



El Saber de mis Hijos
hará mi Grandeza

UNIVERSIDAD DE SONORA

UNIDAD REGIONAL SUR

DIVISIÓN DE CIENCIAS E INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS Y AGROPECUARIAS

VIDRIOS DE GERMANATO DE SODIO CARACTERIZADOS POR ESPECTROFOTOMETRÍA EN LA REGIÓN DEL INFRARROJO.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO BIÓLOGO CLÍNICO

PRESENTA:

MÓNICA EDITH MAICOMEA ESPINOZA

NAVOJOA, SONORA

MAYO 2013

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

APROBACIÓN

Los miembros del comité designado para revisar la tesis profesional de **Mónica Edith Maicomea Espinoza**, la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el título de Químico Biólogo Clínico.

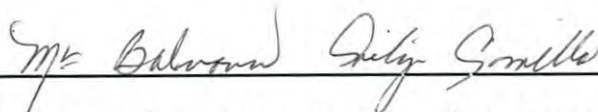


**Q.F.B. GLORIA ALICIA LIMÓN REYNOSA.
PRESIDENTE**



**M.I. LUCÍA ARMIDA CORRAL SOTOMAYOR
SECRETARIO**

**DRA. MARÍA ELENA ZAYAS SAUCEDO
VOCAL**



**Q.B. MARÍA BALVANEDA ARÉCHIGA CARRILLO
SUPLENTE**

DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

Se permite y agradece las citas breves del material contenido en este trabajo de Tesis sin permiso especial de autores, siempre y cuando se de crédito correspondiente, a los autores y a la Universidad de Sonora, Unidad Regional Sur.

La publicación son comunicaciones científicas o de divulgación popular de los datos contenidos en este trabajo de tesis, deberá dar créditos a la Universidad de Sonora, previa aprobación escrito del manuscrito en cuestión, del director de Tesis.

DEDICATORIA

A mis padres por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional apoyo.

Fidel Arnulfo Maicomea Jatomea.

Dora Luz Espinoza Valenzuela.

A mi abuela:

Santos Valenzuela Escalante.

Por ser unas de las personas que desde que nací ha estado a mi lado, por su cariño y por ser como mi segunda madre.

TE QUIERO MUCHO Y GRACIAS POR TODOS TUS CONSEJOS.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente le agradezco a:

DIOS por haberme permitido llegar y culminar esta etapa de mi vida. Por haberme dado salud para lograr mis objetivos, además de su infinita bondad y amor.

A MIS PADRES porque siempre me han apoyado con sus consejos, sus valores y sobre todo porque me han motivado a seguirme preparando para ser una mejor persona. Por darme la oportunidad de estudiar y porque siempre confiaron en mí, por ser una parte importante de mi vida, los quiero demasiado son los mejores padres que pude tener muchas gracias. Pero más que nada por su amor.

A MIS HERMANOS que quiero mucho y a pesar de que nos peleamos sabemos que siempre contaremos unos con otros y espero que este logro que hoy obtengo sea un ejemplo y los motive a terminar sus estudios para que logren llegar a esta etapa de su vida al igual que yo, que siempre estaré ahí para apoyarlos en todo momento y cuando lo necesiten.

A MIS AMIGOS que nos apoyamos mutuamente en nuestra formación profesional y que hasta ahora seguimos siendo amigos, por los consejos, los regaños, las peleas que en su momento nos dieron una lección de vida y tal vez si cometimos errores hoy sabemos que fueron un aprendizaje ustedes saben que son parte importante de mi vida y sin necesidad de poner nombre saben quiénes son.

A LA DRA. MARIA ELENA ZAYAS SAUCEDO que creyó en mí y por brindarme parte de sus conocimientos para culminar esta meta tan importante de mi vida,

porque sin su ayuda muchas de estas páginas estarían vacías, gracias por la confianza y dedicación.

A LA MAESTRA GLORIA ALICIA LIMÓN REYNOSA por el apoyo y la dedicación brindada para la realización de este trabajo, por no ser solo una maestra sino una buena amiga.

A cada uno de mis maestros porque día a día con su esfuerzo y dedicación nos transmitieron sus conocimientos, que en un futuro serán de gran utilidad para todos nosotros, por dedicar muchas veces un tiempo extra para aclarar nuestras dudas.

ÍNDICE

	Pág.
Aprobación-----	i
Declaración institucional-----	ii
Dedicatoria -----	iii
Agradecimientos-----	iv
Lista de figuras-----	ix
Lista de tablas -----	xi
Resumen-----	xii
Justificación -----	xiv
Objetivo general -----	xv
Objetivos específicos-----	xv
Introducción-----	1

CAPITULO I

1.1. Definición de vidrio.-----	5
1.2. Vidrio natural.-----	7
1.3. Fundamento de Espectroscopia de Infrarrojo-----	9
1.3.1. FTIR Espectroscopia IR con transformada de Fourier-----	13
1.4. Fundamento de XPS-----	14
1.4.1. Espectroscopias electrónicas-----	15
1.4.2. Instrumentación-----	15

1.5. Aplicación de los vidrios de germanato de sodio. -----	17
1.6. Tipos de productos vítreos.-----	21
1.7. Componentes y composiciones de los productos vítreos.----	23

CAPITULO II

2.1. Materias primas para fabricar vidrios.-----	24
2.1.1. Vitrificantes.-----	25
2.1.2. Fundentes. -----	26
2.1.3. Estabilizantes. -----	30
2.1.4. Componentes secundarios. -----	33
2.2. Proceso de elaboración del vidrio. -----	35
2.2.1. Fusión.-----	37
2.2.1.1. Hornos de crisol. -----	38
2.2.1.2. Hornos de tanque o continuo.-----	39

CAPITULO III

3.1. Preparación de muestras en el laboratorio.-----	41
3.2. Técnica de espectroscopia de infrarrojo (IR).-----	44
3.2.1. Tipos de vibraciones moleculares.-----	50
3.3. Técnica de espectroscopia de Rayos X (XPS).-----	52
3.3.1. Espectros continuos.-----	53

CAPITULO IV

4.1. Resultados y discusión. -----	57
Conclusiones. -----	70
Bibliografía. -----	71

LISTA DE FIGURAS.

	Pág.
Figura 1. Obsidiana Vidrio Natural.-----	8
Figura 2. Diagrama de distribución de los componentes de un espectrofotómetro de IR -----	13
Figura 3. Fotoemisión de electrones XPS-----	14
Figura 4. Componentes que conforman al equipo de XPS -----	16
Figura 5. Usos del vidrio -----	20
Figura 6. Horno de fusión casero antiguo (siglo XVII).-----	36
Figura 7. Horno tanque.-----	36
Figura 8. Etapas básicas del proceso de producción del vidrio.-----	38
Figura 9. Proceso de elaboración del vidrio.-----	43
Figura 10. Tipos de vibraciones moleculares. -----	51
Figura 11. Distribución de radiación continúa de un tubo de rayos X con un blanco de tungsteno.-----	55
Figura 12. Espectro de líneas para un tubo con blanco de molibdeno.-----	56
Figura 13. Apariencia física de las muestras obtenidas.-----	57
Figura 14. Espectros obtenidos por IR a altas frecuencias.-----	59
Figura 15. Espectros obtenidos por IR a bajas frecuencias.-----	60
Figura 16. Espectro de XPS de todos los vidrios.-----	67
Figura 17. a) Espectros de alta resolución del Ce 3d; b) Picos Ce 3d para las muestras M1 y M5 con cuatro picos individuales. (Línea U) correspondiendo al ion cerio (III).-----	68

Figura 18. Espectros de alta resolución para $O\ 1s$ que fueron ajustados para identificar BO y NBO para mayor contenido de Na_2O a) y b) respectivamente. - 68

LISTA DE TABLAS.

	Pág.
Tabla I. Espectro electromagnético -----	11
Tabla II. Modos normales de vibración -----	12
Tabla III. Tipos de productos vítreos en el mercado y sus aplicaciones comerciales.-----	19
Tabla IV. Materias primas conteniendo boro para la fabricación de vidrios.-----	32
Tabla V. Composición teórica de los vidrios.-----	42
Tabla VI. Zonas del espectro electromagnético en la región de infrarrojo.-----	50
Tabla VII. Parámetros derivados del ajuste del O 1s.-----	69

RESUMEN

La espectroscopia de Infrarrojo puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra. Esta se puede dividir según el tipo de la radiación que se analiza en Espectroscopia del Infrarrojo Cercano, Espectroscopia del Infrarrojo Medio y Espectroscopia del Infrarrojo Lejano. Esta porción infrarroja del espectro electromagnético así nombrada por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente $400-10\text{ cm}^{-1}$) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional. El IR medio (aproximadamente $4000-400\text{ cm}^{-1}$) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano ($14000-4000\text{ cm}^{-1}$) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.

Nuestra investigación está centrada en el infrarrojo medio porque justamente se analizan los enlaces vibracionales de muestras vítreas que contienen óxido de sodio, óxido de cerio y dióxido de germanio. Estas muestras presentan enlaces Ge-O-Ge y O-Ge-O que vibran simétrica y asimétricamente. Las vibraciones de estos enlaces son detectadas por las bandas de absorción que aparecen en las frecuencias (cm^{-1}) características de los iones germanio. También se observa la presencia de grupos GeO_4 y GeO_6 por efecto de la adición del Na_2O .

Por otro lado la técnica de Espectroscopia de Fotoemisión de Rayos-X (XPS) consiste en que sobre la superficie del sólido se incide un haz de rayos X, monocromático, el cual, mediante el efecto fotoeléctrico, es capaz de ionizar algún nivel interno de los átomos del material, emitiendo un electrón. La sensibilidad a la superficie de XPS queda establecida de modo similar al caso de AES (Espectroscopía de Electrones Auger), pues el electrón fotoemitido de un átomo particular, deberá de recorrer la trayectoria libre media entre colisiones inelásticas, e-e, dentro del sólido para poder ser detectado con su energía característica. Así, a pesar de que los rayos X incidentes pueden penetrar miles de angstroms dentro del sólido, los electrones emitidos con la energía característica sólo pueden provenir de una profundidad dada por su energía cinética y, esta distancia de escape se encuentra entre 5 y 20 Å. Para electrones con energías entre 50 y 1000 eV. Nuestros materiales analizados por esta técnica nos dan información que el Germanio está trabajando con valencia 4⁺ y 6⁺ y además se encuentra la formación de oxígenos puentes que son los formadores de la red vítrea así como también la formación de abundantes oxígenos no puentes, siendo el óxido de cerio el causante de modificar la red y a la vez de general el rompimiento de los oxígenos puentes en los enlaces vibracionales del Ge-O-Ge.

Cabe mencionar que estas técnicas de caracterización nos dan una información de vibraciones atómicas que son excitadas con diferente radiación.

JUSTIFICACIÓN

Actualmente el desarrollo tecnológico ha permitido que el quehacer científico se nutra de ese desarrollo y esas innovaciones permiten desarrollar metodologías de caracterización en el campo de la Biología, Química, Física y de la Ciencia de los Materiales. Los centros de investigación requieren de grupos multidisciplinarios en donde la bioquímica, la biofísica y los biomateriales juegan un rol de suma importancia, para hacer más confortable el bienestar humano.

Hoy en día, el uso de la radiación, está en todas partes, así en casa tenemos la telefonía celular, la comunicación internet, la radio entre otros. Pues bien el uso de la radiación también forma parte como herramienta en un laboratorio de un Químico Biólogo Clínico. Si viene cierto hoy en día no determinamos las enfermedades por técnicas espectroscópicas como el infrarrojo (IR) o el XPS, Sin embargo ya existe una patente en la que se puede determinar proteína prionica por IR y en un futuro no muy lejano estas técnicas serán usada en los laboratorios de análisis clínicos porque son técnica no invasivas y los avances tecnológicos van en ese rumbo. Por todo lo anteriormente expuesto este trabajo permite al estudiante incursionar en técnicas experimentales donde sus conocimientos de las teorías atomísticas y la interacción materia y energía, se puede comprobar. Y como la radiación infrarroja excita a los electrones y estos definen su comportamiento ante tal perturbación.

OBJETIVO GENERAL:

Caracterización de vidrio de germanato de sodio por la técnica de espectroscopia de infrarrojo y espectroscopia de fotoemisión de electrones de rayos X.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

1. Investigar las propiedades de los vidrios
2. Conocer el proceso de elaboración de un vidrio de Germanato de Sodio.
3. Identificar las características de la espectroscopia de infrarrojo.
4. Mencionar los usos y aplicaciones de la espectroscopia de infrarrojo.
5. Analizar las aportaciones de la espectroscopia de fotoemisión de electrones de rayos X.
6. Obtener los espectros por IR y XPS.
7. Discutir los resultados obtenidos por ambas técnicas.

INTRODUCCION

Los vidrios forman un grupo familiar de cerámicas. La nobleza del vidrio reside en un conjunto de cualidades que son la transparencia óptica, la resistencia, el aislamiento y la facilidad con que puede fabricarse.

Difícil es imaginarse hoy en día una sociedad que no utilice el vidrio. Todos nosotros lo conocemos por su fragilidad, su transparencia, su peso, sus diferentes formas y colores. Lo empleamos sin mayor problema, sabiendo que con un golpe no muy fuerte se puede romper.

El vidrio en su estado natural fue uno de los primeros elementos utilizados por el hombre, antes de que fuera capaz de fabricarlo artificialmente. El hombre primitivo utilizó la obsidiana, de origen volcánico, para la obtención de piezas largas y puntiagudas, como cuchillos, puntas de flecha y lanzas. Civilizaciones más adelantadas lo disfrutaron en calidad de joyas, espejos y gran cantidad de objetos diferentes que se han ido encontrando por todo el mundo. No se sabe a ciencia cierta dónde y cuándo comenzó su fabricación artificial, pero podría haberse obtenido accidentalmente por fusión de arena y sosa en un fuego abierto.

El vidrio se ha convertido en un elemento vital en la arquitectura de nuestros días, donde la búsqueda de máximas superficies vidriadas para obtener las mejores visuales y la mayor iluminación natural, se contrapone con la necesidad de lograr

la mayor eficiencia energética y los más elevados estándares de seguridad. Esto ha derivado en una ampliación exponencial de la oferta de productos transparentes, y en una sofisticación cada vez mayor de sus tecnologías de producción, para dar respuesta a las más heterogéneas demandas de diseño y confort.

