflejar el haz de electrones y no permite tener una imagen clara [4]. Sin embargo, la microscopía electrónica tiene elementos que la hacen versátil para el estudio de la morfología de estos materiales. Por ejemplo, una preparación especial de la muestra como recubrimientos conductores o bien en los modos de trabajo de los microscopios electrónicos como el uso de bajos voltajes [18].

Los materiales cerámicos como los óxidos metálicos son a menudo sistemas multicomponentes por lo cual el conocimiento de la composición promedio puede no ser de mucha utilidad, por esta razón es necesario un análisis químico local en una escala de rango nanométrico [4]. En este caso tanto la microscopía de barrido como la microscopía de transmisión cumplen con un papel fundamental.

En los microscopios electrónicos que están equipados con espectrómetros de energía de dispersión de rayos X se puede llevar a cabo el análisis químico elemental, estos tipos de análisis se dividen en cualitativos y cuantitativos [22].

Aunque los análisis elementales por EDS tienen problemas en la identificación de elementos ligeros (energías de emisión de rayos X por debajo de 1 keV) [22], son una prueba adecuada para la identificación de elementos metálicos en una muestra de materiales cerámicos, siempre y cuando se consideren las posibles interferencias entre elementos muy cercanos en número atómico.

1.2.3 Adsorbentes basados en óxidos cerámicos.

La adsorción de aniones en medio acuoso ha sido investigada para diferentes materiales, entre ellos han destacado las capacidades que presentan los óxidos e hidróxidos cerámicos. Por una parte, los óxidos e hidróxidos más estudiados han sido los óxidos de hierro y los de aluminio, pero se ha observado en particular altas capacidades de adsorción de fluoruro en óxidos con metales de tierras raras [54-56], en particular Cerio, inclusive se ha comentado que para evitar el alto costo de estos materiales se han mezclado a propósito con metales menos costosos consiguiendo aún buenas capacidades de adsorción.

Para exponer tres casos de adsorbentes de aniones con dos metales en solución se puede mencionar a los materiales adsorbentes etiquetados como Fe-Ti [57], Ce-Fe [58] y Al-Ce [59]. En los óxidos obtenidos de las soluciones Fe-Ti se encontró que la capacidad más alta fue de 29.85 mg de F^- /g de adsorbente. En este caso los materiales comparados fueron sometidos a procesos de calcinado a diferentes temperaturas y los difractogramas obtenidos de los mismos se pueden observar en la Figura 1.2. El material con la mejor capacidad de adsorción tuvo un nulo tratamiento térmico (etiquetado como (a) en la Figura 1.2) y es prácticamente imposible determinar que fases de óxido cerámico están en la muestra ni se ofrece otra prueba mediante la cual se puedan identificar, sin embargo, se concluye que la capacidad de adsorción se debe a los grupos hidroxilo y a los enlaces Fe-O-Ti dentro del óxido los cuales proveen de sitios activos para la adsorción. Se argumenta que el sitio activo que está soportado en el material es Fe-O-Ti-OH y la adsorción se llevaría como Fe-O-Ti-F. El efecto sinérgico que se menciona parece referirse a la formación de un sitio activo debido a la existencia de los enlaces Fe-O-Ti.

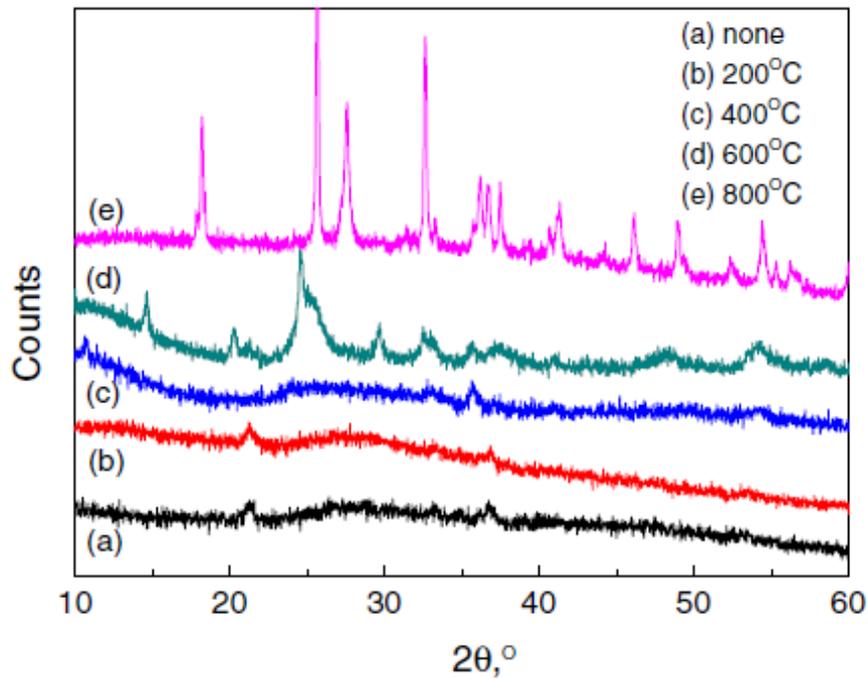


Figura 1.2 Difractogramas de adsorbentes Fe-Ti. Relación molar 2:1, calcinado T variable [57].

En los óxidos de soluciones Al-Ce, ocurre algo parecido con respecto a los difractogramas de los materiales sintetizados con ambos metales en solución, en la Figura 1.3 los difractogramas con relación molar 4:1 y 20:1 (incisos c y d) no pueden identificarse, y el material de proporción 4:1 (inciso c) resulta ser el material con las mejores capacidades de adsorción de fluoruro (27.5 mg de F⁻/g de adsorbente en solución a 1 ppm y 25 °C). Los autores señalan que el hecho de que la capacidad de adsorción sea alta está relacionada con la estructura amorfa y que el área específica no es un factor determinante en este caso [59].

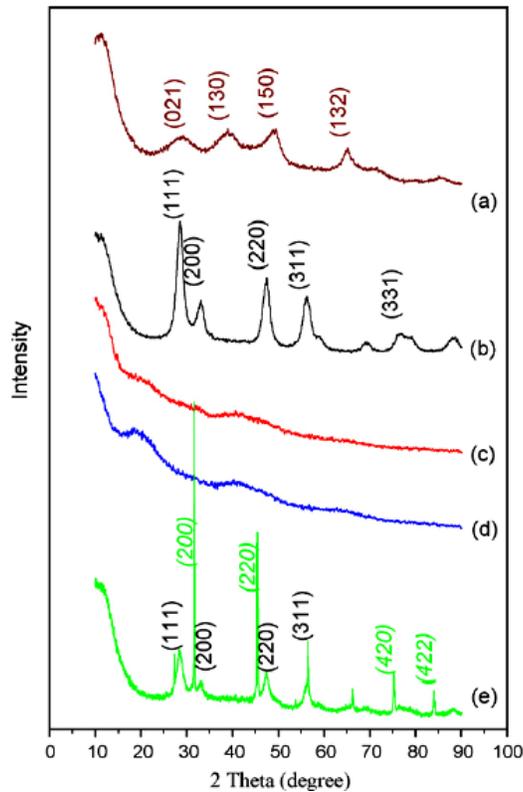


Figura 1.3 Difractogramas de adsorbentes Al-Ce. a) Con Al en solución, b) Con Ce en solución, c) Con Al/Ce relación 4:1 secado a 80°C, d) Con Al/Ce relación 20:1 secado a 80°C y e) Con Al/Ce relación 4:1 secado a 400°C [59].

Por otro lado está el caso del adsorbente Ce-Fe, el cual se aplicó en la adsorción de Arsénico obteniendo una capacidad de adsorción de 91.7 mg/g de adsorbente con una dosificación de 0.2 g/L y pH de 5.5 [58]. Se concluye que la capacidad alta de adsorción fue debida a la mesoporosidad uniforme del material e incremento de área superficial y grupos hidroxilos superficiales. En el resumen se menciona que se trata de un óxido bimetalico mesoporoso Ce-Fe (mesoporous Ce-Fe bimetal oxide, MCFO). Para estos materiales tampoco se hace la identificación de los compuestos en los difractogramas, pero sí se muestran análisis de EDS en los cuales se encuentran identificados ambos metales en el material.

Para el caso de un material adsorbente sintetizado con los metales Mn y Ce [60], aplicado al anión fluoruro, la capacidad de adsorción presentada está entre las más altas reportadas para la remoción de medio acuoso de este anión (~ 82 mg de F⁻/g de adsorbente) para 10 ppm de F⁻, pH = 6 y dosificación de 0.01 g en 100 ml.

Como en los casos anteriores la caracterización no fue muy clara, un ejemplo de ello es el difractograma “b” en la Figura 1.4, en el cual se observa un pico sin identificar y cuya intensidad es la más alta. Sin embargo, se concluye que la capacidad de adsorción fue debida a la presencia de un óxido bimetálico formado por Ce y Mn. Y los autores infieren del difractograma que se trató de una solución sólida por la aparición de picos los cuales únicamente son cercanos a los del material identificado como CeO_2 .

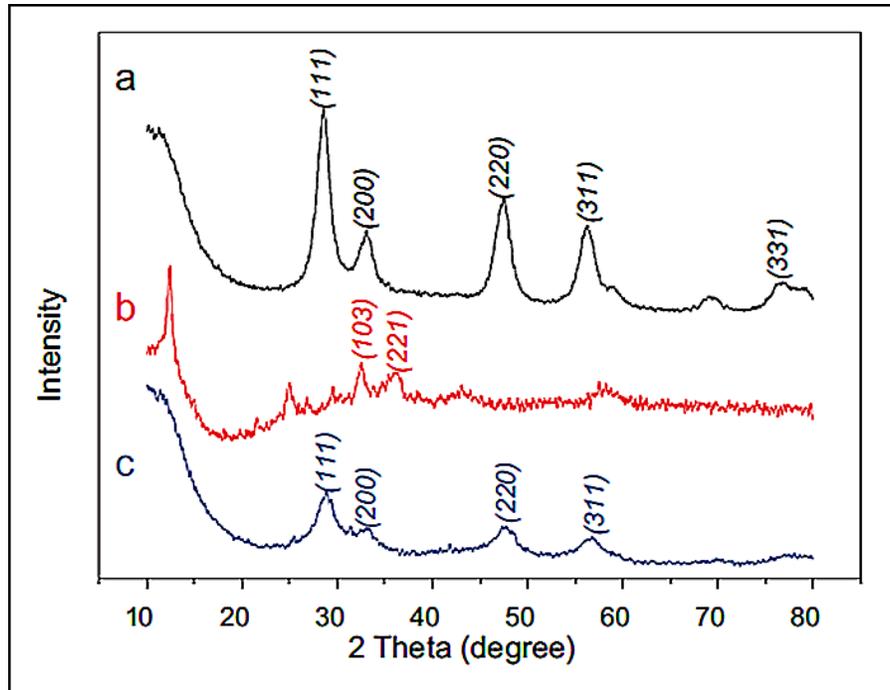


Figura 1.4 Difractogramas de adsorbentes Mn-Ce. Etiquetas como: a) Con Ce en solución, b) Con Mn en solución, c) Con Ce/Mn relación 1:2 [60].

Como se había mencionado anteriormente la investigación en óxidos cerámicos como materiales adsorbentes se ha visto incrementada en la última década, los reportes de altas capacidades de adsorción son numerosos y hacen falta pruebas para explicar la causalidad de las mismas.

1.3 Justificación, Hipótesis y Objetivos.

Justificación

Existe poca información reportada con respecto a materiales cerámicos productos de procesos de oxidación en los cuales se ha observado capacidades de adsorción relevantes de aniones en medio acuoso que son asociadas a la estructura y morfología de materiales sintetizados a partir de dos metales en solución, por lo cual es necesario clarificar estas características con el fin de obtener adsorbentes más eficientes. En particular, no se ha comprobado que exista una influencia de la síntesis solvotermal sobre el incremento en las áreas específicas de todos los materiales adsorbentes, y tampoco un efecto sinérgico para adsorción de aniones en agua debido a la formación de una solución sólida en óxidos cerámicos (producto de la síntesis). Entonces la comparación entre las características de los óxidos con un solo metal en solución y de los óxidos de soluciones precursoras con ambos metales proporcionaría información que puede utilizarse en el diseño de materiales cerámicos novedosos con altas capacidades de adsorción.

Hipótesis.

Un óxido cerámico micro o nano estructurado obtenido a partir de soluciones con Cerio y Manganeso, presentará un área superficial elevada ($>41 \text{ m}^2/\text{g}$) y alta concentración de sitios activos para ser un material adsorbente de aniones disueltos en agua.

Objetivo general.

El objetivo general es sintetizar y caracterizar un material cerámico micro o nano estructurado producto de un proceso de oxidación que incluya Cerio y Manganeso en los precursores para obtener un material que tenga alta capacidad de adsorción de fluoruro disuelto en agua.

En particular se tienen que cumplir los siguientes objetivos específicos:

1. Obtener un método de síntesis de los óxidos de Cerio y Manganeso para asegurar la reproducibilidad de las muestras.
2. Seleccionar el óxido con la relación molar Ce: Mn adecuada para caracterizar el material con la mayor capacidad de adsorción de F^- .
3. Identificar los compuestos en los óxidos producidos para conocer si se trata de óxidos simples o es una mezcla de fases como en muchos cerámicos.
4. Identificar las morfologías de los óxidos por microscopía electrónica y estimar sus áreas específicas por fisisorción de N_2 para conocer información de sus superficies.
5. Observar el comportamiento de los materiales en medios acuosos con F^- y proponer que características serían influyentes en la adsorción de fluoruro en medio acuoso.

CAPITULO II

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental fue dividido en dos secciones. En la primera sección se realizó la síntesis de los óxidos cerámicos de Cerio y Manganeso para los cuales se deseaba conseguir una metodología que fuera reproducible en cuanto a las muestras obtenidas y que tuviera como principal atributo que fuera una técnica aplicable a todos los tipos de soluciones acuosas que se deseaba procesar. Es importante mencionar que las soluciones que se prepararon para obtener los diferentes óxidos cerámicos seguramente tienen cinéticas de reacción independientes, como es común en muchos sistemas químicos, y en este caso, las contribuciones debidas a la mayor concentración de uno u otro componente tienen la capacidad de modificar velocidades y rutas de reacción.

En la segunda sección se incluye la selección de los óxidos cerámicos de Ce y Mn de acuerdo a su relación molar en solución y su tiempo de síntesis, además la caracterización por las técnicas de punto de carga cero, difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno y microscopía electrónica. Entonces, una vez obtenidos los sólidos del proceso de oxidación se realizaron pruebas de adsorción de fluoruro, con el propósito de seleccionar los materiales que se deberían tomar en cuenta para llevar a cabo la caracterización.

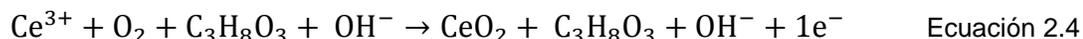
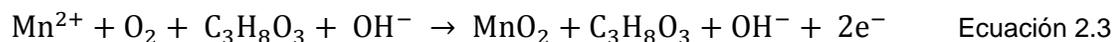
Dentro de la caracterización se identificaron los compuestos de los materiales adsorbentes mediante difracción de rayos X (DRX). Mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno se encontró el tipo de isoterma que presentan los materiales, distribución de poros y la estimación de su área específica Brunauer-Emmett-Teller (BET). La caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) consistió en la identificación de la morfología de los distintos óxidos obtenidos y su análisis químico elemental. Por medio de observaciones de microscopía electrónica de transmisión (MET) en campo claro se identificaron las estructuras de cada adsorbente y además se tomaron imágenes de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) y finalmente con modo barrido (STEM por sus siglas en inglés) se tomaron imágenes de los adsorbentes en campo oscuro con detector de contraste z y se realizó análisis elemental con escaneo lineal sobre las estructuras identificadas.

2.1 Síntesis de los óxidos de Cerio y Manganeseo.

Los estudios preliminares consistieron en la factibilidad de obtener precipitados en las reacciones de oxidación planteadas en medio acuoso con 80% y 50% de volumen de aire en reactor con sistema cerrado. La oxidación por medio de aire hace las reacciones dependientes de la cantidad de O₂ en los reactores como se muestra en las ecuaciones 2.1 y 2.2 para los metales en solución.



Sin embargo, también hay parámetros de cinética que condicionan la oxidación de Mn [41] por lo cual fue necesario ajustar el pH, y las reacciones de la síntesis solvotermal con el ajuste de pH serían:



Cabe destacar que las reacciones planteadas en las ecuaciones 2.1 a 2.4 tanto el Ce³⁺ como el Mn²⁺ son susceptibles a la formación de óxidos cuya valencia sea diferente que la valencia deseada de 4+.

La preparación de soluciones fue el primer paso para iniciar con la síntesis de los óxidos cerámicos deseados, y los reactivos empleados (Tabla 2.1) fueron incorporados a la solución en el mismo orden en todos los casos. El inicio consistió en agregar 25.24 g de glicerol a 2l de agua desionizada para conseguir una solución al 1% en volumen de glicerol. Luego a partir de los datos de los reactivos se hicieron los cálculos (Anexo A) para incorporar las cantidades necesarias para cumplir las relaciones de Ce: Mn en cada solución.

Tabla 2.1 Reactivos utilizados en la síntesis de los óxidos cerámicos

Nombre	Formula	Pureza/Densidad	Marca
Nitrato de Cerio Hexahidratado	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99%	Sigma-Aldrich
Sulfato de Manganese Monohidratado	$Mn(SO_4) \cdot H_2O$	99.3%	Fermont
Glicerol	$C_3H_8O_3$	99.5% / 1.26 g/cm ³	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Sodio	NaOH	99%	Fermont
Agua desionizada	H ₂ O	Resistividad ≈ 18 MΩ-cm a 25°C, Dureza < 1ppm / 1 g/cm ³	Equipo Barnstead E-Pure

La incorporación de los iones se llevó a cabo mediante el pesado de las sales metálicas $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ y $MnSO_4 \cdot H_2O$ con la relación molar Ce: Mn deseada de cada catión. Posteriormente se agitaron durante 5 minutos hasta que se disolvieron por completo las sales y finalmente se añadió 6 ml de NaOH 0.1 M por cada 100 ml de solución para ajustar el pH entre 8 y 9.

2.1.1 Proceso en horno de microondas y recuperación de óxidos.

El procedimiento de oxidación tuvo como variables la temperatura y el tiempo de reacción. Se inició con 120 °C (a Presión = 1 atm) como temperatura mínima, esta temperatura fue en todos los casos superior a las temperaturas de ebullición de las soluciones preparadas. La temperatura más alta fue de 150 °C por considerar la operación del equipo con su respectivo valor de presión autogenerada ($p < 13$ atm en la preparación de los diferentes óxidos).

Para el calentamiento se usó un horno de microondas marca Milestone ETHOS One con potencia máxima de 1kW y frecuencia de 2.45 GHz. El horno de microondas consta de 12 reactores de teflón de 100 ml, 11 para procesado de soluciones y uno como reactor de referencia para control de la temperatura por

medio de un termopar. La programación fue de pulsos de potencia, la cual responde a la variación de la temperatura en los reactores. En la Figura 2.1 se observan los pulsos típicos de potencia (Fig. 2.1, línea roja) en los programas del horno de microondas, los cuales se originan por la variación de la temperatura programada (Fig. 2.1, línea verde) que tiene forma de dientes de sierra con una duración de 5 minutos después de haber tenido una rampa de precalentamiento total de 30 minutos.

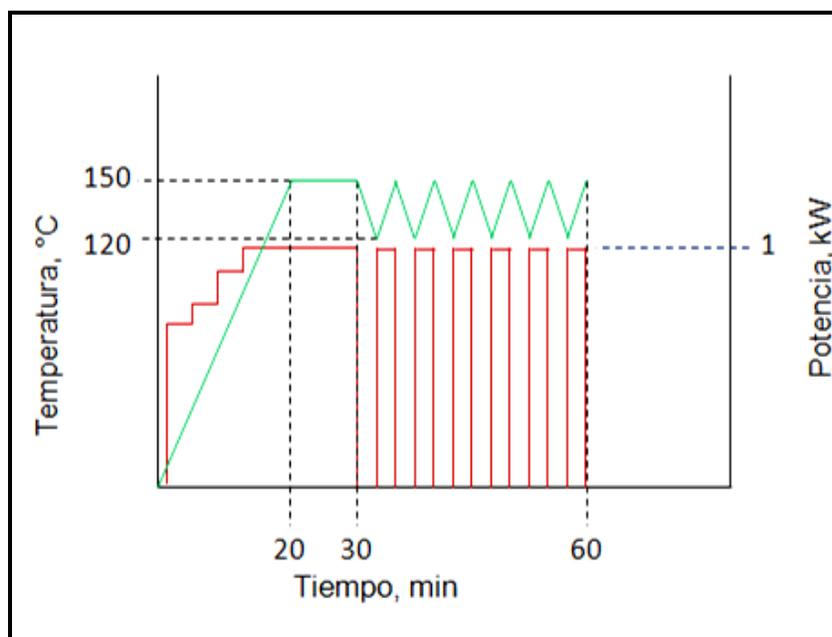


Figura 2.1 Programa típico de microondas. Con regiones de precalentado (antes de 30 minutos) y de pulsos (de 30 minutos en adelante); tiempo total de 1 hora.

Los procesos de síntesis se llevaron a cabo en tiempos de 1, 2, 4 y 6 h, incluyendo en todos los casos la rampa de precalentado de 30 min y la misma estructura de pulsos de 5 min.

Al terminar los procesos se recuperaron los precipitados de cada reactor en tubos cónicos de polipropileno con volumen de 50 ml los cuales se dejaron reposar por 12 h. Los óxidos obtenidos se sometieron a 3 lavados para remover el glicerol adherido y dejarlos libres de los iones residuales de la solución. Para realizar el primer lavado, se decantaron los tubos y se reemplazó el volumen con agua desionizada, se agitaron y luego se sometieron a centrifugado a 3200 rpm durante 15 min.

El procedimiento de lavado fue repetido 2 veces más y en el último lavado se agregaron 10 ml de alcohol isopropílico (pureza de 99.7%, marca Fermont) para dispersar las partículas alcanzando un volumen final en cada tubo de 15 ± 0.5 ml. Inmediatamente después se colocaron los tubos en una estufa a 80°C durante 24 h para finalmente obtener el material seco.

Como resumen de los procedimientos realizados, en la Figura 2.2 se ilustra la síntesis, lavado y secado de los óxidos cerámicos.

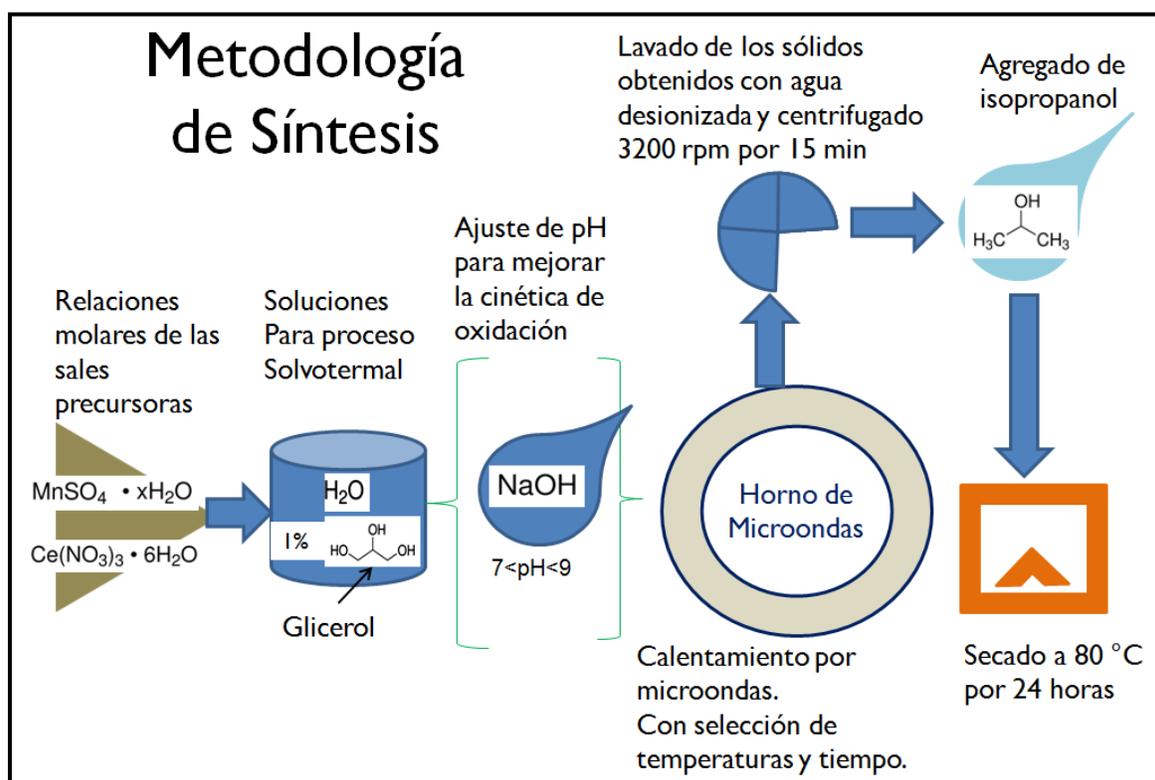


Figura 2.2. Esquema condensado de síntesis, lavado y secado de los óxidos cerámicos.

2.1.2 Diseño de Experimentos y selección de óxidos.

El diseño de experimentos consistió en la síntesis de los óxidos con 2 soluciones distintas, una sólo con los iones metálicos (sin glicerol) y otra con 1% en volumen de glicerol. Posteriormente sólo se hicieron experimentos de soluciones con glicerol al 1% para el proceso solvotermal a 1, 2, 4 y 6 h. Una limitación importante fue la cantidad de masa obtenida de los precipitados por unidad de volumen de solución procesada, y se tomó la decisión de tomar en cuenta el volumen de

material hidratado sintetizado a un tiempo de 4 h. En la Tabla 2.2 se muestran 10 materiales sintetizados con las relaciones molares de los iones de Ce y Mn en solución.

Tabla 2.2 Soluciones utilizadas para el proceso solvotermal.

Relación molar de metales	Ce	2:1	1:1	1:2	1:4	1:8	1:14	1:25	1:50	Mn
Tiempo de síntesis: 4h	x	x	X	x	x	x	x	x	x	x

Estos materiales sintetizados fueron comparados en su capacidad de adsorción del anión fluoruro (F^-) en medio acuoso, en donde se buscaba observar una tendencia como la reportada para otros materiales provenientes de Ce y Mn en solución [60], la cual de ser la esperada, tendría como resultado la selección de 3 adsorbentes. Estos adsorbentes incluirían a los que contienen a cada uno de los metales por separado y uno que incluyera Ce y Mn en solución. Los adsorbentes seleccionados también fueron evaluados en sus respectivas capacidades al tiempo mínimo de síntesis.

La prueba de capacidades de adsorción de F^- (Figura 2.3) consistió en la exposición de los materiales adsorbentes a una solución sintética de fluoruro de 10 ppm, con un ajuste de $pH = 7 \pm 0.1$ y temperatura de $25^\circ C$. Posteriormente se realizó la medición del fluoruro residual, la cual se llevó a cabo separando un volumen de 5ml de la solución puesta en contacto con el material y se agregó 5ml de una solución amortiguadora para ajustar la fuerza iónica total (TISAB por sus siglas en inglés). El papel que desempeñó la solución amortiguadora fue eliminar interferencias de iones distintos al F^- para poder hacer la medición con un electrodo de ión selectivo (ISE por sus siglas en inglés). La calibración del ISE se llevó a cabo mediante la medición de soluciones estándar de 1, 10 y 100 ppm de F^- las cuales deben cumplir una relación lineal con la tensión (V) del instrumento.

La capacidad de adsorción (Q, en mg de F^- /g de adsorbente) se calculó de acuerdo a la ecuación 2.5, donde C_i y C corresponden a las concentraciones de

fluoruro en la solución inicial y final (en mg de F⁻/l de solución), V corresponde al volumen (en litros) de la solución de fluoruro puesto en contacto con el material adsorbente y M corresponde a la masa (en gramos) del mismo.

$$Q = \frac{(C_i - C) * V}{M}$$

Ecuación 2.5

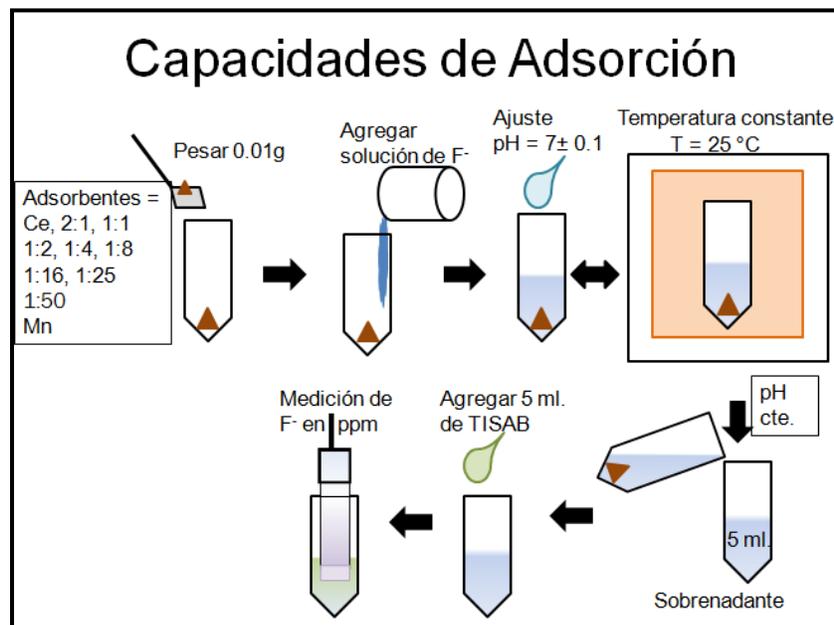


Figura 2.3. Diagrama de procedimiento para obtener las capacidades de adsorción (Q) de fluoruro de los óxidos cerámicos.

2.2 Caracterización de los adsorbentes.

Los materiales adsorbentes en polvo caracterizados provienen del proceso mostrado en la metodología de síntesis, en casi todos los casos fue necesaria una preparación simple para poder someterlos a las pruebas. En el caso de los experimentos de adsorción en medio acuoso se determinan las cantidades de los materiales pesados directamente después de haberlos obtenido del proceso de secado. En el caso de las observaciones de la microestructura y análisis químico elemental, como procedimientos adicionales, se hicieron diluciones del material en alcohol isopropílico y se sometieron a cavitación ultrasónica. Para la prueba de fisisorción de Nitrógeno se hace un secado adicional y posterior pesado de cada adsorbente. Y con respecto a la difracción de rayos X, únicamente se hizo la trituración de aglomerados con un mortero de ágata.

2.2.1 Experimentos de adsorción.

Los experimentos de adsorción consisten en pruebas que muestran el comportamiento de los materiales adsorbentes en medio acuoso. En el caso de las isotermas de adsorción, efecto de pH y en el monitoreo de cambio pH se utilizaron soluciones de concentración conocida de fluoruros, donde los instrumentos básicos utilizados fueron los electrodos de medición de pH y de ión fluoruro (ISE).

Se utilizó un electrodo de pH (marca Thermo Scientific Orion) con el cual se realizó una curva de calibración en el instrumento mediante soluciones estándar de 4.0, 7.0 y 10.0 de pH (Figura 2.4), las cuales tienen una respuesta lineal al voltaje que pasa por el electrodo. Se procuró que el ajuste de la curva de calibración se obtuviera con porcentaje mayor a 93, en caso contrario se recalibró el instrumento.



Figura 2.4. Artículos para medición de pH. Porta electrodo, consola de medición, electrodo de pH y soluciones estándar.

El electrodo de ion selectivo (ISE) de fluoruro se acopló a la misma consola que el electrodo de pH. En el caso de este electrodo se realiza una curva de calibración mediante soluciones estándar de 1, 10 y 100 ppm de F^- como valores de concentración, las cuales tienen una respuesta lineal al voltaje en un caso similar al del electrodo de pH. Las complicaciones en la precisión de la medición pueden surgir cuando se tienen concentraciones muy pequeñas de fluoruro, en este caso se debe tomar en cuenta estas desviaciones dentro de los rangos de error. La medición de las soluciones con fluoruro residual pueden alcanzar valores de concentración tan pequeños o incluso menores que 0.1 ppm.

En particular, el valor que ofrece la lectura del electrodo está basado en el voltaje de acuerdo a los iones que pasan a través de un electrolito de plata hacia la membrana selectiva que contiene en su contraparte cristales de LaF. Los valores de voltaje están dentro de una curva de calibración que se muestra en el manual del equipo, en la cual la pendiente debe encontrarse dentro de un valor de $-54 \text{ mV} / (10 \cdot C_1 - C_1) \text{ ppm}$ a $-60 \text{ mV} / (10 \cdot C_1 - C_1) \text{ ppm}$ (donde C_1 = concentración inicial considerada, usualmente de 1 ppm a 100 ppm) de acuerdo con la calibración del instrumento para soluciones estándar de F^- como se muestra en la Figura 2.5.

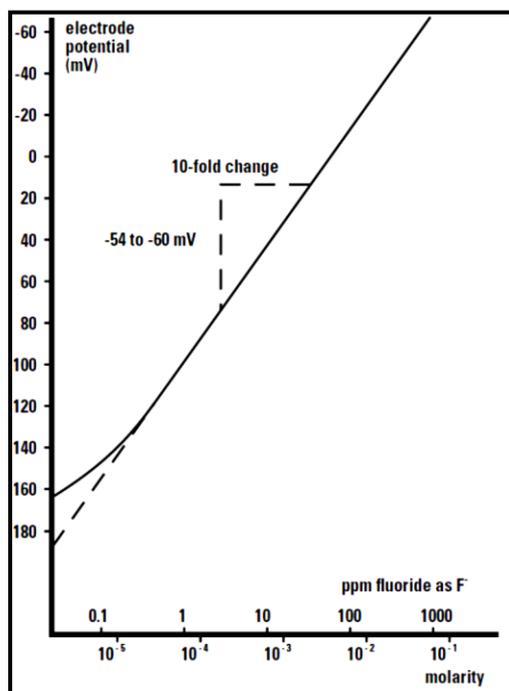


Figura 2.5. Curva de calibración del ISE de fluoruro de Orion ThermoScientific.

En el caso del punto de carga cero y el monitoreo de pH durante la adsorción se utilizó una tituladora automática marca Mettler-Toledo (Figura 2.6) con vaso de polietileno de 50 ml, agitador de propela, electrodo de pH y gas N_2 (para lograr la atmósfera inerte) y reactivo titulador (NaOH o HCl). Por medio del software del equipo se establecieron las condiciones de titulación, las cuales fueron una agitación al 25% de la velocidad (~ 120 rpm) con propela tipo marina (diámetro de 2.5 cm) para turbulencia intermedia ($(Re \sim 5000)$, (Flujo turbulento $Re > 3000$)), adición de reactivo cada 60 s, volumen máximo agregado de 40 ml y cuyo rango de operación de pH fue de 3 a 11.



Figura 2.6. Tituladora automática Mettler-Toledo.

La calibración de la tituladora se llevó a cabo mediante los ajustes de cada elemento del equipo usado de acuerdo a las necesidades. De modo rutinario se hizo la calibración del electrodo de pH con soluciones estándar a 4.0, 7.0 y 10.0, después se hicieron lavados de la línea de solución tituladora para remover burbujas de aire que podrían dar la medición de un volumen incorrecto y se ajustó la salida de gas N_2 para generar un rocío ligero (que no provoque muchas perturbaciones) en la superficie de la solución a titular para mantener condiciones de atmósfera inerte.

2.2.1.1 Isotermas de Adsorción.

Para preparar las isotermas de adsorción (Figura 2.7) se requiere de conocer la cantidad de fluoruro residual, la cual es la concentración de fluoruro de las soluciones después de haber sido puestas en contacto con cada uno de los adsorbentes.

La cantidad de adsorbente utilizado en la prueba fue de 0.01 ± 0.001 gramos, la cual se puso en contacto con 15 ml de cada solución de fluoruros de concentraciones 1, 5, 10, 30, 60, 100 y 150 mg/l. Las pruebas se hicieron por duplicado para cada adsorbente y después se hicieron ajustes lineales a los promedios de adsorción para hacer la comparación con la isoterma de Langmuir.