Por ello la decisión del tipo de vidrio a utilizar, su espesor, tamaño, color, proporción y su forma de sujeción, merece ser estudiada en profundidad para cada caso en particular, teniendo en cuenta los parámetros de seguridad, resistencia estructural, aislamiento térmico y acústico requerido para su diseño.

Todos los materiales inorgánicos como “el vidrio” y los orgánicos tal como las proteínas requieren de equipo de alta tecnología para caracterizarse y conocer sus propiedades fisicoquímicas. Una técnica de caracterización estructural muy accesible en los laboratorios de análisis instrumental, es la técnica de espectroscopia de infrarrojo. La cual es un subconjunto de la espectrometría de absorción infrarroja.

La espectrometría de infrarrojo es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra. La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancia tienen frecuencias de vibración

específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente el acoplamiento vibracional. La espectroscopia vibracional fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido en particular la espectroscopia de absorción infrarroja (IR) que recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicado.

Una de las grandes ventajas de la espectroscopia IR es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente cualquier muestra con independencia del estado en que se encuentre: líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, films, gases o superficies son algunos ejemplos.

Como primera aproximación, un espectro IR se obtiene al pasar radiación a través de una muestra y determinar que fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida. La energía particular a la que aparece cada pico en un espectro guarda relación con la frecuencia de vibración de una parte de la molécula. Una de las aplicaciones importantes es que el espectro IR se puede usar como "Huella dactilar" en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia.

Actualmente la espectroscopia de infrarrojo está desarrollándose como una herramienta en los laboratorios de análisis clínicos, que permite detectar diferentes

enfermedades, sin ser una técnica invasiva. Dentro de las enfermedades que se detectan es el cáncer de seno, detección de diferentes enfermedades infecciosas y hasta caries entre otras.

Otra de las técnicas que resulta de mucha utilidad para conocer los estados de oxidación de los iones, la generación de oxígenos puentes y oxígenos no puentes en los materiales ya sea orgánicos o inorgánicos. Es la técnica que se conoce como espectroscopia de fotoemisión de electrones de rayos X (XPS).

CAPITULO I

1.1. DEFINICIÓN DE VIDRIOS

El concepto de "vidrio" hoy en día se ha ampliado enormemente respecto al concepto tradicional que se tenía en el siglo anterior, ya que han aparecido en el mercado y en los laboratorios nuevos productos que se diseñan desde una amplia gama de materiales que van desde el 100% de contenido vítreo o fase vítrea "perse", hasta materiales que obtenidos por un proceso de fusión y enfriamiento a diversas velocidades, pueden dar lugar incluso con tratamientos de nucleación y crecimiento cristalino a una amplia gama de productos conteniendo diversos porcentajes de "fase vítrea" o "vidrio" en su microestructura final. En realidad tanto "el vidrio" como este tipo de productos tienen amplios usos desde domésticos a tecnológicos y se denominan con el nombre genérico de "materiales vitrocerámicos o vitrocristalinos" ¹⁻³

Consecuentemente, a lo largo de este trabajo nos referiremos en general al término: "productos vítreos", considerando las materias primas necesarias para la obtención de este amplio tipo de materiales, ya que se extienden desde los vidrios convencionales basados en los sistemas generales de composición: $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ y $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ hasta los de tipo vitrocerámico que se formulan principalmente en sistemas del tipo: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Entre estos hay una amplia gama de productos vítreos como son los esmaltes (capas vítreas sobre soportes de metales), vidriados (capas vítreas sobre soportes de tipo

cerámico), que se obtienen a partir de vidrios enfriados bruscamente en agua por una operación denominada "fritado ó quenching" dando lugar a vidrios en polvo que se denominan "fritas".

1.2. VIDRIO NATURAL.

Las distintas variedades de vidrio natural se formaron a partir de magmas que, dependiendo de las condiciones en que se produjo su enfriamiento, no cristalizaron y por tanto no formaron especies minerales de composición definida. De todos ellos, la más importante y la más vinculada al hombre prehistórico fue la obsidiana (ver figura 1), la cual permitió la doble finalidad de funcional y ornamental, que el hombre desde el origen de los tiempos siempre ha buscado.

La obsidiana es un cristal formado de silicato de aluminio y óxido silicio que ha surgido del útero ardiente de la Madre Tierra, del interior de un volcán de fuego, es de estructura francamente vítrea de color negro o verde oscuro, muy dura, con fractura concoidea y astillable en trozos de bordes muy cortantes. Un aspecto relevante de la obsidiana proviene del México antiguo, es su uso en el arte de la adivinación del cual el hombre prehistórico se ha servido para conformar ornamentos, herramientas y armas. Desde la creación de espejos rústicos, cuchillos, puntas de lanzas y flechas de las culturas antiguas; hasta las actuales cuchillas quirúrgicas, este tipo de vidrio ha mantenido un vínculo continuo con el hombre tanto en el ámbito funcional como en el decorativo.



Figura. 1 Obsidiana Vidrio Natural.

De los tipos de vidrio conocido el más común para la mayoría de las aplicaciones es el que se obtiene de la fusión de sílice, caliza y álcalis.

1.3. FUNDAMENTO DE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

Es un método de estudio de sustancias en el estado gaseoso, líquido o sólido a base de su espectro de absorción o reflexión en el rango IR del espectro electromagnético. Se basa en las distintas absorciones del espectro de IR de determinados grupos funcionales que puede presentar una molécula.

Con el espectro de infrarrojo se puede saber fácilmente el tipo de compuesto (grupos OH, grupo amina, telurios, etc.)

Para entender la espectroscopia vibracional es necesario tener claro dos puntos fundamentales como son:

1. Conceptos básicos

- Estados vibracionales y energía
- Modos normales de vibración
- frecuencia de vibraciones

2. Técnicas

- Espectroscopía infrarroja
- Regiones del IR
 - Grupos funcionales
 - "Huellas digitales"
- Número de ondas e intensidad
- Reglas de selección
- FTIR y sus ventajas.

El primer punto puede ser explicado con la tabla I, donde se expresan a diferentes longitudes de onda los tipos de radiación y tipos de transición y puede ser apreciado que el IR en la tabla I se denota en color amarillo.

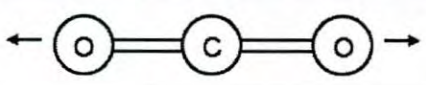
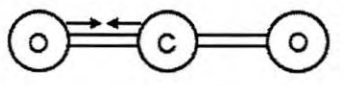
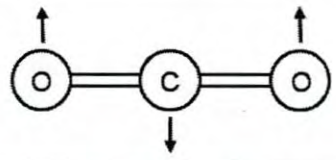
Los estados vibracionales y la energía están correlacionados en la gráfica que permite visualizar las frecuencias de vibración con las distancia internuclear y su cálculos mediante la ecuación de frecuencia en función de la masa reducida y la constante de fuerza de enlace para un sistema de dos átomos.

Por otro lado los modos normales de vibraciones para IR son descritos en la tabla II, especificándose los tipos de estiramiento y las deformaciones que presenta el CO_2 .

Tabla I. Espectro electromagnético.

Frecuencia (Hz)	Longitud de onda	Tipo de radiación	Tipos de transición
$10^{20} - 10^{24}$	$10^{-12} - 10^{-16}$ m	Rayos gamma	Nuclear
$10^{17} - 10^{20}$	1 nm - 1 pm	Rayos X	Electrones internos
$10^{15} - 10^{17}$	400 - 1 nm	Ultravioleta	Electrones externos
4.3×10^{14} - 7.5×10^{14}	700 - 400 nm	Visible	Electrones externos
$10^{12} - 10^{14}$	2.5 μ m - 700 nm	Infrarrojo	Vibraciones
$10^8 - 10^{12}$	1 mm - 2.5 μ m	Microondas	Rotaciones
$10^0 - 10^8$	10^8 - 1 m	Radiofrecuencia	Inversión de SPIN

Tabla II. Modos normales de vibraciones.

		cm^{-1}	IR
estiramiento (sim)		1340	-
estiramiento (asim)		2349	+
deformación		667	+

1.3.1. FTIR ESPECTROSCOPIA IR CON TRANSFORMADA DE FOURIER.

Al utilizar la transformada de Fourier podemos mencionar las siguientes ventajas:

1. Mejor relación señal/ruido ya que la luz no debe pasar por un monocromador.
2. Se miden todas las frecuencias a la vez lo que da mucha mayor rapidez
3. Puede tener una resolución de menos de 0.01 cm^{-1}
4. Los espectros pasan necesariamente por una computadora lo que facilita el análisis y manejo espectral.

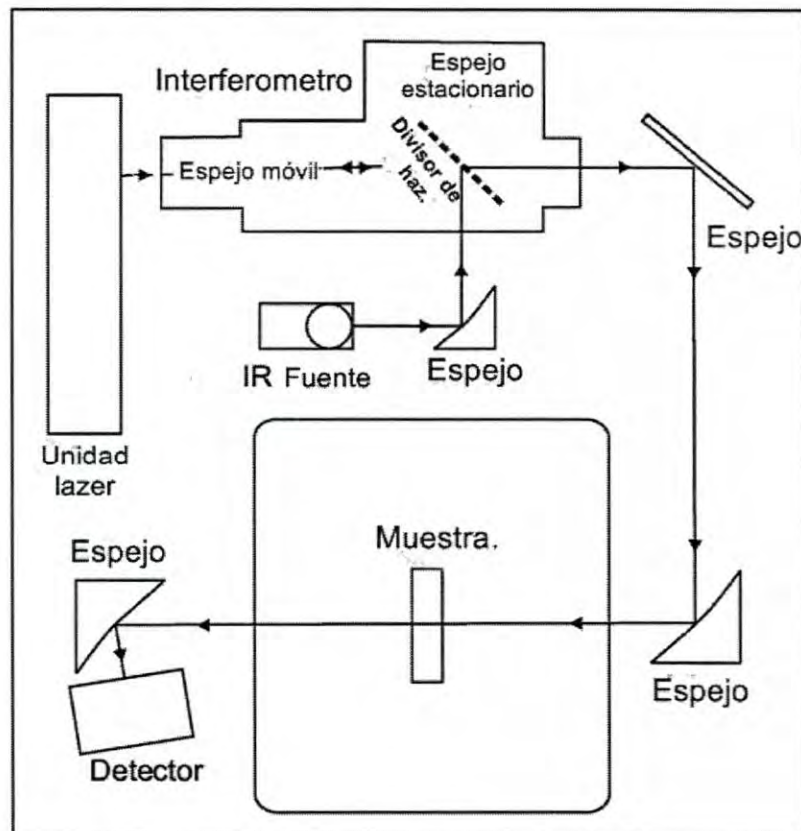


Figura. 2 Diagrama de distribución de las componentes de un espectrofotómetro de IR.

1.4. FUNDAMENTO DE FOTOEMISIÓN DE ELECTRONES XPS.

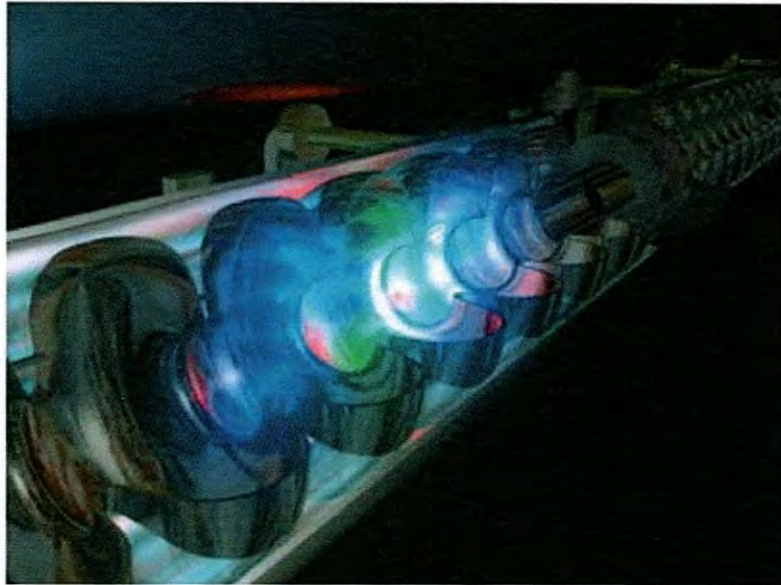


Figura. 3 Fotoemisión de electrones XPS.

Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por Rayos-X (XPS) es una técnica de superficie altamente sensible, la cual puede proveer información de composición, permitiéndonos identificar y cuantificar los elementos químicos en la región superficial de un polímero sólido y darnos información también del estado de los enlaces, su número de oxidación y funcionalidad.

Los rayos-X excitan electrones desde el núcleo o bandas de valencia, y son expulsados. El espectrómetro de fotoelectrón mide cuantitativamente el número de fotoelectrones como función de la energía incidente sobre la superficie, por lo que puede determinar la composición de superficie de diferentes especies.

1.4.1. ESPECTROSCOPIAS ELECTRÓNICAS.

Clasificación:

Espectroscopias de emisión de electrones.

- Espectroscopia de fotoemisión XPS, UPS.
- Espectroscopia Auger AES.
- Espectroscopia de emisión de campo.
- Espectroscopia de pérdida de energía EELS.
- Espectroscopia de aparición de potencial. APS

1.4.2. INSTRUMENTACIÓN.

Está conformado por (ver figura 4):

- Fuente de rayos X.
- Una cámara de alto vacío.
- Lente detectora de electrones.
- Analizador de energía de electrones.
- Cámara aislante MU-metal.
- Sistema detector de electrones.
- Manipuladores de fases.