Las capacidades de adsorción se calculan para cada lectura de fluoruro residual mediante la ecuación 2.5 explicada anteriormente en la selección de óxidos. Por otro lado se hizo el cálculo de los parámetros del modelo de Langmuir para poder hacer una comparación y establecer si la adsorción se lleva a cabo de una forma similar a la propuesta por el modelo. En este caso el modelo está relacionado con adsorción de moléculas en una superficie sólida a temperatura constante suponiendo que la adsorción se da en monocapa, el calor de adsorción es constante, los sitios son capaces de adsorber al menos una molécula y las interacciones entre las moléculas adsorbidas son despreciables. La capacidad de adsorción de acuerdo al modelo de Langmuir se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$q = \frac{bq_m C_e}{1 + bC_e} \quad \text{Ecuación 2.6}$$

Donde los parámetros de la ecuación “b” y “q_m” se determinan haciendo un ajuste lineal a los datos experimentales mediante la siguiente forma lineal de la ecuación de Langmuir (Ecuación 2.7). Los datos experimentales son acomodados para tener 1/q en el eje Y, mientras se grafica 1/C_e en el eje X.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m C_e} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

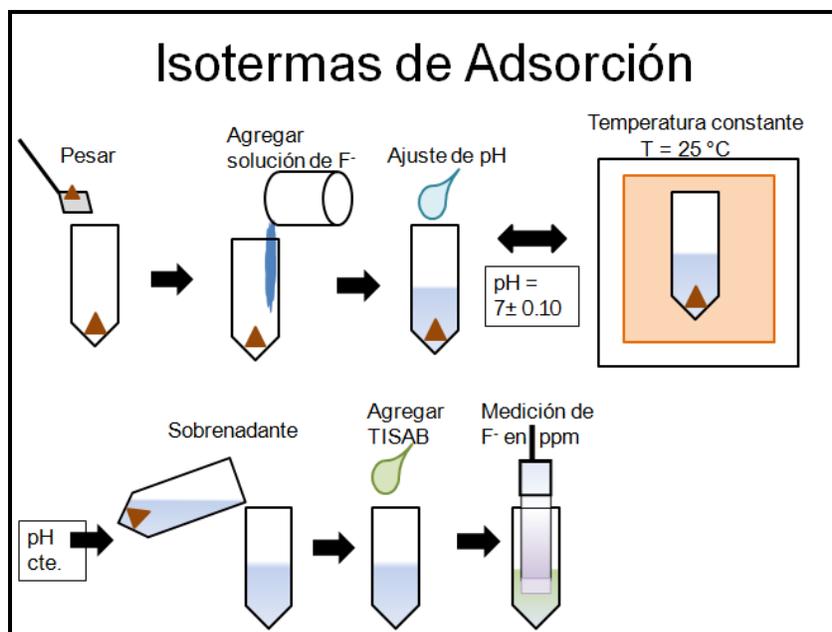


Figura 2.7. Diagrama de procedimiento para obtener las capacidades de adsorción para distintas concentraciones de F^- .

2.2.1.2 Efecto de pH.

Para hacer esta prueba se pesó 0.01 ± 0.001 g de cada adsorbente en un tubo de polietileno y se agregó 15 ml de la solución de fluoruros con concentración conocida de 10 ppm, se realizó el ajuste de 5 valores de pH para cada adsorbente. Los valores de pH a los cuales se ajustó fueron 5, 6, 7, 8 y 9 con un rango de error en la medición de ± 0.10 unidades. El pH fue ajustado dos veces al día durante 7 días, hasta alcanzar el equilibrio en el valor deseado. Una vez ajustado el pH se tomó un volumen de 5 ml de sobrenadante de cada tubo de prueba y se añadieron 5 ml de TISAB. Finalmente con el uso del ISE de fluoruros previamente calibrado con soluciones estándares de 1, 10 y 100 ppm de F^- , se procede a medir la concentración residual de fluoruros en cada uno de los tubos. En la Figura 2.8 se muestra el diagrama del procedimiento realizado a uno de los adsorbentes preparados. La prueba se efectuó por triplicado para cada adsorbente.

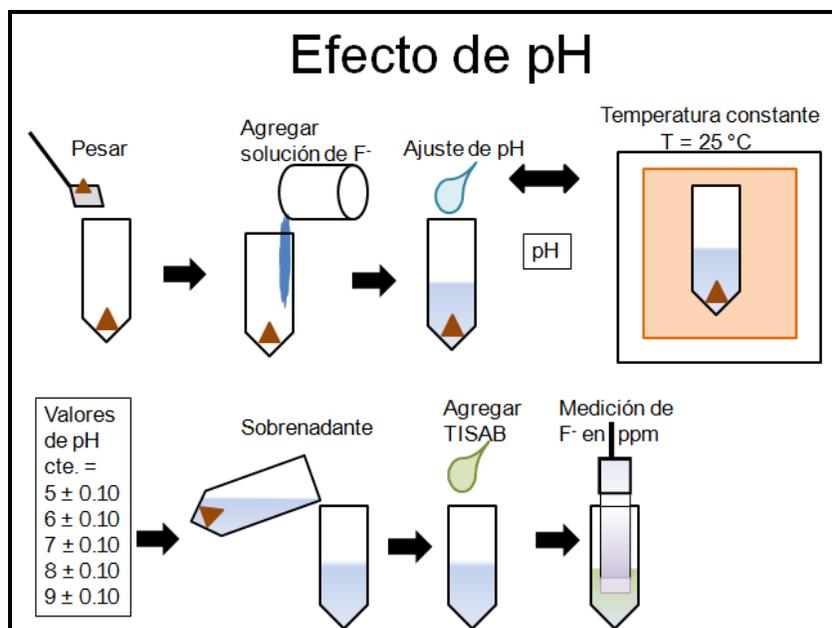


Figura 2.8. Diagrama de procedimiento para obtener los datos del efecto de pH de la solución en la adsorción de F^- .

2.2.1.3 Monitoreo de cambio de pH en adsorción.

Para el experimento de monitoreo de pH se pesó $0.01 \pm 0.001g$ de cada material adsorbente en un vaso de polietileno de la tituladora Mettler-Toledo y por separado en otro vaso de plástico del mismo tipo se agregó 10 ml de solución con una concentración de 10 ppm de F^- . No se tomó en cuenta la variación de temperatura pero los experimentos se realizaron a temperaturas 20 y 30 °C. El programa de titulación automática se inició con 5 minutos de tiempo de espera para las muestras teniendo como referencia un pH de equilibrio con agitación del rotor (~120 rpm) y con atmósfera de Nitrógeno. Este pH inicial se toma como el valor de la solución de fluoruro y después de manera rápida se retira el vaso de la tituladora vaciando el contenido dentro del vaso con el adsorbente previamente pesado. Al reincorporar el vaso a la tituladora automática se nota el cambio de pH que se produce y se observa la evolución del mismo durante 170 minutos.

En este caso se consideró que la velocidad de adsorción es suficientemente lenta, para alcanzar a detectar la liberación o adsorción de iones OH^- o H_3O^+ desde la superficie de los óxidos cerámicos. La limitación de la prueba se encuentra en la necesidad de conocer el mecanismo de hidratación de los óxidos, el cual puede llegar a ser muy complejo, debido a la disociación por pH de los propios óxidos metálicos o bien a que se trate de óxidos de más de una fase.

Por medio de un balance de iones, y considerando la neutralidad eléctrica en medios acuosos, sería factible discutir posibles mecanismos de adsorción. La Figura 2.9 muestra un diagrama del procedimiento para monitorear el pH mientras se pone en contacto la solución de F^- y el material adsorbente.

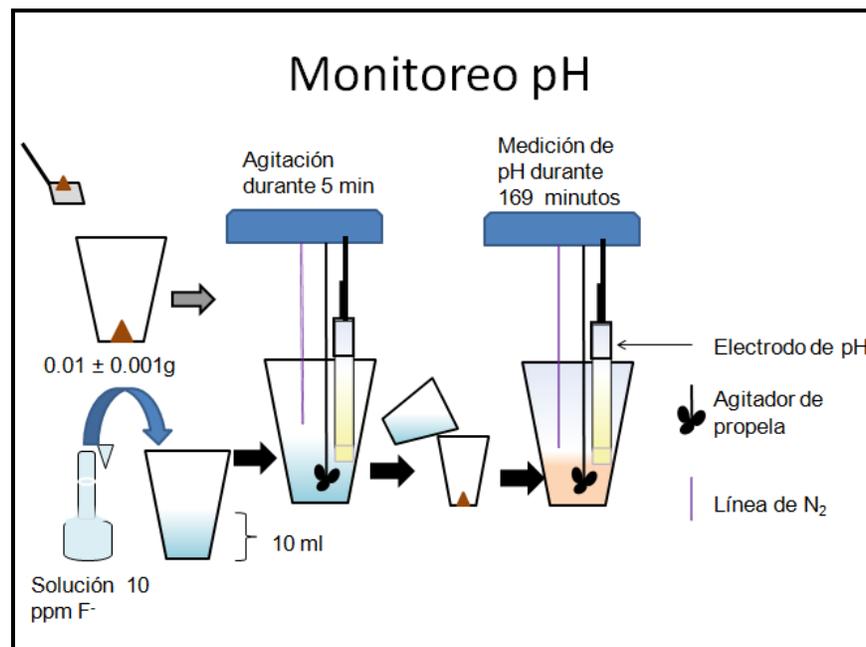


Figura 2.9. Diagrama del procedimiento para la toma de lectura de pH mientras ocurre la adsorción.

2.2.1.4 Punto de carga cero.

Para la realización de esta prueba se agregaron 0.02 ± 0.001 g de adsorbente a un vaso de polietileno con acoplamiento a la tituladora automática Mettler-Toledo, y se puso a remojar con agitación durante 24 horas como mínimo en una solución de fuerza iónica conocida, en este caso se utilizó una solución de NaCl con concentración 0.01 M.

Una vez tratado el material se procede a realizar la revisión de rutina de la tituladora durante la cual se revisa el funcionamiento del electrodo de pH y la ausencia de burbujas en la línea de salida de la solución titulante de NaOH 0.1 N. Para comenzar la titulación se realiza un ajuste a $\text{pH} = 3$ con HCl 0.1N, durante el cual se mantiene la solución en una atmósfera de Nitrógeno la cual evita la interferencia de O_2 , CO y CO_2 en las mediciones.

Una vez alcanzado el pH deseado se pone en marcha la titulación automática, la cual tiene como parámetros la velocidad de agitación (~120 rpm), añadido de solución titulante cuando el pH alcanza el equilibrio y la finalización del análisis cuando el pH es ≥ 11 . En la Figura 2.10 se muestra el diagrama del procedimiento para obtener las curvas de volumen de solución titulante versus pH.

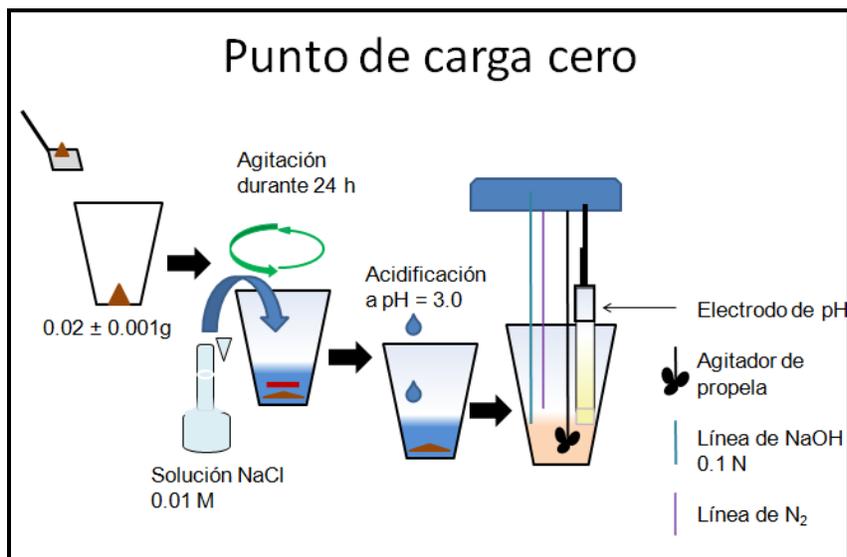


Figura 2.10. Diagrama del procedimiento para la toma de lectura de pH mientras se agrega NaOH 0.1 N como solución titulante.

A partir de estas curvas de titulación se obtiene la cantidad de iones liberados (I) por medio de un balance de masa de iones $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ (ecuación 2.8), los puntos de carga cero se obtienen del pH al cual cada material tendría una carga neta cero entre los grupos que prevalecen en la superficie.

$$I = \frac{([NaOH])(V_A) + ([HCl])(V_{HCl}) - (V_T + V_A + V_{HCl})([H_3O^+] - [OH^-])}{\gamma M} \quad \text{Ecuación 2.8}$$

Donde los compuestos y especies iónicas entre corchetes expresan su concentración molar, V_A es el volumen añadido de solución titulante en cada instante, V_{HCl} es el volumen del ácido clorhídrico añadido para ajuste a pH = 3, V_T es el volumen total acumulado en el vaso, γ es la fuerza iónica y M es la masa del adsorbente utilizado.

2.2.2 Difracción de rayos X.

La técnica de difracción de rayos X, permite identificar los compuestos formados por el proceso de oxidación empleado y con ello la caracterización de la estructura cristalina de los mismos.

Para efectuar la difracción de rayos X se trituraron los adsorbentes con un mortero de ágata para desintegrar aglomerados grandes (≈ 1 mm diámetro). El equipo utilizado fue un difractómetro Bruker D8 Advance (Figura 2.11) con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y se utilizó un porta muestra de ruido cero (Figura 2.12). Dicho porta muestra permite obtener difractogramas con intensidades debidas únicamente a la muestra, pues están fabricados a partir de un monocristal de Si cortado en una orientación preferencial, por lo cual la difracción del porta muestra está ausente en un rango específico de 2θ (por ejemplo, de 2° a 120° de 2θ para radiación $\text{CuK}\alpha$). El rango de medición para todos los óxidos cerámicos caracterizados en 2θ fue de 10° a 80° con un tamaño de paso de 0.01° y tiempo de paso de 2 segundos.

La información obtenida del equipo se encuentra en forma gráfica (difractogramas), y tiene su origen en la dispersión elástica e interferencia constructiva de los rayos X. Estas interacciones de los rayos X con la materia obedecen a la ley de Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ecuación 2.9}$$

Para la identificación se utilizó una base de datos de archivos de patrones de difracción de polvos (PDF, Powder Diffraction Files) y difractogramas encontrados en artículos correspondientes a óxidos de Cerio y Manganeso. El método de Hannawalt [53] es el fundamento que valida el uso del software y de las búsquedas manuales en artículos pues indica las pautas que se deben seguir para la identificación de cada pico en un difractograma.

Las limitaciones en esta técnica están dadas por la introducción de muestras que tienen una orientación preferencial, es decir, que ciertos planos de la muestra no están orientados para difractar y por lo tanto en el difractograma faltarían picos, entonces sería difícil o imposible compararlos con los PDF. Con respecto a las composiciones de las muestras, algunos elementos cercanos al elemento emisor de rayos X presentan fluorescencia por lo cual se pueden observar patrones de

difracción con ruido. En el caso de la difracción con la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), los compuestos con Mn podrían presentar una cantidad de ruido considerable debido a la fluorescencia.

La gran ventaja de la técnica es que no requiere de vacío y que los rayos X pueden viajar dentro de la cámara desde la fuente hasta la muestra antes y después de interactuar con ella y hasta el detector [4].



Figura 2.11. Difractómetro Bruker D8 Advance.



Figura 2.12. Portamuestras de ruido cero con material en su superficie.

2.2.3 Fisisorción de Nitrógeno.

Mediante la prueba de fisisorción de nitrógeno se puede hacer la determinación de distribución del tamaño y forma de poro de los óxidos cerámicos, así como su área específica. Para las muestras se hizo un secado a 100 °C durante 24 horas. Posteriormente se pesa la cantidad de adsorbente dentro del bulbo de muestra perteneciente al equipo para fisisorción marca Micromeritics ASAP 2020 (Figura 2.13). En el primer paso del análisis se lleva a cabo una purga de gas en el material con la introducción de He a la muestra, luego se introduce nitrógeno a presión parcial variable y se cuantifica la cantidad adsorbida. Todo el proceso se lleva a cabo a una temperatura de -197 °C, y la adsorción ocurre en el punto crítico de condensación. Una especificación en el procedimiento es que la cantidad de muestra mínima requerida es de 100 mg y además se tiene la ventaja de que la prueba no destruye la muestra.

Una vez obtenidas las curvas de adsorción se determina el tipo de isoterma y la forma de histéresis en caso de que se presente.

El análisis de las curvas de fisisorción se hace en diferentes regiones, mediante ajuste de la parte lineal de las isotermas se estimó el área BET (Braunauer-Emmet-Teller), el cual es un modelo para estimación de área específica donde se hace la consideración de que el N₂ se adsorbe en monocapa y que las fuerzas de van der Waals son las únicas responsables del proceso de adsorción [52].

Mediante el análisis de la “teoría funcional de densidad” se estiman los volúmenes para cada región de porosidad del material [61]. Los microporos constituyen a los poros menores a 2 nm, mesoporos de 2 a 50 nm y macroporos a los poros mayores a 50 nm.



Figura 2.13. Equipo de fisisorción Micromeritics ASAP 2020.

2.2.4 Microestructura y análisis químico elemental.

El estudio de microestructura y de composición elemental se llevó a cabo mediante el uso de 2 microscopios electrónicos de barrido y mediante un microscopio electrónico de transmisión.

En el caso de microscopía electrónica de barrido (MEB) los óxidos cerámicos se prepararon mediante el montaje de la muestra en una cinta de Carbono sobre un portamuestras (pin o stub) de Aluminio de 12 mm.

El procedimiento consistió en tomar una cantidad pequeña (~5 mg) del material con la espátula y colocarla en un vial de plástico de 1.5 ml posteriormente se agregaron 5 gotas de alcohol isopropílico y se agitó ligeramente. Luego en el portamuestras de Aluminio se colocó un trozo de cinta de Carbono doble cara y sobre la cinta una gota de la preparación previamente mencionada con el material a examinar.

Se dejó secar la muestra por un tiempo aproximado de una hora en una estufa a 80 °C. En la Figura 2.14 se ilustra el material utilizado para la preparación de las muestras para microscopía de barrido.

Para microscopía electrónica de transmisión (MET) se realizó la preparación del material disperso en rejillas de cobre con red de carbono (Figura 2.15) de acuerdo a la naturaleza no magnética de las partículas [62]. La dispersión del material se llevó a cabo tomando una cantidad muy pequeña (~ 1 mg) y colocándola en un vial de 1.5 ml y agregando alcohol isopropílico hasta la marca de 1 ml; los viales con el material fueron colocados en un baño ultrasónico marca Bransonic durante 20 minutos.

La cavitación ultrasónica permitió dispersar los aglomerados del material para depositarlo en las rejillas de cobre. De esta dispersión se tomó una gota y se colocó sobre la rejilla de cobre del lado opaco dejando secar por 3 minutos, luego se observó la rejilla en el microscopio óptico con el objetivo de 40X para confirmar una cantidad de material adecuada. Se puede repetir el procedimiento si hay muy poca muestra, lo importante es que no se agregue demasiado material como para saturar la rejilla y entonces se dificulte la observación de partículas aisladas que es justo el propósito inicial de la dispersión.

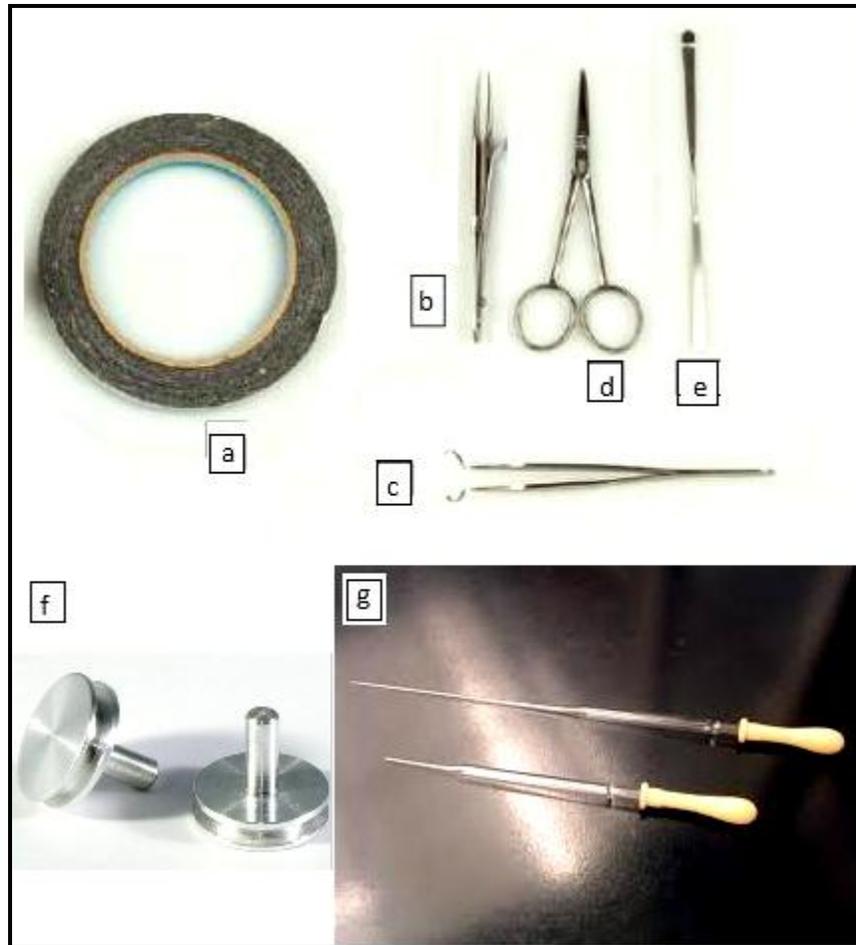


Figura 2.14. Materiales utilizados para la preparación de los óxidos en cinta de carbono. a) Cinta de carbono conductora doble cara, b) Pinzas planas, c) Pinzas para pin, d) Tijeras, e) Espátula, f) Portamuestras de aluminio, g) Pipetas Pasteur.

Los óxidos cerámicos de Ce y/o Mn en MEB se sometieron a imágenes de electrones secundarios y retrodispersados, así como al análisis EDS a baja magnificación (1000x) en MEB. En el caso de las muestras preparadas en rejilla se examinaron primero por MEB a magnificación intermedia (entre 10 000X y 100 000X) para identificar de mejor manera las estructuras cuando se fueran a observar en el microscopio electrónico de transmisión. La ubicación de las estructuras de interés evita la limitación de la técnica de MET, la cual tiene restricción a bajas magnificaciones (1500X como mínimo).



Figura 2.15. Rejillas de Cu vistas por ambas caras brillante y opaca [63]. Derecha: Rejilla de Cu sujeta con pinza.

2.2.4.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Se utilizó el microscopio electrónico de barrido marca FEI, modelo Quanta 200 (Figura 2.16) equipado con una fuente de filamento de Tungsteno, detector de electrones secundarios (ETD siglas de Everhart-Thornley Detector), detector de electrones retrodispersados (BSD siglas de Backscattering Detector) y con un espectrómetro de energía de dispersión de rayos X marca EDAX.

Las imágenes tomadas a los óxidos cerámicos se llevaron a cabo a una magnificación de 10 000X para los detectores de electrones secundarios (de contraste superficial) y de electrones retrodispersados (de contraste composicional), con distancia de trabajo de 10 mm, voltajes de 25 y 30 kV, y con spot size variable (de 3 a 4) para evitar los efectos de carga de los materiales.

Los análisis elementales por la técnica EDS se llevaron a cabo a una magnificación de 1000X, usando una distancia de trabajo de 10 mm, con voltaje de 30 kV, sin medición de estándar. Se tomaron 10 espectros para cada uno de los óxidos.

Los análisis de EDS se pueden considerar cualitativos o cuantitativos en sentido estricto [21,22] y de acuerdo con ellos se puede exigir con que se cumplan con ciertos requisitos. En el caso de análisis EDS cualitativo se tiende a minimizar su importancia debido a que muchos equipos (microscopios electrónicos) cuentan con software que permite la identificación de cada uno de los elementos presentes

en la muestra de forma automática, sin embargo, hay que tener en cuenta que en casos específicos no se puede reemplazar al análisis del usuario. Para estos casos es necesario saber cuáles son las energías de emisión de cada elemento y tener en cuenta que la confirmación de ellos se lleva a cabo cuando se identifican los picos como familias del elemento.



Figura 2.16. Microscopio electrónico de barrido marca FEI modelo Quanta 200.

El microscopio electrónico de barrido marca FEI, modelo Helios NanoLab 600i (Figura 2.17) fue utilizado para la observación de los óxidos cerámicos depositados en las rejillas de Cu con red de carbono. Está equipado con una fuente de emisión de campo (FEG por sus siglas en inglés), detector ETD y espectrómetro para EDS marca EDAX. Se identificaron las estructuras de cada muestra a magnificaciones entre 50 000X y 100 000X, con distancias de trabajo de 4 mm y voltaje de 5.00 kV.

Las imágenes obtenidas de ambos microscopios de barrido fueron procesadas mediante el programa ImageJ versión 1.48.

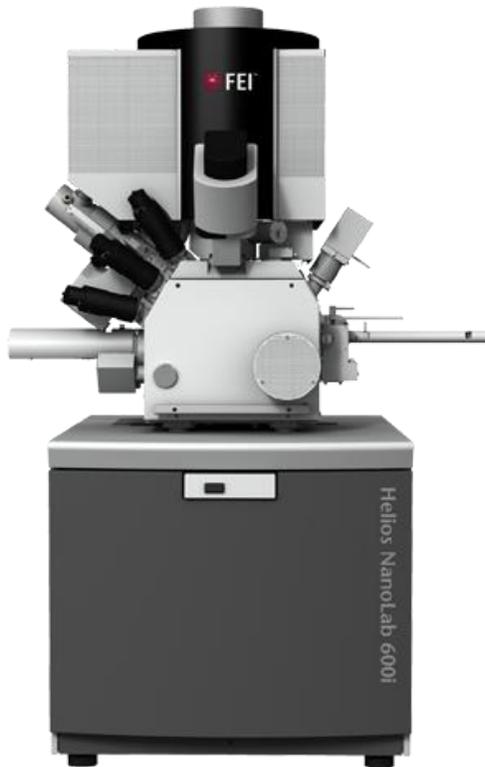


Figura 2.17. Microscopio electrónico marca FEI modelo Helios NanoLab 600i.

2.2.4.2 Microscopía electrónica de transmisión.

Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión marca FEI modelo Tecnai F30 (Figura 2.18). El microscopio cuenta con una fuente de electrones de emisión de campo (FEG), lentes de alta resolución, espectrómetro para EDS y una cámara CCD (Charge-Coupled Device o dispositivo de carga acoplada). Dentro de sus capacidades están la técnica de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) y el modo de trabajo para la técnica STEM.

Las observaciones de microscopía electrónica de transmisión (MET) después de haber observado en MEB permiten corroborar que están presentes las estructuras identificadas y además permite una rápida ubicación de los materiales de interés. Posteriormente se tomaron micrografías de alta resolución con la técnica HRTEM y finalmente se realizaron análisis de EDS en modo STEM con campo oscuro. Las imágenes de STEM en campo oscuro se tomaron con un detector de ángulo alto, a esta técnica se le conoce como contraste Z (HAADF).

En contraste Z, se observan imágenes cuya intensidad es dependiente principalmente de 2 factores, en primer lugar de las regiones con átomos de mayor número atómico y en segundo lugar del espesor en las regiones analizadas. Este hecho permite una interpretación relativamente directa de las imágenes (como en algunos casos en MEB).

Las interpretaciones de otras imágenes de microscopía electrónica de transmisión superan en dificultad a las imágenes obtenidas por MEB y se podría decir también que la descripción completa de técnicas es adecuada para trabajos dedicados exclusivamente a microscopía electrónica.

Por otro lado las limitaciones que presentan las muestras para MET son sus espesores, pues de forma ideal la muestra debe ser de tal grosor que sea transparente a los electrones. En la práctica son pocos los materiales que cumplen con estas características [16], una forma de abordar este problema es mediante modelos para simulación que permiten comparar las imágenes generadas con las reales, los cuales no se tratan en este trabajo.

Las imágenes de MET, HRTEM y STEM fueron procesadas con los programas Digital Micrograph versión 2.3 e ImageJ versión 1.48.



Figura 2.18. Microscopio electrónico de transmisión marca FEI modelo TECNAI F30.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Selección de los óxidos cerámicos.

Se obtuvieron las capacidades de adsorción de fluoruro de 10 óxidos cerámicos sintetizados en el proceso de 4 horas (Figura 3.1), dichos óxidos provienen de una composición variable en solución de iones de Ce^{3+} y Mn^{2+} (Eje X). En el caso de 0% se trata de una solución preparada con iones de Cerio unicamente y en el caso de 100% de una solución con puros iones de Manganese. En el eje Y se encuentran las capacidades de adsorción de fluoruro en miligramos por gramo de adsorbente. Por otro lado, las capacidades de adsorción graficadas son valores promedio de tres observaciones y las barras de error representan el error estándar de la media aritmética.

De la Figura 3.1 se puede observar que los óxidos provenientes de la solución con Mn^{2+} tuvieron la capacidad de adsorción mas baja y fue de 0.62 ± 0.11 mg de F^- / g de adsorbente, mientras que los óxidos de las soluciones con Ce^{3+} tuvieron una capacidad de 2.76 ± 0.03 mg de F^- / g de adsorbente. Y por ultimo, la capacidad de adsorción mas alta fue de 16.61 ± 0.09 mg de F^- / g de adsorbente la cual corresponde a los óxidos de solución con relación molar Ce/Mn 2:1, para el cual la composición porcentual de moles en solución de Mn fue de 33.33%.

Las capacidades de adsorción determinadas tuvieron la tendencia esperada, la cual fue similar en algunos aspectos a las reportadas por Deng y col. (2011) [60], los adsorbentes con la capacidad mas baja fueron los óxidos de la solución con Mn seguidos de los óxidos de Ce.

Todos los óxidos preparados con ambos metales en solución tuvieron una capacidad de adsorción de F^- mas alta que los óxidos de Ce y Mn. Este hecho podría sugerir de acuerdo con Deng y col. (2011) que la existencia de ambos metales en el óxido tendría un efecto sinérgico, el cual sería explicado como la formación de enlaces Ce(Mn)-O que promoverían la formación de sitios activos Ce-OH y Mn-OH en medio acuoso y la adsorción de fluoruro ocurriría por desplazamiento de iones OH. Queda de manifiesto que sería necesario identificar si en realidad los óxidos contienen o no ambos metales, además sería necesario que se encontraran como una solución sólida.

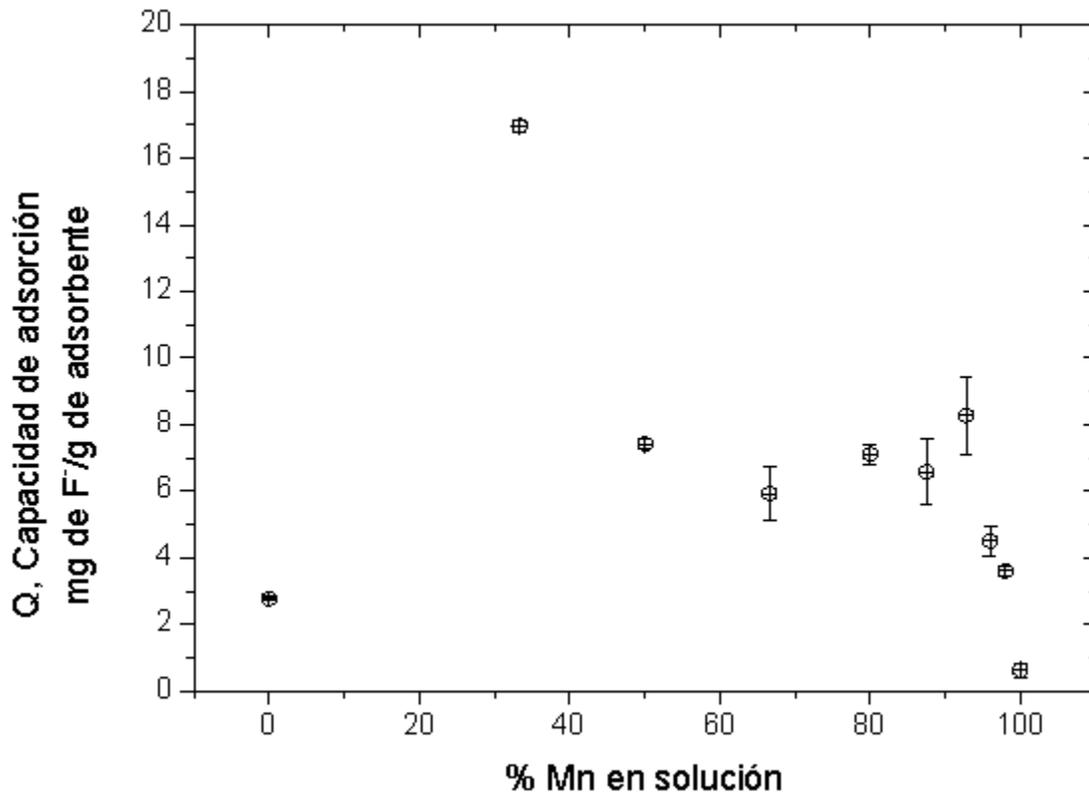


Figura 3.1 Capacidades de adsorción de fluoruro de los 10 materiales, sintetizados a 4 horas.

Luego la evaluación de los tres adsorbentes preparados a 1h de proceso permitió comparar las capacidades de adsorción con los adsorbentes sintetizados a 4 horas. En la Tabla 3.1 se pueden observar las capacidades de adsorción promedio de los materiales, en el caso de los adsorbentes mono metálicos las capacidades más altas se encontraron en el tiempo de 1 hora de síntesis.

Tabla 3.1 Capacidades de adsorción promedio (en mg de F⁻/g de adsorbente) de los óxidos seleccionados indicando el error estándar.

Tiempo de síntesis	Adsorbentes		
	Ce	CeMn	Mn
4 horas	2.76±0.03	16.61±0.09	0.62±0.11
1 hora	8.04±0.09	13.51±0.02	1.31±0.05.

Es notable mostrar como el adsorbente Ce/Mn 2:1 a 1h (adsorbente γ) tuvo una capacidad casi 40% mayor que la del óxido Ce a 1 hora (adsorbente α). Los adsorbentes seleccionados para someterlos a las pruebas de caracterización fueron los óxidos de Ce y Mn (adsorbentes α y β) y los dos adsorbentes con Ce: Mn en solución 2:1 (Adsorbentes γ y δ). En la Figura 3.2 se muestran los óxidos seleccionados para la caracterización por rayos X, fisisorción de N₂, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión, puntos de carga cero y en los experimentos de adsorción.



Figura 3.2 Viales de 1.5 ml con los óxidos seleccionados. Materiales de izquierda a derecha: α , γ , δ y β

3.2 Difracción de rayos X.

Para la identificación de los compuestos en los óxidos metálicos los difractogramas tienen en el eje “y” la intensidad relativa de los rayos X dispersados y las unidades son arbitrarias, en el eje “x” se tiene el ángulo 2θ definido entre el haz incidente en la muestra y el detector, y las unidades son grados. La identificación completa de un compuesto se considera cuando más de tres picos coinciden con patrones o difractogramas observados [53].

En las Figuras 3.3 a y 3.4 a se observan los difractogramas obtenidos de los óxidos de soluciones monometálicas de Ce y Mn respectivamente. En el caso del adsorbente proveniente de la solución con Ce^{3+} se observó que coincidía con un difractograma de CeO_2 (Fig. 3.3 b)[64] el cual identifica a la totalidad de los picos observados en la muestra, el patrón asociado (Figura 3.3 c) al compuesto identificado fue verificado con el archivo PDF 034-0394.

En el caso del patrón de difracción obtenido del óxido proveniente de la solución con Mn^{2+} , se observa la presencia de dos fases una de $\gamma\text{-MnOOH}$ (Figura 3.4 b [65]) y otra de Mn_3O_4 (Figura 3.4 c [66]) y sus patrones en archivo PDF fueron 74-1632 y 75-1560 respectivamente. Se descartó la presencia de los óxidos $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ [67], $\alpha\text{-MnO}_2$ y $\beta\text{-MnO}_2$ [68,70], y $\gamma\text{-MnO}_2$ [69,70].

Estos resultados muestran la identidad de los compuestos formados y la valencia del metal en el mismo es indicativa de un proceso de oxidación. Se observa entonces que para la solución con Ce^{3+} la oxidación se llevó hacia un compuesto CeO_2 , cuyo metal ahora es Ce^{4+} con la pérdida de un electrón. En el caso de los óxidos encontrados para la solución de Mn^{2+} se observó la formación de los compuestos $\gamma\text{-MnOOH}$ y Mn_3O_4 cuya valencia del Manganese ahora es Mn^{3+} .