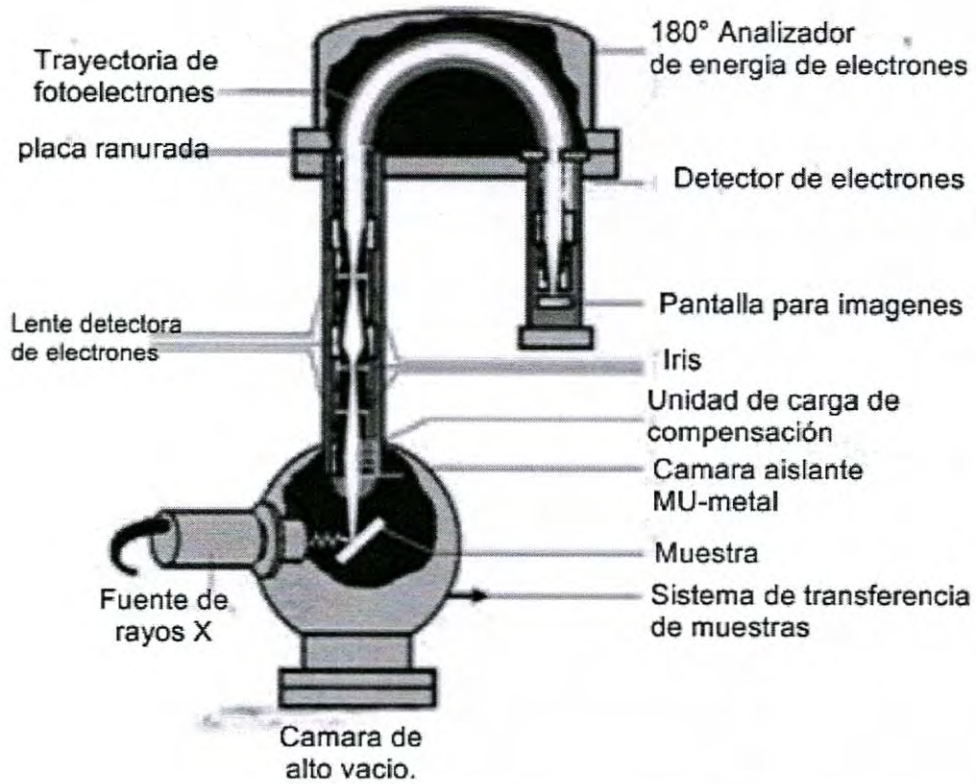


Figura. 4 Componentes que conforman al equipo de XPS

1.5. APLICACIONES DE LOS VIDRIOS DE GERMANATO DE SODIO.

Infinidad de avances tecnológicos, y por tanto científicos, se deben al desarrollo de objetos contruidos con vidrio (ver tabla III y Fig. 5). Sus propiedades tanto químicas como ópticas permitieron desarrollar numerosos experimentos claves en la historia de la ciencia, como ser el cultivo de microbios en probetas de cuello de cisne realizado por Pasteur ⁴ o el tubo de rayos catódicos, comienzo de la física de partículas ⁵

El vidrio en la ciencia, es muy útil para el desarrollo de cultivo de bacterias, por ejemplo en la investigación y desarrollo de antibióticos.

La aplicación en las distintas clases de lentes es uno de los usos más extendidos del vidrio, sobre todo como aparatos de medición para la ciencia.

Los espejos son otra de las aplicaciones importantes del vidrio. Además de sus usos comunes, aparatos como los telescopios de reflexión y los generadores de rayos láser los llevan en su mecanismo.

También el desarrollo de vidrios especiales mejoró la investigación científica, proporcionando elementos para trabajar en experiencias específicas, con necesidades particulares. Tres vidrios que se pueden mencionar como de uso en la investigación son:

- Pyrex: Más resistente a los cambios de temperatura que otros vidrios por eso se usan en laboratorios de análisis clínico.
- Vidrio Uviol: Transparente a la radiación ultravioleta, a la que el común de los vidrios es opaco. Sirve para experiencias de óptica o cuando se necesite el paso de la luz ultravioleta hacia el contenido del recipiente.
- Vidrio Neutro de Jena: Resistente a los reactivos, que se usan en los laboratorios de análisis clínico.

Tabla III. Tipos de productos vítreos en el mercado y sus aplicaciones comerciales.

TIPO DE PRODUCTO VÍTREO	FORMA DEL PRODUCTO VÍTREO	APLICACIONES O USO
VIDRIOS MASIVOS	Vidrio plano Vidrio hueco	Construcción Doméstico, industrial, farmacéutico, ampollas.
VIDRIOS POROSOS	En placas Granulados.	Construcción, industria, microscopios. Biológico, construcción.
FIBRAS VITREAS	Fibras largas Fibras cortas	Construcción, endoscopia (medicina), cardiología. Composites
VIDRIOS EN CAPAS o VIDRIADOS	Según grosor y soporte (Frita: es un precursor vítreo)	Azulejos y pavimentos, cerámicos, recubrimientos.
VITROCERAMICOS	Masivos: convencionales/ petrúrgicos sintetizados.	Industria, construcción. Lab. De Químicos (morteros).



Figura 5.- Usos del vidrio.

1.6. TIPOS DE PRODUCTOS VÍTREOS

El vidrio es un material artificial o incluso natural que se obtiene por enfriamiento a una velocidad determinada de una mezcla de componentes de tipo inorgánico fundida o bien en el enfriamiento de ciertas rocas fundidas. Desde el punto de vista industrial se logra por este procedimiento, así como por diversos métodos de moldeado, una amplia variedad de materiales con múltiples usos en la vida ordinaria, construcción, industria, tecnología, investigación ⁶, etc. En el caso de "vidrios naturales" no sólo han tenido diversas aplicaciones prácticas como utensilios en diversos pueblos antiguos como es el caso de las obsidianas, sino que además tienen un gran interés su estudio en el campo de la Geoquímica.

Aunque desde hace siglos la naturaleza proporciona los componentes esenciales para la fabricación de vidrios con componentes abundantes y de fácil extracción, hoy en día se utilizan además productos químicos sintéticos y una amplia gama de residuos. Para la formulación de composiciones vítreas en vidrios de óxidos se refieren las mismas en razón de las proporciones de ciertos óxidos y en función de su carácter o papel en la estructura del fundido. Así, desde el punto de vista estructural el vidrio está constituido por:

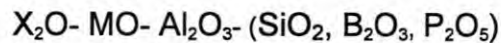
a) Óxidos formadores de la red vítrea, vitrificantes, tales como SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 para los tipos de productos vítreos más generales o tradicionales; b) Óxidos modificadores de la red vítrea, fundentes, que aportan enlaces por los denominados "oxígenos no-puente", tales como óxidos alcalinos: Na_2O , K_2O , Li_2O entre otros. También los óxidos alcalinotérreos: CaO , MgO y los óxidos

"estabilizantes" que tienen un carácter intermedio⁷ o anfótero, aportando los denominados "oxígenos puente", tales como: Al_2O_3 , Fe_2O_3 .

Además de estos componentes básicos los productos vítreos incorporan otros óxidos que cumplen diversas funciones secundarias: afinantes, colorantes, decolorantes, opacificantes, fluidificantes, catalizadores o nucleantes de la cristalización (en el caso de vitrocerámicos), etc.

1.7. COMPONENTES Y COMPOSICIONES DE LOS PRODUCTOS VÍTREOS.

De manera esquemática se suelen dar las composiciones de los vidrios en forma de óxidos englobadas en un sistema multicomponente del tipo:



en la que: (SiO_2, B_2O_3, P_2O_5) son los óxidos "formadores de la red vítrea" o "vitrificantes" bien por separado o combinados en algunas composiciones como óxidos mayoritarios. $X_2O- MO$ representan los elementos "fundentes" constituidos por óxidos modificadores de la red vítrea. La presencia de óxidos como el de aluminio asegura la estabilidad de la red vítrea por lo que se denominan "estabilizantes" y además se incluyen otros componentes "secundarios" en proporciones minoritarias de los que se hará referencia más adelante. Si se consideran las aplicaciones de los productos vítreos dentro de los "vidrios convencionales" o que tradicionalmente han tenido más usos desde la invención del vidrio (parece ser que por los fenicios en el tercer milenio A. de C.)⁸ este tipo de vidrios basados en el sistema sodio cálcico y con sílice como formadora de la red vítrea, presentan diversas composiciones básicas en función de su uso: para botellas, ventanas, fachadas de edificios o artículos de laboratorios químicos.

Los vidrios sodocálcicos se formulan en el diagrama de fases $Na_2O-CaO-SiO_2$ dentro del campo primario de la cristalización de la fase cristalina devitrita: $Na_2O.2CaO.3SiO_2$ que aparece como defecto del vidrio, junto con las fases wollastonita ($CaO.SiO_2$) e incluso tridimita (fase de alta temperatura de la sílice).

CAPITULO II

2.1. MATERIAS PRIMAS PARA FABRICAR VIDRIOS.

Las materias primas empleadas para la fabricación de los vidrios convencionales pueden clasificarse, siguiendo un criterio basado en el papel que desempeñan durante el proceso de fusión, en cuatro grupos principales:

- 1.- Vitrificantes.
- 2.- Fundentes.
- 3.- Estabilizantes.
- 4.- Componentes secundarios.

Desde el punto de vista estructural, los vitrificantes corresponden a los óxidos formadores de red, los fundentes, a los óxidos modificadores, y los estabilizantes a aquellos óxidos que, bien pueden actuar de ambas maneras, o bien por su carácter intermedio, no son asimilables a ninguno de los dos grupos anteriores.

Entre los componentes secundarios se incluyen las materias primas que se incorporan en proporciones generalmente minoritarias, con fines específicos, pero cuya intervención no es esencial en lo que a la formación de vidrio se refiere. Tales componentes pueden ser afinantes, colorantes, decolorantes, opacificantes, fluidificantes, etc. su gran variedad y la diferente forma en que pueden asentarse en el retículo vítreo impiden clasificarlos en un único grupo estructural.

2.1.1. VITRIFICANTES

Se trata de aquellas materias primas que aportan óxidos formadores de red, es decir óxidos que en condiciones habituales de fusión y enfriamiento dan lugar a vidrios estables y con producción y aplicaciones industriales de usos generales. En este sentido la materia prima vitrificante de uso más común es la sílice.

SÍLICE.- El aporte de sílice a la composición vítrea siempre se ha realizado por la adición de arenas de cuarzo en su formulación, aunque no queda excluido el aporte de este formador de red con la adición de minerales más complejos. El uso de cuarcitas y de areniscas también es posible. Pero en cualquier caso, la arena es la materia prima básica para la obtención de la mayor parte de los vidrios. El principal criterio para el uso de una roca silíceas en la formulación de un vidrio industrial es su riqueza en SiO_2 , que debe ser al menos de un: 99,5-98,5 %, pudiéndose aportar con adiciones de feldespatos o caolín inclusive, pero siempre sin superar el 0.1-0.5 % de Al_2O_3 en la composición del baño fundido.

Es tal la importancia del uso de la arena en la producción de vidrios que el mercado de arenas en el mundo comprende un 18% para la fabricación de vidrio plano y un 39% para la fabricación de "vidrio hueco" o de botellería. El vidrio de plomo, también denominado "vidrio cristal" implica un menor uso de arenas (un 3%) al mismo nivel del "vidrio soluble" de silicato sódico que representa también un 3%.

2.1.2. FUNDENTES.

La finalidad de este grupo de componentes es favorecer la formación del vidrio, rebajando su temperatura de fusión, y facilitar su elaboración. Los óxidos que así actúan son los modificadores de red y, dentro de ellos, son los alcalinos los que mejor cumplen este cometido.

Los minerales que aportan óxidos fundente (PbO, ZnO, compuestos de flúor) son básicamente óxidos puros o bien, compuestos químicos que contienen óxidos que al introducirse en la red vítrea facilitan la obtención de menores intervalos de fusión para el vidrio. El óxido de plomo se aporta generalmente como: Minio (PbO_4), litargirio (PbO) o carbonato de plomo $2PbCO_3 \cdot 1(OH)$.

El óxido de cinc se suele incluir como tal óxido en forma blanca o gris (en este caso conteniendo además 5% PbO). El flúor se puede añadir como productos químicos de fluorsilicato de sodio ($NaSiF_4$), fluoruro de aluminio (AlF_3) o incluso como fluoruros de sodio o de calcio (NaF, CaF_2). Pero también puede incluirse a partir de minerales tales como: criolita ($NaAlF_6$) o espato flúor (CaF_2).

ÓXIDOS ALCALINOS.- En la formulación de vidrios convencionales sodocálcicos se suele incorporar el óxido de sodio a partir de sosa Solvay (Na_2CO_3), o menos frecuentemente como Na_2SO_4 (que aporta hasta un 20-25% de óxido de sodio)

que actúa además como agente afinante de la mezcla fundida facilitando la eliminación de burbujas en el vidrio. La adición de este sulfato puede dar lugar a ciertos problemas de corrosión en los refractarios del horno, coloración amarillenta y separación de fases produciendo un defecto conocido como "bulones o burbujas de sulfato"⁹. Las fuentes naturales de sulfato sódico suelen ser: thenardita (Na_2SO_4), glauberita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$) o mirabilita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

La inclusión de óxido de sodio se hace hoy en día en su mayor proporción en forma del producto comercial denominado: "soda ash" (ceniza o polvo conteniendo óxido de sodio).

Se trata de un producto químico básico cuyo mayor uso es en la industria del vidrio y que puede ser producido a partir de minerales o de manera sintética. Siendo EEUU el mayor productor mundial de este tipo de materia prima, China está alcanzando actualmente cuotas similares de producción. Europa alcanza la tercera posición en la producción de esta materia prima, que representa en el total mundial un porcentaje de uso en la industria del vidrio del 51 % de la producción total, distribuyéndose el 21 % para la fabricación de vidrio plano, el 24% para vidrio hueco y el 6% para otros tipos de vidrio¹⁰. Otras posibilidades para incluir sodio en el vidrio es la utilización de rocas naturales: rocas magmáticas (nefelina- sienita, fonolitas, traquitas o vidrios volcánicos como obsidiana, riolitas, perlitas, etc.). Aún así, hay que considerar si algunos de estos minerales y rocas aportan cantidades importantes de iones F^- y Cl^- , del orden del 0,2-0,3%, que

aumentarían la contaminación ambiental. El óxido de potasio se suele añadir como carbonato potásico o a partir de rocas naturales feldespáticas con minerales tales como la ortoclasa o la leucita ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$).

La silvina y la carnalita son los minerales a partir de los cuales se obtiene carbonato de potasio, así como de las melazas del azúcar de remolacha⁶. Es interesante conocer que en la Edad Media se usaron cenizas vegetales muy ricas en K_2O para la fabricación de vidrios de los vitrales de las catedrales¹¹.

Otros óxidos de elementos alcalinos como el de litio tienen menor aplicación en la industria del vidrio convencional, utilizándose únicamente en muy baja proporción como corrector de ciertas propiedades en algunos vidrios para mejorar ciertas propiedades ópticas como el brillo o para corregir los valores del coeficiente de dilatación térmica. En cualquier caso, este óxido tiene actualmente gran uso en la producción de materiales vitrocerámicos como el Pyroflam.

ÓXIDOS ALCALINOTÈRREOS.- El óxido de calcio, CaO , que es común en los vidrios convencionales sodo-cálcicos que vienen obteniéndose desde la civilización romana, se aporta generalmente como caliza ($CaCO_3$) o como aragonita, aunque también puede formularse con cal viva (CaO) o cal apagada ($Ca(OH)_2$). También puede incluirse este óxido a partir de ciertos feldespatos como la anortita.

El óxido de magnesio cumple un papel semejante al del óxido de calcio en la formulación de vidrios, mejorando algunas propiedades, pues añadido en pequeñas proporciones da lugar a vidrios más estables. Se puede añadir con dolomita (CaCO_3 MgCO_3) o como magnesita (MgCO_3), aunque es menos recomendable debido a su elevado contenido en impurezas de óxidos de hierro. La granulometría recomendable para evitar segregaciones en la mezcla debe estar en el intervalo: 0.1-0.5 mm. Muy recientemente, se ha llegado a proponer la inclusión de un mineral del grupo de la clorita, sheridanita ($5\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), como materia prima para la producción de vidrio de botellas¹². El óxido de bario como productos químicos puros (BaCO_3 ó $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), o bien desde especies minerales tales como: baritina, BaSO_4 o whiterita, BaCO_3 . La adición de bario en vidrios mejora las propiedades ópticas de brillo e índice de refracción y cumple un papel parecido a la adición de PbO en la formulación de vidrios, sobre todo en los de aplicaciones especiales.

OTROS ÓXIDOS DE CATION BIVALENTE. El óxido de cinc, ZnO , se añade en pequeñas proporciones a ciertos tipos de vidrio (no mayores del 5%) pues mejora la resistencia química y eleva el índice de refracción, aumenta la dureza y facilita el afinado al reducir la viscosidad a elevadas temperaturas. Se suele añadir como smithsonita (ZnCO_3), como cincita (ZnO) o incluso como hemimorfita ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Pero puede añadirse a partir de preparados de cinc procedentes de procesos hidrometalúrgicos, aunque en este caso puede contener impurezas de PbO y de Fe_2O_3 .

2.1.3. ESTABILIZANTES.

Se considera el que más frecuentemente interviene en la composición de los vidrios industriales es el aluminio.

El Al_2O_3 se incorpora normalmente en vidrios en baja proporción: del 1 al 3%, aunque puede añadirse en mayores proporciones en vidrios especiales. Suele aportarse como tal en el caso del Al_2O_3 , a partir de hidróxidos de aluminio tanto naturales como sintéticos (diasporo, bauxita o hidrargilita), o bien a partir de minerales y rocas que incluyen alúmina en su composición, como los feldespatos, o incluso ciertos tipos de minerales de la arcilla con capacidad fundente en ciertas composiciones. También pueden utilizarse algunas rocas aluminosas como el granito, como veremos más adelante con un ejemplo de formulación a partir de residuos de canteras de piedra natural, traquitas e incluso nefelina-sienita. A veces se puede usar incluso caolín ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) pero aunque puede agregarse en muy pequeños tamaños de partícula (incluso menores de $2 \mu\text{m}$) presenta la desventaja de su difícil disolución en fundidos, de manera que se puede incluso segregar fácilmente de la mezcla fundida. La adición de feldespatos, por otra parte, en la formulación de vidrios presenta la ventaja de sus relativamente bajas temperaturas de fusión y su fácil incorporación a la mezcla fundida. La siguiente Tabla IV resume las principales materias primas utilizadas para incorporar alúmina en vidrios.

Los feldespatos, de hecho, son ampliamente usados por la industria del vidrio plano, vidrio hueco y vidrios especiales, aunque algunos de ellos, dependiendo de su grado de pureza, pueden aportar contenidos de óxidos de hierro entre 0,03 y el 0,15%, lo cual puede inducir cierta coloración en el caso de vidrios transparentes. El aporte de alúmina como tal óxido en varios tipos de feldespatos comerciales suele abarcar el intervalo de 15 - 20% en peso. En cualquier caso el óxido más determinante para su capacidad de fusión de la mezcla vitrificable está relacionado con el diferente contenido en los óxidos alcalinos: K_2O (en el orden del 2-3%) o Na_2O (en el orden del 7-8%). Incluso arenas feldespáticas pueden ser añadidas en la fabricación de vidrio, ya que a la adición de sílice se consigue una cierta adición de un elemento fundente que facilita el proceso de fusión.

La adición de feldespatos permite además, simultáneamente con la adición de Al_2O_3 , la incorporación de elementos alcalinos y alcalinotérreos según el tipo añadido: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ en el caso de la albita; $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ en el caso de la ortoclasa; $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ en el caso de la anortita, $(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2) + (CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2, \text{ variable})$ si se trata de oligoclasa y $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ si el feldespato que se añade al vidrio es celsiana.

Tabla IV. Materias primas que aportan Al₂O₃ en la formulación de productos vítreos.

GRUPO	MATERIA PRIMA	FÓRMULA
Productos químicos puros	Alúmina calcinada Hidróxido de aluminio Nitrato de aluminio	Al ₂ O ₃ Al(OH) ₃ Al(NO ₃) ₃ · 15 H ₂ O
Óxidos de aluminio	<u>Diasporo</u> <u>Bauxita</u> <u>Hidrargilita</u>	<u>Al₂O₃ · H₂O</u> <u>Al₂O₃ · 2H₂O</u> <u>Al₂O₃ · H₂O</u>
Feldespatos	Ortoclasa Plagioclasa Anortita	(K,Na) ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂ (Ca,Na) ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂ CaO · Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂
Rocas aluminosas y Arcillas	Granito Traquita Nefelina- sienita Caolín	aportaría hasta 16%Al ₂ O ₃ " 16%Al ₂ O ₃ " 23%Al ₂ O ₃ " 23%Al ₂ O ₃
Alternativas recientes (Jordan et al., 2005)	Sheridanita	Aportaría en un baño de vidrio común hasta un 7,5% de MgO y un 4,7% de Al ₂ O ₃

2.1.4. COMPONENTES SECUNDARIOS.

En las composiciones de productos vítreos de todo tipo se añaden a los componentes antes citados una serie de aditivos como componentes secundarios generalmente en pequeñas proporciones. Estos aditivos o componentes secundarios cumplen diversas funciones y básicamente son:

Afinantes: Que permiten durante el proceso de fusión favorecer la eliminación de burbujas. Los más usados son: Sb_2O_3 , As_2O_3 , Na_2SO_4 , KNO_3 , $NaNO_3$, etc.

Opacificantes: Permiten dispersar la luz por efecto Tindall por dispersión de pequeños cristallitos dispersos en la matriz vítrea dando lugar a vidrios opales y opacos.

Colorantes: Su adición permite obtener todo tipo de vidrios coloreados en masa. Suelen ser óxidos de elementos de transición, algunos pares redox y elementos en estado coloidal que se logran introducir por diversos procedimientos en la masa vítrea.

Decolorantes: Son elementos que se añaden para neutralizar efectos de color producidos por impurezas de las materias primas. Un ejemplo es la adición de selenio para neutralizar el efecto de coloración de los óxidos de hierro.

Solarizantes: Son elementos u óxidos que se añaden, como es el caso del MnO_2 , para producir efectos de la irradiación solar sobre la coloración y transmisión óptica del vidrio.

Activantes de propiedades específicas: Son óxidos o elementos (metálicos generalmente, en este caso los pares redox juegan también un papel importante) que se añaden para obtener respuestas activas del vidrio de todo tipo (fotosensibilidad, termosensibilidad, electrocromicidad, etc.).

2.2. PROCESO DE ELABORACIÓN DEL VIDRIO.

Básicamente, el principio de la fabricación del vidrio ha permanecido invariable desde sus comienzos, pues las principales materias primas y las temperaturas de fusión no han sido modificadas. Sin embargo, las técnicas se han transformado para conseguir un proceso de producción más acelerado, y los investigadores han elaborado diferentes compuestos para combinarlos con el material bruto y así variar las propiedades físicas y químicas, de manera que sea posible disponer de una amplia gama de vidrios para diversas aplicaciones.

El vidrio se fabrica en un horno de fusión, en donde se calienta una mezcla que casi siempre consiste en arena silícea (arcillas) y óxidos metálicos secos pulverizados o granulados. En el proceso de la fusión (paso de sólido a líquido) se forma un líquido viscoso y la masa se hace transparente y homogénea a temperaturas mayores a 1 000 °C. Al sacarlo del horno, el vidrio adquiere una rigidez que permite darle forma y manipularlo. Controlando la temperatura de enfriamiento se evita la desvitrificación o cristalización.

En la antigüedad la fusión se hacía en moldes de arena hechos en casa, como se ve en la (figura 6), pero para la industrialización de este proceso fue necesario construir grandes hornos (figura 7), donde además de las materias primas se podían añadir trozos de vidrio viejo de desecho.

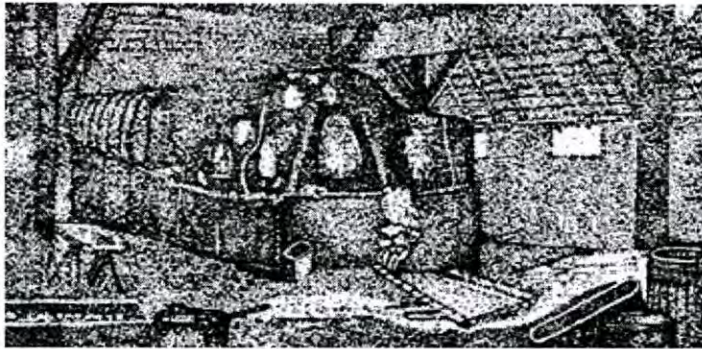


Figura 6. Horno de fusión casero antiguo (siglo XVII).



Figura 7. Horno tanque.

Durante los tiempos primitivos de la industria del vidrio, las únicas materias primas que se utilizaban en su fabricación eran las arcillas. Hoy en día se emplean distintas mezclas para obtener diferentes tipos. Por ejemplo, los bloques de vidrio se fabrican en moldes con una mezcla de arena de sílice, cal y sosa, y se les añade dolomita, arcilla de aluminio y productos para el refinado. En la actualidad muchos materiales desempeñan un papel importante, pero las arcillas siguen siendo fundamentales.

2.2.1. FUSIÓN

A medida que la arena y la ceniza de soda son recibidas, se muelen y almacenan en depósitos en altura, en espera del momento en que serán transferidas a través de un sistema de alimentación por gravedad a los pesadores y mezcladores. En los mezcladores las materias primas son dosificadas y combinadas con vidrio reciclado para formar una mezcla homogénea, la cual es trasladada por medio de cintas transportadoras a un sistema de almacenamiento de cargas (batch) donde es contenida antes de ser depositada en él alimentador del horno de fundición.

Al entrar la carga al horno a través de los alimentadores, ésta flota en la superficie de la masa de vidrio fundida. Una vez que se funde, pasa al frente del baño y eventualmente fluye a través de la garganta de carga al refinador, donde es acondicionada térmicamente para descargar al proceso de formado (ver figura 8).

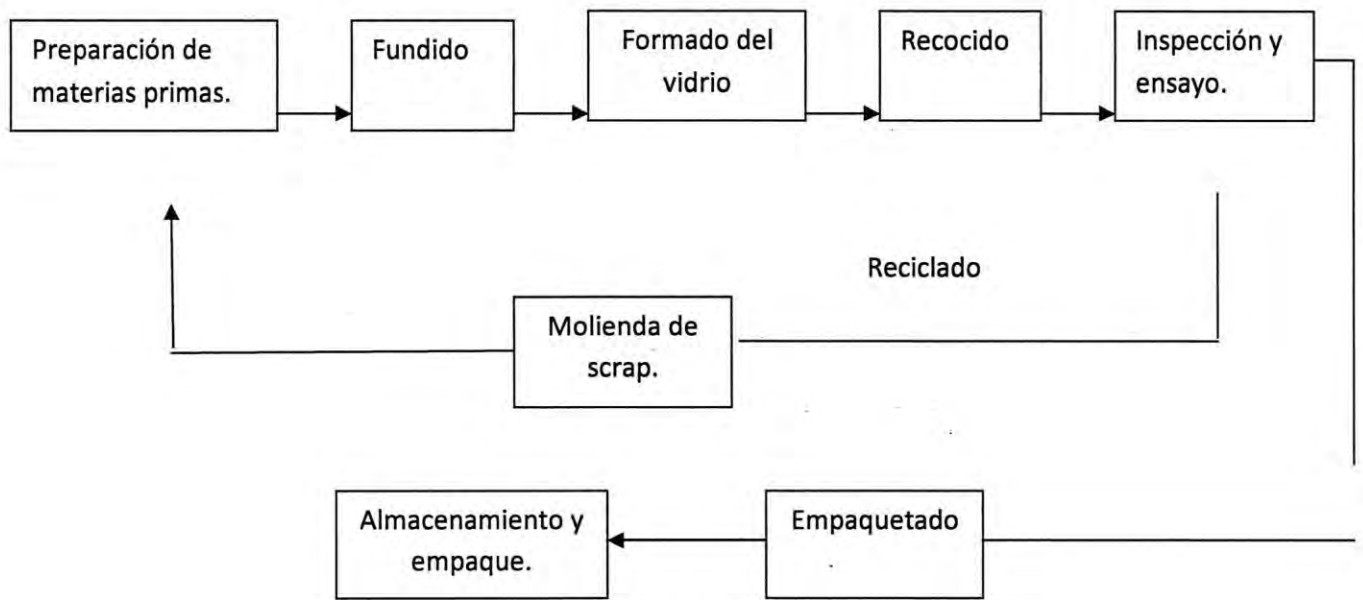


Figura 8. Etapas básicas del proceso de producción del vidrio.

En esta operación son utilizado tanto hornos de crisol como de tanque o continuos, dependiendo principalmente de la cantidad de vidrio a producir. En general para la producción en menor escala se utilizan hornos de crisol, mientras que en las de mayor se suelen utilizar hornos continuos.

2.2.1.1. HORNOS DE CRISOL.

Los hornos de crisol son estructuras construidas de material refractario, resistente a los ataques del vidrio a cualquier temperatura. Durante el proceso de fundido en crisol, no hay contacto directo entre el horno y el vidrio y en general en el horno se pueden utilizar varios crisoles a la vez.

Los hornos de crisol son utilizados donde los artículos de vidrio son formados manualmente o por soplado a boca. Un crisol tiene una vida útil de cerca de 30 ciclos pudiendo producir entre 18 y 21 toneladas de vidrio.