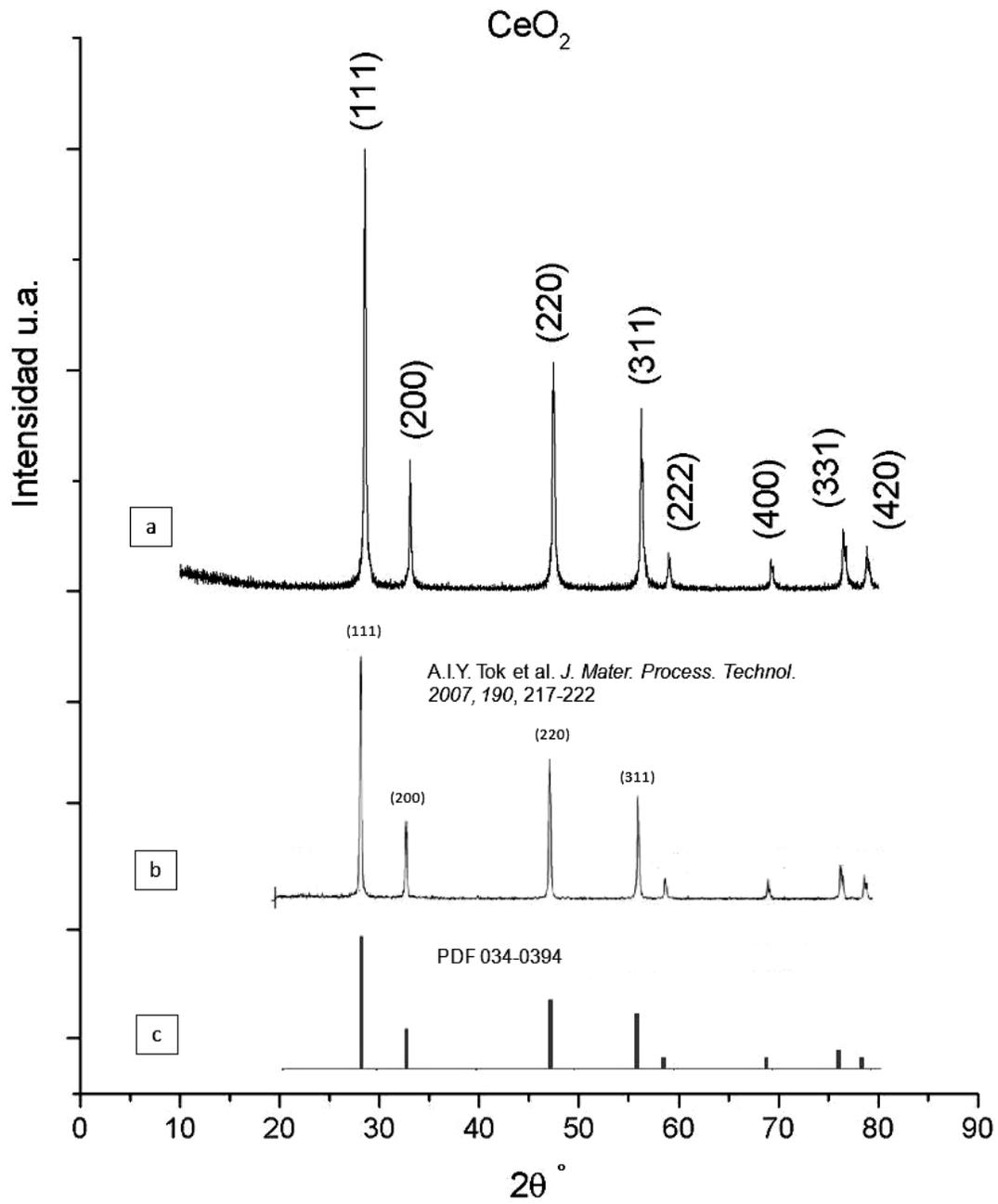


Figura 3.3 Difractograma del material α "a", "b" difractograma de CeO_2 [64], "c" patrón de CeO_2 ,

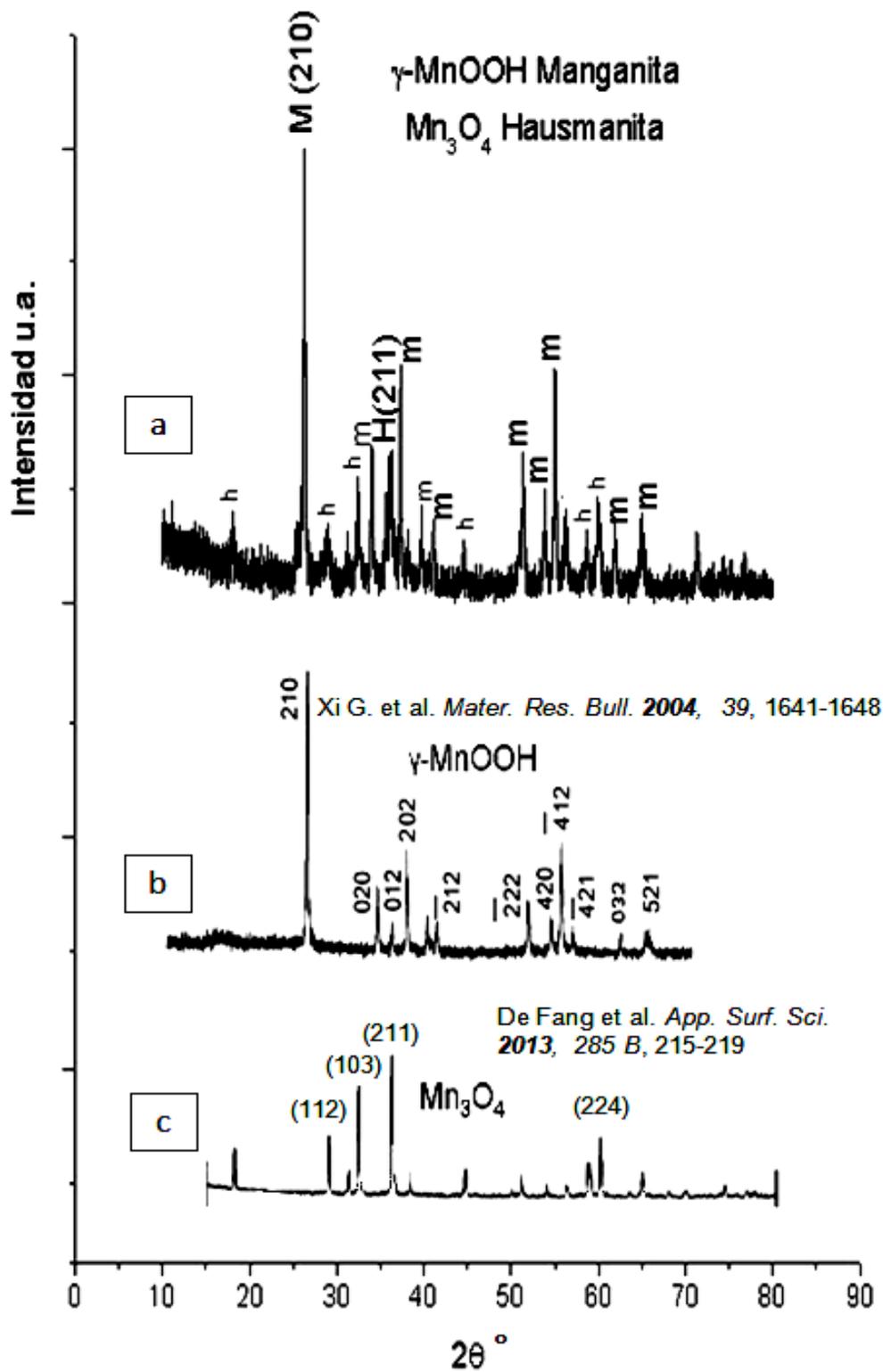


Figura 3.4 Difractograma del material β "a", "b" difractograma de γ -MnOOH [65], "c" difractograma de Mn₃O₄ [66].

En las Figuras 3.5 a y 3.6 a se observan los difractogramas obtenidos de los óxidos de soluciones de Ce y Mn procesadas a 1 hora y 4 horas (adsorbentes γ y δ). En el caso del adsorbente proveniente de la solución con 1 hora de proceso se observó que coincidía con un difractograma de CeOHSO_4 (Fig. 3.5 c) [71] el cual identifica parcialmente a los picos observados en la muestra, por otro lado el difractograma de CeO_2 completa la identificación de los picos faltantes en los valores 33.08° , 47.47° y 56.33° de 2θ (difractograma Fig. 3.5 b).

En el caso de los óxidos de la misma solución (CeMn 2:1) y 4 horas de proceso (Fig. 3.6 a) se observa de nuevo que el pico más intenso se encuentra en 14.05° y considerando sus picos asociados se encontró la correspondencia con CeOHSO_4 (Fig. 3.6 b), luego comparando el difractograma de CeO_2 (Fig. 3.6 c) se encontró que se pueden identificar los cuatro picos mas intensos. Revisando el patrón para CeOHSO_4 (PDF 11- 9554) se observó que los picos anteriormente identificados están presentes a sus valores correspondientes de 2θ , sin embargo, la carta indica otros picos no visibles, ni en el difractograma de referencia (Fig. 3.6 b) ni en el difractograma de la muestra.

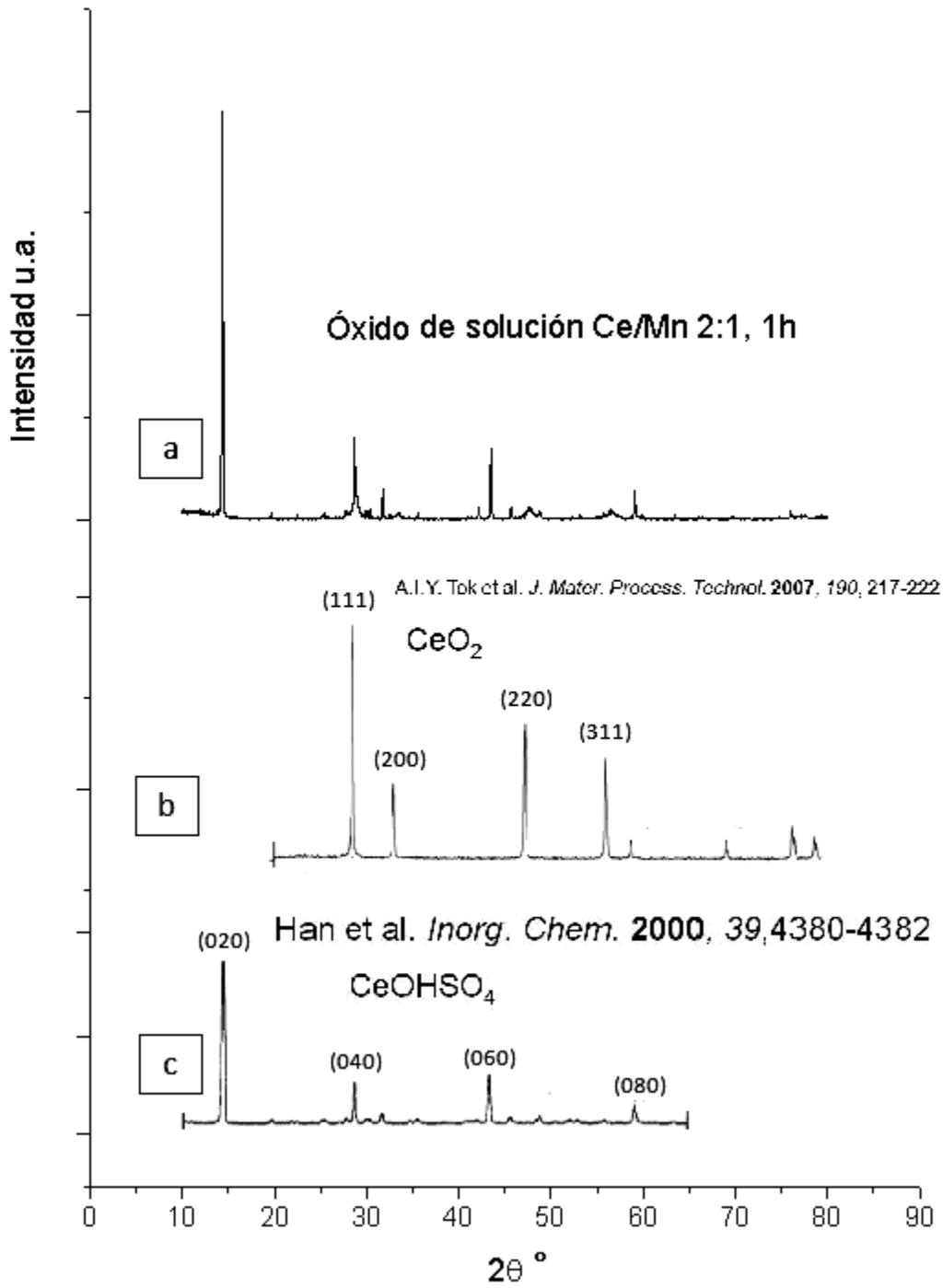


Figura 3.5 Difractograma del material y “a”, “b” difractograma de CeO_2 [64], “c” difractograma de Ce(OH)SO_4 [71].

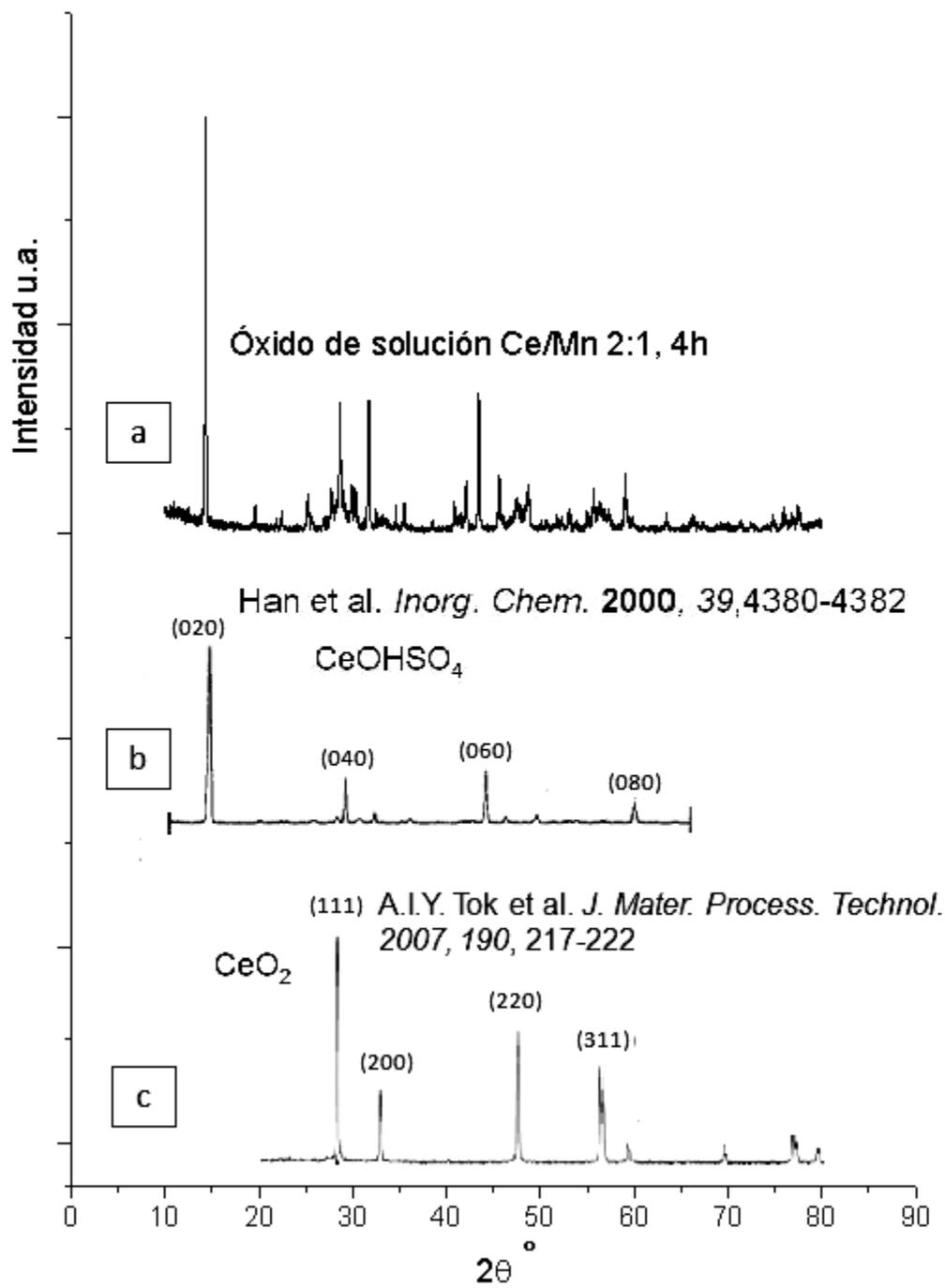


Figura 3.6 Difractograma del material δ "a", "b" difractograma de $\text{Ce}(\text{OH})\text{SO}_4$ [71], "c" difractograma de CeO_2 [64].

Estos resultados en los óxidos de soluciones con ambos metales mostrarían que no existe ningún compuesto que incluya Manganeso de forma segregada en la muestra. Entonces la otra forma que queda de encontrar Mn sería como un componente de una solución sólida con el Ce en el CeO_2 . Para resolver esta cuestión, se tomó en cuenta que la presencia de una solución sólida en un difractograma se puede traducir como el desplazamiento en ángulo de los picos observados. Y para observar esto se comparó la carta PDF 16-7312 del material reportado como $\text{Ce}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ con la del CeO_2 . La diferencia fue aproximadamente de $+0.02^\circ$ de los picos de $\text{Ce}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ con respecto a los del CeO_2 y el tamaño de paso de los datos de los difractograma en las muestras procesadas fue de 0.01° , por lo cual, en principio permitiría la diferenciación de ambos compuestos. Sin embargo esto no fue posible por la intensidad tan baja de los picos y que además existe ensanchamiento en los mismos.

Por otro lado se conoce relativamente bien la formación de soluciones sólidas en materiales metálicos por medio de las reglas de Hume-Rothery [72], las cuales son una guía para saber la solubilidad entre elementos y además también son aplicadas para aleaciones cerámicas. Estas reglas indican que los elementos deben tener la misma estructura cristalina, las dimensiones de los átomos no deben diferir en más de 15% y que los elementos deben de tener la misma valencia.

Dicho lo anterior y considerando los óxidos CeO_2 , $\gamma\text{-MnOOH}$ y Mn_3O_4 , no se cumple con ninguna de las tres reglas para formar una solución sólida. Los sistemas cristalinos serían cúbico, monoclinico y tetragonal respectivamente entonces la estructura cristalina es distinta para el óxido de Cerio y los de Manganeso, para la regla que se refiere al tamaño de los elementos metálicos se tiene que $\text{Mn}^{3+} = 0.053 \text{ nm}$ y $\text{Ce}^{4+} = 0.101 \text{ nm}$ (radios dentro de un cristal [73]) lo cual excede la diferencia de tamaño del 15%. Y por último la valencia de los metales en los óxidos es diferente. Debido a lo anterior se descarta la posibilidad de la existencia de la solución sólida $\text{Ce}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$.

3.3 Fisisorción de Nitrógeno.

En la Figura 3.12 se observan las isotermas de fisisorción de N_2 para cada uno de los materiales adsorbentes. El eje “y” es la cantidad de N_2 adsorbida con unidades en cm^3 por g de adsorbente a temperatura y presión estándar (STP) mientras que en el eje “x” se observa la presión relativa del sistema (P/P_0). Todas las curvas observadas presentan histéresis y este hecho añade cierta complejidad a las interpretaciones de las isotermas. Para hacer una interpretación se recurre a los tipos de isotermas etiquetadas de I a VI las cuales fueron desarrolladas por deBoer, codificadas por Braunauer y col. y complementadas por Gregg y Sing [61], además los tipos de histéresis están clasificados como H1, H2, H3 y H4 por un comité de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

La curva observada para el adsorbente α tiene una forma IV y presenta histéresis tipo H2 [61]. Este tipo de curvas a menudo se observan en materiales mesoporosos y la interpretación usual es que los poros tienen secciones estrechas y amplias con interconexiones, además se asocia a poros con una estructura compleja que presenta percolación [83]. En el caso del material β se observa una isoterma tipo V y presenta histéresis tipo H1 [61], lo cual indicaría que se trata de materiales mesoporosos con poros regulares y sin canales de interconexión, el tipo de poros asociados es de tipo cilíndrico [83].

Por último las curvas de los materiales γ y δ presentan una cantidad muy parecida de N_2 adsorbido a la presión relativa máxima empleada. Ambas son isotermas tipo III con histéresis tipo H3 [61] cuya interpretación es que se trata de un material con una interacción débil con el adsorbato y con una cantidad muy baja de poros o bien casi completamente macroporosa. El comportamiento en la histéresis está asociado a la presencia de partículas en forma de placas o el ensamblaje de poros en forma de rendija [83].

Por otro lado en la Tabla 3.2 se muestran las áreas BET de cada material determinadas por la parte lineal de cada isoterma y los volúmenes de los poros calculados de acuerdo a la teoría del funcional de la densidad.

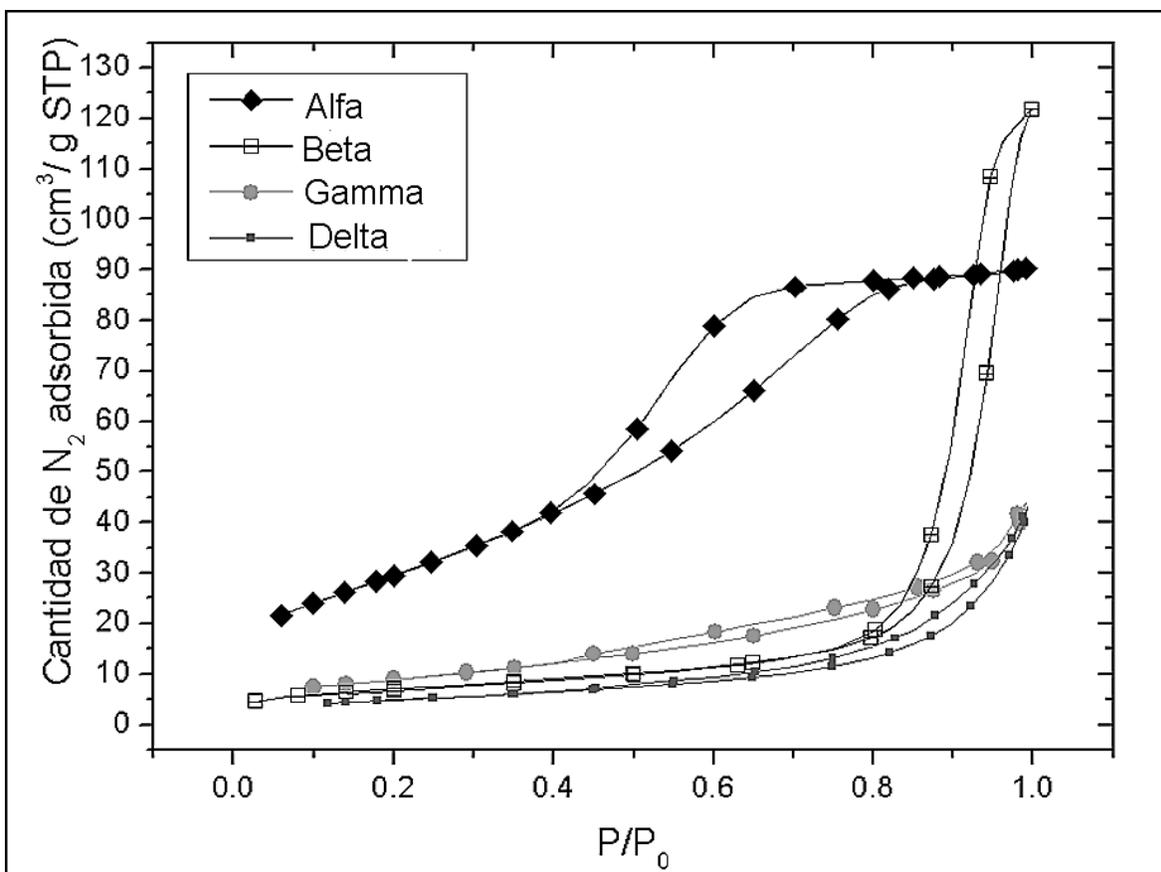


Figura 3.7 Isothermas de fisisorción de N₂. Condiciones experimentales 77 K y presión relativa variable.

Tabla 3.2 Parámetros calculados de los materiales adsorbentes de óxidos de Ce y/o Mn

Material Adsorbente	Área específica	Volumen micro	Volumen meso	Volumen macro	Volumen total
	BET (m ² g ⁻¹)	(cm ³ g ⁻¹)			
Alfa	109.34 ± 0.77	0.0119	0.118	1.5x10 ⁻³	0.1315
Beta	25.74 ± 0.04	0	0.1624	0.023	0.1854
Gamma	33.40 ± 0.07	0	0.0195	1.0x10 ⁻³	0.0205
Delta	18.09 ± 0.008	0	0.0357	6.3x10 ⁻³	0.0420

Los cálculos de volúmen de poros confirman que se trata de materiales principalmente mesoporosos, con respecto a las áreas superficiales reportadas se encontraron que los valores tenían diferencia considerable para diferentes estructuras de los óxidos.

Para CeO_2 se habían reportado valores de área específica de $60 \text{ m}^2/\text{g}$ [78] para estructuras cúbicas, $58 \text{ m}^2/\text{g}$ para octaedros [84], y de 87 a $144 \text{ m}^2/\text{g}$ para esferas y nanoestructuras sin morfología clara [79].

En el caso de los óxidos de Manganeso (adsorbente β) se reportan valores de área específica entre 30 y $51 \text{ m}^2/\text{g}$ para el caso del $\gamma\text{-MnOOH}$ [77], mientras que en el caso del Mn_3O_4 se reportan valores desde $38 \text{ m}^2/\text{g}$ [80] hasta valores de $106 \text{ m}^2/\text{g}$ [81] En el caso del Ce(OH)SO_4 no se encontraron valores de área específica para hacer una comparación.

El área específica más baja fue la del material obtenido con ambos metales en solución a 4 horas (adsorbente δ) en proceso de síntesis, donde los compuestos identificados de acuerdo a rayos X fueron CeO_2 y Ce(OH)SO_4 . El área superficial de los materiales sintetizados con el mismo tiempo de proceso concuerda con la tendencia esperada de acuerdo con Deng y col. (2011) [60], la cual era encontrar al CeO_2 puro como el óxido con el área superficial mas alta, el óxido de Manganeso con el área más baja y al óxido con ambos metales en solución con un área específica intermedia.

Los valores de área específica determinados fueron mas bajos a los reportados [60] en el caso de los óxidos de CeO_2 puro y la mezcla $\text{CeO}_2\text{-Ce(OH)SO}_4$ y solamente mas alto en el caso de los óxidos de Manganeso en un 8%. Esto hace concluir que el proceso solvotermal tiene repercusiones casi nulas en el área específica de los materiales y además que las áreas son muy parecidas al proceso por precipitación con NaOH.

3.4 Microestructura y análisis químico elemental

3.4.1 Microscopía electrónica de barrido

En el microscopio electrónico de barrido marca FEI Quanta 200 se observaron las estructuras de los 4 adsorbentes que se muestran en las Figuras 3.8 y 3.9, en ellas se observan la textura de las superficies (Fig 3.8a, 3.8c, 3.9a y 3.9c) gracias al detector de electrones secundarios el cual otorga el contraste a la imagen de acuerdo a la altura de los objetos con respecto a la distancia del detector. Por otro lado, en las imágenes de electrones retrodispersados de las Figuras 3.8 y 3.9 (“b”

y “d”) se observa el contraste de composición química debido al mayor o menor número atómico promedio.

Aunque los electrones secundarios que salen de la muestra no son los únicos que son detectados por el dispositivo ETD (Everhart-Thornley Detector), la distancia de trabajo del microscopio permite minimizar señales de electrones retrodispersados o secundarios que no sean generados por el haz primario. Mientras que en el dispositivo BSD (Backscattering Detector) no se tiene inconveniente por otro tipo de señales, pues las imágenes son generadas con los electrones que presentan retrodispersión, los cuales usualmente tienen una energía mayor a 50 eV.

Para la textura de las superficies las regiones mas cercanas al ETD presentan el brillo más intenso, aunque las dificultades en la interpretación directa ocurren con las irregularidades en la superficie [82], como es el caso de las muestras de óxidos metálicos en polvo. Entonces, es posible encontrar regiones con un brillo más intenso (perteneciente a zonas más cercanas al detector) de lo que en realidad son.

Para el caso de las imágenes del BSD, las regiones con mayor número atómico promedio presentan una mayor retrodispersión de electrones, por lo cual en la imagen se observan como regiones con mayor brillo. Entonces se calcularon los valores de número atómico promedio (Tabla 3.3) de los compuestos identificados en las muestras por rayos X.

Tabla 3.3 Número atómico promedio de los compuestos identificados en los adsorbentes

Compuesto	Número atómico promedio
CeO ₂	24.66
γ-MnOOH	10.50
Mn ₃ O ₄	15.28
Ce(OH)SO ₄	14.37

En la Figura 3.8 a y 3.8 c respectivamente se muestra que los materiales adsorbentes α y β no presentaron una morfología distintiva con magnificación de 10 000X, únicamente se puede observar los aglomerados formados por el material, así como las regiones mas cercanas al detector ETD.

Por tratarse de un solo compuesto (CeO₂) en el material de Ce, se esperaba que la muestra tuviera contraste homogéneo para electrones retrodispersados tal y como puede observarse en la Fig 3.8 b.

Para el material de Mn con dos compuestos (γ -MnOOH y Mn_3O_4) se muestra en la Fig. 3.8 d una clara diferencia en contraste. El Mn_3O_4 se muestra como la región más brillante y se puede notar que se encuentra en menor proporción en la micrografía, el γ -MnOOH se observa como el material más opaco que cubre un área mayor.

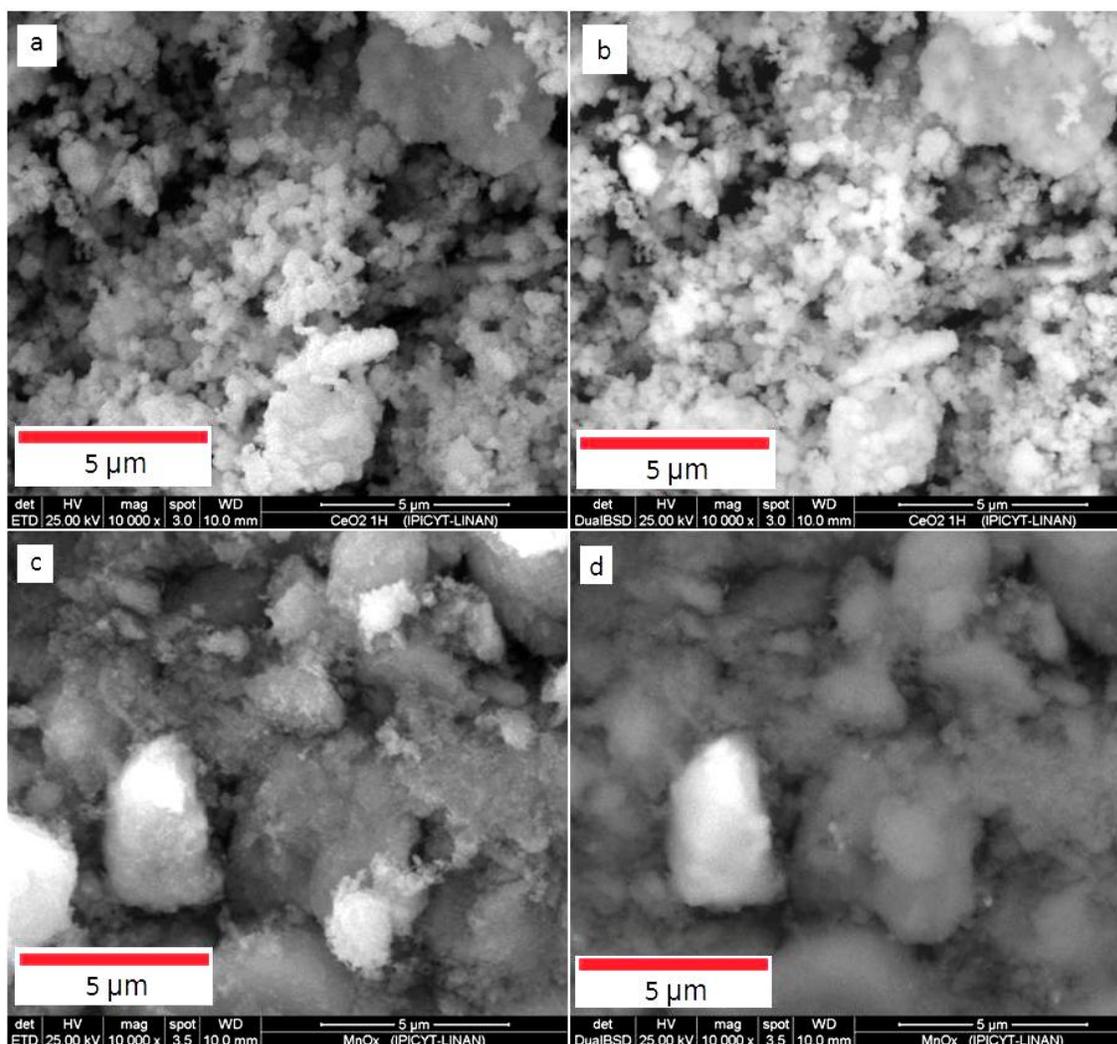


Figura 3.8 Micrografías típicas de los adsorbentes α y β . “a” CeO_2 con ETD, “b” CeO_2 con BSD, “c” γ -MnOOH y Mn_3O_4 con ETD, y “d” γ -MnOOH y Mn_3O_4 con BSD.

En la Figura 3.9 se observan las estructuras de los materiales CeMn 1h y CeMn 4h de electrones secundarios a la izquierda (a y c) y de electrones retrodispersados a la derecha (b y d).

En las imágenes de electrones secundarios (Fig. 3.9 “a” y “c”) se observaron morfologías que podrían describirse como circulares o esféricas en el caso del material γ y en forma de hojuelas en el caso del material δ . El brillo que muestran está relacionado con su cercanía al detector y se encontró que estas morfologías

habían sido reportadas previamente para el $\text{Ce}(\text{OH})\text{SO}_4$ [71]. Y en la Figura 3.10 se puede observar las imágenes de barrido del $\text{Ce}(\text{OH})\text{SO}_4$ tomadas con un microanalizador electrónico de barrido X-650.

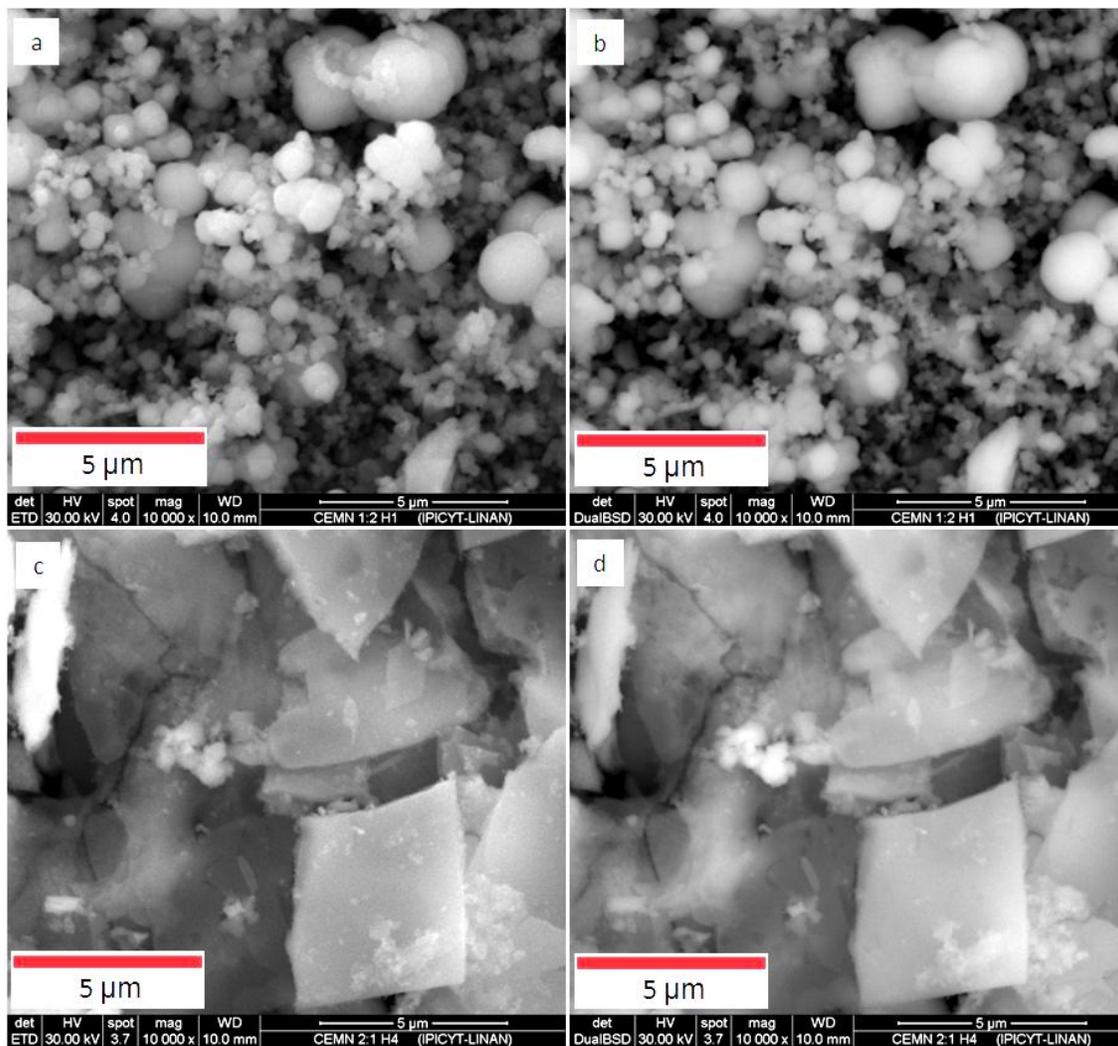


Figura 3.9 Micrografías típicas de los adsorbentes γ y δ . “a” material γ con ETD, “b” γ con BSD, “c” δ con ETD, y “d” δ con BSD.

Cabe destacar que las morfologías observadas para el $\text{Ce}(\text{OH})\text{SO}_4$ tuvieron diferentes condiciones de síntesis. Esto implicaría que el hecho de prolongar el proceso de síntesis provoca en el material las condiciones para obtener materiales con distintas morfologías.

Para las imágenes de electrones retrodispersados se esperaba obtener imágenes en las cuales fueran distinguibles los compuestos $\text{Ce}(\text{OH})\text{SO}_4$ y CeO_2 , sin embargo, en el material γ se observa una micrografía (Fig. 3.9 b) homogénea en contraste y no se logró identificar regiones con brillo particularmente alto (pertenecientes a CeO_2). Pero para la micrografía del material δ (Fig. 3.9 d) se

observa que en una region pequeña (~1.9 μm) cercana al centro la cual tiene un brillo superior al de las hojuelas o láminas. Y de acuerdo con los pesos atómicos promedio, el CeO_2 debería ser 1.7 veces más brillante que $\text{Ce}(\text{OH})\text{SO}_4$.

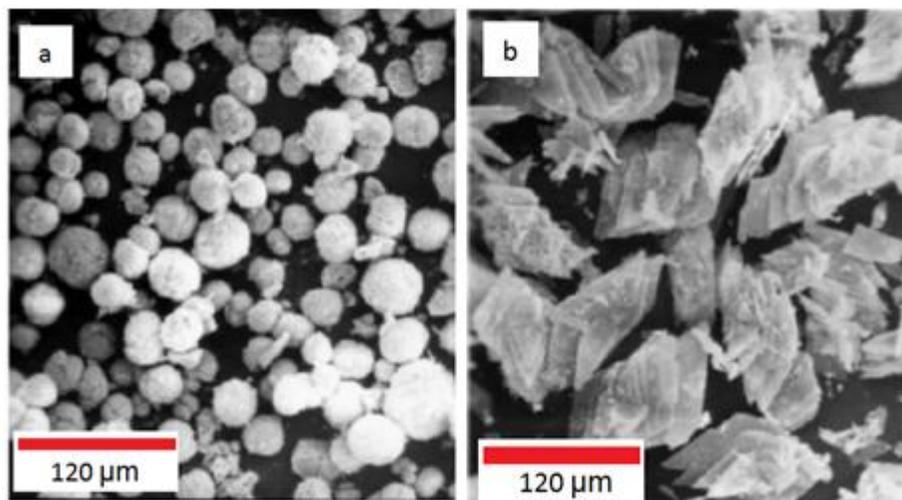


Figura 3.10 Micrografías de $\text{Ce}(\text{OH})\text{SO}_4$ obtenido en autoclave a 175°C por 6 horas, tomadas a 25 kV. a) Con amoníaco, b) Con etilendiamina [71].

Por otro lado la microscopía de barrido realizada en el equipo Helios NanoLab 600i con la preparación en rejilla de cobre con malla de carbono permitió la identificación de la morfología en los óxidos α y β y la confirmación de las estructuras de los materiales γ y δ .

En la Figura 3.11 a se muestra el CeO_2 con forma de octaedros proveniente del material α sintetizado y como referencia se muestra CeO_2 obtenido por Hakuta y col. (1998) [85]. En la micrografía del material de β (Fig. 3.11 b) se observaron estructuras en forma de barras y como referencia se observa γ - MnOOH sintetizado por Xi G. y col. (2004) [86].

Por último, para las estructuras del material γ se confirmaron las formas circulares de $\text{Ce}(\text{OH})\text{SO}_4$ (Fig. 3.11 c) y para el material δ las formas laminares o de hojuelas de $\text{Ce}(\text{OH})\text{SO}_4$ (Fig. 3.11 d).

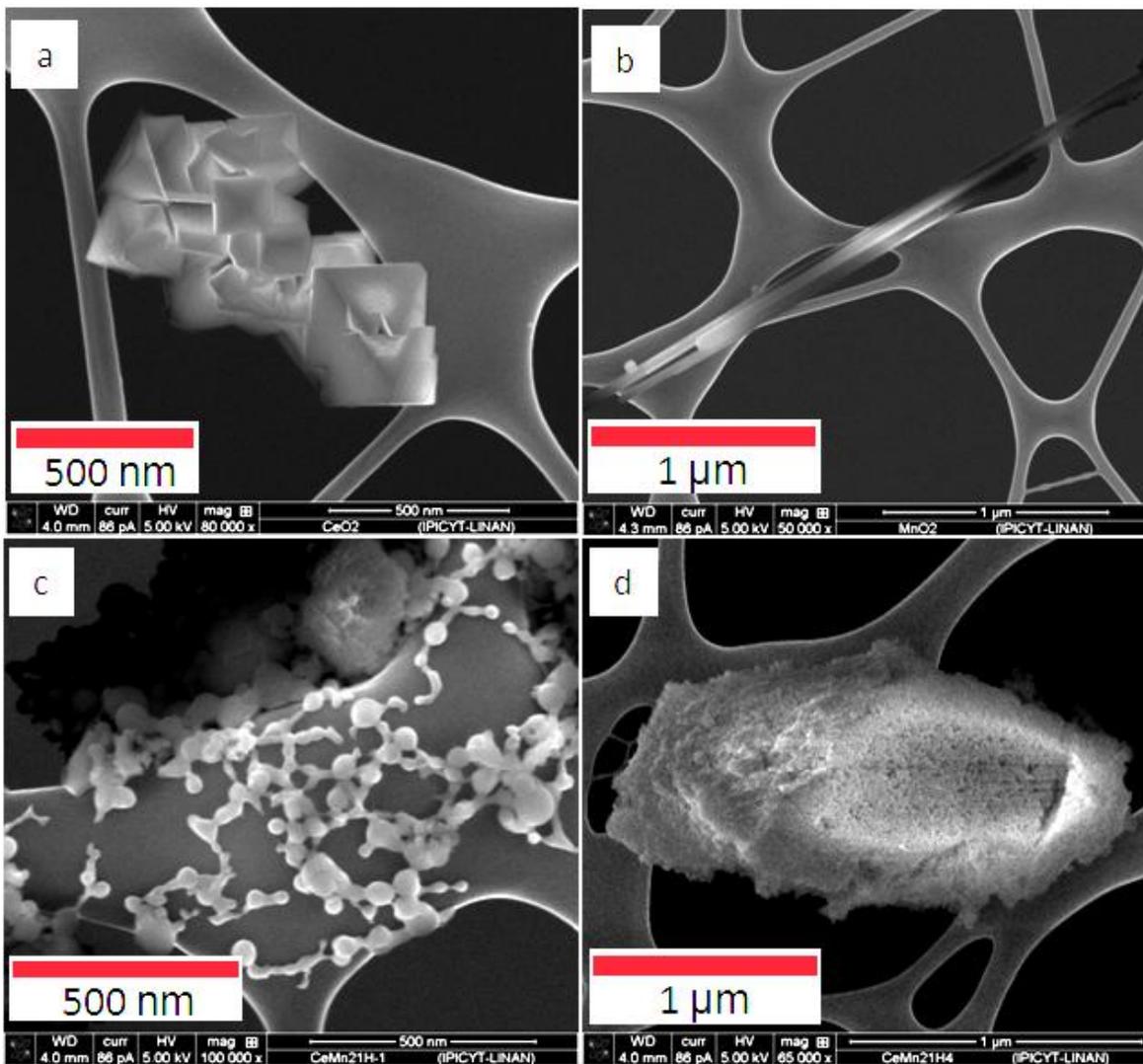


Figura 3.11 Morfologías de los óxidos por MEB. “a” CeO₂, “b” MnOOH y Mn₃O₄, “c” y “d” CeOHSO₄ - CeO₂ a 1h y 4h respectivamente.

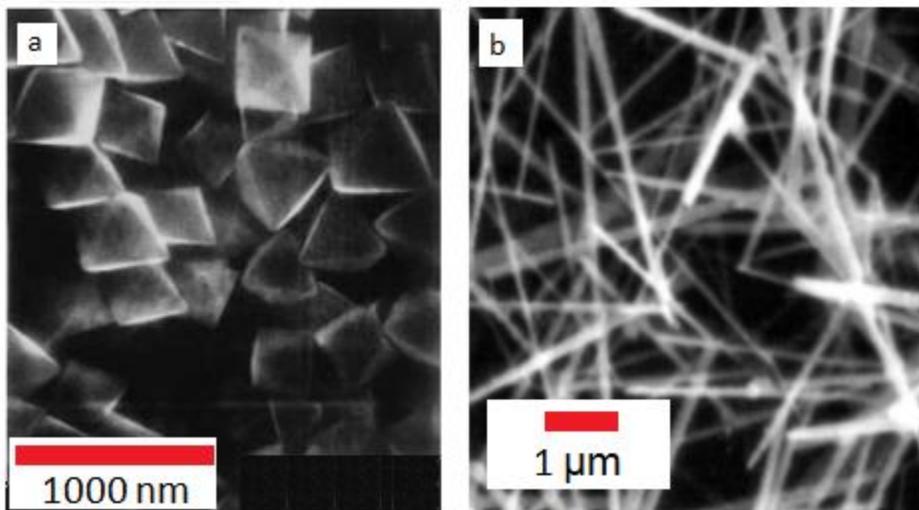


Figura 3.12 Micrografías de a) CeO_2 con morfología de octaedros [85] y b) $\gamma\text{-MnOOH}$ con morfología de nano barras [86],

3.4.1.1 Análisis químico elemental semicuantitativo sin estándar

En las Figuras 3.13 a 3.16 se muestran los análisis EDS de los cuatro materiales caracterizados α , β , γ y δ , las líneas de emisión de rayos X característicos fueron consultadas en la base de datos Kaye & Laby en la cual se encuentran tablas de constantes físicas y químicas. En la sección 4.2 Absorción de fotones, se encuentran las energías de excitación crítica junto con las energías de emisión de rayos X característicos, y en algunos casos se menciona una intensidad relativa que sirve de guía para la identificación de los picos en los espectros de las muestras. Los valores de la energía de emisión de rayos X característicos provienen de una compilación de datos experimentales tomados por Salem, Panosiam y Krause (1974) [87].

En el caso del material α se identificaron los elementos carbono, oxígeno y cerio (Fig. 3.13), de los cuales los últimos dos pertenecen al compuesto CeO_2 identificado por difracción de rayos X de muestras en polvo. Con respecto al carbono, existe la posibilidad de que se trate de dos fuentes, la primera sería la presencia de residuos de glicerol en el material (reactivo utilizado en la síntesis) y la segunda fuente es la cinta de carbono utilizada para el montaje de la muestra.

Se considera que la cantidad de carbono debida a residuos de glicerol sea muy baja o nula, puesto que en la preparación de la muestra se trata este tema de forma particular y se consigue reducir la presencia del mismo, cuando se observaron algunas micrografías, en las cuales no había recubrimiento en

materiales con lavados apropiados y si existían capas del material cuando no se les realizaba lavado. En la Tabla 3.4 se muestran los valores de energía de los picos que se presentan en el espectro para cada elemento.

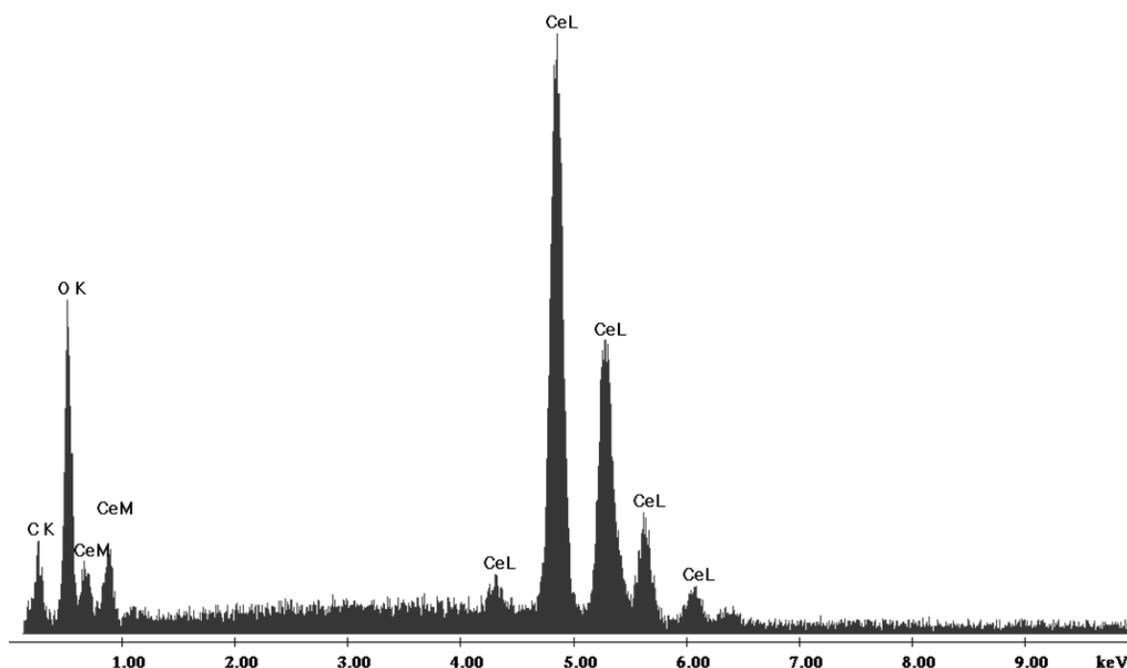


Figura 3.13 Espectro típico de EDS de una muestra de los óxidos cerámicos α .

Tabla 3.4 Energía de rayos X característicos (keV) para emisiones mostradas en material α

C K	O K	Ce M α	Ce L α 1	Ce L α 2	Ce L β 1	Ce L β 2	Ce L γ 1
0.277	0.525	0.883	4.289	4.839	5.261	5.617	6.051

En la Figura 3.4 se observa el espectro producido por el material β , en el cual los elementos identificados fueron carbono, oxígeno, manganeso y azufre. Los elementos Mn y O se consideran en su mayoría provenientes de los óxidos γ -MnOOH y Mn_3O_4 , mientras que el elemento S proviene de la fuente de manganeso utilizada para la síntesis de los óxidos la cual fue $MnSO_4 \cdot H_2O$. Aunque se realizaron lavados para remover iones ajenos a los óxidos de

manganeso no se logró remover este componente. Por último, para el caso del carbono se tiene que como en el caso de los óxidos de cerio se puede tratar de las mismas dos fuentes, el glicerol o la cinta de carbono utilizada en el montaje de la muestra. En la Tabla 3.5 se muestran las energías de las líneas emitidas para los elementos encontrados en el material.

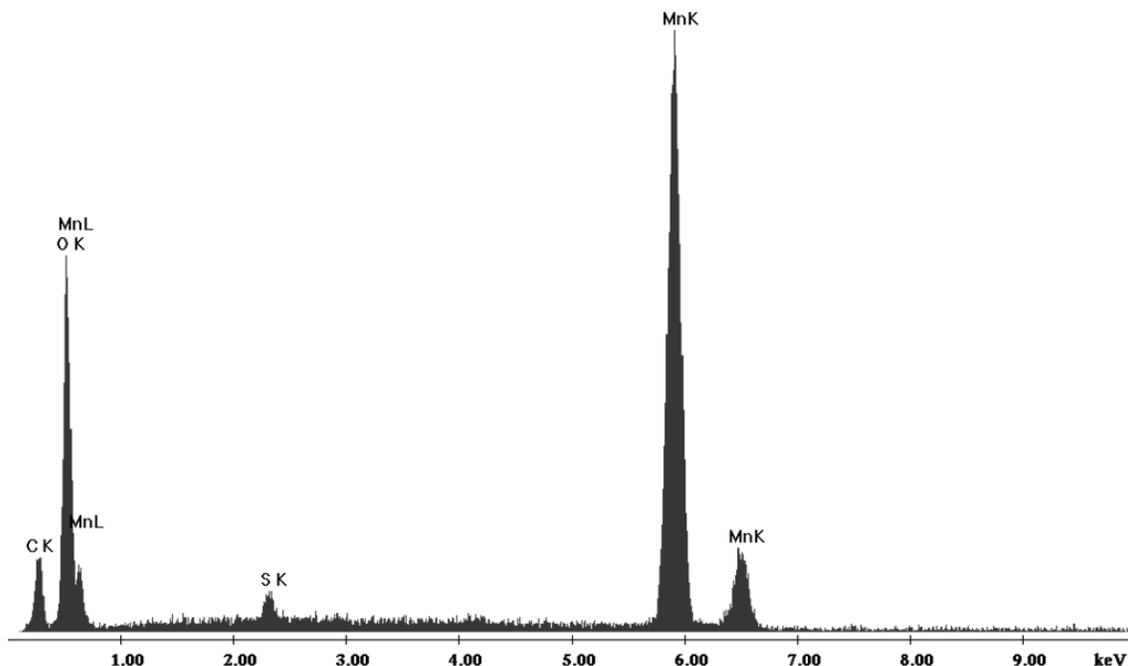


Figura 3.14 Espectro típico de EDS de una muestra de los óxidos cerámicos β ,

Tabla 3.5 Energía de rayos X característicos (keV) para emisiones mostradas en material β .

C K	O K	Mn L α 1	Mn L α 2	S K α	Mn K α	Mn K β
0.277	0.525	0.556	0.637	2.308	5.899	6.490

En la Figura 3.15 se encuentra el espectro obtenido para el material γ , en el cual los elementos identificados fueron carbono, oxígeno, cerio y azufre. En este material era importante conocer si tenía alguna cantidad de Mn, para lo cual se descartó la cantidad sugerida por el conteo automatizado en el software programado para el microscopio Quanta 200. La razón de anulación de este conteo se llevo a cabo analizando las líneas de emisión del Mn en las cuales debería estar presente la línea K (a 5.899 keV) en conjunto con la línea L (0.556 keV). El programa trata de identificar únicamente la línea L y en base a esta línea

se había asignado un porcentaje atómico incorrecto. Por otro lado, aunque la resolución de los picos es de 132 eV (el cual está dentro de valores típicos para EDS) visualmente se puede comparar con el espectro de la Figura 3.14, en el cual se observa la emisión de rayos X de Mn L muy cercana a la emisión de O K. Entonces, al observar el caso del espectro del material γ , podemos decir que la identificación de dicho único pico de Mn también se trata de un error si es cuantificado, por el hecho de que está ausente. Los demás elementos fueron identificados con éxito y los valores de energía de acuerdo con las referencias se encuentran en la Tabla 3.6.

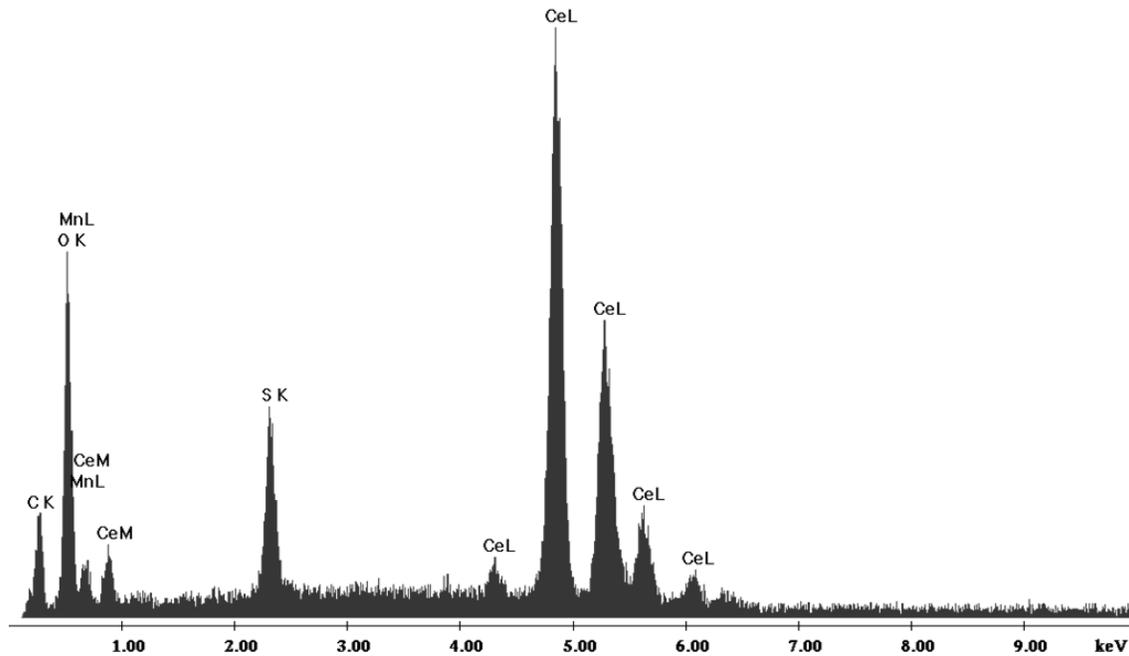


Figura 3.15 Espectro típico de EDS de una muestra de los óxidos γ ,

Tabla 3.6 Energía de rayos X característicos (keV) para emisiones mostradas en material γ

C K	O K	Ce $M\alpha$	S K	Ce $L\alpha 1$	Ce $L\alpha 2$	Ce $L\beta 1$	Ce $L\beta 2$	Ce $L\gamma 1$
0.277	0.525	0.883	2.308	4.289	4.839	5.261	5.617	6.051

Por último, en la Figura 3.16 se observa el espectro obtenido del material δ , en el cual también interesaba conocer si existía alguna cantidad de Mn. De nuevo, el pico encontrado entre el O K y Ce $M\alpha$ no pertenece al pico Mn L. Los elementos

que sí fueron identificados fueron carbono, oxígeno, cerio y azufre, de ellos los elementos cerio, azufre y oxígeno pertenecerían al Ce(OH)SO_4 identificado por difracción de rayos X, así como una fracción de cerio y oxígeno pertenecerían al compuesto CeO_2 . En el caso del carbono, la posibilidad de su origen está en el glicerol utilizado en la síntesis y en la cinta de carbono usada para el montaje de la muestra. Finalmente, en la Tabla 3.7 se encuentran los valores de energía de referencia para las emisiones de rayos X de los elementos identificados.

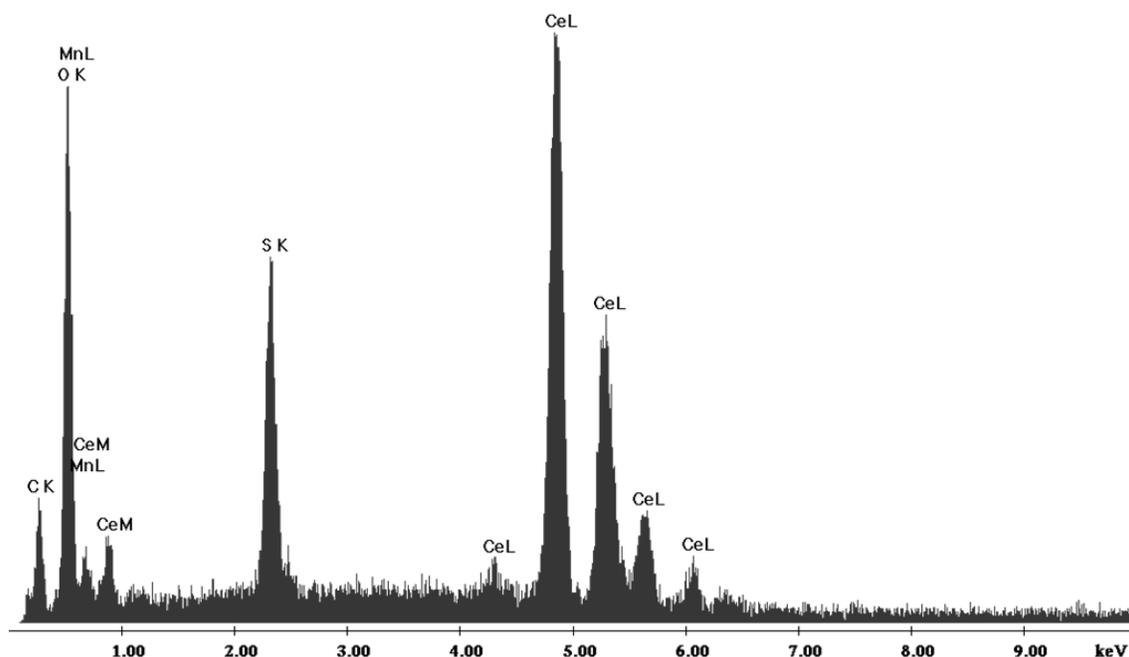


Figura 3.16 Espectro típico de EDS de una muestra de los óxidos δ ,

Tabla 3.7 Energía de rayos X característicos (keV) para emisiones mostradas en material δ

C K	O K	Ce M α	S K	Ce L α 1	Ce L α 2	Ce L β 1	Ce L β 2	Ce L γ 1
0.277	0.525	0.883	2.308	4.289	4.839	5.261	5.617	6.051

Como resumen, en la Tabla 3.8 se observó que en todos los materiales analizados hubo emisión de rayos X del elemento carbono, además, la variabilidad con que se presenta hace reflexionar que las muestras preparadas distan mucho de ser ideales (planas), debido a su característica de tratarse de partículas. Por lo cual no

debe de considerarse este tipo de mediciones para propósitos cuantitativos, los cuales deben tener un criterio más rígido. Sin embargo, estos análisis EDS realizados no tenían el proposito de reportar una cantidad para cada elemento. Entonces los resultados que se presentan proporcionan una información categórica de acuerdo a los datos EDS en el Anexo B. De acuerdo con Goldstein y col. [21] la asignación de categorías de composición se puede hacer en base al porcentaje en peso de la siguiente manera. Mayor: más de 10% en peso, Menor: de 1 a 10 % en peso y Traza: menor de 1% en peso.

Tabla 3.8 Elementos y categorías en los materiales sintetizados

Material	Elemento	Porcentaje en peso	Categoría
Alfa	Oxígeno	24.7 ± 0.5	Mayor
	Cerio	75.2 ± 0.6	Mayor
Beta	Oxígeno	37.0 ± 1.0	Mayor
	Azufre	1.1 ± 0.1	Menor
	Manganeso	58.0 ± 1.0	Mayor
Gamma	Oxígeno	28.0 ± 0.5	Mayor
	Azufre	5.7 ± 0.4	Menor
	Cerio	61.1 ± 0.5	Mayor
Delta	Oxígeno	30.5 ± 0.6	Mayor
	Azufre	9.9 ± 0.5	Menor
	Cerio	56.5 ± 0.6	Mayor

3.4.2 Microscopía electrónica de transmisión.

Esta sección está dividida en las técnicas empleadas en el microscopio electrónico de transmisión, las cuales fueron MET de campo claro, HRTEM y STEM donde se practicó EDS.

3.4.2.1 Microscopía electrónica de transmisión de campo claro.

En la Figura 3.17 se observan las imágenes de las estructuras identificadas previamente por MEB. Una vez que se han observado las estructuras por microscopía de barrido es más sencillo identificar el tipo de morfologías a observar por MET de campo claro porque se tiene una idea previa de las mismas y es más rápido ubicarlas. Por otro lado, en la Tabla 3.9 se tienen los datos promedio de 100 mediciones hechas para cada dimensión de las estructuras y en el Anexo C cada dato obtenido mediante los software Digital Micrograph e ImageJ. Además en el Anexo C.1 se encuentra la distribución normal de las mediciones hechas a las morfologías obtenidas.

En el material α (Fig. 3.17a) se observan cristales de forma octaédrica, y se midió el tamaño promedio de arista. Con respecto a los óxidos β (Fig 3.17b) ya observados por MEB se identificaron las estructuras de nano barras; aquí se observa que los espesores son casi constantes cuya excepción son líneas de mayor y menor espesor debidas a regiones dobladas, además se descarta que se trata de estructuras cilíndricas. Por otro lado, también se observó que existían partículas pequeñas de los óxidos de Manganeso en los bordes de las nano barras. Las mediciones hechas a este material fueron el largo y ancho de las barras y el diámetro de las partículas.

Para el material γ se confirmó que las estructuras son circulares y no esféricas y se midieron sus diámetros, además de identificar aglomerados con partículas muy pequeñas (<10 nm). Finalmente para el material δ se midieron las diagonales de las estructuras observadas en forma laminar, además de encontrar aglomerados de partículas muy pequeñas (<10 nm) en sus bordes.

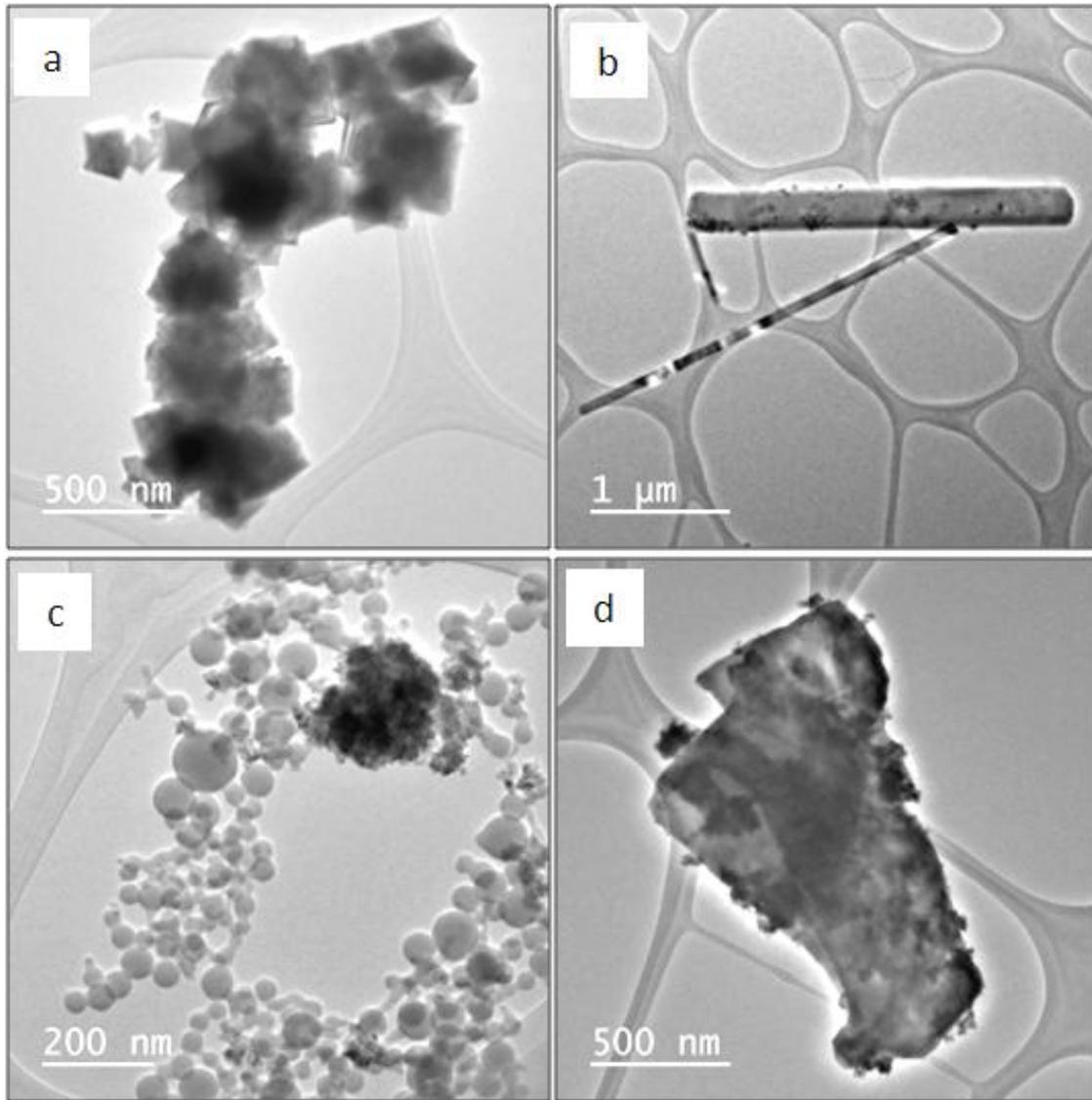
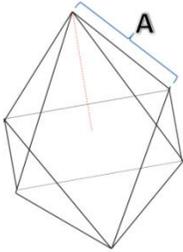
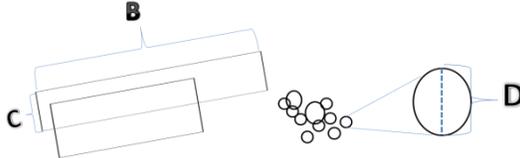
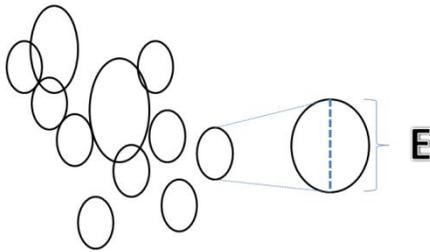
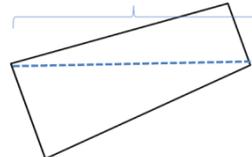


Figura 3.17 Micrografías de MET de campo claro a) CeO_2 , b) $\gamma\text{-MnOOH}$ y Mn_3O_4 , c) CeOHSO_4 y CeO_2 procesados a 1 h y d) CeOHSO_4 y CeO_2 , procesados a 4h.

Tabla 3.9 Morfologías observadas en los materiales sintetizados y sus medidas

Material	Morfologías	Medida promedio (nm)
Alfa		$A = 130.9 \pm 6.7$
Beta		$B = 1206.4 \pm 75.5$ $C = 70.8 \pm 3.7$
		$D = 23.0 \pm 1.1$
Gamma		$E = 38.2 \pm 2.2$
Delta		$F = 2378.5 \pm 216.3$

3.4.2.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Por medio de esta técnica se logró observar las franjas de red (lattice fringes) de los materiales sintetizados. Además, la medición de las distancias en las franjas permite obtener un valor aproximado de las distancias interplanares en cada compuesto. En la Figura 3.18, se analizó el óxido cerámico α (estructuras en forma de rombos), se observa además la transformada de Fourier obtenida para hacer el filtrado de la imagen. La transformada de Fourier muestra el equivalente de un patrón de difracción de electrones, y en este caso se observa un patrón de puntos, el cual es propio de un monocristal. También se puede observar que las franjas se extienden a lo largo del cristal seleccionado.

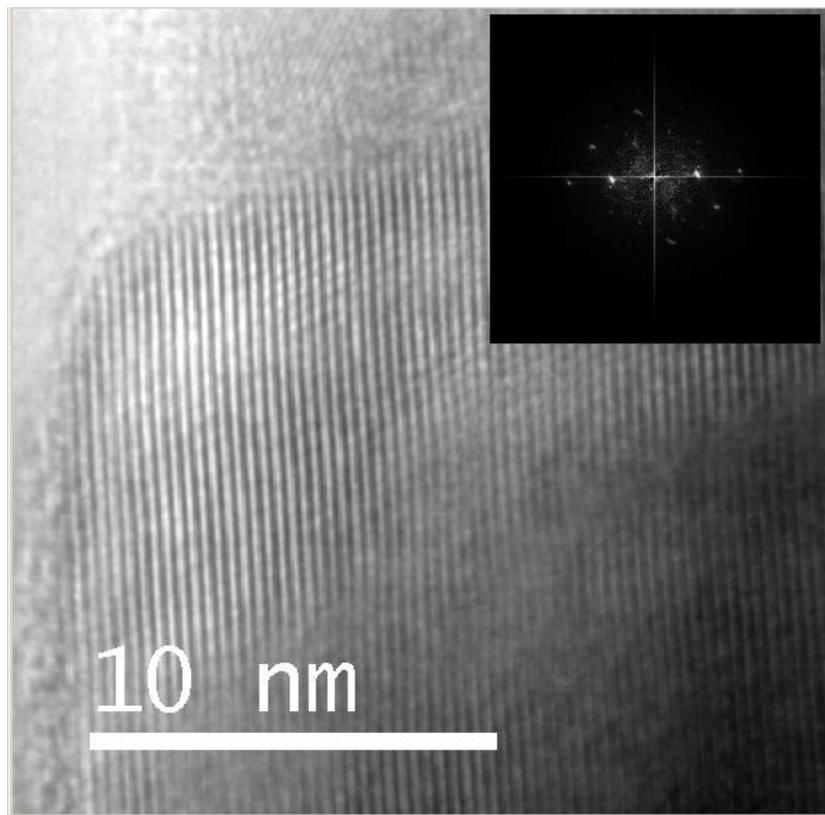


Figura 3.18 Imagen de HRTEM en material α .