2.2.1.2. HORNOS DE TANQUE O CONTINUO.

Este tipo de horno es utilizado donde es necesario un flujo continuo de vidrio para la alimentación de máquinas automáticas de formado, por su mayor eficiencia en el uso del combustible es empleado principalmente para la producción en gran escala.

Un horno de tanque consiste de una tina (con una capacidad de hasta 2000 toneladas, construida de un material refractario) y de una estructura donde tiene lugar la combustión.

Para alcanzar altas temperaturas de fusión con economía de combustible, son usados sistemas regenerativos y recuperativos, los cuales utilizan los gases de escape para calentar el aire de combustión que ingresa.

Mientras que en el sistema recuperativo el intercambio de calor entre el aire y los gases de escape es continuo, en el sistema regenerativo los gases de escape son pasados a través de una gran cámara con bloques de refractarios dispuestos de forma tal que permitan el libre flujo de los gases, siendo la obra de ladrillos calentada por éstos.

Después de aproximadamente 20 minutos, la dirección de los gases es invertida, pasando entonces el aire de combustión por la masa de ladrillos calientes;

aprovechándose de ésta forma el calor recolectado anteriormente para precalentar el aire de combustión.

CAPITULO III

3.1. PREPARACIÓN DE MUESTRAS EN EL LABORATORIO.

La materia prima utilizada para la fabricación de nuestros vidrios fueron óxidos grado reactivo con alta pureza de 99.999 de la marca sigma – aldrich. Para obtener el óxido de sodio fue necesario utilizar carbonato de sodio, este compuesto se descompone a 851°C en óxido de sodio y CO₂. Otro de los reactivos es GeO₂ el cual se introdujo como dióxido de germanio y un tercer componente es CeO₂ que corresponde al óxido de cerio IV, así estos tres reactivos conforman al sistema ternario Na₂O-CeO₂-GeO₂ que es la base de nuestros vidrios. La tabla V presenta la formulación teórica, obtenida a partir del triángulo de Gibbs. La elaboración del vidrio requirió de crisoles de alta alúmina de la marca Coors que pueden ser usados hasta 1750°C. Dado que estos crisoles son fabricados con alta alúmina sinterizada, no presentan una porosidad considerable por lo que los reactivos no reaccionan con las paredes del crisol de forma considerable.

El horno con el que se fabricaron los vidrios es de la marca Thermolyne con una capacidad de 1600°C. Este horno posee 8 rampas de temperatura de las cuales solamente dos rampas de temperatura se requirieron para vitrificar nuestras muestras. Las muestras que fabricamos requirieron de 1390°C como temperatura final con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto y una etapa de

acondicionamiento térmico de 60 minutos en la primera rampa, mientras que para la segunda rampa el acondicionamiento térmico fue de 30 minutos.

Las muestras de vidrio se conformaron en un molde de bronce a temperatura ambiente. En general el proceso de fabricación de vidrio se ilustra en la figura 9.

Los espectros de infrarrojo (IR) fueron obtenidos usando un espectroscopio Perkin – Elmer serie 1600 con transformada de Fourier, trabajando en el rango de 1500-380 cm^{-1} .

Tabla V. Composición teórica de los vidrios.

MUESTRA	GeO ₂ (% wt.)	Na ₂ O (% wt.)	CeO ₂ (% wt.)
M1	85	5	10
M2	80	10	10
M3	75	15	10
M4	70	20	10
M5	60	30	10

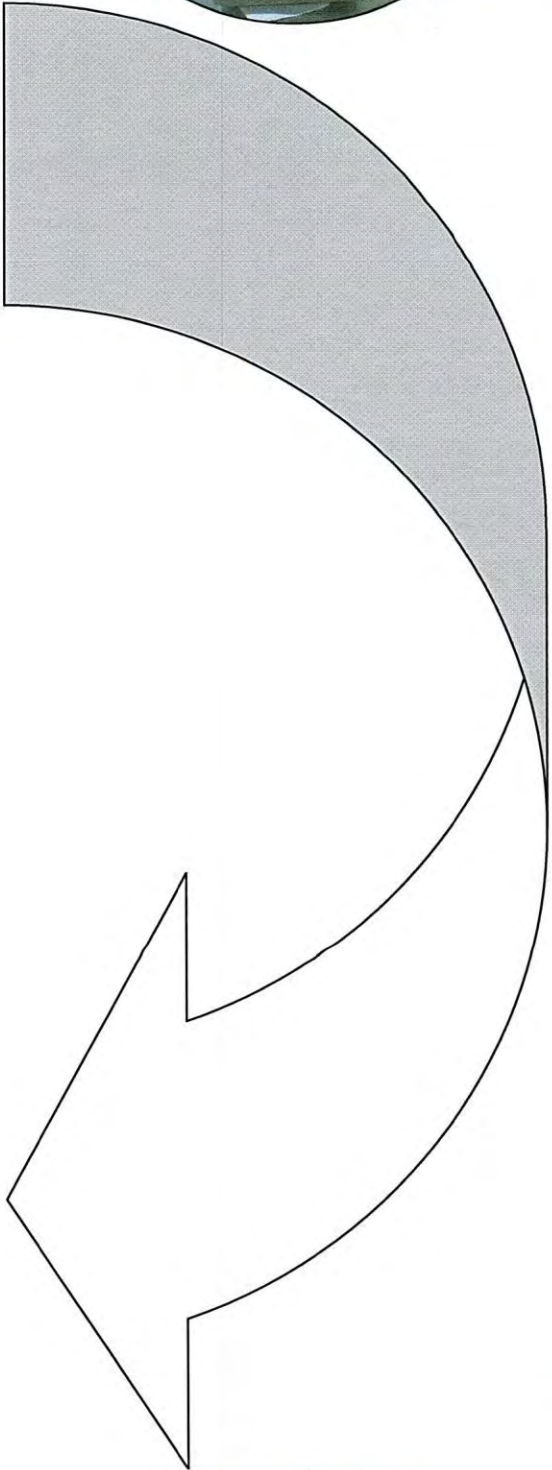


Figura 9. Proceso de elaboración del vidrio

3.2. TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

También abreviada como (IR). Es un método de estudio de sustancias en el estado gaseoso, líquido o sólido, (tanto cristalinas como amorfas) a base de su espectro de absorción o reflexión en el rango IR del espectro electromagnético. Se basa en las distintas absorciones del espectro de IR de determinados grupos funcionales que puede presentar una molécula. Con el espectro de infrarrojo se puede saber fácilmente el tipo de compuesto (grupos OH, grupo amina, telurios, etc.) y con un análisis detallado de este y su comparación con otros espectros catalogados, se puede en muchos casos elucidar completamente la estructura de la molécula. Del mismo modo que el vidrio es objeto de muy distintos requerimientos ópticos con respecto a la radiación UV, en el caso de la radiación IR es necesario poder disponer de diferentes tipos de vidrio que se comparten unos como absorbentes de dicha radiación y otros que opuestamente, sean altamente transparentes a ellos.

El intervalo de mayor interés dentro de esta amplia región espectral es el que queda comprometido entre los 780 μm ., que marca la frontera con la zona visible y los 25 μm que fija el límite superior próximo.

Dentro de él, la mayoría de los vidrios convencionales exentos de iones colorantes presentan una elevada trasmisión hasta unos 2.5 o 3 μm . Esta transparencia, que por otra parte, es insuficiente para su aplicación en óptica infrarroja, cuyos límites están establecidos en longitudes de ondas mucho más

largas: para otros usos resulta excesiva, ya que permite el paso de la radiación infrarroja próxima que es precisamente el intervalo en el que queda comprendida la longitud de onda de la radiación calorífica emitida por la mayoría de las fuentes de iluminación y de calefacción.

La región del espectro infrarrojo abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 que corresponde a longitud de onda de 0.78 a 100 μm , tanto del punto de vista de las aplicación como de las instrucciones, es conveniente dividir el espectro infrarrojo entre regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano.

Espectroscopia IR es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopia de absorción. Así como otras técnicas espectroscópicas, puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra. Esta se puede dividir según el tipo de la radiación que se analiza, en:

a) Espectroscopia de Infrarrojo cercano.

La región espectral (ver tabla VI) del infrarrojo cercano (NIR) se extiende desde el extremo de las longitudes más altas del visible (alrededor de 770 nm) hasta los 3000 nm. Las bandas de absorción en esta zona son sobretonos o combinaciones de las bandas vibracionales de tensión que se producen en la región de 3000 a

1700 cm^{-1} . Los enlaces implicados son por lo general C-H, N-H y O-H. Debido a que las bandas son sobretonos o combinaciones, sus absorbancias molares son pequeñas y los límites de detección son del orden 0,1 %.

Instrumentación y técnica. La instrumentación utilizada en la región del infrarrojo cercano es semejante a la que se emplea para la espectroscopia de absorción ultra violeta/visible. Como fuentes se utilizan las lámparas de tungsteno, y por lo general las cubetas son de cuarzo o sílice fundida como las que se utilizan en el intervalo de 200 a 770 nm. La longitud de las cubetas varía de 0,1 a 10 cm. Los detectores normalmente son fotoconductores de sulfato de plomo. Algunos espectrofotómetros comerciales se han diseñado para trabajar desde 180 a 2500 nm. Y este modo se puede utilizar para obtener espectros de infrarrojo cercano.

Aplicaciones. En contraste con la espectroscopia de infrarrojo medio, la de infrarrojo cercano es menos útil para la identificación y más útil para el análisis cuantitativo de compuestos que contengan agrupaciones funcionales con hidrógenos unidos a carbonos, nitrógenos y oxígenos. Estos compuestos se pueden determinar a menudo con exactitudes y precisiones más semejantes a las de espectroscopia ultra violeta/visible que a las de espectroscopia de infrarrojo medio.

Algunas aplicaciones incluyen la determinación de agua en una variedad de muestras como glicerol, hidracina, películas orgánicas, y ácido nítrico fumante.

La determinación cuantitativa de fenoles, alcoholes, ácidos orgánicos e hidroperóxidos se basa en el primer sobretono de la vibración de la tensión O-H que absorbe alrededor de 7100 cm^{-1} ; la determinación de esteres, cetonas y ácidos carboxílicos se basa en su absorción en la región de 3300 a 3600 cm^{-1} . En este caso la absorción corresponde al primer sobretono de la vibración de tensión del carbonilo.

La espectrofotometría en el IR cercano también es una valiosa técnica para la identificación y determinación de aminas primarias y secundarias en presencia de aminas terciarias en mezclas. Los análisis por lo general se llevan a cabo en disoluciones de tetracloruro de carbono y en celdas de 10 cm .

b) Espectroscopia de Infrarrojo medio.

Se refiere a la espectroscopia de IR medio, una región de frecuencia dividida en las frecuencias de grupos ($2.5\text{-}8\ \mu\text{m}$), y la región de huellas dactilares ($8\text{-}15.4\ \mu\text{m}$).

En la región de frecuencia de grupos, las bandas principales de absorción pueden asignarse a unidades de vibración de una molécula, esto es, unidades que solo dependen en mayor o menor grado del grupo funcional que produce la absorción y no de la estructura completa de la molécula.

Las influencias estructurales aparecen en sí mismas como desplazamientos de las bandas de absorción de un compuesto a otro. El intervalo de ($2.5\text{-}4.0\ \mu\text{m}$) la

absorción es característica de vibraciones de estiramiento del H con elementos de masa 19 o menos.

Cuando están acopladas con masa más pesadas, las frecuencias se superponen en la región de enlace triple. (4.0-5.0 μm) Las frecuencias de enlaces dobles quedan en la región entre (5.0-6.5 μm)

c) Espectroscopia de Infrarrojo lejano.

La región del infrarrojo lejano resulta especialmente útil en el estudio de compuestos inorgánico, puesto que la absorción debida a las vibraciones de tensión y flexión de los enlaces entre átomos metálicos y compuestos inorgánicos u orgánicos tiene lugar generalmente a frecuencias menores de 650 cm^{-1} . Las frecuencias de absorción de los enlaces compuestos orgánicos-metal dependen, por lo común, tanto del átomo metálico como de la porción orgánica de la especie.

Los estudios de infrarrojo lejano de los compuestos inorgánicos también proporcionan una información útil cerca de las energías reticulares de los cristales, y las energías de transición de los materiales semiconductores.

Las moléculas formadas solo por átomos ligeros, absorben en el infrarrojo lejano si poseen modos de flexión estructural que implican a más de dos átomos que no sean hidrógeno. Los derivados del benceno sustituido son ejemplos importantes,

los cuales por lo general presentan varios picos de absorción. Los espectros son a menudo bastantes específicos y útiles por lo tanto para la identificación de un compuesto particular; para asegurarse, también se dispone de frecuencias de grupo en la región del infrarrojo lejano.

En la región del infrarrojo lejano se observa la absorción rotacional pura de los gases, siempre que las moléculas tengan momentos dipolares permanentes.

Los espectrofotómetros de transformada de Fourier son especialmente útiles en los estudios de infrarrojo lejano.

La ventaja en cuanto a energía del sistema interferométrico respecto al dispersivo, por lo general permite una mejora significativa de la calidad espectral. Además la aplicación de redes a esta región espectral resulta complicada por la superposición de las distintas órdenes de la radiación difractada.

Tabla VI. Zonas del espectro electromagnético en la región de infrarrojo.

REGIÓN	INTERVALO DE LONGITUD DE ONDA (λ) μm	INTERVALO DE NÚMEROS DE ONDA	INTERVALO DE FRECUENCIAS.
Cercano	0.78 a 2.5	12800 a 4000	3.8×10^{14} a 1.2×10^{14}
Medio	2.5 a 50	4000 a 200	1.2×10^{14} a 6.0×10^{12}
Lejano	50 a 100	200 a 10	6.0×10^{12} a 3.0×10^{14}
Más utilizado	2.5 a 670	4000 a 14.92	1.2×10^{14} a 2.0×10^{13}

3.2.1. TIPOS DE VIBRACIONES MOLECULARES.

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no están exactamente fijas, sino que fluctúan continuamente como consecuencia de la multitud de diferentes tipos de vibración. Para una molécula simple diatómica o triatómica es fácil determinar el número y la naturaleza de tales vibraciones. Sin embargo, con moléculas poliatómicas un análisis de esta clase se hace difícil, no solo a causa del gran número de centros vibratorios, sino también porque ocurren interacciones entre varios centros que deben tomarse en consideración.