Mediante la medición del espaciado en las franjas observadas se obtiene un valor promedio de 0.312 nm el cual correspondería al espaciado interplanar de la familia (111) en el CeO_2 . En el Anexo D se puede encontrar la Figura 1 que muestra la medición hecha mediante el software Digital Micrograph.

En la Figura 3.19 se observa en la imagen de la parte superior las franjas de red de las nano barras identificadas en en material β , y en la esquina superior derecha

la transformada de Fourier utilizada para filtrar la imagen. Dicha FFT mostró un patrón de puntos el cual está asociado a un monocristal. Y en la imagen inferior de la Figura 3.19 se observan las franjas de red de una partícula, también en los óxidos cerámicos β , la transformada de Fourier utilizada para el filtrado está mostrando un patrón de puntos por lo cual también que se presume que se trata de varios cristales.

En el Anexo D se muestra la medición del espaciado en las franjas de las regiones mostradas en la Fig. 3,19 de las nanobarras (Anexo D Fig. 2) y de algunas partículas encontradas (Anexo D Fig. 3). En el caso de la nanobarra se encontró que el espaciado promedio en las franjas de red era de 0.273 nm y esta distancia es aproximada al espaciado interplanar en la familia de planos (020) de Manganita. Por otro lado, en el caso de la partícula el espaciado promedio medido en las franjas fue de 0.250 nm y este valor es aproximado a la distancia interplanar de la familia de planos (211) de Hausmanita.

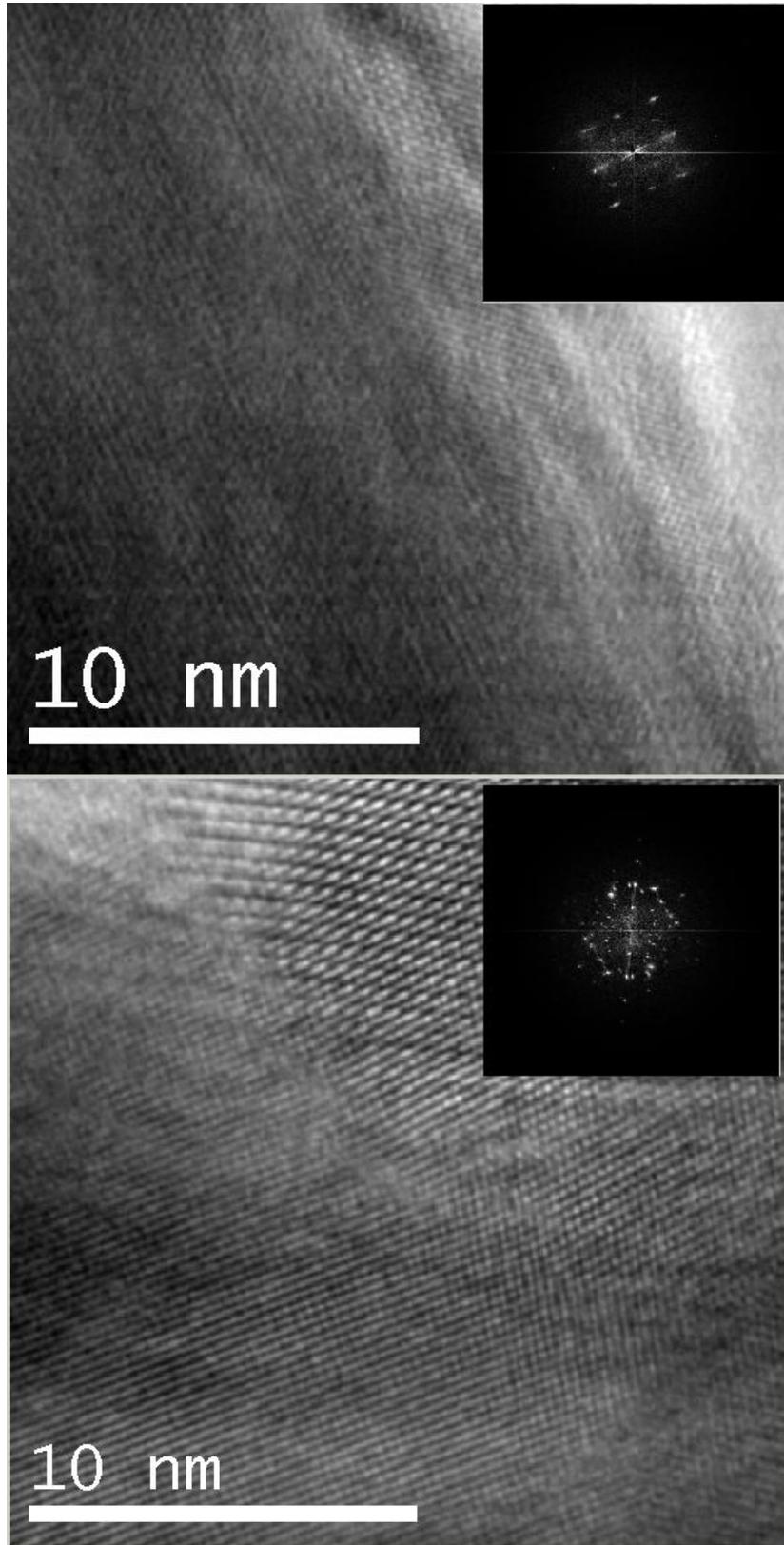


Figura 3.19 Imagen de HRTEM en material β .

En el material γ se observaron las franjas de red de la morfología de círculos del compuesto $\text{Ce}(\text{OH})\text{SO}_4$ (Fig. 3.20) y mediante su FFT se muestra un patrón típico de materiales policristalinos. En la imagen magnificada se puede observar que se trata de un material nanocrystalino el cual tiene arreglos periodicos en regiones del orden de nanómetros. Para las partículas encontradas en el material γ (Fig. 3.21) se localizaron partículas octaédricas (posiblemente cristales de CeO_2), y se obtuvo la FFT resultando en un patrón de puntos. La presencia de CeO_2 puede provenir desde la oxidación temprana en el proceso de síntesis pues al agregar NaOH a la solución con ambos metales se sabe que la oxidación de Ce^{3+} es rápida, lo cual permitiría la presencia de estas nanopartículas de tamaño menor a 10 nm.

Mediante la medición de espaciado en las franjas de red observadas (Anexo D Fig. 4) se encontró un espaciado promedio de 0.312 nm, el cual correspondería a un espaciado interplanar de la familia (040) de CeOHSO_4 . En el caso de algunas de las partículas encontradas se encontró un espaciado de franjas de red promedio de 0.323 nm el cual tiene una dimensión aproximada al espaciado interplanar de (111) en CeO_2 .

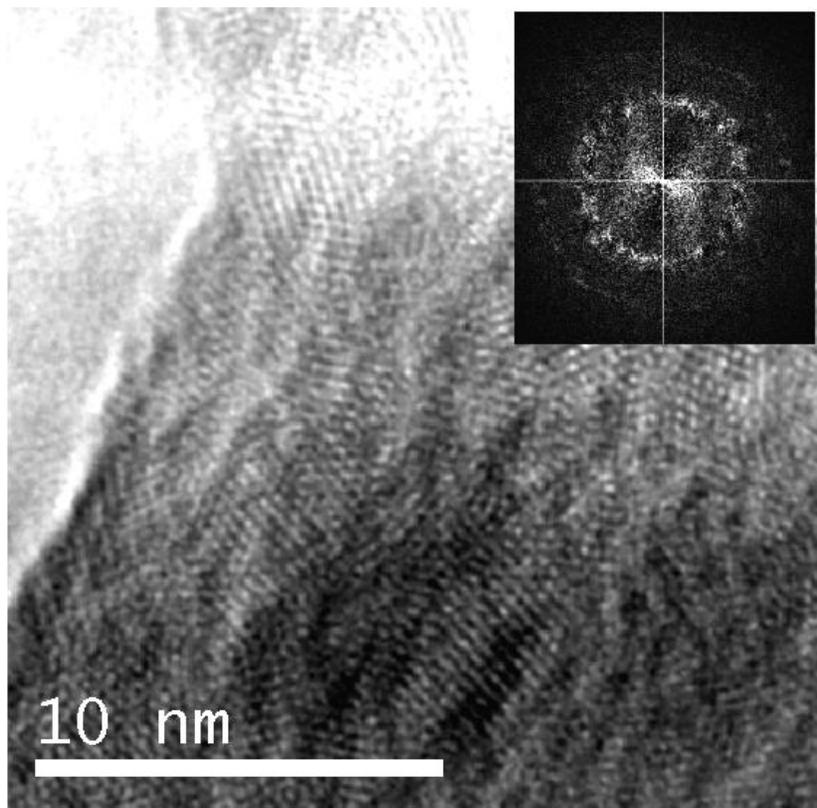


Figura 3.20 Imagen de HRTEM en material γ .

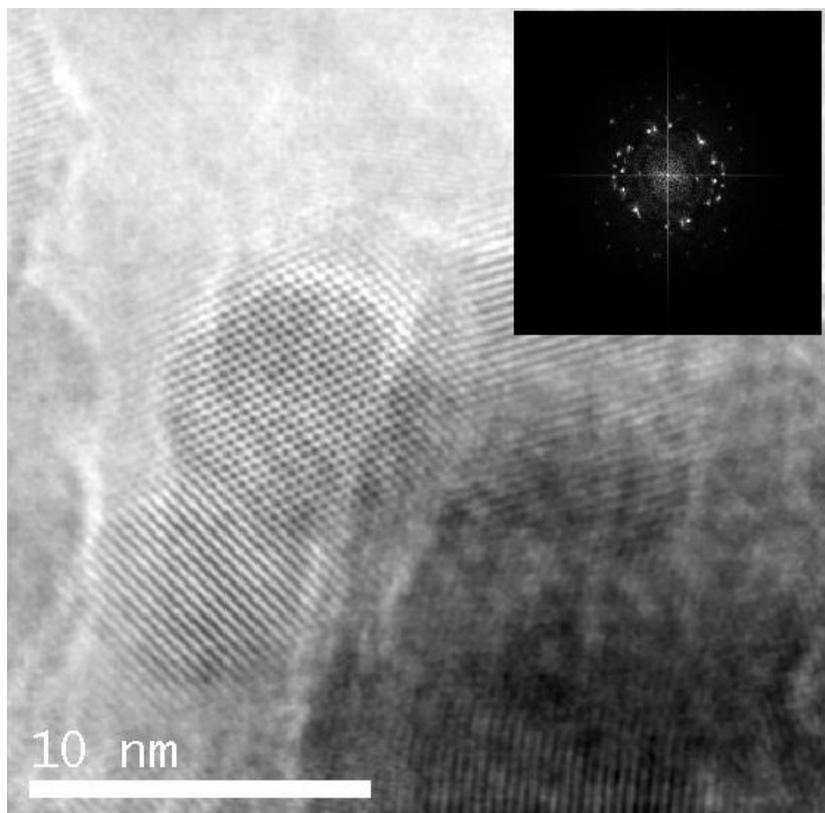


Figura 3.21 Imagen de HRTEM en material γ (partícula).

Finalmente, en el material δ se observaron las franjas de red de la morfología de láminas (compuesto $\text{Ce}(\text{OH})\text{SO}_4$), la cual es mostrada en la Fig. 3.22 con su transformada de Fourier con un patrón típico de policristales. La medición de la distancia entre las franjas de red (Anexo D Fig. 6) mostró un valor promedio de 0.310 nm, el cual se aproxima al valor de distancia interplanar de (040) de CeOHSO_4 . Además se puede observar que las franjas de red muestran que se trata de un material nanocrystalino. Luego, dentro de las partículas encontradas, se pudieron identificar morfologías que se piensa que son octaedros de CeO_2 . La medición de las franjas de red (Anexo D Fig.7) mostró un valor promedio de 0.319 nm el cual sería un valor muy cercano al de la distancia interplanar de (111) en CeO_2 . En la Figura 3.23 se puede observar una de las partículas identificadas con su transformada de Fourier usada para el filtrado y con patrón de puntos. Además, como en el caso del material γ y las partículas encontradas también fueron de tamaños menores a 10 nm. Lo anteriormente mencionado, confirmaría la presencia de CeO_2 tomando en cuenta también la caracterización por DRX.

Por último, se puede interpretar que en los materiales γ y δ , las morfologías de $\text{Ce}(\text{OH})\text{SO}_4$ son materiales nanocrystalinos y dentro de los aglomerados de partículas hay nanopartículas de CeO_2 .

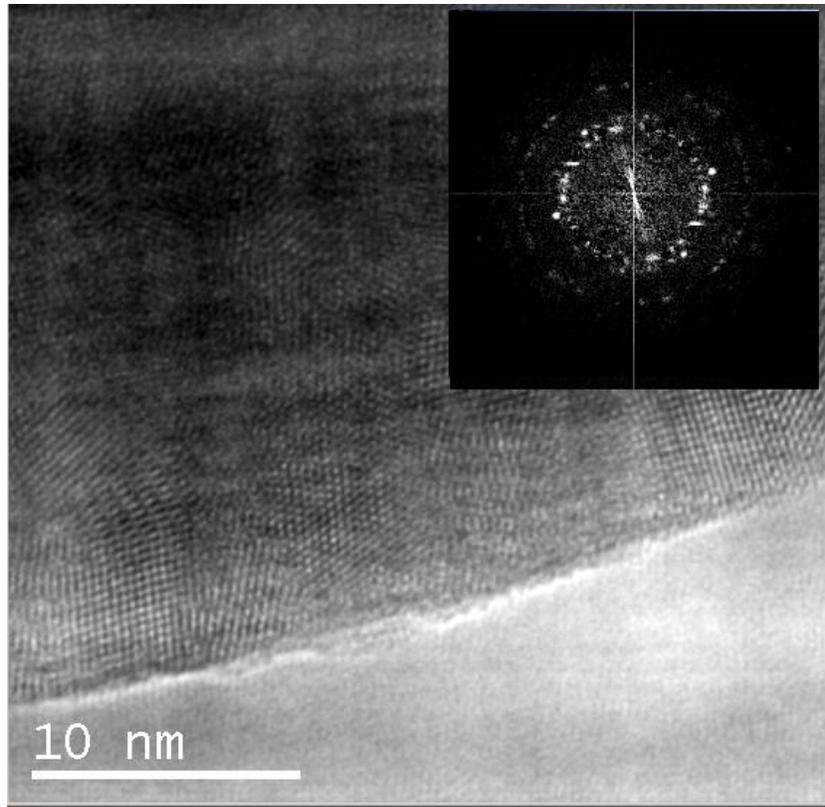


Figura 3.22 Imagen de HRTEM en CeMn4h.

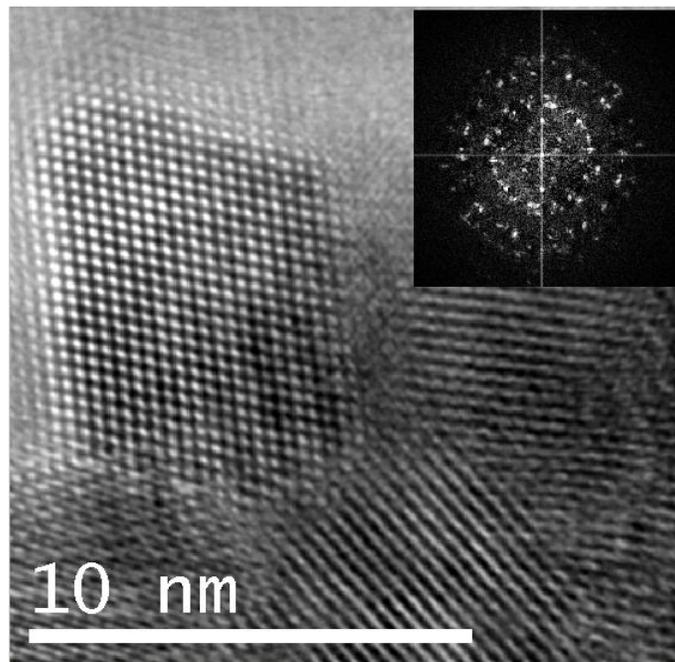


Figura 3.23 Imagen de HRTEM en CeMn4h (partícula).

3.4.2.3 Microscopía electrónica de transmisión con barrido (STEM) y análisis EDS.

En este modo de trabajo del microscopio electrónico de transmisión se logra obtener un haz de electrones que es “más convergente” que en el caso del TEM convencional. Por medio de este modo de trabajo es posible entonces generar una punta muy pequeña (del orden de 0.2 nm), la cual permite excitar de modo eficiente regiones muy localizadas de la muestra para realizar análisis elemental. Por otro lado la utilización de un detector de ángulo alto permite la observación de electrones dispersados de forma inelástica e incoherente y gracias a él se puede asociar las imágenes con un contraste debido al número atómico promedio de la muestra (entre mayor sea más brillante será) y al espesor de la misma (entre más grueso más brillante).

En la Figura 3.24 (a) se observa la traza efectuada en las estructuras de CeO_2 , dos de sus espectros (Fig. 3.24 b y c) presentan la diferencia de composición de acuerdo con las regiones marcadas por el círculo azul y la cruz amarilla. En el caso del círculo azul se trata de un punto a 72 nm del origen de la traza y al ubicarse sobre una región con los rombos de la muestra se observa un EDS con Ce, mientras en el caso de la cruz amarilla es una región de malla de carbono y su EDS lo confirma. El Cu puede asociarse a la rejilla y como podrá confirmarse posteriormente se encuentra en todas las muestras caracterizadas, es posible que se trate de un artefacto por no hacer prelavado de las mismas. En el caso del Si aún no se ha determinado el origen (en el proceso o en la rejilla), de cualquier manera este análisis muestra que se trata de partículas de CeO_2 .

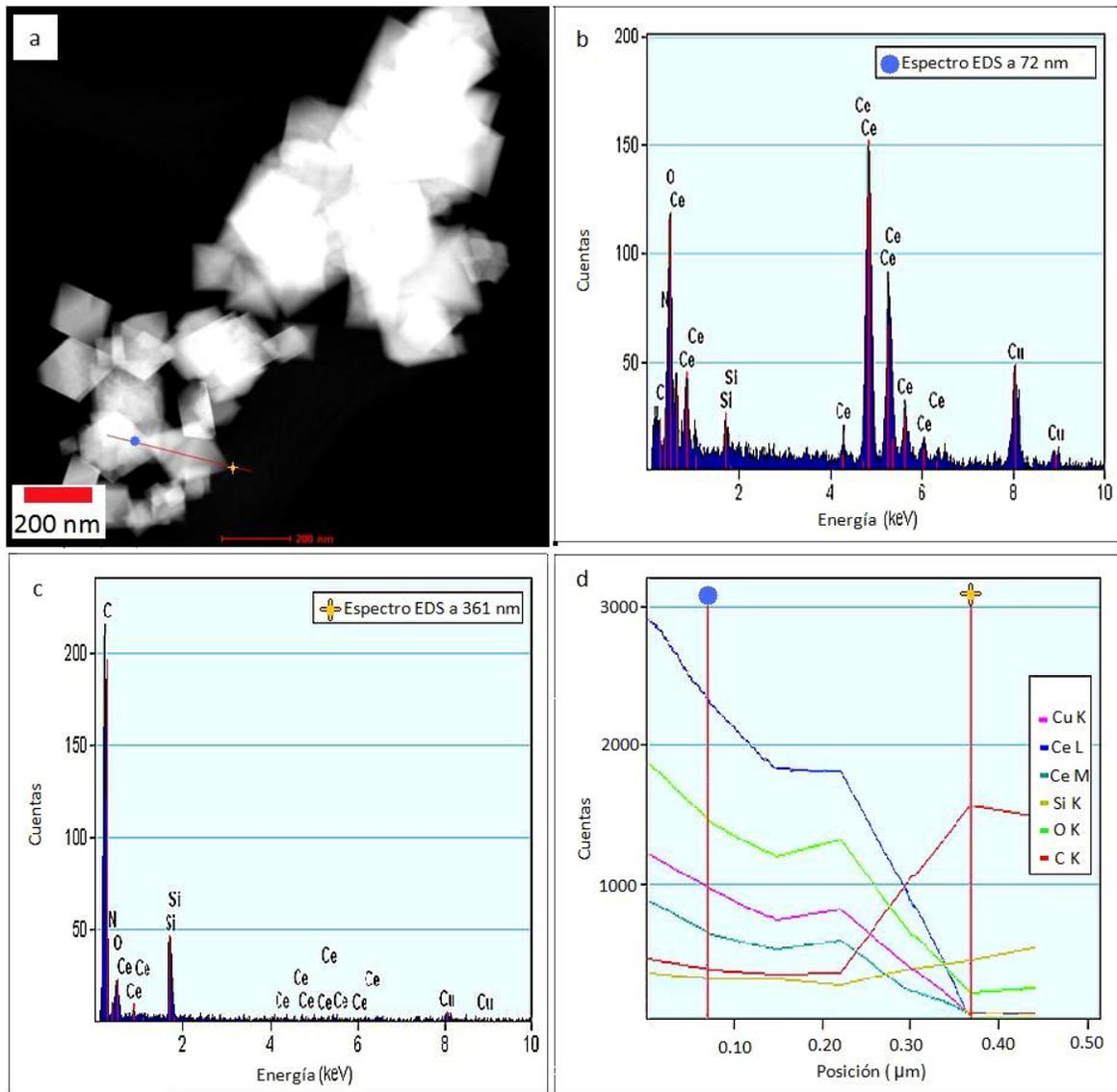


Figura 3.24 Análisis químico elemental en STEM en material α . a) CeO_2 y traza, b) EDS en 72 nm de la traza, c) EDS en 361 nm de la traza y d) Perfil de composición en el escaneo lineal,

En la Figura 3.25 (a) se muestra una región con nano barras y una nano partícula de los óxidos cerámicos β las cuales son analizadas por EDS lineal. El mayor brillo de las barras sugiere que tienen mayor número atómico promedio o mayor espesor. Y una razón para pensar que se trata del segundo motivo sería el apilamiento de las barras que se puede observar en la región anterior al inicio del escaneo lineal. Los análisis EDS en el círculo azul y la cruz amarilla (Fig 3.25 b y c) muestran la presencia de Mn en ambos casos tanto en las barras como en la partícula y la cantidad de C se reduce conforme el escaneo progresa (Fig. 3.25 d). De acuerdo a lo que se aprecia en el escaneo lineal las morfologías son óxidos de Manganeso.

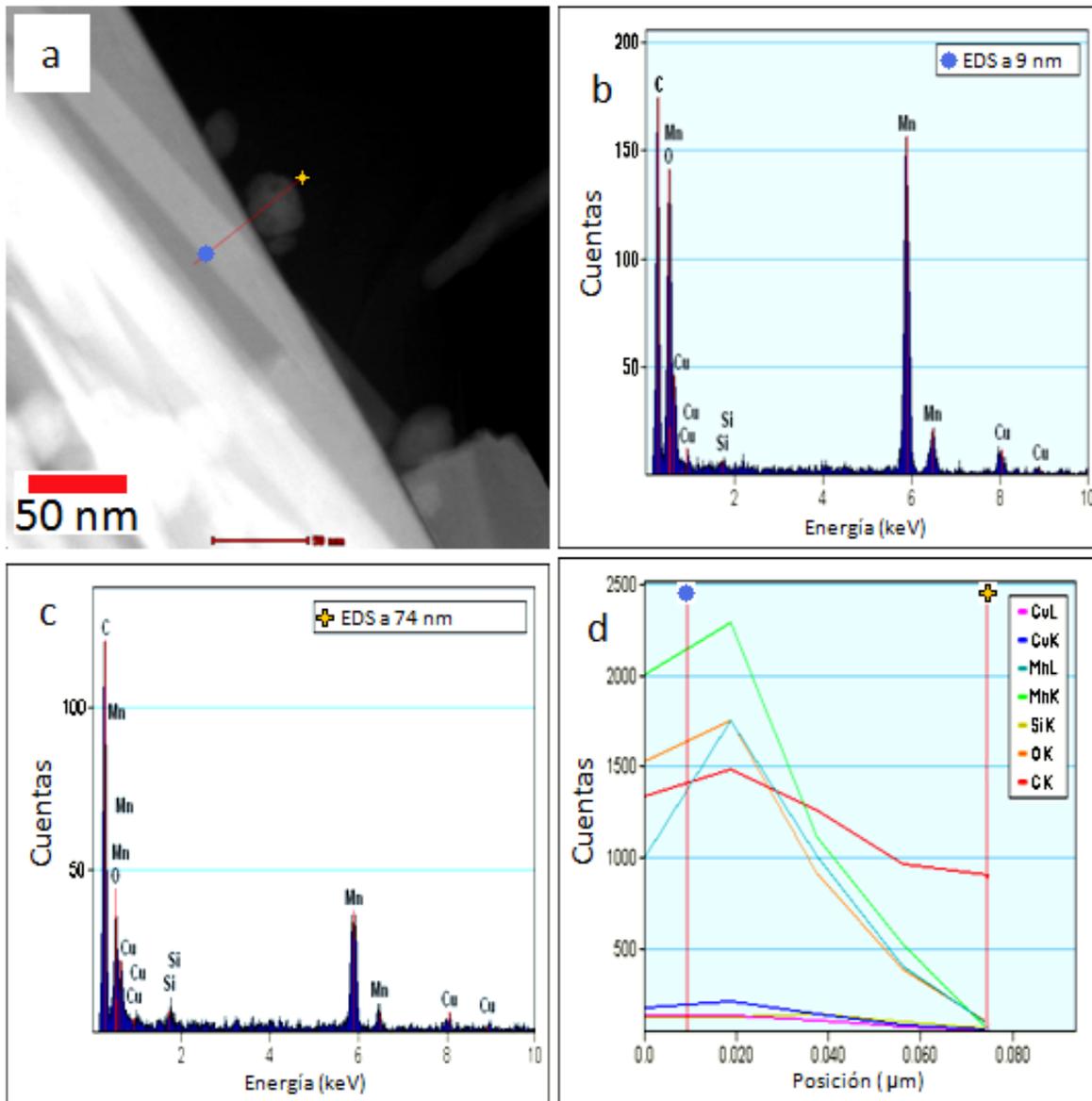


Figura 3.25 Análisis químico elemental en STEM en material β . a) γ -MnOOH y Mn_3O_4 y traza, b) EDS en 9 nm de la traza, c) EDS en 74 nm de la traza y d) Perfil de composición en el escaneo lineal,

En la Figura 3.26 (a) se observa los círculos y aglomerados de partículas en el material γ . El mayor brillo se presenta en el aglomerado lo que podría indicar su alto contenido en Ce. Los EDS, sobre un círculo y un aglomerado, muestran que en el círculo azul (Fig.3.26b) se trata de un compuesto con alto contenido en S y O, entonces nos confirmaría la presencia de $Ce(OH)SO_4$, mientras que en el caso de la cruz amarilla se observa una baja cantidad de S, pero Ce y O permanecen con conteos altos, lo cual indicaría que se trata de CeO_2 .

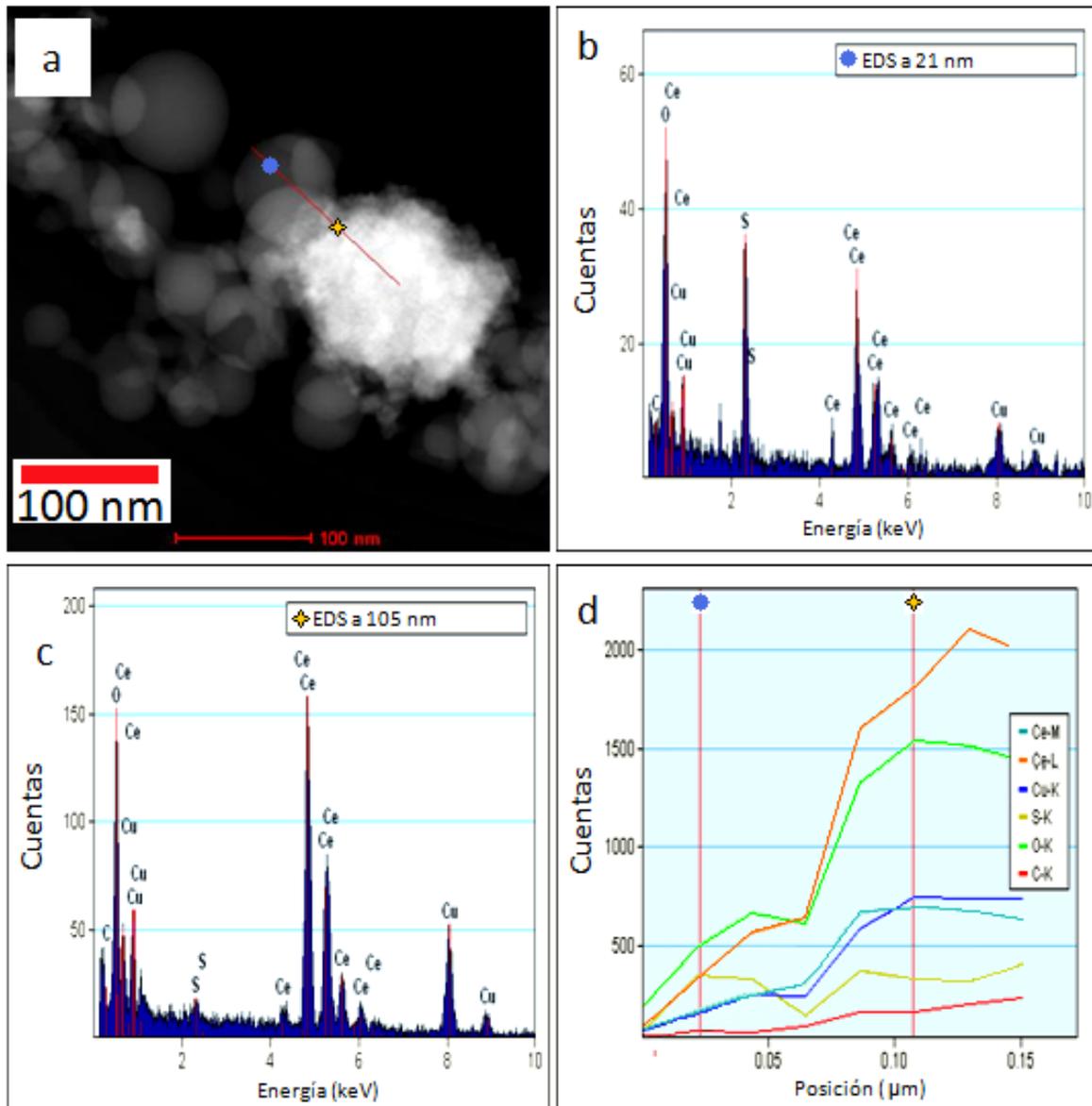


Figura 3.26 Análisis químico elemental en STEM en material y a) $\text{Ce}(\text{OH})\text{SO}_4$ y CeO_2 y traza, b) EDS en 21 nm de la traza, c) EDS en 108 nm de la traza y d) Perfil de composición en el escaneo lineal,

Finalmente en la Figura 3.27 (a) se observan las láminas y aglomerados de partículas en el material δ . El mayor brillo se presenta en las partículas lo que podría indicar su alto contenido en Ce. Los EDS sobre la lámina muestran que en el círculo azul (Fig.3.26b) se trata de un compuesto con alto contenido en S y O, entonces nos confirmaría la presencia de $\text{Ce}(\text{OH})\text{SO}_4$, pero el caso de la cruz amarilla se observa una cantidad más baja de S, además Ce y O permanecen con conteos altos lo cual indicaría que las partículas son de CeO_2 . Como puede notarse no se detecta Mn en los aglomerados ni en las partículas, lo cual implica

que en la síntesis, lavado del material, etcétera se perdió el Mn y confirma entonces que no se formó una solución sólida $Ce_{1-x}Mn_xO_2$.

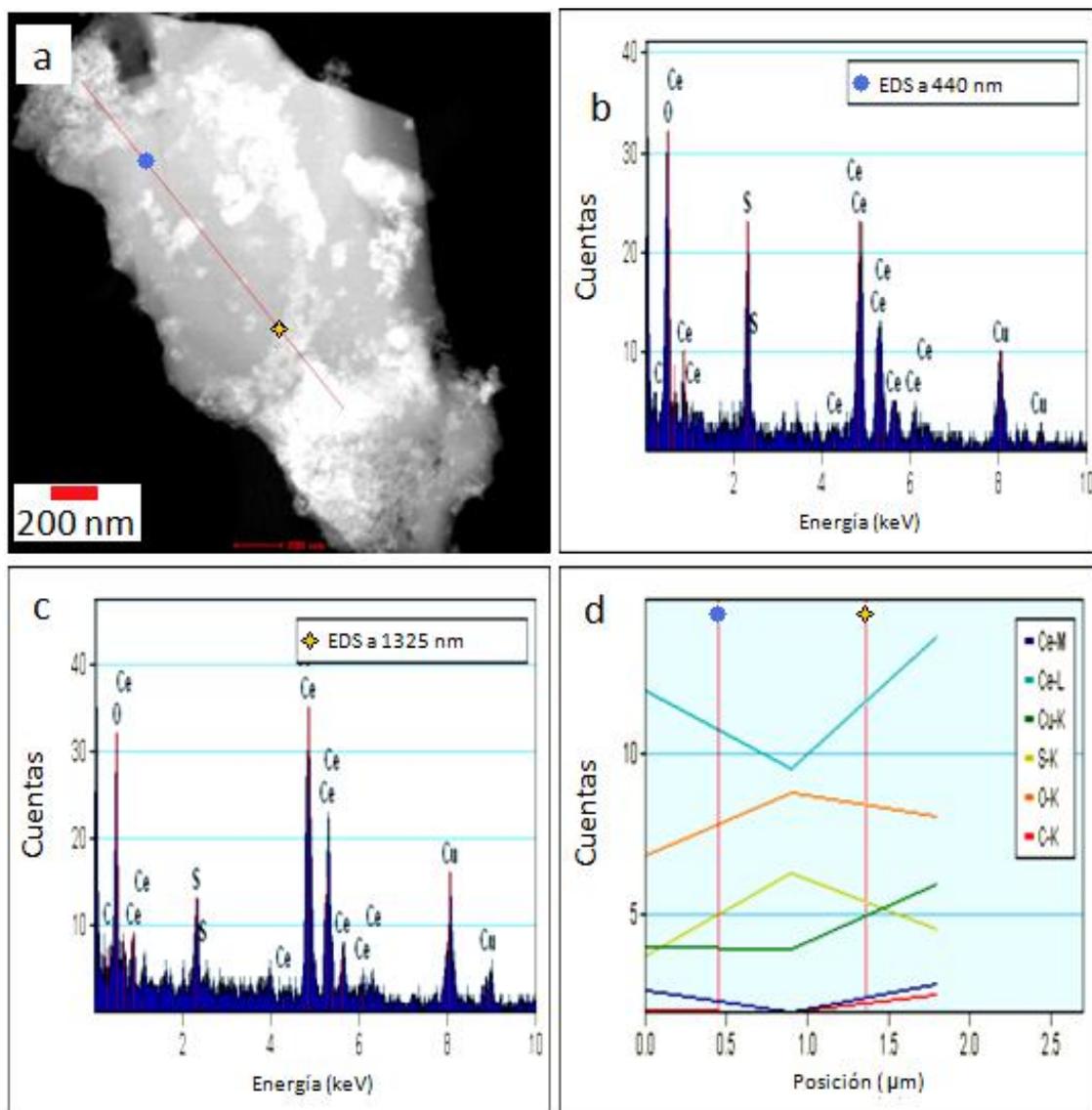


Figura 3.27 Análisis químico elemental en STEM en material δ . a) $Ce(OH)SO_4$ y CeO_2 y traza, b) EDS en 440 nm de la traza, c) EDS en 1325 nm de la traza y d) Perfil del escaneo lineal,

En estos dos casos que el Mn no se detecta en las nanopartículas o en los círculos o láminas parecería innecesario utilizar el Mn, pero aparentemente, es este elemento o en particular su precursor quien desempeña un papel importante en la síntesis de estos materiales nanoestructurados de $Ce(OH)SO_4$. Cabe señalar que estas morfologías obtenidas no se presentaron en ausencia del precursor con Mn (caso del CeO_2 octaédrico).

Por último se puede confirmar un artefacto: El Cobre se encontró en todas las muestras de los materiales montados en rejilla de Cu, y como se pudo observar en los análisis elementales en cinta de carbono en SEM, el elemento Cu no aparece.

3.5 Puntos de carga cero

En la Figura 3.28 se observan las curvas de los mmoles de iones liberados/g de adsorbente (I) versus el pH para cada uno de los materiales adsorbentes. Las intersecciones de las curvas con el valor de $I = 0$ indican la carga neutra y entonces el valor correspondiente del eje X proporciona el valor de pH, el cual es el punto de carga cero (pH_{pcc}) para cada material.