Pueden distinguirse dos tipos básicos de vibraciones (ver figura 10): de tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de

flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión.

En una molécula que contiene más de dos átomos, pueden darse todos los tipos de vibraciones, además puede producirse una interacción o acoplamiento de las vibraciones si estas implican enlaces a un mismo átomo central, el resultado del acoplamiento es un cambio en las características de las vibraciones.



Figura 10. Tipos de vibraciones moleculares.

3.3. TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X (XPS)

Las medidas de XPS se realizaron en un equipo Perkin-Elmer modelo PHI 5100 con un ánodo de magnesio generando una luz monocromática en la radiación K α de 1253.6 KeV. Todas las medidas fueron ejecutadas con una presión de vacío en el orden de 1×10^{-8} torr. Algunos fragmentos del vidrio fueron molidos y hechos polvo y colocados en un porta muestras al cual se le coloca una cinta de carbón con el objeto de que el polvo no se derrame. A cada muestra se le hace un barrido de 10 scanner en un amplio rango de ejecución con una energía de 72 eV. Para el análisis de alta resolución los espectros del O 1s, Ce 3d y Ge 3d se hace un barrido de 100 escaneadas en cada región pasando una energía de 22 eV. Para evitar errores significativos todas las energías de enlace son reportadas tomando como referencia la transición C 1s en 284.75 eV. Este pico corresponde al menor contaminante del hidrocarbón y este es independiente del estado de los elementos presentados en la muestra. Todos los espectros fueron corregidos para que los cambios asociados con cualquier carga residual y la presencia del fondo inelástico. Los espectros Ce 3d y O 1s fueron ajustados usando curvas Gaussianas – Lorentzianas en orden para determinar la contribución de los oxígenos puentes y los oxígenos no puentes.

Los rayos X se definen como una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X va desde

aproximadamente 10^{-5} Å hasta alrededor de 100 Å; sin embargo, la espectroscopia de rayos X convencional abarca la región de aproximadamente 0,1 Å a 25 Å.

Los rayos X para uso analítico se obtienen por tres maneras: (1) por bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de elevada energía, (2) por exposición de una sustancia a un haz secundario de fluorescencia de rayos X y (3) utilizando una fuente radiactiva cuyo proceso de desintegración da lugar a una emisión de rayos X.

Las fuentes de rayos X, al igual que los emisores del ultravioleta y visible, producen un espectro continuo y otro discontinuo (de líneas); ambos tipos tienen interés de análisis. La radiación continua se llama también radiación blanca o bremsstrahlung (que significa radiación que proviene de la desaceleración por partículas; esta radiación es generalmente continua).

3.3.1. ESPECTROS CONTINUOS.

En un tubo de rayos X, los electrones producidos en un cátodo caliente son acelerados hacia un ánodo metálico (el blanco) por un potencial del orden de los 100 kV; en la colisión, parte de la energía del haz de electrones se convierte en rayos X.

En ciertas condiciones, únicamente se obtiene un espectro continuo como el que se muestra en la (Figura 11); en otras, un espectro de líneas se superpone al continuo (ver Figura 12).

El espectro continuo que se muestra en las dos figuras se caracteriza por un límite a longitud de onda corta bien definido (λ_0), que depende del potencial de aceleración V pero es independiente del material del blanco. Así, la λ_0 del espectro producido por un blanco de molibdeno a 35 kV (Figura 12) es idéntica a la λ_0 para un blanco de tungsteno al mismo potencial (Figura 11).

La radiación continua de una fuente de haz de electrones es el resultado de las colisiones entre los electrones del haz y los átomos del material del blanco. En cada colisión, el electrón se desacelera y se produce un fotón de energía de rayos X. La energía del fotón será igual a la diferencia entre la energía cinética del electrón antes y después de la colisión. Generalmente, los electrones de un haz se desaceleran en una serie de colisiones, y las pérdidas de energía cinética difieren de una colisión a otra.

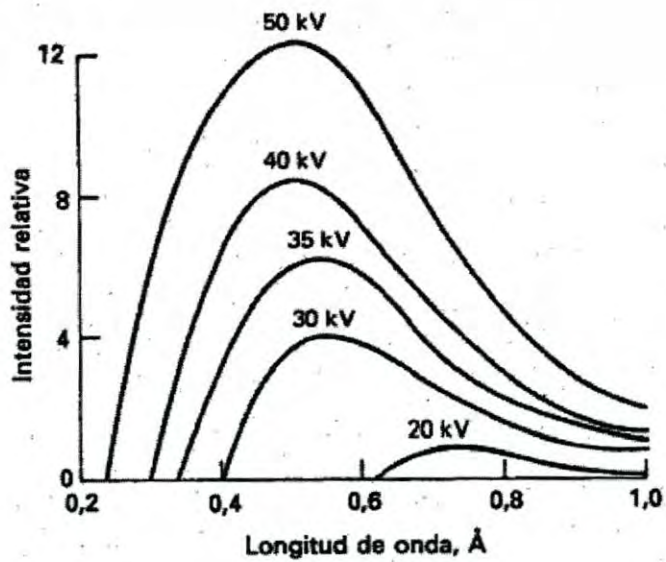


Figura 11. Distribución de radiación continua de un tubo de rayos X con un blanco de tungsteno.

Por tanto las energías de los fotones de rayos X emitidos varían de modo continuo en un intervalo considerable. La máxima energía del fotón generada corresponde a la desaceleración instantánea del electrón hasta una energía cinética cero en una única colisión.

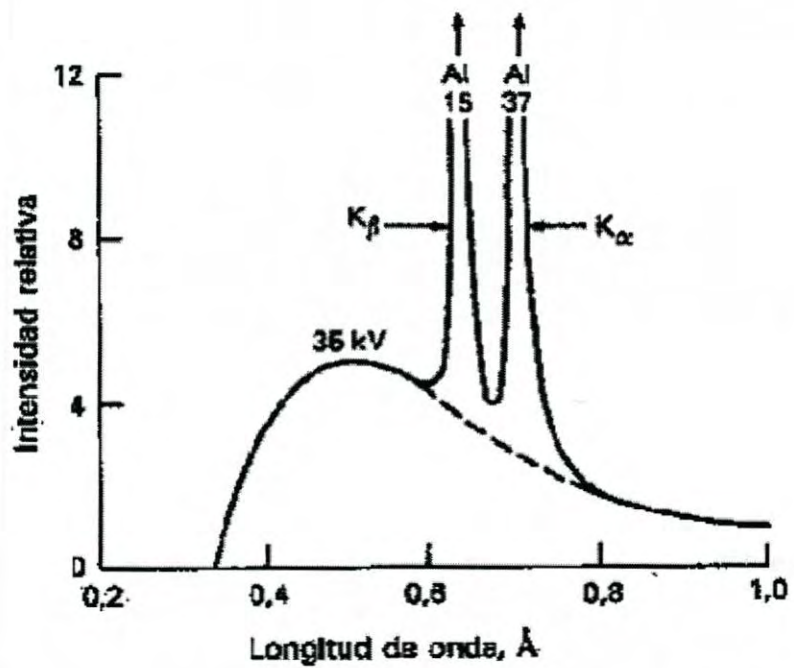


Figura 12. Espectro de líneas para un tubo con blanco de molibdeno.

CAPITULO IV

4.1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras obtenidas son de color negro y grisáceo como las que se pueden apreciar en la figura 13. Cuando la muestra se enfrió a temperatura ambiente esta se rompió por efecto del choque térmico, aún sin embargo, cabe mencionar que estas muestras son transparentes y con alto brillo, lo cual es indicativo de un alto índice de refracción.

La parte grisáceas en las muestras es un indicio de que hubo una ligerísima de vitrificación o bien un cambio de valencia en la estructura del material obtenido.

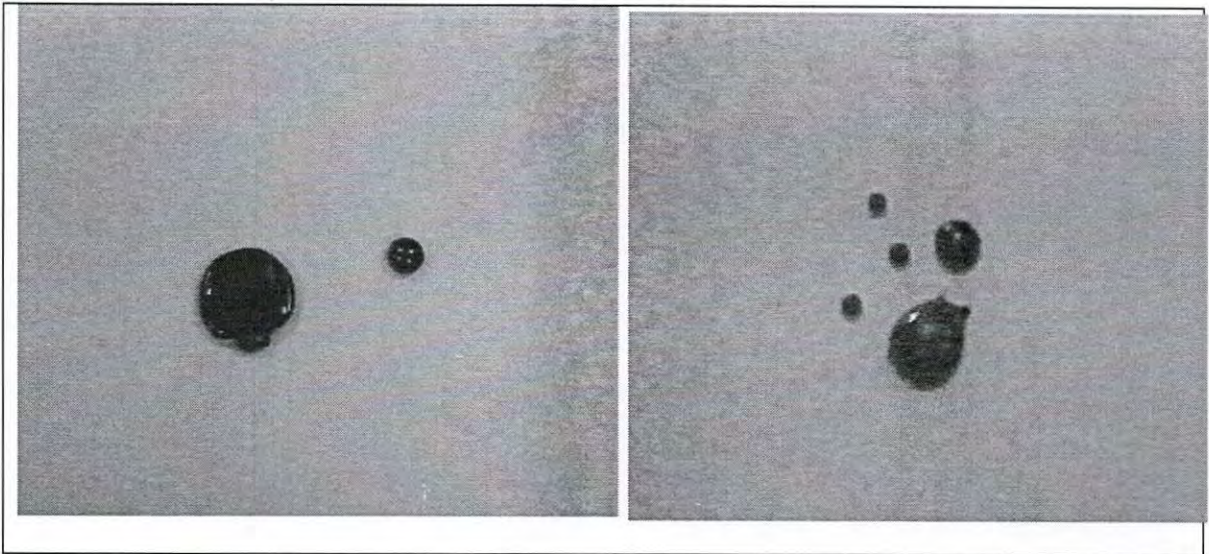


Figura 13. Apariencia física de las muestras obtenidas.

La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier mostradas en la figura 14 exhibe las bandas de absorción correspondientes a los vidrios obtenidos. En este estudio las bandas de mayor interés están en el rango de alta frecuencia de 3000-3560 cm^{-1} y en la región de baja frecuencia de 500 a 1700 cm^{-1} . Hosono y Abe¹³ reportaron que los vidrios de GeO_2 tienen solamente una banda de absorción en alta frecuencia y está localizada alrededor de 3550 cm^{-1} la cual es atribuida a enlaces de vibración Ge-OH^- ; sin embargo esta banda cambiará a 3500 cm^{-1} cuando el óxido de sodio está presente en 5% mol. Para los vidrios bajo estudio, esta banda mostró un valor aproximadamente de 3411 cm^{-1} con alta intensidad para las muestras M1, M4 y M5; con la más baja intensidad para el vidrio M2 y para la M3 la banda casi desaparece. Así los vidrios de germanato con contenidos de sodio de 5 a 15 % se consideran que la intensidad de esta banda es inversamente proporcional al contenido de óxido de sodio. Este resultado se puede corroborar con trabajos previos Hall and Shelby¹⁴ quienes hicieron un estudio con óxido de sodio el cual fue variando de 0 a 10%.

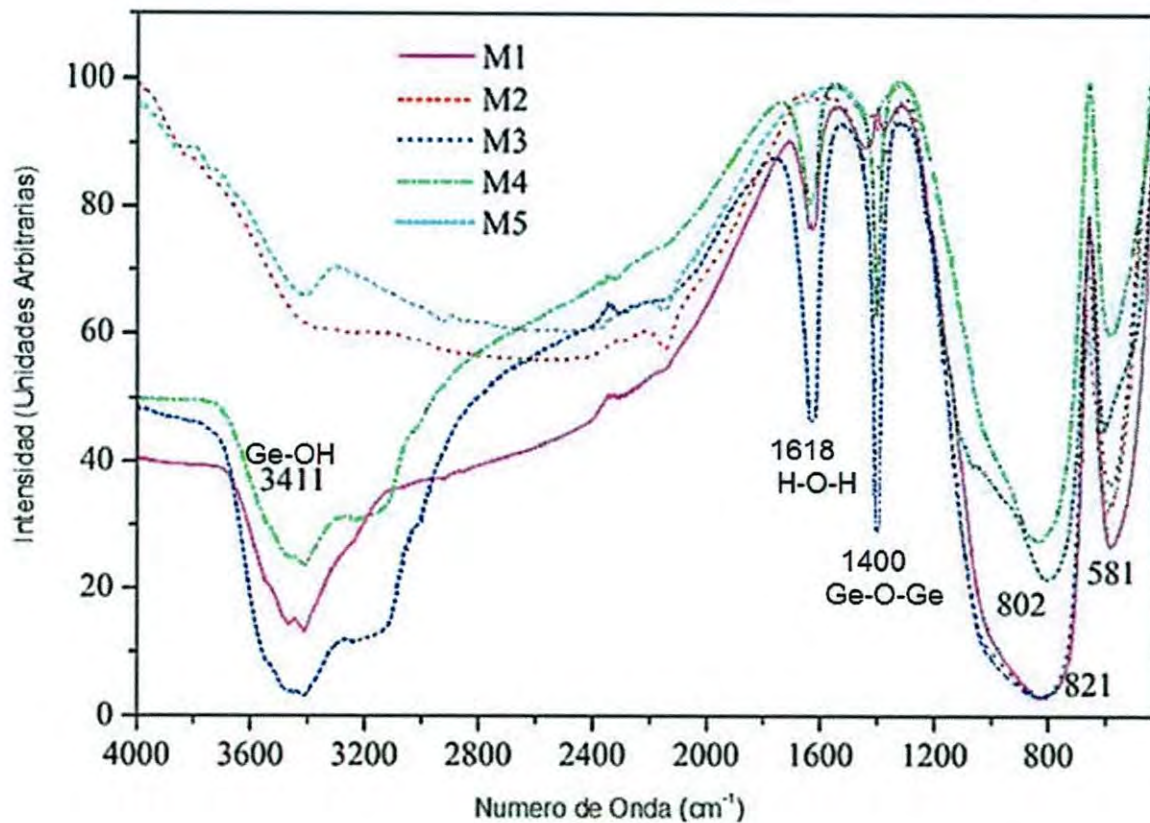


Figura 14. Espectros obtenidos por IR a altas frecuencias.