En la Tabla 3.10 se observan los puntos de carga cero de cada material. De acuerdo con esto se podría indicar que entre mas bajo sea el valor del punto de carga cero, el rango de pH para adsorción de aniones estaría mas limitado, mientras que si es mas alto, el rango de pH en el cual se puede adsorber los aniones es mas largo [51].

El material adsorbente α tuvo un punto de carga cero de 5.46 en el cual se identificó el óxido CeO_2 de acuerdo con los resultados de difracción de rayos X (DRX) y morfología en MEB y MET. Por otro lado, las nanoparticulas del CeO_2 tienden a estar como un coloide en agua por debajo de $\text{pH} = 6$, entonces se encuentran dispersas en el líquido y tienen una mayor cantidad de sitios positivos que si estuvieran aglomeradas.

En el caso del material β , se identificaron los compuestos $\gamma\text{-MnOOH}$ y Mn_3O_4 (por DRX), de los cuales el $\gamma\text{-MnOOH}$ queda deshidroxilado a $\text{pH} < 6$ [77] y en la curva se puede observar que en esos valores de pH es cuando el material tiene carga positiva. De acuerdo con lo observado se puede considerar que la estructura del Mn_3O_4 no contribuye de forma considerable a la cantidad de sitios para adsorción de aniones.

El pH_{pcc} más alto fue de 9.99 para el material γ , el cual tuvo una cantidad alta de cargas positivas (~ 3 mmol/g) a $\text{pH} = 3$. Este material esta compuesto de CeO_2 y Ce(OH)SO_4 (de acuerdo con DRX y MEB), donde la cantidad de sitios positivos podemos asociarla directamente al Ce(OH)SO_4 la cual disminuye a partir de $\text{pH} \sim 7$.

La curva de iones del material δ es de forma parecida a la del material γ , lo cual tiene sentido por estar compuesto de los óxidos CeO_2 y Ce(OH)SO_4 . Podemos asociar las cargas positivas al Ce(OH)SO_4 . Es notable que el pH_{pcc} es ~ 1 unidad de pH más pequeño que el del material γ , pero tambien que la carga positiva es más alta desde un inicio (~ 5 mmol/g).

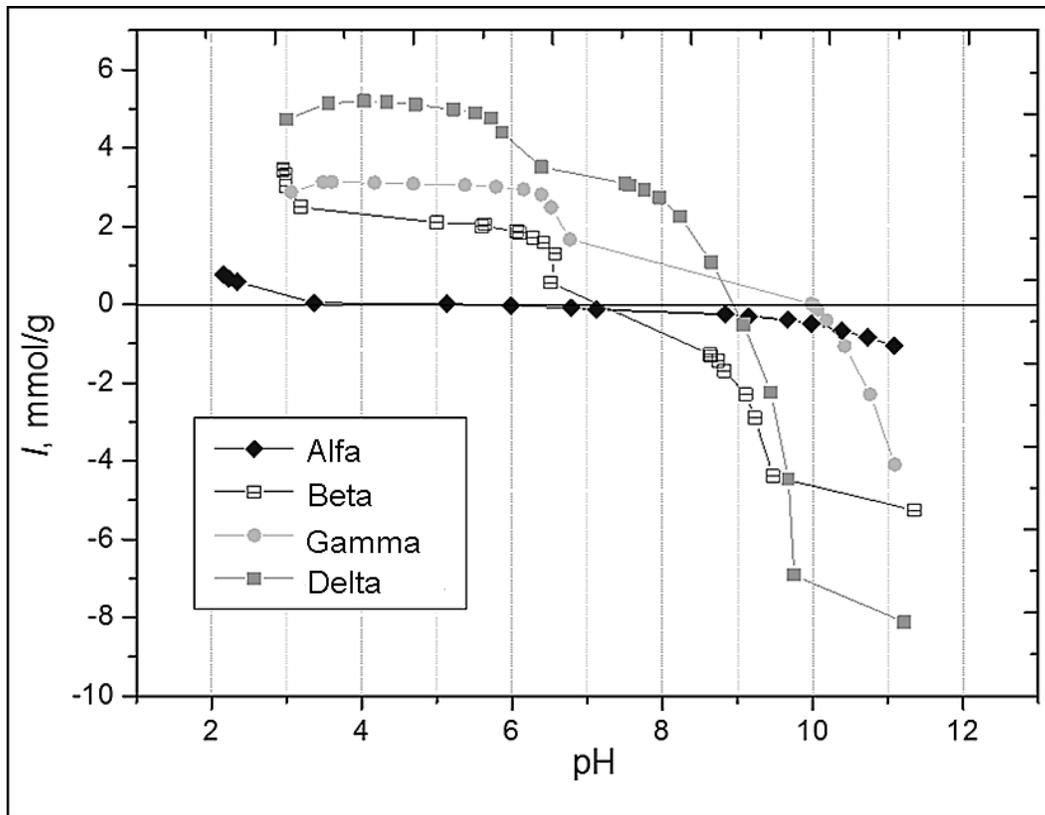


Figura 3.28 Barrido de pH de cada adsorbente para obtener su punto de carga cero. Condiciones experimentales: $\text{pH}_i \leq 3$, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $M = 0.02\text{g}$, $V = 10\text{ ml}$, $F_i = 0.01\text{ M}$.

Tabla 3.10 Puntos de carga cero para cada adsorbente.

Adsorbente	pH_{pcc}
Alfa	5.46
Beta	7.16
Gamma	9.99
Delta	8.94

3.6 Experimentos de adsorción

Isotermas de Adsorción

En la Figura 3.29 se muestra los valores promedios experimentales (puntos) de la capacidad de adsorción de fluoruro Q (eje Y), versus la concentración en equilibrio de F^- en las soluciones (eje X). A los puntos experimentales están asociadas las líneas correspondientes a la isoterma de Langmuir para cada conjunto de datos. Las tendencias en la capacidad de adsorción son coherentes con los valores observados desde la selección de los materiales, es decir, se siguen mostrando en el mismo orden las capacidades de adsorción.

En el caso del material α , el pH_{pcc} indicaría que a $pH = 7$ la carga superficial en el material es negativa, sin embargo, dicha carga negativa no tienen un valor alto (~ -0.2 mmol/g), lo cual puede permitir que exista una cantidad limitada de adsorción de fluoruros, como se puede observar en la Fig. 3.29 para el material α .

Para el óxido cerámico β (el cual incluye γ -MnOOH) se observa la capacidad de adsorción de fluoruros más baja, la cual es casi nula. Esto puede ser explicado por el punto de carga cero el cual es muy cercano al de la condición de adsorción ($pH=7$). El motivo de la isoterma de adsorción con valores tan bajos de Q es que los sitios del material a ese pH están prácticamente ocupados en su totalidad.

El adsorbente γ a $pH = 7$ tiene una cantidad de carga positiva de ~ 2 mmol/g, dicha carga positiva permiten que el fluoruro se adsorba.

Finalmente en el caso del material δ , se trata principalmente del compuesto $Ce(OH)SO_4$ al que se pueden asociar los sitios de adsorción, además a diferencia del material γ se tiene una cantidad de cargas positivas más alta (~ 3.5 mmol/g) a $pH=7$. La carga positiva presentada también puede ser debida a la liberación de los grupos sulfato de la estructura, lo cual se podría confirmar comparando el porcentaje en peso de azufre de ambos materiales obtenidos (γ y δ) por el análisis químico elemental en MEB (Anexo B).

Mientras que el material γ tiene un porcentaje en peso de S de 4.8 ± 0.4 , el material δ presenta un porcentaje en peso de S de 8.8 ± 0.6 . Este hecho confirmaría que la diferencia en cargas positivas está íntimamente relacionada con la cantidad de grupos sulfatos que posiblemente se liberan desde la superficie de los materiales. Una manera de reforzar este planteamiento sería a través del monitoreo de sulfato en la solución durante la adsorción de fluoruro.

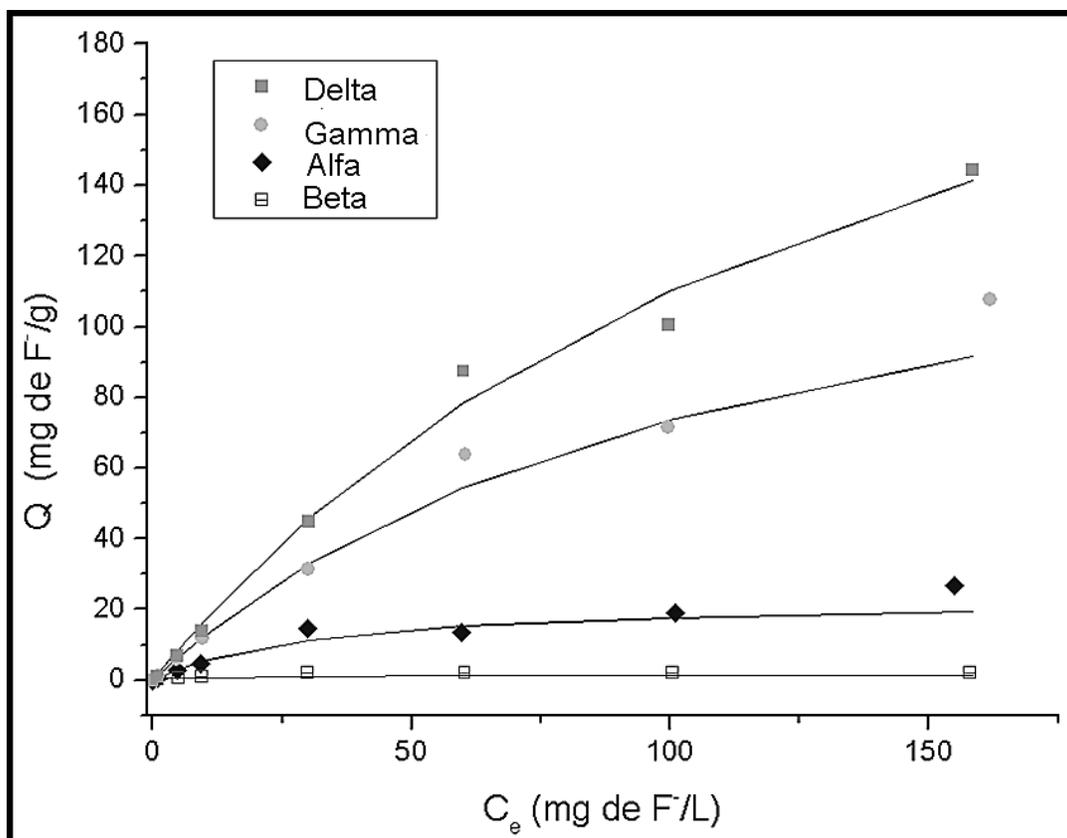


Figura 3.29 Isotermas de Langmuir y datos experimentales de cada adsorbente. Condiciones experimentales: pH=7, T=25 °C, M=0.01g, V/M =1.5 g/L.

Para construir las isotermas de Langmuir se obtuvieron los parámetros en función de cada conjunto de datos experimentales y en la Tabla 3.11 se muestran los parámetros calculados.

Tabla 3.11 Parámetros de Langmuir para la adsorción de F⁻ en cada óxido cerámico

Isoterma	b (L* g ⁻¹)	q _m (mg de F ⁻ * g ⁻¹)	R ²
Alfa	30.835	23	0.99
Beta	174.40	1	0.95
Gamma	8.783	157	0.99
Delta	0.0066	257.8	0.99

Efecto de pH

La Figura 3.30 muestra las capacidades de adsorción (Q) de cada material (eje Y) versus el pH (eje X). De los valores promedio de Q determinados, se calculó el error estándar de la media y se agregaron las barras de error a cada valor promedio experimental (puntos). Las líneas rectas que unen a los puntos son indicativos de la suposición de continuidad lineal de los datos con la variación del pH.

Las tendencias de las curvas las podemos relacionar directamente con el punto de carga cero de cada uno de los materiales. Por otro lado, se puede observar claramente la coherencia de resultados con la adsorción de fluoruro a pH = 7 de las isotermas anteriormente presentadas, por medio de la correspondencia de los valores de Q de los materiales β , α , γ y δ los cuales están en orden ascendente.

La tendencia de la capacidad de adsorción en el material α fue decreciente desde pH 5 a 9. En pH = 5 se tiene que el CeO_2 presenta una ligera carga positiva (0.01 mmol/g) en su superficie, lo cual explicaría el valor de Q más alto para este material, hasta llegar a la carga neutra a pH de 5.46 el cual es su punto de carga cero. A partir del pH_{pcc} se observa que la carga en la superficie del material es negativa hasta llegar a pH = 9 donde alcanza una magnitud de ~ -0.4 mmol/g. Este último hecho permite explicar que Q sea prácticamente cero en ese punto porque existe repulsión electrostática en el material.

En el caso del material β se observa el valor más alto de Q a pH = 5 en el cual el $\gamma\text{-MnOOH}$ se encuentra como un óxido con carga positiva por disociación de grupos $-\text{OH}$ del MnOOH (O-Mn^+). Entonces la adsorción se encontraría en sitios como O-Mn-F . Por otro lado, en pH = 6 se observa la reducción drástica de Q por la reocupación de los sitios en el óxido. Luego desde el $\text{pH}_{\text{pcc}} = 7.16$, la carga en la superficie del material es negativa hasta llegar al pH = 9 con un valor cercano a -2 mmol/g y la adsorción de fluoruro ya no tiene un incremento significativo.

Para el material γ , el Ce(OH)SO_4 permitiría la adsorción de F^- hasta pH = 9.99 de acuerdo con su valor de punto de carga cero, de algún modo eso explica la variación tan pequeña en la capacidad de adsorción (de sólo ~ 2 mg/g de Q) en el rango de pH de 5 a 9. En dicho rango de pH el material tiene carga superficial positiva lo cual implicaría que existen muchos sitios para adsorción de fluoruros. La razón para pensar que los sitios estarían dados por la pérdida de sulfato, sería que se trata de un anión que es más polarizable que el grupo hidroxilo, además porque el enlace de O-Ce del grupo sulfato sería más débil que la del grupo hidroxilo por la carga positiva +6 del azufre.

Por último, la disminución en la capacidad de adsorción en el material γ es debido a una reducción en las cargas positivas en la superficie del material.

Finalmente en el caso del material δ se observa la capacidad de adsorción más alta, la cual obedece a una carga superficial positiva alta (5 mmol/g a pH=5). La diferencia con el material γ , entre pH 5 y 7, se muestra en el mismo sentido de la magnitud de la carga positiva, pues la diferencia de mmol/g tanto en el valor de " I "

como en el valor de “Q” es de aproximadamente 3 unidades. Este valor se conserva en ambas gráficas, pero además la asociación que se hace con la cantidad de sulfato también es importante pues muestra que el material δ tiene aproximadamente 1.8 veces el porcentaje en peso de S que el material γ .

Para los valores de pH 8 y 9, el material δ alcanza el valor de carga positiva de 3 y 0 mmol/g, respectivamente, y la capacidad de adsorción se asemeja mucho a la del material γ . La disminución en la magnitud de carga del material se puede observar también en la curva para el pH_{pcc} del material δ , región dentro de la cual la cantidad de sitios positivos se reduce considerablemente.

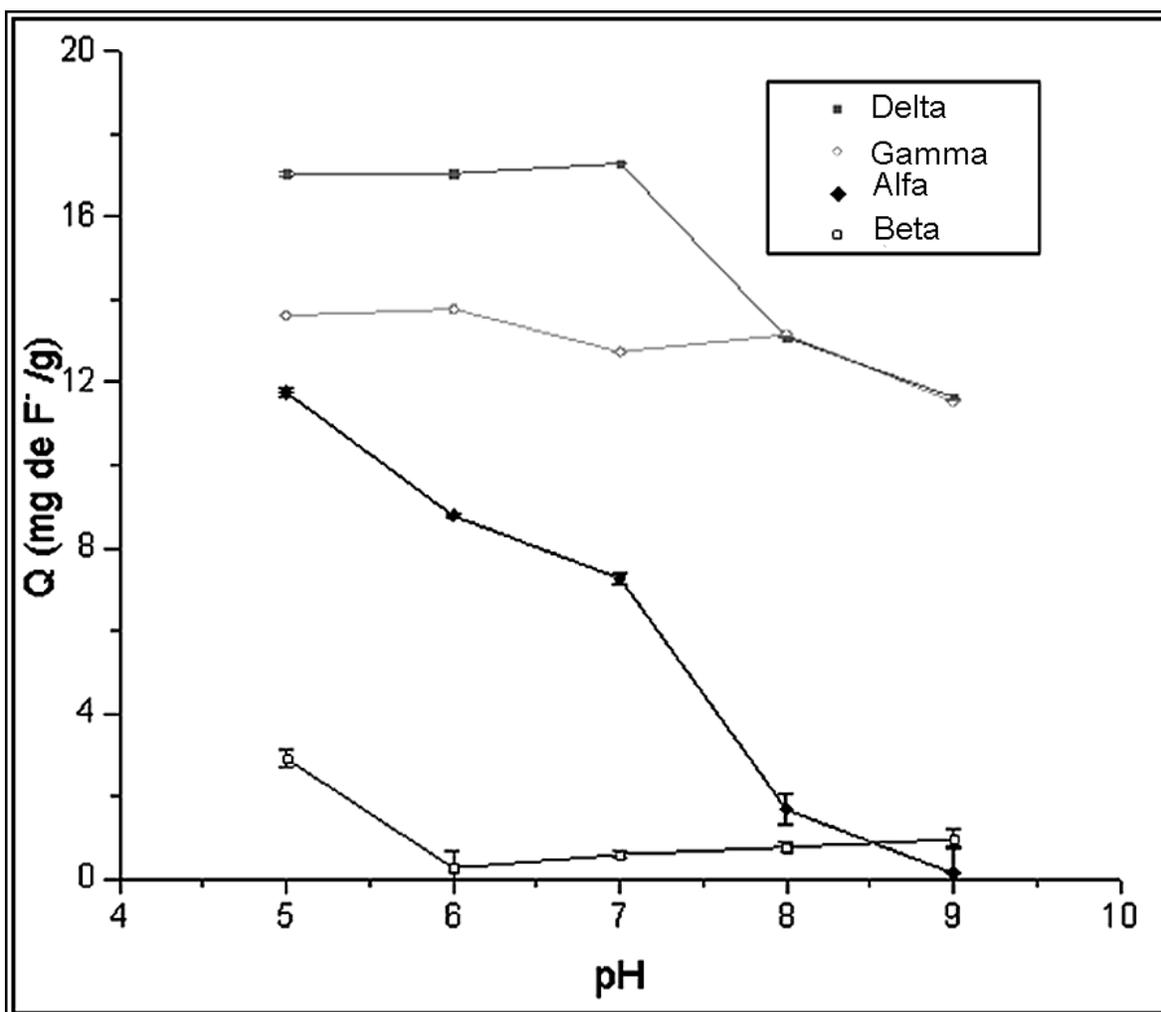


Figura 3.30 Efecto de pH en la capacidad de remoción de F⁻. Dosis de adsorbente 0.01g/15ml, T=25°C, C_i = 10 ppm F⁻.

Monitoreo de cambio de pH en adsorción

El monitoreo del cambio de pH permite saber como fluctúa este parámetro mientras que se efectúa la adsorción de fluoruro desde el medio acuoso hacia la superficie del material, con esto podemos obtener ideas del mecanismo que podría estar ocurriendo. En la Figura 3.31 se observa el valor de pH versus el tiempo transcurrido del material en contacto con la solución de F^- ; la cual tuvo inicialmente un pH entre 6.0 y 6.5. Las líneas con diferente grosor y color para cada material representan a 982 observaciones del pH mientras se lleva a cabo la adsorción de fluoruros de la solución modelo.

Luego de hacer las observaciones de las curvas del monitoreo de pH para cada material se sugiere el mecanismo de adsorción para cada compuesto en la Figura 3.32.

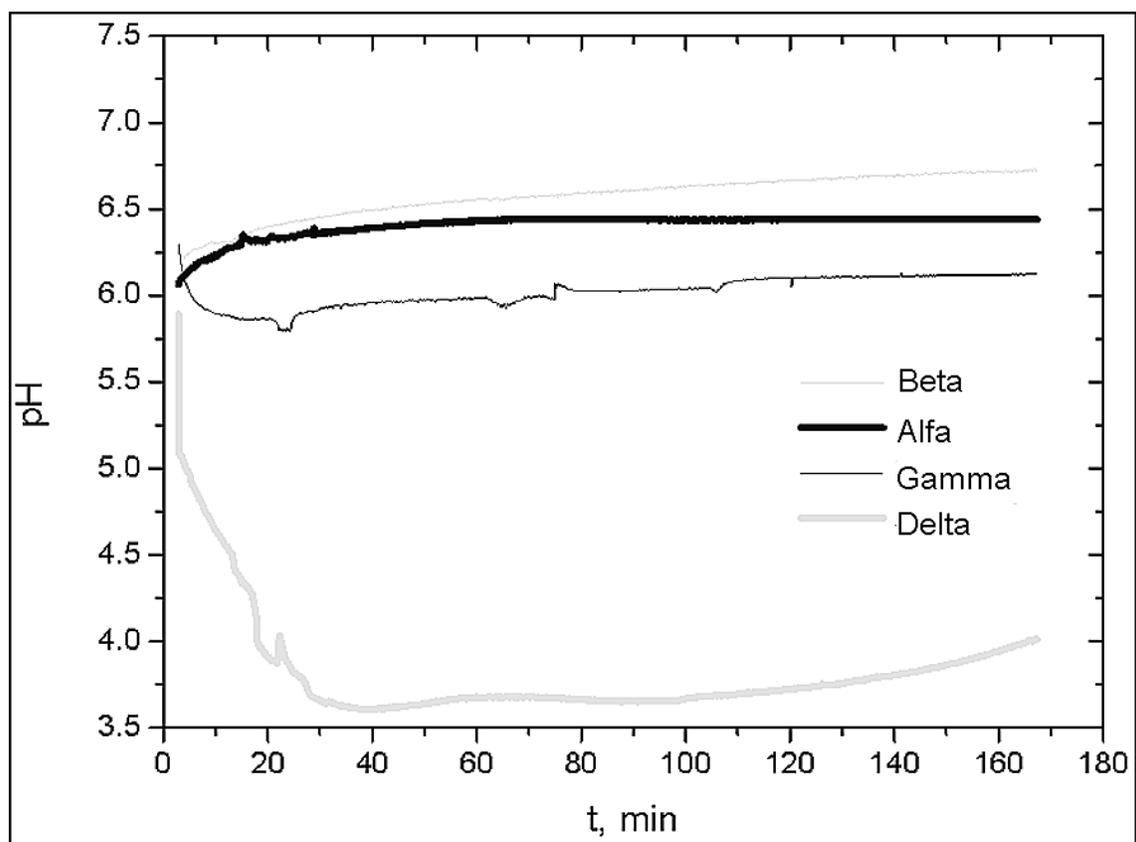


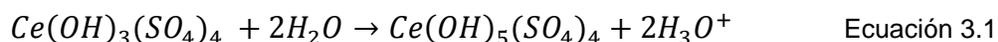
Figura 3.31 Monitoreo de pH. Adsorción de una solución de F^- a 10 ppm, pH inicial ~6.2

Con respecto al material α , se puede observar un incremento en el pH con respecto a la solución inicial de fluoruros, en este caso el CeO_2 no contiene en su

estructura los grupos OH a ser liberados por el compuesto, por lo cual la estructura hidratada los adquiere [89]. En este caso se puede sugerir que el valor de pH_{pcc} (5.46, el cual es más bajo que las condiciones de monitoreo) indica que hay carga negativa en la superficie del material y entonces la explicación sería que en la superficie de los octaedros se encuentran grupos OH^- provenientes de la hidólisis del agua, los cuales son desplazados por F^- y a ese reemplazo se debe su capacidad de adsorción (Fig. 3.32 a); lo cual explicaría también el aumento de pH.

La curva de monitoreo perteneciente al material β muestra un incremento en el valor de pH respecto del valor inicial en la solución de F^- . Esto indicaría que el material está intercambiando grupos OH que estaban presentes en la estructura del γ -MnOOH (Fig. 3.32 b).

La variación de los valores de pH en el material γ fue hacia valores de pH más bajos que el pH inicial. Si el material en cuestión debe su capacidad de adsorción al $Ce(OH)SO_4$ [88] entonces el reemplazo de los iones sulfato podrían ser la respuesta a la reducción de los valores de pH. Esto se debe a que la salida de grupos SO_4^{2-} desde la superficie del material produce una base débil pues el Ce tiene un número de coordinación de 9 en el cual compartía 3 enlaces con grupos OH y 6 con SO_4 (Fig.3.32 c). Entonces la presencia de base débil (con la liberación de sulfato) en medio acuoso promueve la hidrólisis del agua de la cual los grupos OH^- van a dar a la superficie del material, mientras que los grupos hidronio (H_3O^+) producidos se quedan en solución, como se puede mostrar en la siguiente reacción.

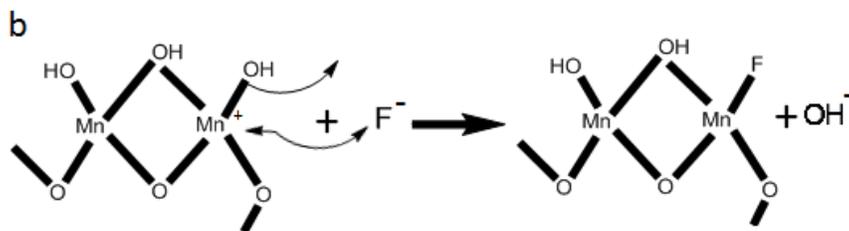
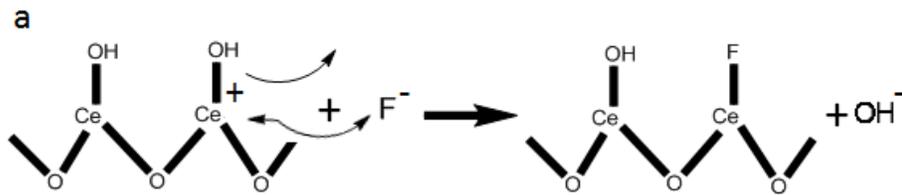


Además los grupos sulfato no son capaces de capturar grupos hidronio en medio acuoso, lo cual puede verificarse con el hecho de que el H_2SO_4 es un ácido fuerte que se disocia en su totalidad.

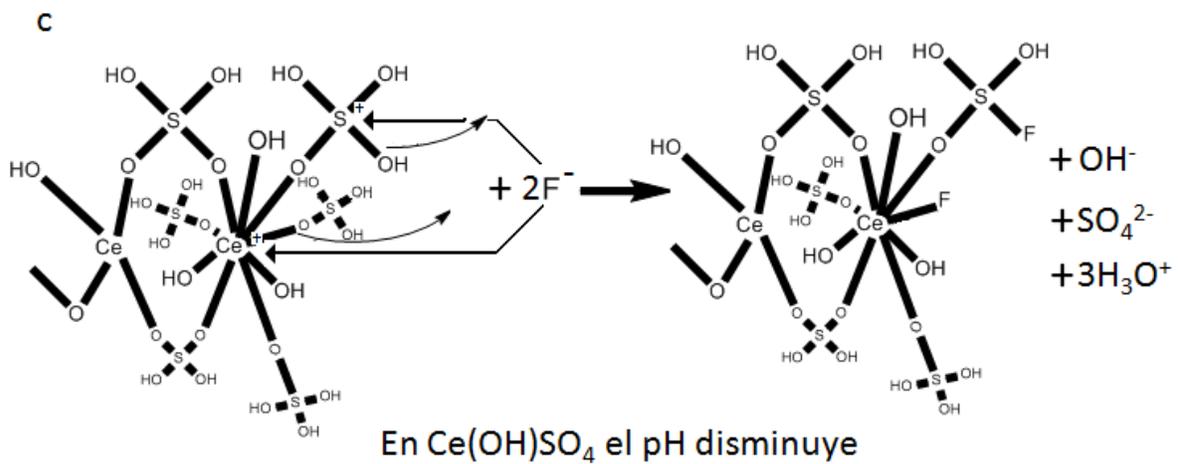
Por último, en el caso del material δ se observó una reducción del pH pronunciada, este resultado implicaría el aumento en la concentración de iones hidronio ($[H_3O^+]$) en la solución. La acidez mostrada tendría un origen similar que en el caso del material γ pero en este caso los valores alcanzados son más bajos aún, lo cual podría ser explicado por la cantidad de azufre la cual es mayor casi dos veces que en el caso del γ .

Otra consideración muy importante es que los tamaños en las morfologías de los materiales por MET mostraron que en los materiales α y β fueron de escala de decenas y centenas de nanómetros para los compuestos CeO_2 , $\gamma\text{-MnOOH}$ y Mn_3O_4 , mientras que para el $\text{Ce}(\text{OH})\text{SO}_4$ se observó que se trataba de un material nanocristalino el cual tiene tamaños de grano en el rango de nanómetros. Este hecho permitiría que existan muchas fronteras de grano y entonces que se permita la interacción del material con otras moléculas de forma muy accesible incrementando de esta forma muchos procesos que se llevan a cabo por fenómenos de superficie, como la adsorción de fluoruro en nuestro caso particular. Por otro lado, en este estudio, el área específica BET no mostró una relación con la concentración de grupos activos para adsorber fluoruros.

En síntesis, se puede sugerir que en los materiales de $\text{Ce}(\text{OH})\text{SO}_4$ el mayor número de coordinación genera que la concentración de H_3O^+ sea mucho mayor en el agua. Como consecuencia el número de grupos activos (OH, en el material) incrementa y con ello la capacidad de adsorción de F^- por intercambio aniónico.



En CeO_2 y $\gamma\text{-MnOOH}$ el pH se incrementa



En Ce(OH)SO_4 el pH disminuye

Figura 3.32 Modelos de adsorción de F^- en CeO_2 (a), $\gamma\text{-MnOOH}$ (b) y Ce(OH)SO_4 (c).

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

Se implementó un método de síntesis que permitió obtener óxidos metálicos nanoestructurados de Cerio y Manganeso bajo condiciones de proceso similares.

Se identificaron los compuestos en cada uno de los materiales seleccionados por DRX. En el material α se identificó el compuesto CeO_2 (Ceria), en el material β se identificaron los compuestos $\gamma\text{-MnOOH}$ (Manganita) y Mn_3O_4 (Hausmanita), en el material γ se identificó CeO_2 (Ceria) y Ce(OH)SO_4 (Hidroxisulfato de Cerio) y en el material δ también se identificó CeO_2 y Ce(OH)SO_4 .

La magnitud del área específica BET de los materiales en orden de mayor a menor fue α , γ , β y δ . El proceso solvotermal empleado no incrementó el área específica de los materiales, por otro lado los materiales fueron mesoporosos principalmente.

Se identificaron las morfologías por MEB las cuales fueron octaedros para CeO_2 , nano barras y nano partículas para $\gamma\text{-MnOOH}$ y Mn_3O_4 , círculos y nano partículas para Ce(OH)SO_4 y CeO_2 del material CeMn 1h y hojuelas o láminas y nano partículas para Ce(OH)SO_4 y CeO_2 para el material CeMn 4h.

Se analizaron los elementos presentes en cada material por EDS en MEB y por EDS en microscopio de transmisión en modo STEM y se mostró que los materiales γ y δ no contenían Manganeso.

Con el análisis de los resultados de DRX, MEB y MET se descartó la posibilidad de la presencia de una solución sólida $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$.

Las observaciones de HRTEM y su FFT mostraron que los materiales α y β formaban patrones de puntos indicando un material de partículas nanométricas del orden de varias decenas, mientras que en el material Ce(OH)SO_4 se identificó que se trataba de un material con cristales del orden de unidades de nanómetro (nanocristalino).

Los puntos de carga cero y la identidad de los compuestos en los materiales permitieron identificar el origen de las cargas positivas en cada uno de los materiales.

La alta capacidad de adsorción de fluoruro en medio acuoso sugiere que debe asociarse directamente a Ce(OH)SO_4 nanocristalino. Además se propuso un mecanismo adsorción de F^- de acuerdo con la caracterización realizada.

Una conclusión que engloba el trabajo realizado sería que se logró identificar los compuestos que conforman a cada uno de los óxidos cerámicos sintetizados, sin embargo, queda fuera del alcance enfocarse en el material que presentó las propiedades de adsorción de fluoruro más deseables. Podemos considerar que este trabajo de tesis, es un punto de partida en la mejora de los óxidos cerámicos aplicados como materiales adsorbentes, pues el trabajo realizado contribuye a proponer las características que tienen mayor influencia en el diseño de materiales adsorbentes, por ejemplo, se propone que existe una relación muy fuerte de los materiales con mejores propiedades de adsorción de fluoruro con una microestructura muy particular (material nanocristalino), la cual fue muy distinta de los otros materiales sintetizados, y además, por otro lado, que las composiciones químicas observadas mostraron que la cantidad de grupos sulfatos (en los materiales γ y δ) asociados al ion metálico (en este caso Ce) podrían influir de manera importante en la capacidad de adsorción de aniones, tal como se pudo observar en las isotermas de adsorción del fluoruro en medio acuoso.

4.1 Perspectivas.

Incrementar la cantidad de glicerol en el proceso solvotermal para descartar o confirmar el incremento en área específica de los materiales.

Implementar un procedimiento adecuado para los materiales de interés sin tener que tratar de homogenizar los procesos para obtener mejores rendimientos y productos con características mejor definidas en morfología y composición.

Hacer medición de los contrastes en las micrográficas de microscopía electrónica de barrido para tener una medida cuantitativa de cada compuesto en las muestras.

Encontrar formas de mejorar las muestras preparadas (para los análisis por EDS) en cinta de carbono, las cuales deben tener mayor espesor y ser planas. Realizar el procedimiento con estándar si se exigen datos cuantitativos en la técnica de EDS.

Indexar los patrones de puntos encontrados mediante la FFT en HRTEM.

Comprobar las capacidades de adsorción de F^- de los materiales sintetizados en las condiciones particulares de algunos artículos mencionados para hacer una comparación apropiada.

Encontrar una forma de estimar las áreas específicas de los óxidos cerámicos en medio acuoso para tener una mejor idea de la adsorción de F^- en los materiales de $Ce(OH)SO_4$.

Bibliografía:

- [1] Askeland Donald R. "Ciencia e Ingeniería de los materiales", International Thompson Editores, México, 1998, 5-18, 400-448.
- [2] Stergios Logothetidis. "Nanotechnology: Principles and applications", Springer-Verlag, Greece, 2012, 1-20.
- [3] Martín-Palma Raúl J., Lakhtakia Akhlesh. "Nanotechnology a crash course", SPIE Press, U.S.A., 2010, 77-93.
- [4] Carter Barry C., Norton Grant M. "Ceramic Materials science and engineering", Springer, U.S.A., 2007. 1- 407.
- [5] Yoshimura Masahiro, Kyoo-Seung Han and Wojciech Suchanek. "Soft solution processing" in situ fabrication of morphology-controlled advanced ceramic materials in low temperature solutions without firing. Bull. Mater. Sci., 1999, 22 (3): 193-199.
- [6] West Anthony R. "Solid State Chemistry and its Applications", Wiley, UK, 2014, 196-200.
- [7] Henrich E. Victor, Cox A. P. "The surface science of metal oxides", Cambridge University Press, U.S.A., 1994, 72-74.
- [8] Alves Kopp Annelise, Bergmann P. Carlos, Berutti Amorim Felipe. "Novel synthesis and characterization of nanostructured materials" Springer-Verlag, Brazil, 2013. 61-74.
- [9] Byrappa K., Yoshimura Masahiro "Handbook of hydrothermal technology: A technology for crystal growth and materials processing", Noyes Publications/William Andrew Publishing, U.S.A., 2001, 1-52, 196-200.
- [10] Worch Eckhardt. "Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes, and modeling" Hubert & Co. GmbH & Co. KG, Germany, 2012. 1-166.
- [11] Cooney O. David. "Adsorption design for wastewater treatment" Lewis Publishers, CRC press, U.S.A., 1999. 27-62.
- [12] Loehman E. Ronald. "Characterization of ceramics" Momentum press, U.S.A., 2010. 47-56.
- [13] Zhou Weilie, Wang Lin Zhong. "Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and applications" Springer Science + Business Media, U.S.A., 2006. 1-39.
- [14] Kumar R. S. S. Challa. "Transmission Electron Microscopy Characterization of Nanomaterials" Springer-VBH, U.S.A., 2014. 1-703.