Para la figura 15 el espectro de transmisión en la región de baja frecuencia muestra las más remarcables variaciones concierne a los enlaces en los vidrios de germanato. Las bandas localizadas en el rango de 500 a 900 cm^{-1} han sido asociadas a alargamientos activos y deformaciones en modo vibracional de enlaces Ge-O-Ge y O-Ge-O¹⁵. Las bandas en la región de absorción de 800 a 850 cm^{-1} en el espectro es característico de vidrios con una combinación de iones Ge que varían su coordinación de 4 a 6. De acuerdo a Ranchkowskaya y Zakharevich¹⁶ las bandas de absorción en 880 y 720 cm^{-1} en vidrios de germanato son asignadas a grupos GeO_4 y GeO_6 respectivamente. Simon¹⁷ asignó a la banda en 750 cm^{-1} a la absorción vibracional de los octaedros en grupos GeO_6 .

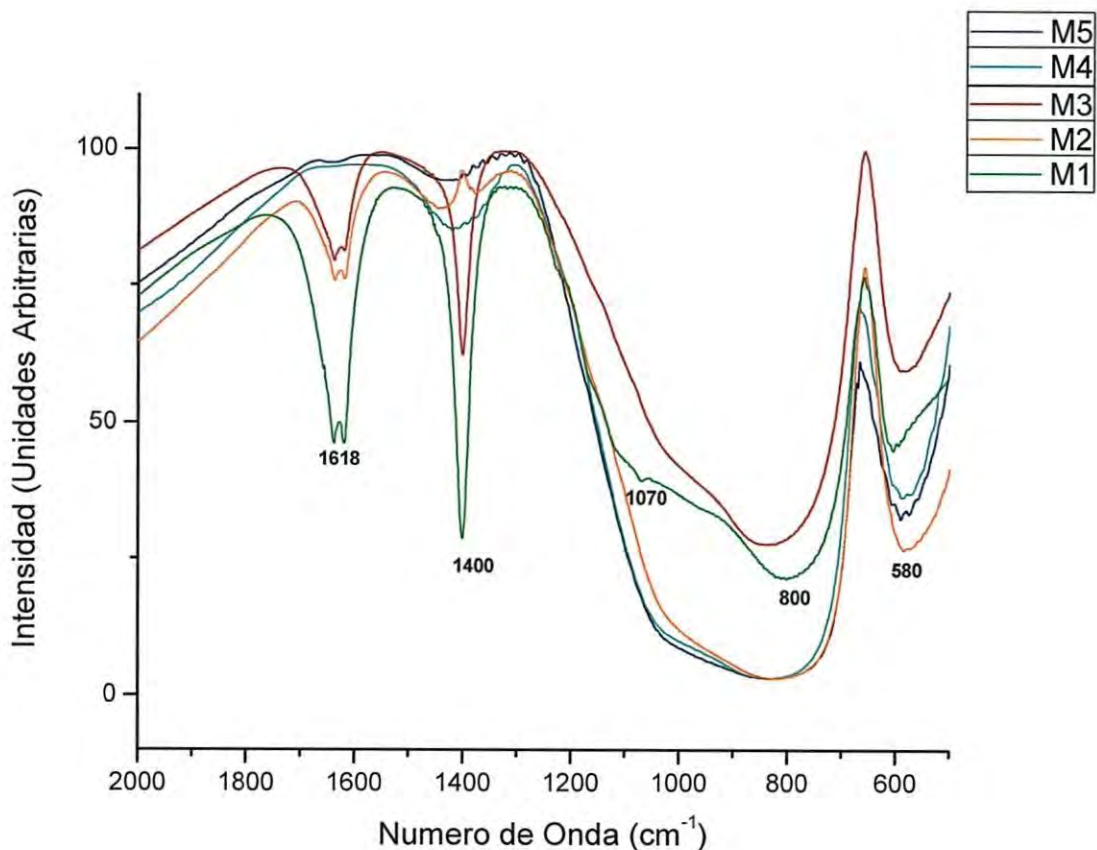


Figura 15. Espectros obtenidos por IR a bajas frecuencias.

cm^{-1} Verweij¹⁸ asignaron la misma banda (cerca a los 530 cm^{-1} en su estudio a los alargamientos simétricos de enlaces Ge-O-Ge). Sin embargo Henderson y Fleet¹⁹ mostró que las bandas en 425 y 515 cm^{-1} de los alargamientos simétricos de enlaces Ge-O-Ge tienen detalles característicos relacionados a la formación de 4 anillos y 3 anillos respectivamente. Di Martino²⁰ asignó las bandas en 600 y 650 cm^{-1} las mismas vibraciones de alargamiento simétrico ocurriendo en cristales de Germanato de Sodio y teniendo átomos de germanio en coordinación 6. Así los polvos de vidrio de germanio muestran tres bandas principales en 580 , 550 y 520

cm^{-1} que puede ser atribuida a este material en la forma de cristal de cuarzo. Más adelante Terakado y Tanaka²¹ encontraron que el pico de absorción en 1410 y 1430 cm^{-1} puede ser atribuido a un modo combinado de vibraciones de alargamientos asimétricos y simétricos de los enlaces Ge-O-Ge. En la figura 15 de 1377 a 1415 cm^{-1} se puede observar la cuarta serie de bandas de absorción para las muestras M4 y M5 donde claramente un pico intenso llega a ser más ancho y menos intenso para la muestra con más bajo contenido de óxido de sodio (Muestras M1, M2 y M3). Para los vidrios de germanato esta vibración combinada presente solamente en vidrios con alto contenido de óxido de sodio los cuales muestran evidencia del efecto del óxido alcalino en la estructura de los vidrios. Esto puede ser relacionado a la banda ancha en la región de 700 a 1050 cm^{-1} (figura 15). El mínimo absoluto de la banda de absorción para cada muestra está en 821 cm^{-1} para M1, M2 y M3 y en 835 cm^{-1} para M4 y finalmente 802 cm^{-1} para M5. Además, se puede observar que la intensidad de la banda tiene una dependencia inversamente proporcional al contenido de óxido de sodio. Cabe mencionar que la muestra M3 presenta un comportamiento anómalo considerando la posición de la banda de absorción que cambia a más bajas frecuencias con respecto a otras muestras. Esto puede ser atribuido al cambio en el número de coordinación de GeO_4 a GeO_6 ²². Las bandas en la región de 587 – 603 cm^{-1} son asignadas a alargamientos simétricos de tipo cuarzo de enlaces de coordinación 6 de tipo Ge-O-Ge. Es posible observar que tales frecuencias son las bandas centrales en discusión, sin embargo puede ser distinguible que esas bandas estén en un grupo de varias frecuencias de absorción considerando el

hecho que esas bandas son más anchas y no definen con exactitud un pico. Por lo que puede intuirse que tenemos vibraciones de alargamientos simétricos de grupos GeO_4 y GeO_6 así como también formación de 3 y 4 anillos.

En la figura 16 pueden ser vistos los espectros a baja resolución de los vidrios de germanato sintetizados en la región de energía de enlace de 1- 1100 eV. Los picos del nivel básico del sodio, cerio, oxígeno y germanio se exhiben juntos con la correspondiente línea de rayos X Auger. Y se identifican con las expresiones O KLL, C KVV, Ge LMM y Na KLL. Los picos en la región de energía de enlace 280 – 300 corresponden al nivel básico del C 1s en 284.75 eV. La intensidad alta de este tipo es atribuida a la presencia de un alto contenido de impurezas en los polvos del vidrio. Otro elemento que fue detectado en 1074 eV de energía de enlace en la línea del fotoelectrón del Na 1s que corresponde al nivel básico. Este elemento llega hacer más intenso a medida que aumenta la proporción de óxido de sodio en el vidrio. En la región de 880 – 900 eV se presenta un pico doble que se relaciona con el fotoelectrón de Ce 3d. Este multiplete es debido a la presencia Ce_2O_3 . Por otro lado la línea del nivel básico de Ge 3d en aproximadamente 30 eV es menos intensa cuando el contenido de óxido de sodio es más alto. También se observa una línea del fotoelectrón de Ge $3p_3$ en todos los vidrios, sin embargo no es claramente visible en el estudio general en la figura 16 debido a la baja intensidad y a la cercana localización para la intensa línea Auger de Ge $L_3M_45M_45$ en aproximadamente 114 eV. La línea más intensa corresponde a la

línea del fotoelectrón del O 1s que se encuentra alrededor de los 532 eV el cual será analizado en detalle más adelante.

El espectro Ce 3d en la figura 17 – a no muestra un cambio visible en la posición del pico para la transición de Ce 3d_{5/2} y no es por lo tanto afectada por el aumento de óxido de sodio. En el caso de las línea de Ce₂O₃, 3d_{5/2} y 3d_{3/2}, se denota la presencia de división de multipletes como esto puede ser observado por la forma del pico en el espectro de la figura 17 – a. La presencia Ce(III) queda identificada por dos multipletes para cada línea foto electrónica mientras que Ce(IV) muestra 3 multipletes, el tercer pico está localizado alrededor de 916 eV²³⁻²⁴. No fue posible detectar este tercer pico en ninguno de los cristales en las condiciones de análisis, ya que puede verse en la Figura 17 – a. Aunque la presencia del ion Ce (IV) no se detectó, ajustando el doblete de Ce 3d spin-órbita se llevó a cabo para determinar la posición de los picos y de sus componentes. Los cuatro componentes del conjunto de picos U₁, U_{1'}, U₀ y U_{0'} propuestas por JL Rygel y Pantano C.G²⁵ de Ce (III) en los vidrios aluminosilicofosfato de cerio se utilizó como referencia. Los valores de energía de enlace utilizados para cada componente para ajuste fue como sigue: U₁ = 883.1 eV, U_{1'} = 886.5 eV, U₀ = 901.3 eV y U_{0'} = 905.4 eV. el promedio de ancho completo en la mitad del máximo (FWHM) usados para ajustar cada componente fue U₁ (2,8), U_{1'} (2,1) U₀ (3,5) y U_{0'} (4,6). en la Figura 17 -b los espectros ajustados de Ce 3 para vidrios con el contenido más bajo y más alto de óxido de sodio son presentados. No está claro por qué el doblete de Ce 3d spin-órbita se desplaza a valores más altos o energía de unión que los reportados en la

literatura. Para nuestro conocimiento, no existen trabajos previos sobre el sistema en estudio $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-GeO}_2$ y todavía es incierto como afecta el Ce_2O_3 a la formación de vidrio y por lo tanto a la estructura del vidrio. A. mekki²⁶ sintetizó vidrios de silicato de sodio con CeO_2 y el autor encontró que el CeO_2 puede actuar como un formador de red y de acuerdo con los resultados de XPS se observa que los valores de energía de enlace de los componentes de Ce 3d son consistentes con previos trabajos reportados por F. Laranchi²⁷. Tomando esto en cuenta, el cambio en el doblete de energía de enlace para el spin-orbital del Ce 3d puede ser explicado en término de cómo los iones Ce (III) son introducidos dentro de tres o cuatro anillos en la estructura de los vidrios de GeO_2 .

El espectro para O 1s, como esto fue mencionado anteriormente el ajuste de el pico de nivel básico del O 1s fue realizado para evaluar la contribución de oxígenos no puente y oxígeno puente y también ayudará a discernir el rol del Ce_2O_3 como un modificador de red o intermedio nosotros esperamos que el O 1s tendrá tres componentes que son contribuciones de las configuraciones Ge-O-Ge, Ge-O-Ce y Ge-O- Na^+ en orden para discernir el rol de Ce_2O_3 en los vidrios, la curva de ajuste del nivel básico de O 1s fue realizada. Sin embargo usando la curva de ajuste para tres componentes esta no converge. Por lo tanto un ajuste de dos componentes correspondiendo a la contribución de oxígenos no puente y oxígenos puente fue usada. En la figura 18 la curva de ajuste del nivel básico de O 1s para las muestras M1 y M5 puede ser vista, estos vidrios son con el contenido más bajo de óxido de sodio y más alto también de óxido de sodio. Como

esperábamos la contribución de oxígenos puente es más alta debido al rol del formador de vidrio GeO_2 , siendo este el componente de mayor concentración en todos los vidrios como el aumento del contenido de óxido de sodio. En el caso de estas dos muestras la posición de los picos del oxígeno puente y oxígeno no puente están a 530.6 y 531.6 eV respectivamente. Los resultados del ajuste de las otras muestras de vidrio se localizan en la tabla VII. Aquí se observa que los valores de ΔE son aproximadamente 1 eV, estos valores son bajos en comparación a trabajos reportados previamente. A. Mekki²⁸ reportó que vidrios de germanato de plomo pueden presentar estos pequeños valores de ΔE debido a la más baja electronegatividad del germanio comparada a la del silicio. Notablemente la posición del pico de la muestra de vidrio M3 cambia a valores más bajos de energía de enlace mientras que las otras muestras permanecieron de forma similar. Esto sugiere que es debido a la proporción de 15 % en peso del óxido de sodio y 10 % en peso Ce_2O_3 . Esta composición cambia la estructura de los vidrios de germanato producto del cambio el número de coordinación del Ge.

Además la relación de oxígenos no puentes o total de oxígeno (TO) fue calculada considerando solamente la composición del vidrio con el contenido de óxido de sodio como modificador de red por otra parte la razón NBO/TO de todos los vidrios fue obtenida de los resultados de ajustes y comparada con los valores calculados. Las medidas de la razón de oxígenos no puentes y oxígenos totales no son similares a aquellos calculados de la composición del vidrio, solamente para el vidrio M3, M1 y M2 poseen la más alta razón NBO/TO y M4 y M5 tiene los más

bajos valores si solamente son considerados los iones sodio como modificadores de red Rygel y Pantano ²⁵ reportaron que el CeO_2 actúa como un modificador de red en vidrios aluminio silicofosfatos muestras que Mekki²⁶ encontró que los iones Ce son introducidos como intermedio en la red del vidrio en vidrios de sodio. De acuerdo como es reportado, CeO_2 este puede actuar como modificador de red y como intermedio dependiendo del formador de vidrio usado. Por lo tanto para vidrios $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-GeO}_2$, se sugiere que la introducción del Ce_2O_3 tiene un comportamiento como modificador de red o intermedio dependiendo del contenido de óxido alcalino. Sin embargo futuros estudios nos permitirán corroborar tales comportamientos.

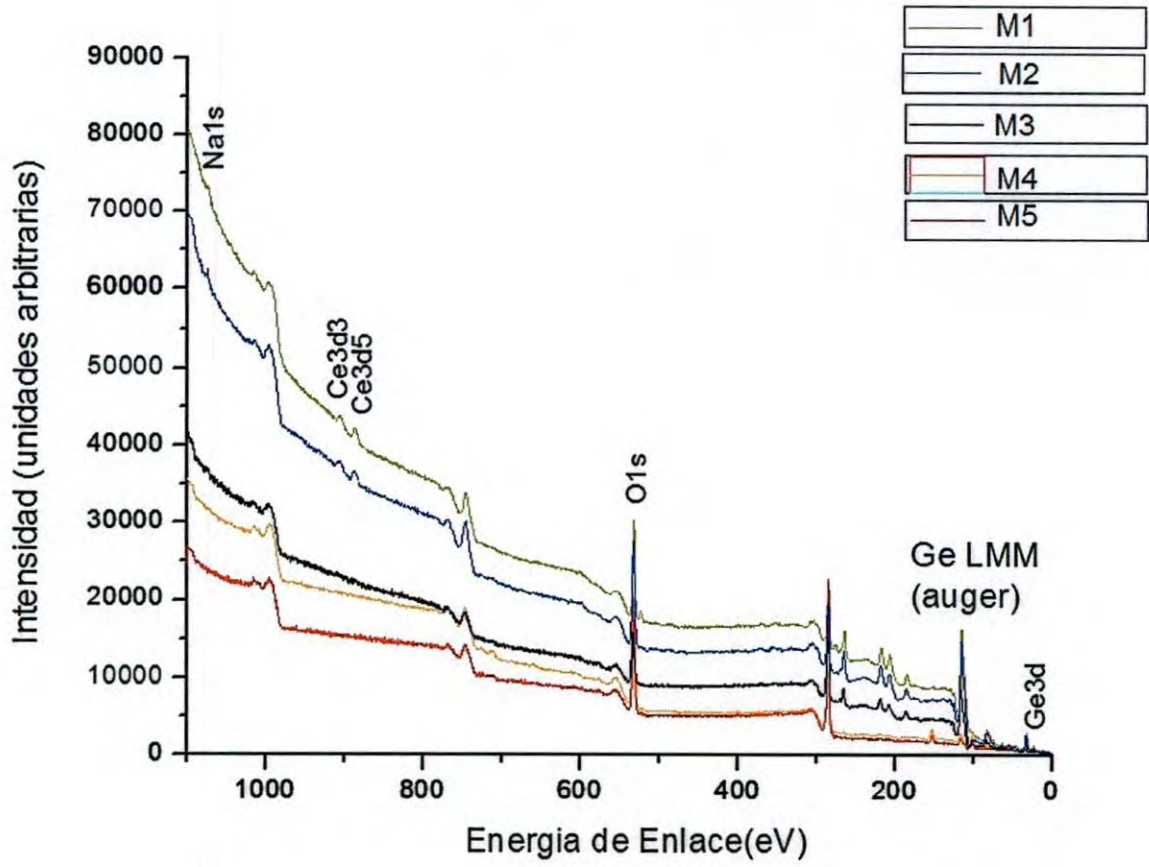


Figura 16. Espectro de XPS de todos los vidrios.

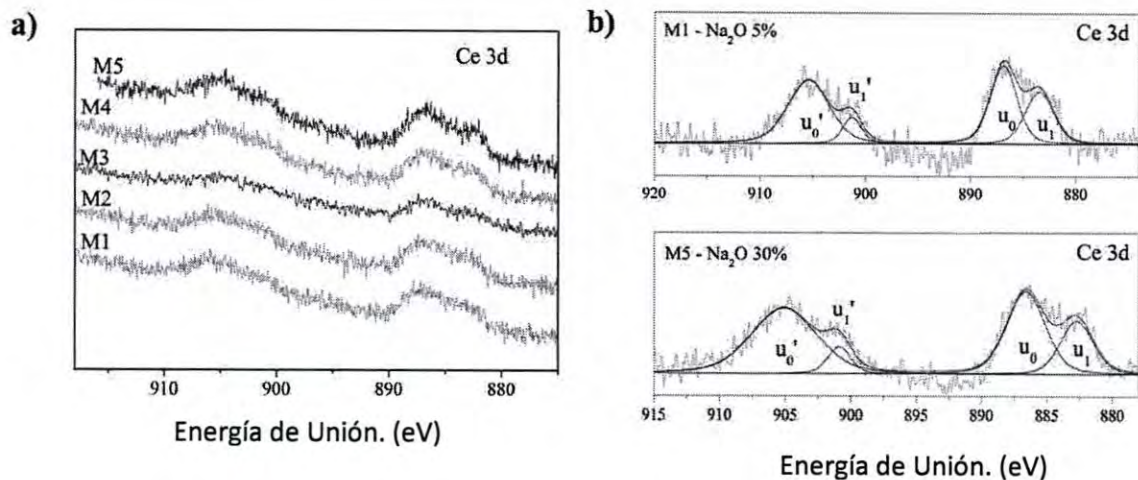


Figura 17. a) Espectros de alta resolución del Ce 3d; b) Picos Ce 3d para las muestras M1 y M5 con cuatro picos individuales. (Línea U) correspondiendo al ion cerio (III).

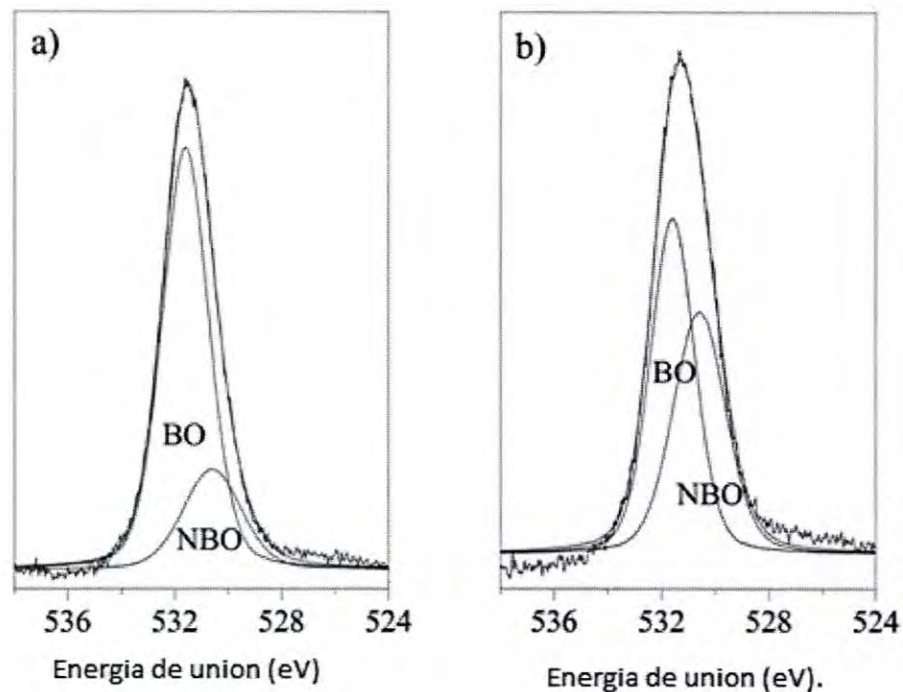


Figura 18. Espectros de alta resolución para O 1s que fueron ajustados para identificar BO y NBO para mayor contenido de Na₂O a) y b) respectivamente.

Tabla VII. Parámetros derivados del ajuste del O 1s

MUESTRA	O 1s (eV)		FWHM		$\Delta E_{\text{BO-NBO}}$	NBO/TO % medidos	NBO/TO % calculados*
	NBO	BO	NBO	BO			
M1	530.6	531.6	2.56	2.05	1.0	22.7	9.1
M2	530.5	531.6	2.63	2.1	1.1	23.0	18.3
M3	530.1	531.4	1.93	1.93	1.2	26.2	27.9
M4	530.4	531.5	2.04	1.94	1.1	30.6	38.4
M5	530.6	531.6	1.92	2.3	1.0	53.7	57.2

CONCLUSIONES

Se Obtuvieron vidrios de color café transparentes en el sistema $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-GeO}_2$. La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier nos ha permitido seguir los cambios en la estructura del sistema, mostrando la presencia de enlaces Ge-O-Ge y O-Ge-O . En el caso de enlaces Ge-O-Ge ha sido encontrada la presencia de vibraciones de alargamiento simétrico y asimétrico. Esto fue posible observar bandas asociadas con la anomalía de vidrios de germanato debido al cambio en el número de coordinación del Ge para vidrios con el más alto contenido de óxido de sodio.

Por otro lado los análisis XPS revelaron que los iones Ce son introducidos dentro de la estructura de los vidrios de germanato como Ce^{+3} y no existe evidencia de haber encontrado Ce^{+4} . El nivel básico de O 1s fue ajustado con dos contribuciones BO y NBO. La razón NBO/TO fue calculado usando el área de los picos de la curva ajustada y comparado con la composición del vidrio estimado. Finalmente fue encontrado el rol del Ce_2O_3 el cual fue, como un óxido intermedio o bien como un modificador de la red vítrea, el cual se ve fuertemente afectado por el comportamiento anómalo de GeO_2 con alto contenido de óxido de sodio.

Cabe mencionar que los vidrios de este sistema fueron obtenidos 1350°C en crisol de alta alúmina por el método tradicional de polvos.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] V. Aleixandre, y J.Ma. Fernández-Navarro (1964). Los compuestos de litio y sus aplicaciones en vidriados, esmaltes y vidrios. *Bol.Soc.Esp. Ceram. Vid.* 3: 121-139.
- [2] Vicente-Mingarro, I, Callejas, y Rincón, J. Ma. (1993) Materiales vitrocerámicos: El proceso vitrocerámico. *Bol. Soc. Esp. Ceram y Vidrio.* 32 (3): 59-167.
- [3] T. Manfredini, G. C. Pellacani and J. Ma. Rincón, (1996). *Glass-Ceramic Materials. Fundamentals and Applications.* Ed. Mucchi Editore, Modena.
- [4] M. F. Torres "Manual Práctico de Bacteriología Médica" capítulo 1, pág. 25 Ed. Serviprensa C.A. 1996.
- [5] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.
- [6] J. Ma. Fernández-Navarro, (2003). *El Vidrio*, 2a edición) Ed. CSIC (Textos Universitarios), Madrid. 684 pp.
- [7] A. Cortés, (1987). Ideas básicas sobre la fabricación de vidrio. En: *Curso sobre Materias Primas para Cerámica y Vidrio*, Ed. Soc. Esp. Ceram. y Vidrio, Madrid, 227-233.
- [8] Vigil, M. P. (1969). *El Vidrio en el Mundo Antiguo*, Biblioteca Arqueológica- VII, Insa Español de Arqueología, CSIC, Madrid.
- [9] C. Montes, (1970). Inclusiones en el vidrio.-I: Originadas por las materias primas de la mezcla vitrificable, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.* 9 (2): 183-195.
- [10] M. Morrin, (2005). The market for soda ash. *Glass Worldwide*, sept-oct, 1,37-38.
- [11] J. Ma. Fernández-Navarro, (1996). Procesos de alteración de las vidrieras medievales. Estudio y tratamientos de protección. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.* 46, 242-243, 5-23.
- [12] R. Jordan, N. Vega, Ma . E. Zayas, H. Arizpe, C. Díaz and J. Ma. Rincón, (2005). Sheridanite: A new material for industrial glass, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 84 (8): 2-5.
- [13] H. Hosono and Y. Abe, "Temperature Dependence of Infrared Absorption Spectra of Hydroxyl Groups in Soda Germanate Glasses," *Journal of the American Ceramic Society*, 72 (1989), 44-48.

- [14] M. M. Hall and J.E. Shelby, "Water diffusion and solubility in alkali germanate melts," *Physics and Chemistry of Glasses – European Journal Glass Science and Technology Part B*, 45 (5) (2004), 283 – 290.
- [15] Z.H. Xiao, A. X. Lu and C. G. Zuo, "Structure and property of multicomponent germanate glass containing Y_2O_3 ," *Advances in applied Ceramics*, 108 (6) (2009), 325 – 331.
- [16] G. E. Rachkovskaya and G. B. Zakharevich, "Germanate lead-tellurite glasses for optical light filters," *Glass and Ceramic*, 68 (11-12) (2012), 385 – 388.
- [17] S. Simon, I. Ardelean, S. Filip, I. Bratu, I. Cosma, "Structure and magnetic properties of Bi_2O_3 - GeO_2 - Gd_2O_3 glasses," *Solid State Communications*, 116 (2000), 83 – 86.
- [18] H. Verweij and J.M. Buster, "The structure of lithium, sodium and potassium germanate glasses, studied by Raman scattering," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 34 (1) (1979), 81 – 89.
- [19] G.S. Henderson and H.M. Wang, "Germanium coordination and the germanate anomaly," *European Journal of Mineralogy*, 14 (4) (2002), 733 – 744.
- [20] D. Di Martino, L. F. Santos, A. C. Marques, R. M. Almeida, "Vibrational spectra and structure of alkaline germanate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293-95 (2001), 394 – 401.
- [21] N. Terakado and K. Tanaka, "The structure and optical properties of GeO_2 - GeS_2 glasses," *Journal of Non - Crystalline Solids*, 354 (2008), 1992–1999.
- [22] Y. D. Yiannopoulos, C. P. E. Varsamis and E. I. Kamitsos, "Density of alkali germanate glasses related structure," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293-295 (2001), 244 – 249.
- [23] F. Larachi, J. Pierre, A. Adnot and A. Bernis, "Ce 3d XPS study of composite $Ce_xMn_{1-x}O_{2-y}$ wet oxidation catalysts," *Applied Surface Science*, 195 (2002), 236 – 250.
- [24] A. Mekki, "X-ray photoelectron spectroscopy of CeO_2 - Na_2O - SiO_2 glasses," *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 142 (2005) 75-81.
- [25] J. L. Rygel, C. G. Pantano, "Synthesis and properties of cerium aluminosilicophosphate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355 (2009), 2622–2629.

[26] H. Hosono and Y. Abe, "Temperature Dependence of Infrared Absorption Spectra of Hydroxyl Groups in Soda Germanate Glasses," *Journal of the American Ceramic Society*, 72 (1989), 44–48.

[27] K. Rompicharla, D.I. Novita, P. Chen, P. Boolchand, M. Micoulaut and W. Huff, "Abrupt boundaries of intermediate phases and space filling in oxide glasses," *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20 (20) (2008), 202101.

[28] A. Mekki, D. Holland, Kh. A. Ziq and C. F. McConville, "Structural and magnetic properties of sodium iron germanate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, 272 (2000), 179 – 190.