- [15] Fultz Brent, Howe M James. "Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of materials" Springer-VBH, U.S.A., 2008. 1-745.
- [16] Williams B. David, Carter Barry C. "Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science" Springer Science + Business Media, U.S.A., 2009. 1-675.
- [17] Pennycook J. Stephen, Nellist D. Peter. "Scanning Transmission Electron Microscopy: Imaging and Analysis" Springer Science + Business Media, U.S.A., 2011. 1-117,467-582.
- [18] Yao Nan, Wang Lin Zhong. "Handbook of Microscopy for Nanotechnology" Kluwer Academic Publishers, U.S.A., 2005. 323-717.
- [19] Vaughan Douglas. "Energy Dispersive X-Ray Microanalysis: An Introduction" NORAN Instruments, U.S.A., 1999. 1-51.
- [20] Lyman E. Charles, Newbury E. Dale, Goldstein I. Joseph, Williams B. David, Romig D. Alton Jr., Armstrong T. John, Echlin Patrick, Fiori E. Charles, Joy C. David, Lifshin Eric, Peters Klaus-Ruediger "Scanning Electron Microscopy, X-ray Microanalysis and Analytical Electron Microscopy: A Laboratory Workbook" Plenum Press, U.S.A., 1990. 1-180.
- [21] Goldstein Joseph, Newbury Dale, Joy David, Lyman Charles, Echlin Patrick, Lifshin Eric, Sawyer Linda, Michael Joseph. "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis" Springer Science + Business Media, U.S.A., 2003. 195-564,647-673.
- [22] Goldstein I. Joseph, Newbury E. Dale, Echlin Patrick, Joy C. David, Lyman E. Charles, Fiori Charles, Lifshin Eric. "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologist, Materials Scientist, and Geologist" Plenum Press, U.S.A., 1992. 273-522.
- [23] Rao R. N. C. "Transition metal oxides". Annu. Rev. Phys. Chem., 1989, 40, 291-326.
- [24] Liang-Shu Zhong, Jin-Song Hu, Han-Pu Liang, An-Min Cao, Wei-Guo Song, Li-Jun Wan "Self-Assembled 3D Flowerlike Iron Oxide Nanostructures and Their Application in Water Treatment". Adv. Mater., 2006, 18: 2426-2431.
- [25] Bao Wang, Haobin Wu, Le Yu, Rong Xu, Teik-Thye Lim, Xiong Wen (David) Lou "Template-free Formation of Uniform Urchin-like α -FeOOH Hollow Spheres with Superior Capability for Water Treatment" Adv. Mater., 2012, 24: 1111-1116.
- [26] Xueting Chang, Shibin Sun, Yun Zhou, Lihua Dong, Yansheng Yin. "Solvothermal synthesis of Ce-doped tungsten oxide nanostructures as visible-light-driven photocatalysts". Nanotechnology, 2011, 22, 265603.

- [27] Soumen Das, Subhadra Chaudhuri, Sasanka Maji. "Ethanol-water Mediated Solvothermal Synthesis of Cube and Pyramid Shaped Nanostructured Tin Oxide". *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 16.
- [28] Evan Uchaker, Nan Zhou, Yanwei Li, Guozhong Cao. "Polyol-Mediated Solvothermal Synthesis and Electrochemical Performance of Nanostructured V_2O_5 Hollow Microspheres". *J. Phys. Chem. C*, 2003, 117, 1621-1626.
- [29] Segovia M., Sotomayor C., González G., Benavente E. "Zinc oxide nanostructures by Solvothermal Synthesis". *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2012, 555:1, 40-50.
- [30] De la Garza Maria, López Israel, Aviña Félix, Gómez Idalia. "Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis of Porous Zinc Oxide Nanostructures". *J. of Ovonic Res.*, 2013, 9: 4, 89-94.
- [31] Hayashi Hiromichi, Hakuta Yukiya. "Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water". *Materials*, 2010, 3, 3794-3817.
- [32] Vayssieres Lionel. "On the Design of Advanced Metal Oxide Nanomaterials". *Int. J. of Nanotechnology*, 2004, 1, 1-41.
- [33] Dhanaraj Govindhan, Byrappa Kullaiiah, Prasad Vishwanath, Dudley Michael. "Handbook of Crystal Growth", Springer-VCH, Germany, 2010, 4-10.
- [34] Neto Rabelo Crisostomo Rabelo, Schmal Martin. "Synthesis of CeO_2 and $CeZrO_2$ mixed oxide nanostructured catalysts for the iso-syntheses reaction". *Applied Catalysts A: General*, 2013, 450, 131-142.
- [35] Guo Huichao, Li Wenjun, Wang Huanying, Zhang Jinghua, Liu Yang and Zhou Yue. "A Study of phosphate adsorption by different temperature treated hydrous cerium oxides". *Rare Metals*, 2011, 30:1, p. 58.
- [36] Radovic M., DOHČEVIĆ-MITROVIĆ Z.D., GOLUBOVIĆ A., MATOVIĆ B., ŠĆEPANOVIĆ M. and POPOVIĆ Z.V. "Hydrothermal Synthesis of CeO_2 and $Ce_{0.9}Fe_{0.1}O_2$ Nanocrystals". *Acta Physica Polonica A*, 2009, 116, 614-617.
- [37] Dos Santos M.I., Lima R.C., Riccardi C.S., Tranquilin R.L., Bueno P.R., Varela J.A., Longo E. "Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method". *Materials Letters*, 2008, 62, 4509-4511.
- [38] Liu C X, Zhang L Z, Xiang L. "Effect of pH on formation of γ - MnO_2 from Zn-bearing $MnSO_4$ solution". *Journal of Physics: Conference Series*, 2012, 339, 1-6.
- [39] Qiu Guohong, Huang Hui, Dharmarathna Saminda, Benbow Evan, Stafford Lisa, Suib Steven L. "Hydrothermal Synthesis of Manganese Oxide Nanomaterials and Their Catalytic and Electrochemical Properties". *Chem. Mater.*, 2011, 23, 3892-3901.

- [40] Liu Xiaodi, Chen Changzhong, Zhao Yiyang and Jia Bin. "A Review on the Synthesis of Manganese Oxide Nanomaterials and Their Application on Lithium-Ion Batteries". *Journal of Nanomaterials*, 2013, 1-7.
- [41] Grassian V.H., Martin S. T. "Environmental Catalysis: Chapter 3. Precipitation and Dissolution of Iron and Manganese Oxides", Marcel-Decker CRC Press, U.S.A., 2005, 61-68.
- [42] Tierney J.P. and Lidström P. "Microwave Assisted Organic Synthesis", Blackwell Publishing/CRC Press, U.S.A. 2005, 18-21.
- [43] Newnham R.E., Jang S.J., Xu Ming and Jones Frederick. "Fundamental Interaction Mechanism Between Microwaves and Matter". *Ceramic Transactions. Proceedings of the Symposium on Microwave Theory and Application in Materials Processing*, 1991, 21, 51-57.
- [44] He Yungjun. "Synthesis of ZnO nanoparticles with narrow size distribution under pulsed microwave heating". *China Particuology*, 2004, 168-170.
- [45] Barreto P. Gastón, Morales Graciela and Quintanilla López Ma. Luisa. "Microwave Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles: Effect of Precursor Reagents, Temperature, Irradiation Time, and Additives on Nano-ZnO Morphology Development". *Journal of Materials*, 2013, 1-11.
- [46] Rao J.K., Mahesh Krishnamurthy, and Kumar Sundeep. "A strategic approach for preparation of oxide nanomaterials". *Bull. Mater. Sci.*, 2005, 28, 19-24.
- [47] Girija D., Naik Bhojya Halehatty S., Sudhamani C.N., and Kumar Vinay. "Cerium oxide nanoparticles- a green, reusable, and highly efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of Polyhydroquinolines under solvent-free conditions". *Arch. Appl. Sci. Res.*, 2011, 3(3), 373-382.
- [48] Shirke B.S., Patil A.A., Hankare P.P., and Garadkar K.M. "Synthesis of cerium oxide nanoparticles by microwave technique using propylene glycol as a stabilizing agent". *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2011, 22, 200-203.
- [49] Bilecka Idalia, Djerdj Igor, Niederberger Markus. "One-minute synthesis of crystalline binary and ternary metal oxide nanoparticles". *Chem. Commun.*, 2008, 886-888.
- [50] Preočanin Tajana, Kallay Nikola. "Point of Zero Charge and Surface Charge Density of TiO₂ in Aqueous Electrolyte Solution as Obtained by Potentiometric Mass Titration". *Croat. Chem. Acta*, 2006, 95-106.
- [51] Khajeh Mostafa, Laurent Sophie, Dastafkan Kamran. "Nanoadsorbents: Classification, Preparation, and Applications (with Emphasis on Aqueous Media)". *Chem. Rev.*, 2013, 113, 7728-7768.
- [52] Martín Martínez José Miguel "Adsorción física de gases y vapores por carbones", Espagrafic, España, 1990, 17-62.

[53] Waseda Yoshio, Matsubara Eiichiro, Shinoda Kozo. "X-ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems", Springer-VBH, Germany, U.K., U.S.A. 2011, 67-167.

[54] Tomar Vaishali, Kumar Dinesh. "A critical study on efficiency of different materials for fluoride removal from aqueous media". Chemistry Central Journal, 2013, 7:51, 1-15.

[55] Nagendra Rao C.R. "Fluoride and Environment – A review". Proceedings of the third International Conference on Environment and Health, Chennai, India, 15-17 December 2003.

[56] Amit Bhatnagar, Eva Kumar, Milka Sillanpää "Fluoride removal from water by adsorption- A review". Chem. Eng. J., 2013, 7:51, 1-15.

[57] Chen Lin, He Bo-Yang, He Shuai, Wang Ting-Jie, Su Chao-Li, Jin Yong. "Fe-Ti oxide nano-adsorbent synthesized by co-precipitation for fluoride removal from drinking water and its adsorption mechanism". Powder Technology, 2012, 227, 3-8.

[58] Chen Bo, Zhu Zhiliang, Guo Yanwei, Qiu Yanling, Zhao Jianfu. "Facile synthesis of mesoporous Ce-Fe bimetal oxide and its enhanced adsorption of arsenate from aqueous solution". J. Colloid Intef. Sci., 2013, 398, 142-151.

[59] Liu Han, Deng Shubo, Li Zhijian, Yu Gang, Huang Jun. "Preparation of Al-Ce hybrid adsorbent and its application for defluoridation of drinking water". J. Hazard. Mater., 2010, 179, 424-430.

[60] Deng Shubo, Liu Han, Zhou Wei, Huang Jun, Yu Gang. "Mn-Ce oxide as high-capacity adsorbent for fluoride removal from water". J. Hazard. Mater., 2011, 186, 1360-1366.

[61] Condon James B. "Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory", Elsevier, Netherlands, 2006, 55-89, 207-233.

[62] Rao Sridhara D.V., Muraleedharan K., Humphreys C.J. "TEM specimen preparation techniques". Microscopy: Science, Technology, Applications and Education, Formatex Research Center, 2010, 1232-1244.

[63] Copper grids (for transmission electron microscopy)- in Other Measuring & Analysing Instruments from Industry & Business on Aliexpress.com|Alibaba Group (aliexpres.com). <http://www.aliexpress.com/item/Copper-grids-for-transmission-electron-microscopy/338924418.html>

[64] Tok A.I.Y., Boey F.Y.C., Dong Z., Sun X.L. "Hydrothermal synthesis of CeO₂ nano-particles" J. Mater. Process. Technol., 2007, 190, 217-222.

- [65] Xi Guangcheng, Peng Yiya, Zhu Y., Xu Liqiang, Zhang W., Yu Weichao, Qian Yitai. "Preparation of β -MnO₂ nanorods through a γ -MnOOH precursor route" Mater. Res. Bull., 2004, 39, 1641-1648.
- [66] Fang De, He Feng, Li Da, Xie Junlin "First principles and experimental study of NH₃ adsorption on MnO_x surface" App. Surf. Sci., 2013, Part B 285, 215-219.
- [67] Gnanam S., Rajendran V. "Synthesis of CeO₂ or α -Mn₂O₃ nanoparticles via sol-gel process and their optical properties" J. Sol-Gel Sci. Technol., 2011, 58, 62-69.
- [68] Wang Xun, Li Yadong "Selected-Control Hydrothermal Synthesis of α - and β -MnO₂ Single Crystal Nanowires" J. Am. Chem. Soc., 2002, 124 No. 12, 2880-2881.
- [69] Fu Xiaobo, Feng Hyun, Wang Huan, Ng Ming Ka. "Room temperature synthesis of a novel γ -MnO₂ hollow structure for aerobic oxidation of benzyl alcohol" Nanotechnology, 2009, 20, 1-9.
- [70] Cheng Fangyl, Zhao Jianzhi, Song Wene, Li Chunsheng, Ma Hua, Chen Jun, Shen Panwen. "Facile Controlled Synthesis of MnO₂ Nanostructures of Novel Shapes and Their Application in Batteries" Inorg. Chem., 2006, 45, 2038-2044.
- [71] Han Zhaohui, Qian Yitai, Yang Jian, Lu Qing Gao. "Soft solution processing of cerium hydroxysulfate powders with different morphologies" J. Mater. Chem., 2003, 13, 150-153.
- [72] Mercier Jean P., Zambelli Gérald, Kurz Wilfried. "Introduction to Materials Science", Elsevier, France, 2002, 191.
- [73] Shannon R.D. "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides" Acta Cryst., 1976, A 32, 751.
- [74] Chen Nan, Zhang Zhenya, Feng Chuanping, Li Miao, Chen Rongzhi, Sugiura Norio. "Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption onto Kanuma mud". Water Science and Technology, 2010, 62.8, 1888-1897.
- [75] Maliyekkal S. M., Anshup, Antony K.R., Pradeep T. "High yield combustion synthesis of nanomagnesia and its application for fluoride removal". Sci. Total Environ., 2011, 408, 2273-2282.
- [76] Babaeivelni K., Khodadoust P. A. "Adsorption of fluoride onto crystalline titanium dioxide: Effect of pH, ionic strength, and co-existing ions". J. Colloid Interface Sci., 2013, 394, 419-427.
- [77] Ramstedt Madelein. "Chemical Processes at the Water-Manganite (γ -MnOOH) Interface". Thesis Umeå University., 2004, 5-17.

- [78] Bao Huizhi, Chen Xin, Fang Jun, Jiang Zhiquan, Huang Weixin "Structure-activity Relation of Fe₂O₃-CeO₂ composite catalysts in CO oxidation". Catal. Lett., 2008, 125, 160-167.
- [79] Araújo V.D, Avansi W., de Carvalho H.B., Moreira M.L., Longo E., Ribeiro C., Bernardi M.I:B. "CeO₂ nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: evolution from nanospheres to nanorods". Cryst. Eng. Comm., 2012, 14, 1150-1154.
- [80] Jang Kihun, Lee Sung-won, Yu Seongil, Salunkhe Rahul R., Chung Ildoo, Choi Sungmin, Ahn Heejoon. "Facile low-temperature chemical synthesis and characterization of a manganese oxide/multi-walled carbon nanotube composite for supercapacitor applications". Bull. Korean Chem. Soc., 2014, 35 No. 10, 2974-2978..
- [81] Zhang Xiong, Yu Peng, Zhang Dacheng, Zhang Haitao, Sun Zianzhong, Ma Yanwei. "Room temperature synthesis of Mn₃O₄ nanoparticles: Characterization, electrochemical properties and hydrothermal transformation to MnO₂ nanorods". Materials Letters, 2013, 92, 401-404.
- [82] Renau-Piqueras Jaime, Faura Magdalena. "Principios básicos del microscopio electrónico de barrido". Sección de microscopía electrónica, Centro de Investigación Hospital "La Fe", 1994, 73-92.
- [83] Thomes Matthias "Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials". Chemie Ingenieur Technik, 2010, 82, 7, 1059 – 1073.
- [84] Agarwal S., Lefferts L., Mojet B.L. "Morphological mysteries of ceria catalysts: Water activation ". Inovation Lab, 2013, 1 – 22.
- [85] Hakuta Y., Onai S., Terayama H., Adschiri T. "Production of ultra-fine ceria particles by hydrothermal synthesis under supercritical conditions" J. Mater. Sci. Lett., 1998, 17, 1211-1213.
- [86] Xi G., Peng Y., Zhu Y., Xu L, Zhang W., Yu W., Qian Y. "Preparation of β-MnO₂ nanorods through a γ-MnOOH precursor route" Mater. Res. Bull., 2004, 39, 1641-1648.
- [87] Salem, Panosiam & Krause "Atomic and nuclear data tables 1A" 1974, 91-109.
- [88] Yang Yan, Zhu Li-Hong, Zeng Ming-Hua, Feng Xiao-Long. "Cerium (III) hydroxide sulfate, Ce(OH)SO₄" Acta Cryst., 2005, E61, i41-i43.
- [89] Jolivet Jean-Pierre, Henry Marc, Livage Jacques "Metal Oxide Chemistry and Synthesis", WILEY-VCH, Germany 2000, 210-222.

ANEXOS.

Anexo A. Preparación de soluciones de Ce y Mn.

Con los 80 cm³ de aire en los reactores disponibles (capacidad de 100ml) se puede hacer el cálculo de la cantidad de oxígeno en los mismos.

Considerando aire seco con una composición en peso de 75% de N₂ y 23% de O₂ y una densidad $\rho = 1.20 \text{ Kg/m}^3 = 1.20 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ (a 25°C y 1 atm), se puede calcular la cantidad de moles involucrados en la reacción.

La masa (M) de O₂ sería:

$$M = \frac{1.20 \times 10^{-3} \text{ g}}{\text{cm}^3} * 80 \text{ cm}^3 * 0.230 = 0.022 \text{ g}$$

Con el peso molecular del oxígeno (31.98 g/mol)

$$O_2 = 0.022 \text{ g} * \frac{\text{mol}}{31.98 \text{ g}} * \frac{1000 \text{ mmol}}{\text{mol}} = \mathbf{0.690 \text{ mmoles}}$$

Tomando como base este valor del número de moles de O₂ y considerando que se trata de un valor pequeño se duplicó la masa para la cantidad de iones en solución. En todos los casos de las soluciones preparadas se obtuvo una cantidad total de cationes:

$$\text{Cationes} = (0.690 \text{ mmol})(2) = \mathbf{1.38 \text{ mmoles}}$$

Las consideraciones de acuerdo a la pureza de los precursores y su contenido de cada catión llevaron a las siguientes relaciones para el Ce y Mn

$$\frac{326.09 \text{ mg de Ce}^{3+}}{1 \text{ g de Ce(NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \text{Cantidad de Ce por gramo de precursor}$$

$$\frac{322.7 \text{ mg de Mn}^{2+}}{1 \text{ g de MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \text{Cantidad de Mn por gramo de precursor}$$

A continuación se presentan los cálculos para preparar las soluciones con las 10 relaciones molares Cerio: Manganeso con las cuales se trabajó:

Relaciones Molares Ce:Mn									
1:0	2:1	1:1	1:2	1:4	1:8	1:14	1:25	1:50	0:1

De los **1.38 mmoles totales en 20 ml de solución** se calcula la masa de los precursores a agregar a los 2L preparados en cada caso.

Para la solución **1:0** se calcula la masa de los iones correspondientes, en este caso solo Ce^{3+} y se considera su peso molecular ($\text{PM}_{\text{Ce}} = 140.12 \text{ mg/mmol}$)

$$1.38 \text{ mmoles} * \frac{140.12 \text{ mg}}{\text{mmol}} = 193.3 \text{ mg de Ce}^{3+}$$

La masa en términos del precursor será

$$193.3 \text{ mg de } Ce^{3+} * \frac{1 \text{ g de } Ce(NO_3)_3 * 6H_2O}{326.09 \text{ mg de } Ce^{3+}} = 0.592 \text{ g de } Ce(NO_3)_3 * 6H_2O$$

Finalmente para 2L de solución:

$$(0.592 \text{ g de } Ce(NO_3)_3 * 6H_2O) * 100 = \mathbf{59.2 \text{ g de } Ce(NO_3)_3 * 6H_2O}$$

Para la solución **0:1** se calcula la masa de los iones correspondientes, en este caso solo Mn^{2+} y se considera su peso molecular (PM_{Mn}) = 54.93 mg/mmol

$$1.38 \text{ mmoles} * \frac{54.93 \text{ mg}}{\text{mmol}} = 75.8 \text{ mg de } Mn^{2+}$$

La masa en términos del precursor será:

$$75.8 \text{ mg de } Mn^{2+} * \frac{1 \text{ g de } MnSO_4 * H_2O}{322.7 \text{ mg de } Mn^{2+}} = 0.234 \text{ g de } MnSO_4 * H_2O$$

Finalmente para 2l de solución:

$$(0.234 \text{ g de } MnSO_4 * H_2O) * 100 = \mathbf{23.48 \text{ g de } MnSO_4 * H_2O}$$

En el caso de las soluciones con fracciones la cantidad total de 1.38 mmoles se fracciona en las cantidades deseadas. El caso de los óxidos preparados con la solución de Ce: Mn 2:1 se muestra a continuación:

Para la solución **2:1** se calcula la fracción de moles de cada ion correspondiente y se calcula su masa de acuerdo a sus precursores, además se consideran su pesos moleculares (PM_{Ce}) = 140.12 mg/mmol y (PM_{Mn}) = 54.93 mg/mmol.

La fracción para los iones de Ce^{3+} sería (2/3):

$$1.38 \text{ mmol} * \frac{2}{3} = 0.92 \text{ mmol de } Ce^{3+}$$

Entonces la masa

$$0.92 \text{ mmoles} * \frac{140.12 \text{ mg}}{\text{mmol}} = 128.9 \text{ mg de } Ce^{3+}$$

La masa en términos del precursor será

$$128.9 \text{ mg de } Ce^{3+} * \frac{1 \text{ g de } Ce(NO_3)_3 * 6H_2O}{326.09 \text{ mg de } Ce^{3+}} = 0.395 \text{ g de } Ce(NO_3)_3 * 6H_2O$$

Finalmente para 2l de solución:

$$(0.395 \text{ g de } Ce(NO_3)_3 * 6H_2O) * 100 = \mathbf{39.5 \text{ g de } Ce(NO_3)_3 * 6H_2O}$$

La fracción para los iones de Mn^{2+} sería (1/3):

$$1.38 \text{ mmoles} * \frac{1}{3} = 0.46 \text{ mmol de } Mn^{2+}$$

Luego calculando la masa:

$$0.46 \text{ mmoles} * \frac{54.93 \text{ mg}}{\text{mmol}} = 25.2 \text{ mg de } Mn^{2+}$$

La masa en términos del precursor será:

$$25.6 \text{ mg de } Mn^{2+} * \frac{1 \text{ g de } MnSO_4 * H_2O}{322.7 \text{ mg de } Mn^{2+}} = 0.078 \text{ g de } MnSO_4 * H_2O$$

Finalmente para 2L de solución:

$$(0.078 \text{ g de } MnSO_4 * H_2O) * 100 = \mathbf{7.83 \text{ g de } MnSO_4 * H_2O}$$

Las dos cantidades en negritas de esta página fueron las cantidades añadidas a la solución de 2L de agua y glicerol al 1% en volumen para la síntesis de los óxidos Ce: Mn 2:1 a los diferentes tiempos.

Los demás cálculos de Ce: Mn incluyeron las relaciones 1:1, 1:2, 1:4,1:8, 1:16, 1:25 y 1:50.

Anexo B. Datos de EDS en MEB.

B.1 Tabla de porcentajes en peso de los elementos en la muestra del material α

Porcentaje en peso de elementos en material α		
	Elemento (Nivel de emisión)	
Muestra	O (K)	Ce (L)
1	22.12	78.62
2	23.94	77.78
3	25.96	74.54
4	25.16	72.35
5	31.49	60.02
6	25.10	75.37
7	24.90	76.66
8	23.98	78.07
9	23.57	78.18
10	21.58	80.79

Promedio	24.78	75.24
Desviación Estándar	2.72	5.85
Error Estándar	0.55	0.67

O	Ce
24.7 ± 0.5	75.2 ± 0.6

B.2 Tabla de porcentajes atómicos en la muestra del material β

Porcentaje en peso de elementos en material β			
Muestra	Elemento (Nivel de emisión)		
	O (K)	Mn (K)	S (K)
1	35.18	61.63	1.10
2	42.60	52.11	1.03
3	38.84	56.07	1.31
4	43.20	48.67	0.69
5	33.67	64.58	1.04
6	43.77	50.56	1.20
7	39.08	58.09	1.25
8	38.45	58.37	1.31
9	40.22	58.15	0.99
10	21.51	77.02	1.19

Promedio	37.65	58.52	1.11
Desviación Estándar	6.55	8.14	0.19
Error Estándar	1.07	1.06	0.18

O	Mn	S
37 ± 1.0	58 ± 1.0	1.1 ± 0.1

B.3 Tabla de porcentajes atómicos en la muestra del material γ

Porcentaje en peso de elementos en material γ			
Muestra	Elemento (Nivel de Emisión)		
	O (K)	S (K)	Ce (L)
1	26.62	5.92	62.87
2	29.52	5.74	58.03
3	30.88	5.91	56.37
4	30.92	5.68	57.41
5	27.33	7.05	61.19
6	23.05	4.55	67.39
7	25.80	6.17	65.00
8	27.12	3.56	65.97
9	31.73	5.83	54.71
10	27.17	6.86	62.77

Promedio	28.01	5.73	61.17
Desviación Estándar	2.71	1.02	4.35
Error Estándar	0.51	0.43	0.56

O	S	Ce
28.0 ± 0.5	5.7 ± 0.4	61.1 ± 0.5

B.4 Tabla de porcentajes atómicos en la muestra del material δ

Porcentaje en peso de elementos en material δ			
Muestra	Elemento (Nivel de Emisión)		
	O K	S K	CeL
1	29.92	13.42	55.71
2	35.26	8.59	50.72
3	29.86	11.21	57.44
4	32.63	9.50	53.99
5	27.66	11.36	59.24
6	24.98	8.27	65.24
7	34.70	8.87	51.05
8	26.52	9.74	61.65
9	32.93	8.49	54.59
10	31.23	9.81	56.03

Promedio	30.57	9.93	56.57
Desviación Estándar	3.44	1.63	4.53
Error Estándar	0.62	0.52	0.60

O	S	Ce
30.5 ± 0.6	9.9 ± 0.5	56.5 ± 0.6

Anexo C. Medidas de las morfologías identificadas en los óxidos cerámicos

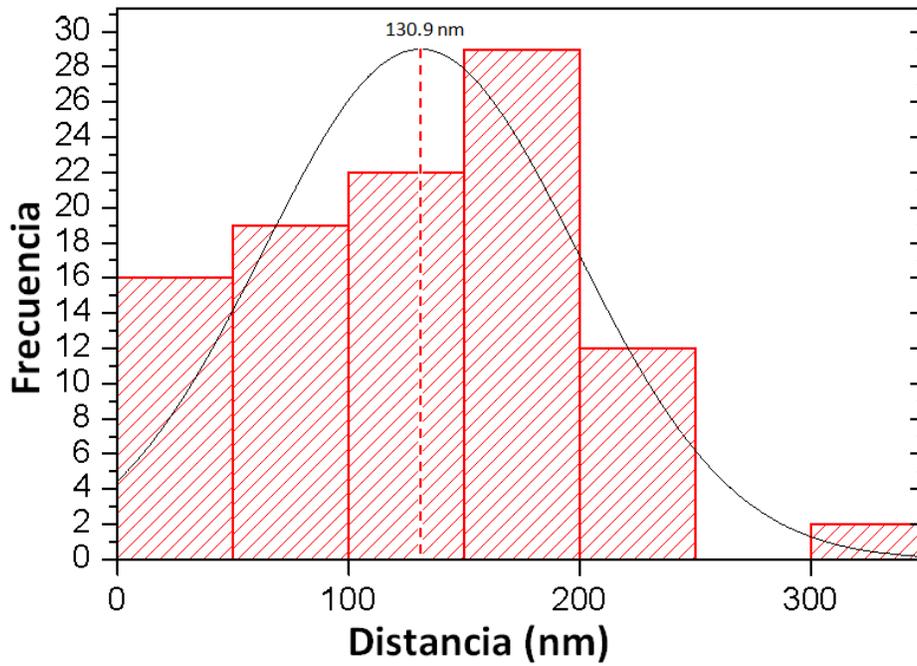
		Medición de morfologías identificadas en los óxidos (nm)				
		CeO ₂	MnOx		CeOHSO ₄ 1h	CeOHSO ₄ 4h
Estructura	Octaedros	Barras		Partículas	Círculos	Hojuelas
Medición	Arista	Largo	Ancho	Diámetro	Diámetro	Diagonal
1	21.94	113.31	12.2	54.33	9.51	126.94
2	23.6	126.39	16.3	46.32	10.36	129.98
3	23.63	186.63	17.69	55.57	14.03	196.97
4	25.12	204.03	30.03	40.32	14.31	265.97
5	25.77	238.84	32.04	27.92	14.66	274.14
6	27.21	312.88	32.77	22.94	15.11	282.07
7	27.59	329.73	32.77	28.01	16.34	282.49
8	30.19	357.6	34.75	17.74	16.36	292.21
9	32.75	377.2	36.63	35.17	16.43	328.84
10	33.79	424.38	36.95	38.93	17.63	379.36
11	38.02	428.02	37.22	31.23	17.85	413.53
12	41.2	467.5	37.36	48.57	17.88	444.36
13	43.02	486.66	37.36	21.16	18.97	447.98
14	44.41	492.28	38.86	30.56	20.06	476.4
15	44.59	551.21	38.86	24.77	20.08	495.49
16	46.59	556.25	39.63	16.6	21.37	511.15
17	57.7	556.3	39.63	30.09	21.78	549.1
18	57.9	568.65	40.46	21.41	21.91	623.33
19	59.63	575.6	41.45	26.84	21.91	661.57
20	59.86	579.99	41.52	18.11	22.44	664.63
21	62.77	583.03	41.85	24.4	22.66	672.75
22	63	585.17	41.85	9.89	22.98	724.44
23	67.88	590.53	42.72	17.18	23.13	728.4
24	69.4	592.94	43.89	15.68	23.15	751.69
25	70.67	607.64	45.31	13.82	23.29	770.31
26	71.29	629.57	45.48	28.53	23.48	778.56
27	73.47	637.87	45.48	13.39	24.3	783.31
28	80.13	668.41	45.8	11.19	25.29	832.43
29	80.46	668.53	46.29	12.38	25.39	836.11
30	83.41	670.6	47.27	14.64	25.67	902.48
31	88.18	670.84	48.22	20.21	25.79	924.81
32	91.45	686.45	50.38	15.48	26.65	932.01

Medición de morfologías identificadas en los óxidos (nm)						
	CeO ₂	MnOx		CeOHSO ₄ 1h	CeOHSO ₄ 4h	
Estructura	Octaedros	Barras		Partículas	Círculos	Hojuelas
Medición	Arista	Largo	Ancho	Diámetro	Diámetro	Diagonal
33	91.62	690.35	50.85	12.38	26.87	1097.56
34	94.05	690.69	51.19	15.12	28.07	1114.26
35	99.26	695.31	51.81	12.52	28.36	1124.16
36	100.69	716.54	52.08	8.5	28.61	1128.72
37	103.1	749.79	52.13	11.41	28.65	1232.85
38	110.64	766.04	53.98	14.11	28.72	1337.7
39	110.8	773.75	54.95	16.79	28.89	1344.03
40	114.89	792.36	54.95	18.77	29.69	1361.35
41	117.68	808.32	55.8	22.25	29.93	1393.47
42	120.99	845.25	56.04	26.44	30.28	1425.88
43	121.65	879.4	56.88	21.44	30.51	1456.54
44	121.68	894.09	57.01	18.63	31.04	1634.44
45	123.89	899.88	57.87	25.25	31.34	1637.13
46	124.26	901.28	57.92	55.26	31.69	1665.03
47	126.43	963.26	58.72	33.79	32.36	1686.81
48	127.96	995.43	59.01	21.44	32.48	1713.25
49	129.54	1001.5	59.19	13.53	33.52	1765.06
50	134.25	1038.56	61.38	23.22	34.13	1887.7
51	136.33	1049.25	62.32	26.58	34.73	1919.99
52	141.62	1073.14	62.59	27.87	34.92	1975.09
53	142.35	1077.14	62.66	21.23	35.02	2023.72
54	143.5	1083.53	63.03	20.98	35.15	2046.2
55	144.56	1083.58	63.33	25.25	35.66	2067.71
56	145.98	1084.58	65.53	21.89	35.87	2070.84
57	149.77	1108.19	66.85	21.28	35.88	2160.5
58	151.51	1112.72	67.3	28.15	36.39	2224.12
59	154.04	1122.74	67.57	42.16	36.47	2272.53
60	157.93	1151.36	69.44	24.47	36.89	2310.2
61	160.83	1231.57	69.58	24.2	37.01	2353.3
62	161.25	1237.68	70.4	20.08	37.03	2360.29
63	162.01	1250.64	71.58	38.31	37.91	2369.15
64	165.97	1266.68	72.53	27.07	38.99	2442.66

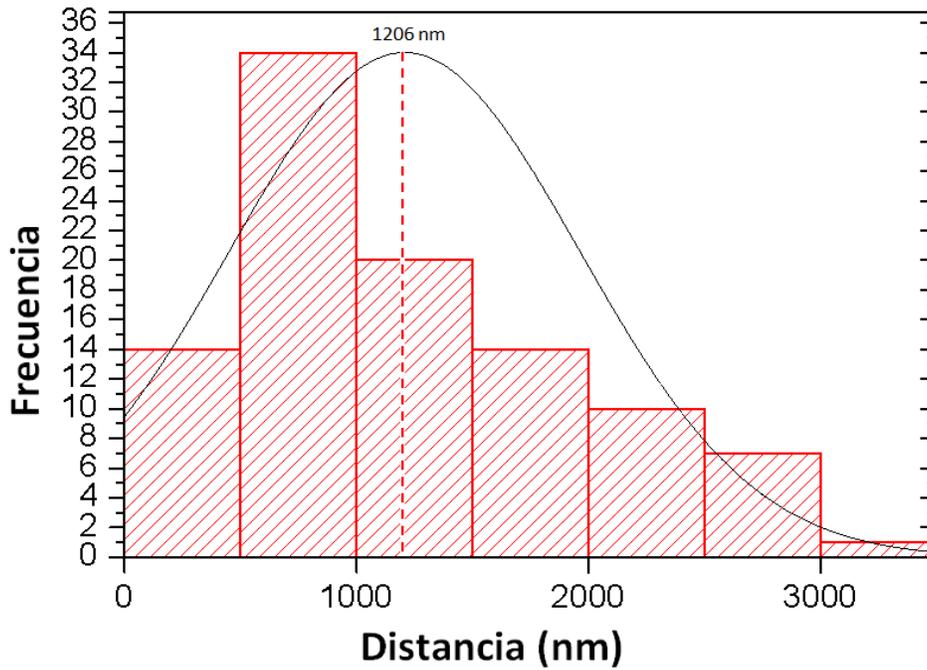
Medición de morfologías identificadas en los óxidos (nm)						
	CeO ₂	MnOx			CeOHSO ₄ 1h	CeOHSO ₄ 4h
Estructura	Octaedros	Barras		Partículas	Círculos	Hojuelas
Medición	Arista	Largo	Ancho	Diámetro	Diámetro	Diagonal
65	166.59	1324.53	73.27	23.07	39.42	2488.45
66	168.26	1325.04	75.24	8.85	39.6	2596.21
67	169.03	1328.34	76	18.05	40.45	2770.29
68	169.97	1460	77.13	17.78	40.6	2808.39
69	170.23	1512	77.37	21.53	41.09	2945.51
70	170.66	1512.03	82.56	33.62	41.29	2946.4
71	170.84	1553.25	83.95	11.19	42.08	3028.92
72	171.46	1592.73	84.26	54.29	42.36	3165.1
73	172.81	1649.3	86.8	21.31	43.51	3178.06
74	173.21	1651.58	86.89	9.53	43.76	3213.33
75	175.82	1685.58	88.12	7.29	43.85	3220.68
76	179.84	1707.48	93.4	18.81	44.36	3401.39
77	179.86	1738.8	95.28	27.07	44.41	3410.16
78	180	1774.55	95.44	24.58	45.57	3418.69
79	180.45	1797.56	95.53	47.02	46.29	3607.35
80	181.6	1827.27	96.13	39.57	46.32	3663.92
81	185.77	1849.28	99.6	29.66	46.59	3753.76
82	186.25	1856.05	101.23	9.025	48.44	3795.53
83	189.47	2033.73	103.52	33.06	50.65	3918.64
84	191.6	2034.1	104.16	24.07	51.74	3920.61
85	194.62	2070.24	104.62	15.45	53.14	4039.71
86	194.95	2110.73	104.8	22.19	55.13	4217.32
87	200.46	2142.37	106.7	19.78	56.47	5014.94
88	202.14	2166.69	111.16	21.03	57.33	5015.38
89	210.51	2217.2	111.93	13.15	61.28	5072.34
90	213.49	2365.61	112.96	12.03	61.76	5303.94
91	213.8	2395.08	123.03	13.15	62.3	5392.76
92	215.51	2456.88	126.39	8.39	63.01	5457.87
93	217.95	2564.55	126.51	19.88	63.12	5493.18
94	236.39	2581.66	128.49	16.63	78.76	5629.65
95	237.22	2760.15	135.47	17.02	87.3	5958.19
96	237.76	2891.54	136.3	17.56	93.39	6610.26
97	239.27	2986.91	138.88	17.43	95.44	6645.17
98	249.46	2995.77	280.37	19.4	97.1	6734.89
99	309.19	2996.85	151.41	8.71	114.01	7267.18
100	329.06	3172.27	157.11	22.17	151.1	14665.5

Anexo C.1 Distribución normal de las medidas de las morfologías identificadas.

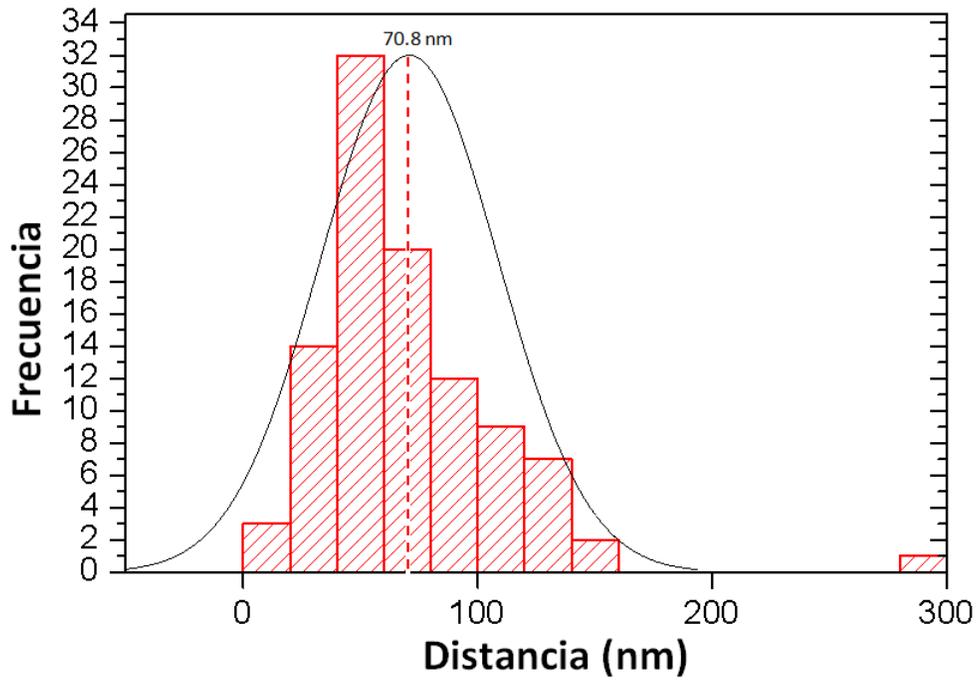
Distribución normal del tamaño de arista (A) en los octaedros de CeO_2



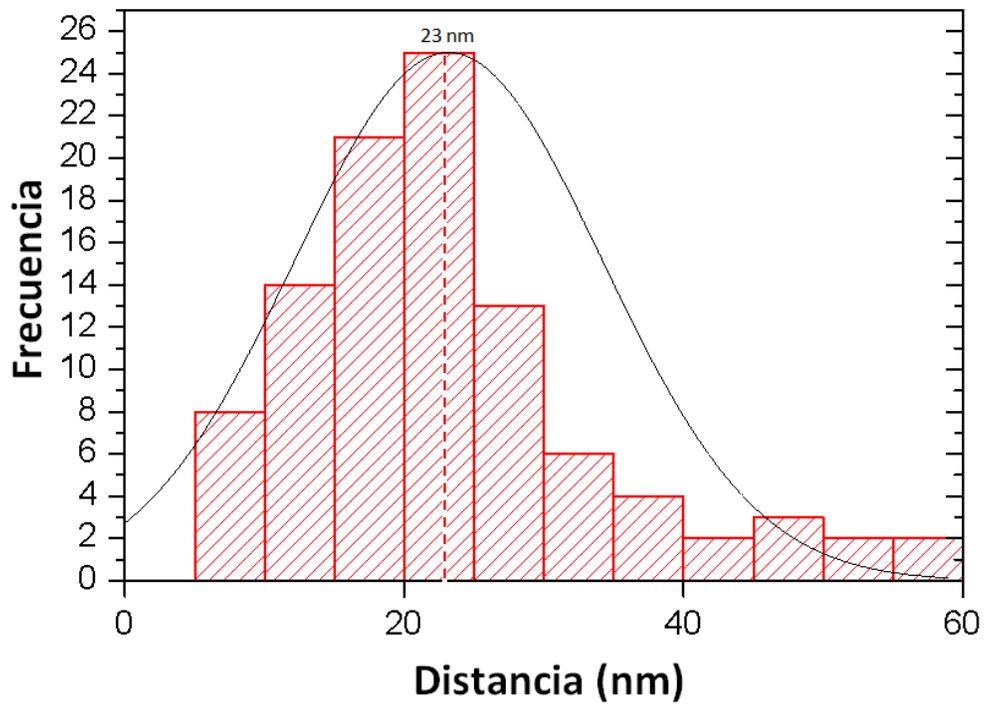
Distribución normal del largo (B) en las nanobarras de MnO_x



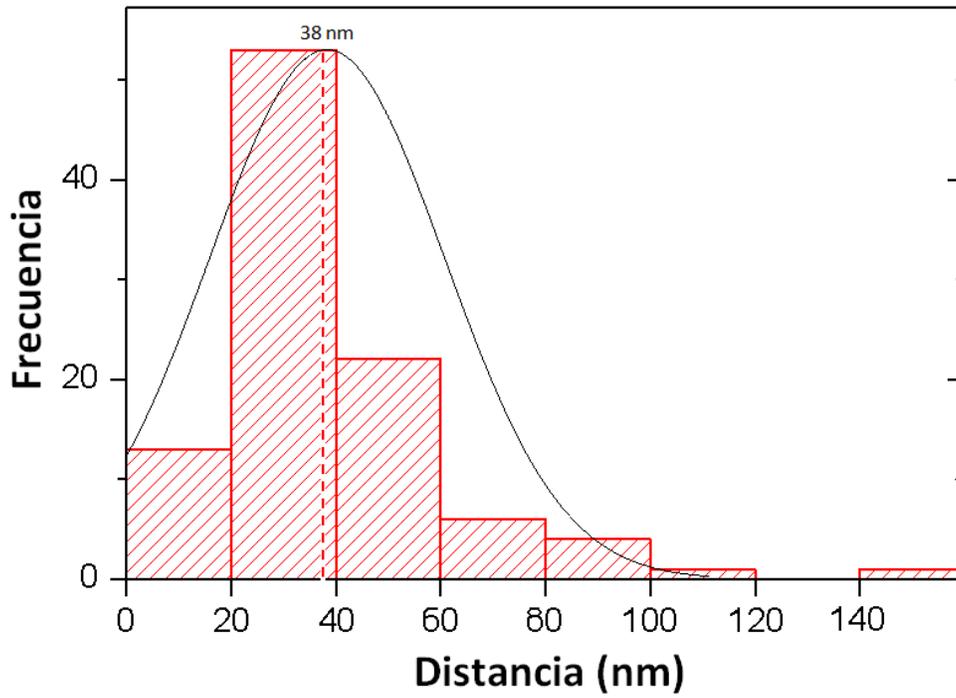
Distribución normal del ancho (C) en las nanobarras de MnO_x



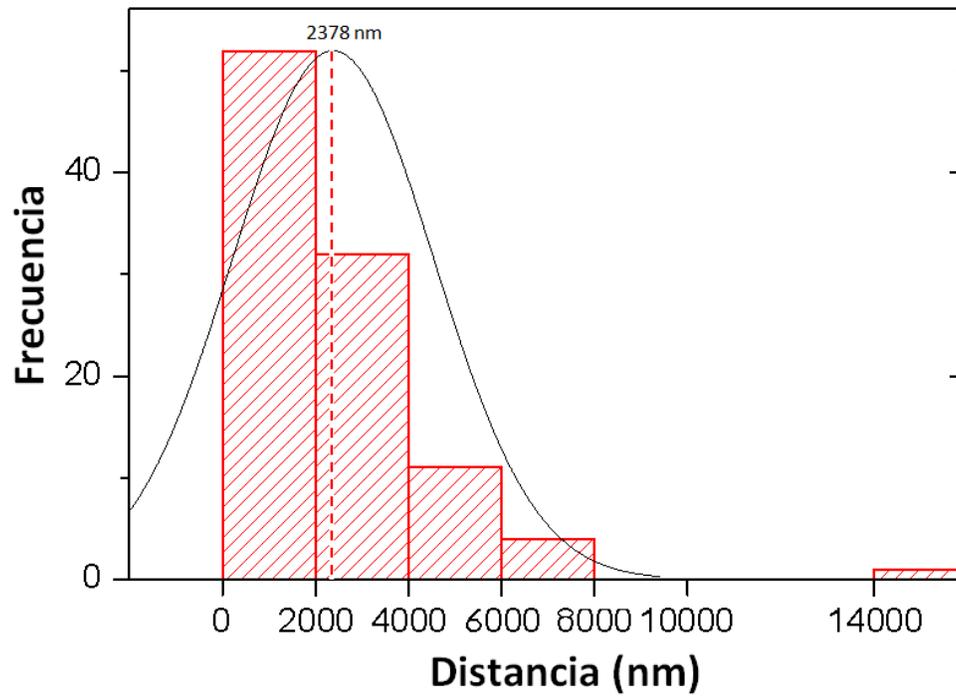
Distribución normal del tamaño de partículas (D) de MnO_x



Distribución normal del tamaño de círculos (E) de CeOHSO_4

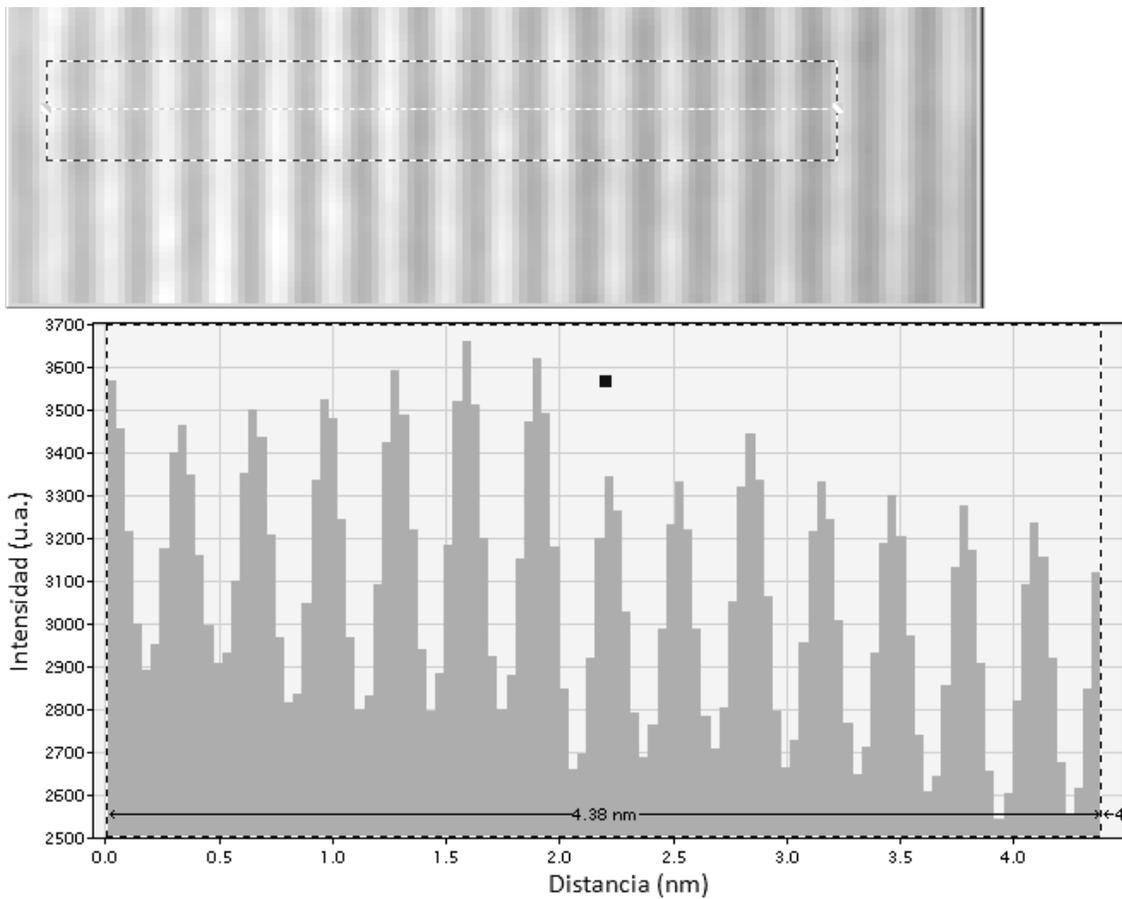


Distribución normal del tamaño de hojuelas (F) de CeOHSO_4



Anexo D. Mediciones de espacios interplanares.

Figura 1. Medición de espaciado de las franjas de red en un octaedro de CeO_2 .



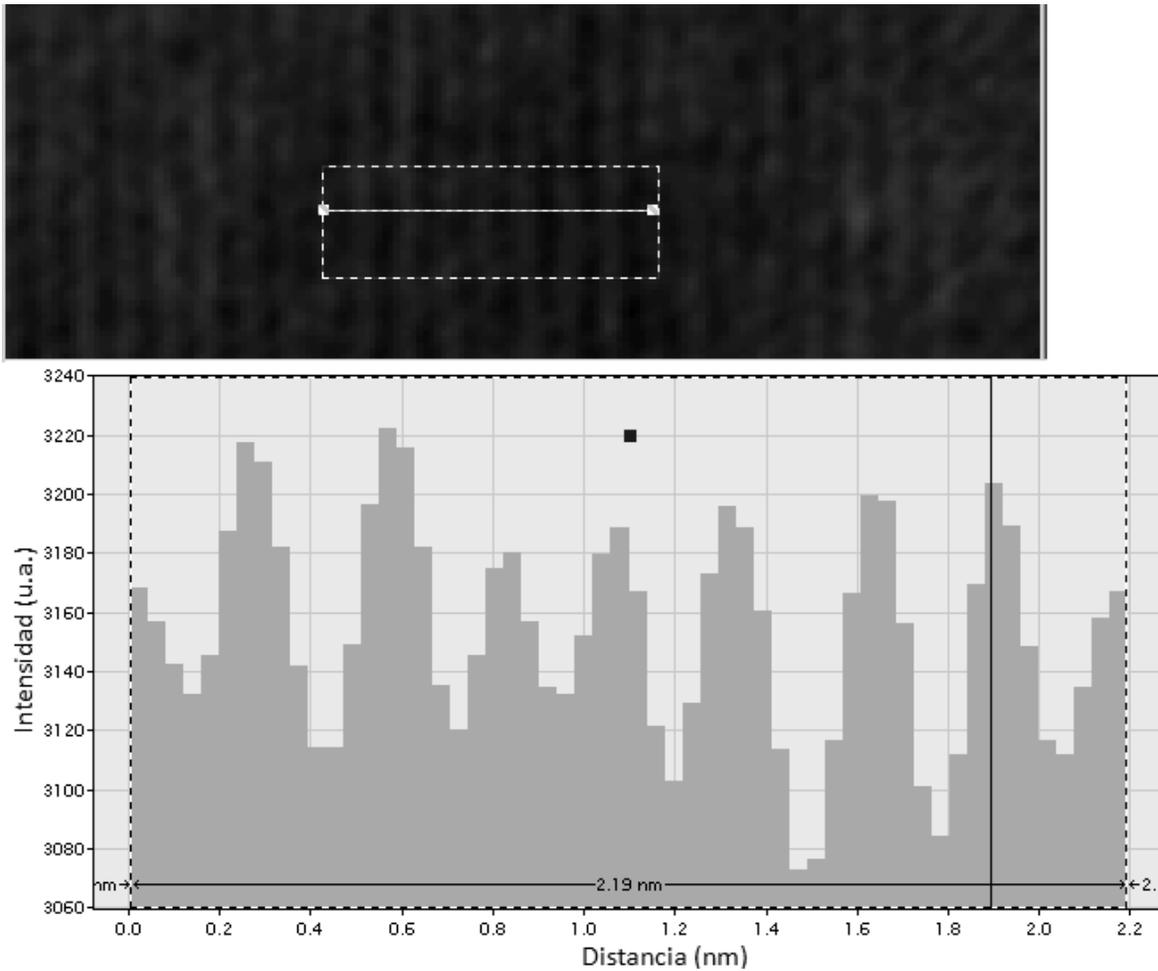
Calculando el espaciado en las franjas de red:

$$4.38 \text{ nm} / 14 \text{ espacios} = 0.3128 \text{ nm} = 3.128 \text{ \AA}$$

En CeO_2 la distancia interplanar mas aproximada es la de la familia (111) de 0.3123 nm

$$\text{La diferencia en porcentaje es de } (3.128/3.123) * 100 - 100 = +0.16 \%$$

Figura 2. Medición de espaciado de las franjas de red en una nanobarra de MnOx.



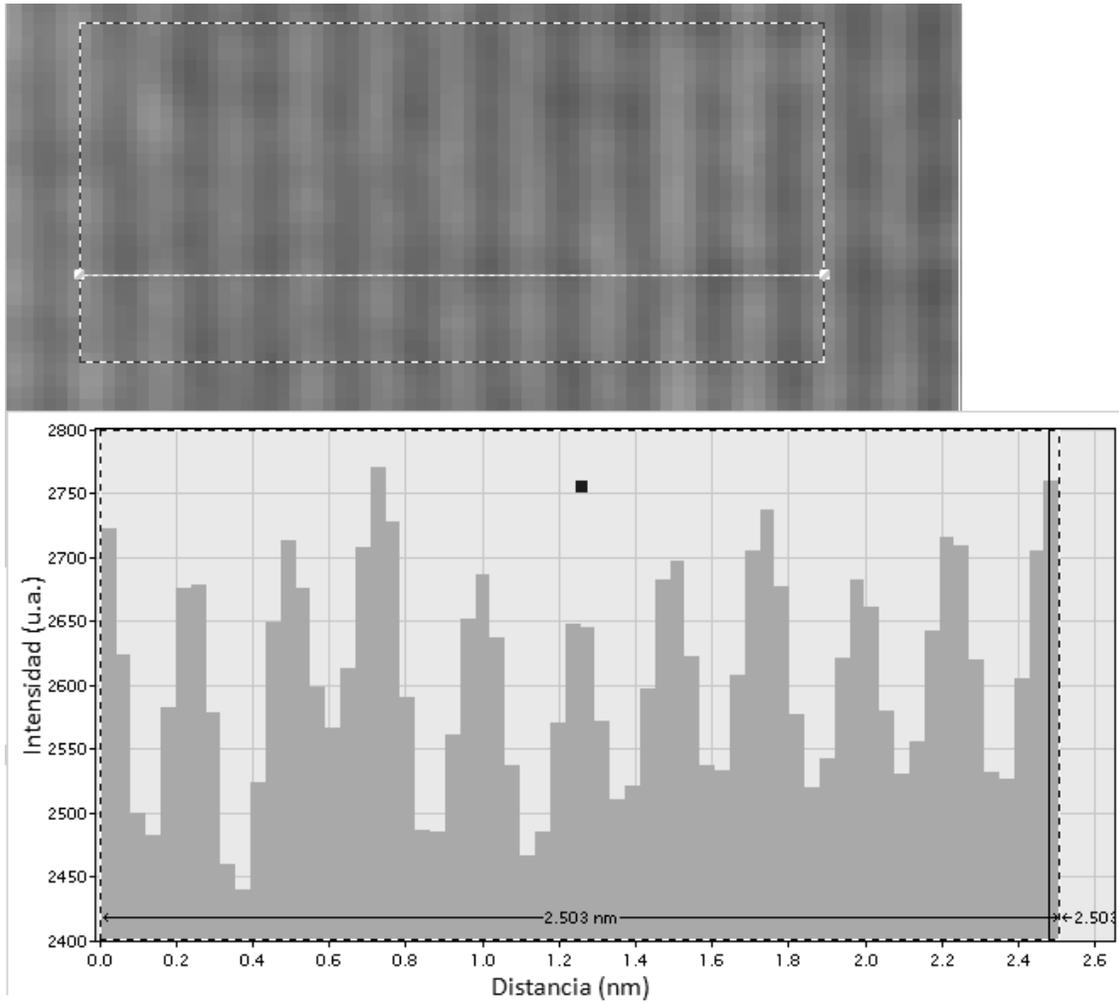
Calculando el espaciado en las franjas de red:

$$2.19 \text{ nm} / 8 \text{ espacios} = 0.273 \text{ nm} = 2.73 \text{ \AA}$$

En γ -MnOOH la distancia interplanar mas aproximada es la de la familia (020) de 0.265 nm

$$\text{La diferencia en porcentaje es de } (2.73/2.65) * 100 - 100 = +3.01 \%$$

Figura 3. Medición de espaciado de las franjas de red en una partícula de MnOx.



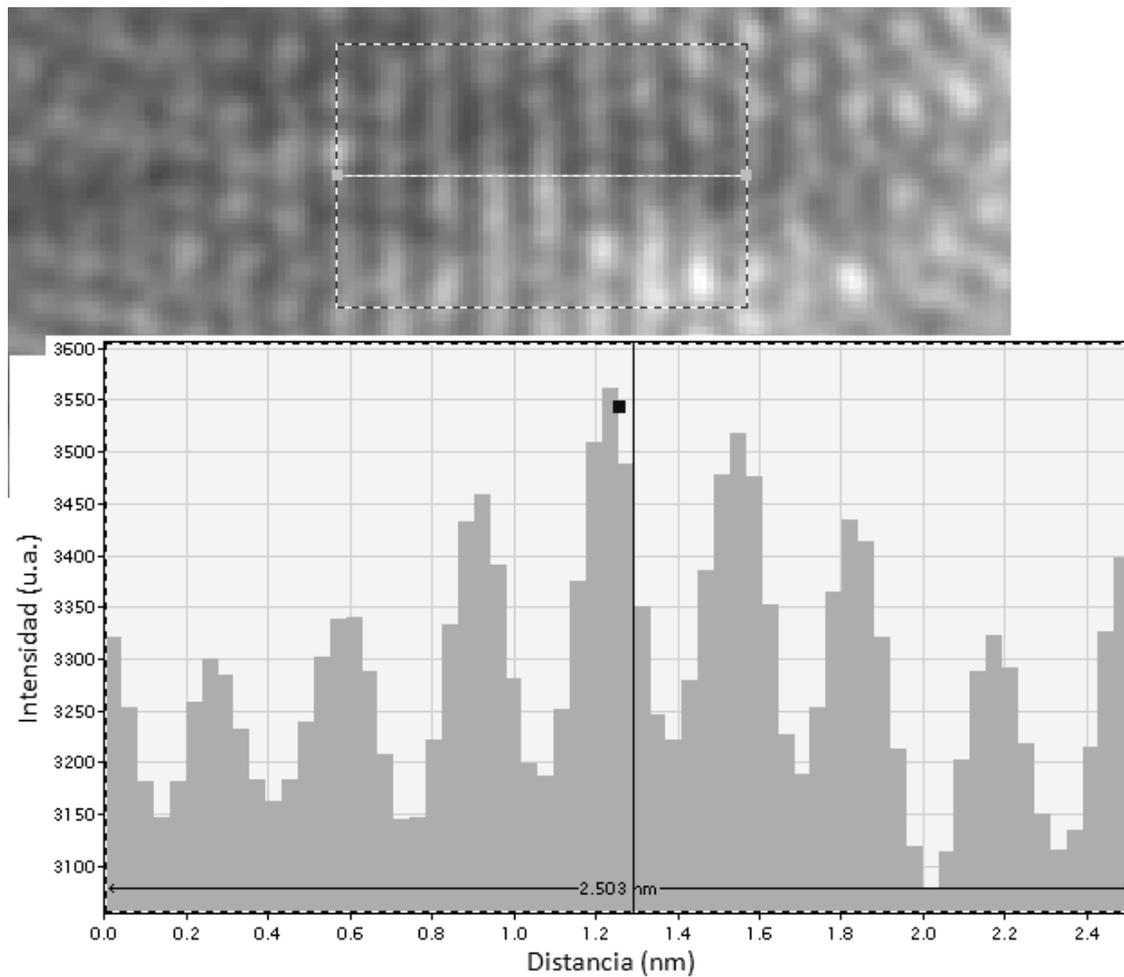
Calculando el espaciado en las franjas de red:

$$2.503 \text{ nm} / 10 \text{ espacios} = 0.2503 \text{ nm} = 2.503 \text{ \AA}$$

En Mn_3O_4 la distancia interplanar mas aproximada es la de la familia (211) de 0.2492 nm

$$\text{La diferencia en porcentaje es de } (2.503/2.492) * 100 - 100 = 0.44 \%$$

Figura 4. Medición de espaciado de las franjas de red en un círculo de CeOHSO_4 .



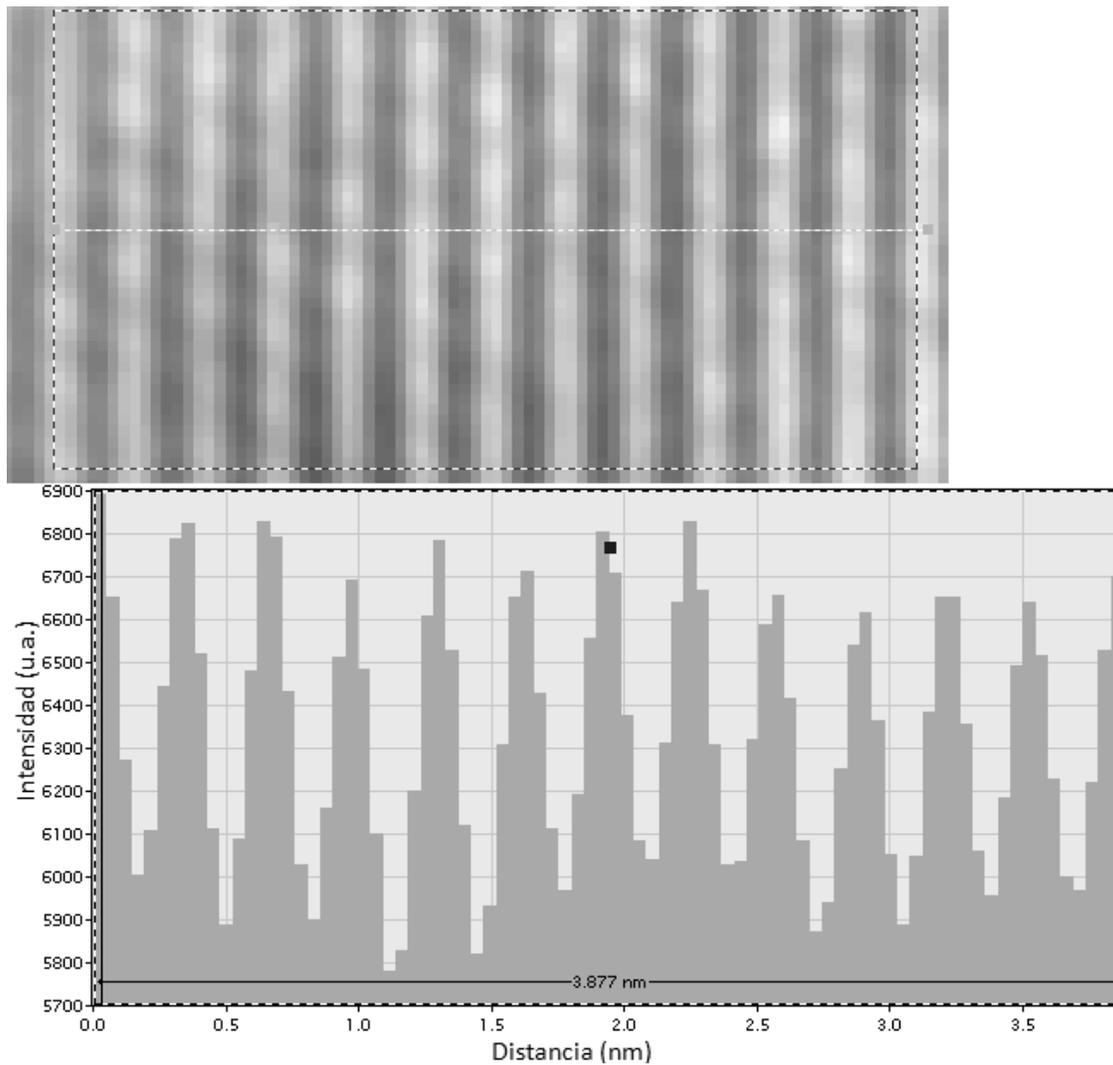
Calculando el espaciado en las franjas de red:

$$2.503 \text{ nm} / 8 \text{ espacios} = 0.312 \text{ nm} = 3.12 \text{ \AA}$$

En CeOHSO_4 la distancia interplanar más aproximada es la de la familia (040) de 0.313 nm

La diferencia en porcentaje es de $(3.12/3.13) \cdot 100 - 100 = -0.32 \%$

Figura 5. Medición de espaciado de las franjas de red en una partícula en material Y.



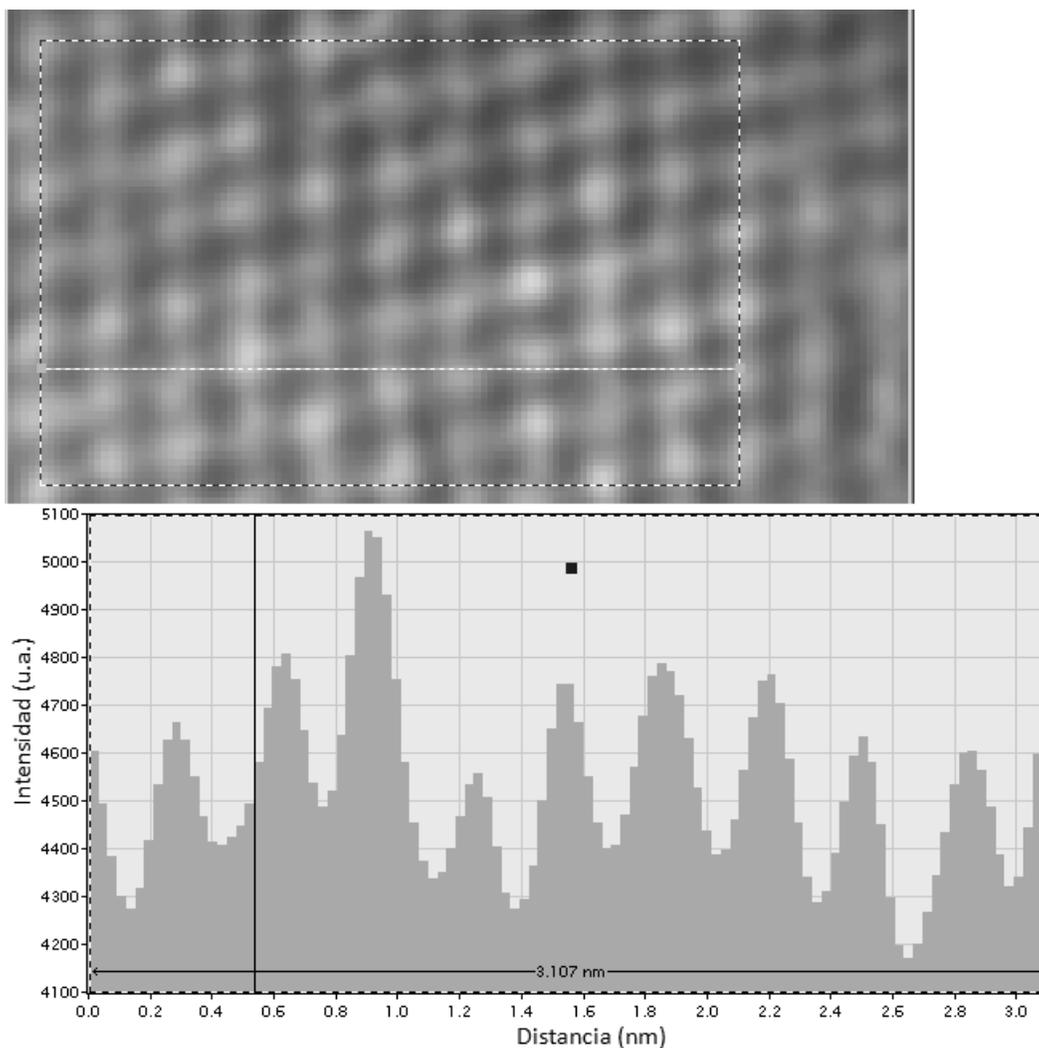
Calculando el espaciado en las franjas de red:

$$3.877 \text{ nm} / 12 \text{ espacios} = 0.323 \text{ nm} = 3.23 \text{ \AA}$$

En CeO_2 la distancia interplanar mas aproximada es la de la familia (111) de 0.3123 nm

La diferencia en porcentaje es de $(3.23/3.123) * 100 - 100 = +3.4 \%$

Figura 6. Medición de espaciado de las franjas de red en hojuela de CeOHSO_4 .



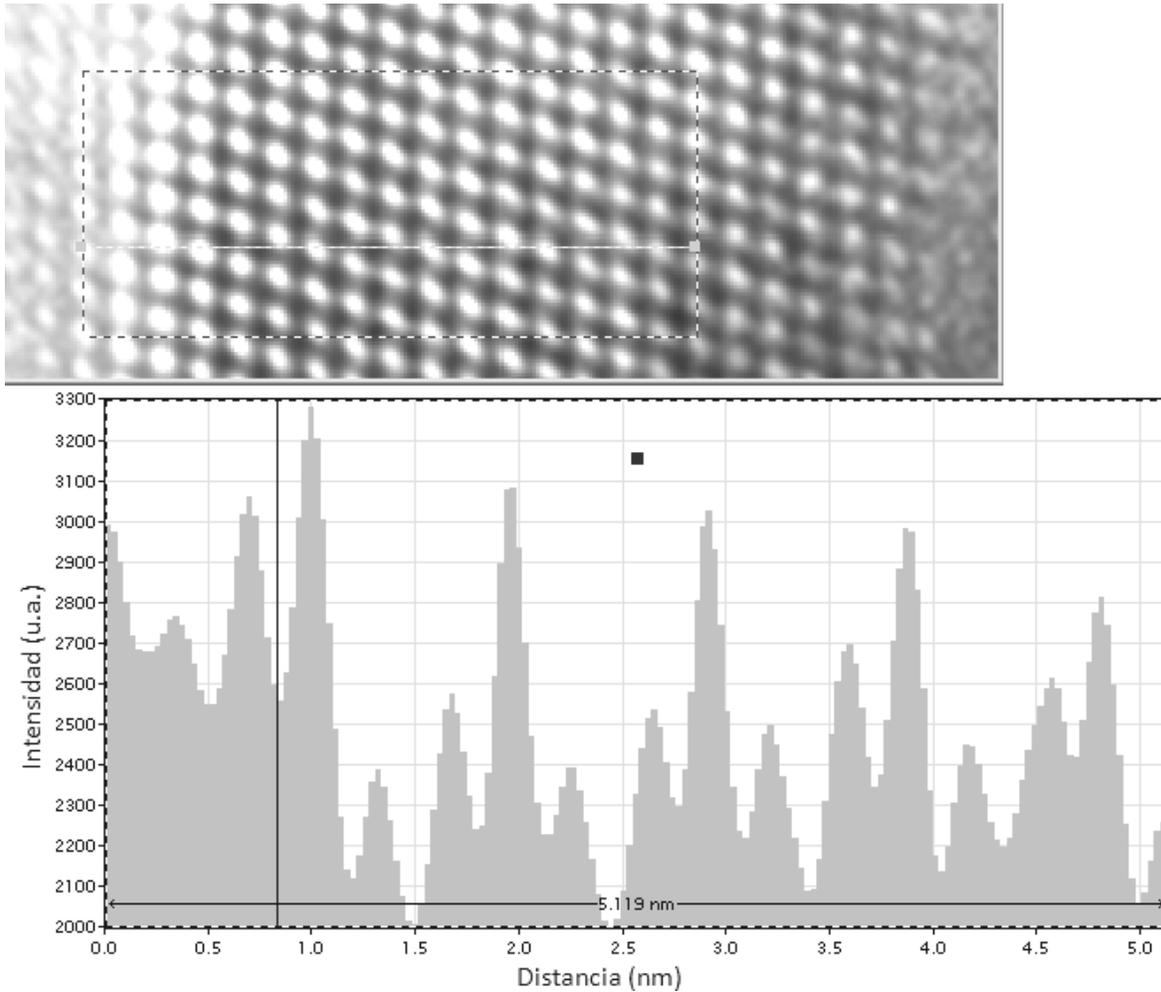
Calculando el espaciado en las franjas de red:

$$3.107 \text{ nm} / 10 \text{ espacios} = 0.3107 \text{ nm} = 3.10 \text{ \AA}$$

En CeOHSO_4 la distancia interplanar mas aproximada es la de la familia (040) de 0.313 nm

La diferencia en porcentaje es de $(3.10/3.13) \cdot 100 - 100 = -0.95 \%$

Figura 7. Medición de espaciado de las franjas de red en partícula en el material δ .



Calculando el espaciado en las franjas de red:

$$5.119 \text{ nm} / 16 \text{ espacios} = 0.319 \text{ nm} = 3.19 \text{ \AA}$$

En CeO_2 la distancia interplanar mas aproximada es la de la familia (111) de 0.3123 nm

$$\text{La diferencia en porcentaje es de } (3.19/3.123) \cdot 100 - 100 = +2.1 \%$$