

**SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE ESTANO $\text{SnO}_{(x)}$ POR EL MÉTODO DE
PRECIPITACIÓN CONTROLADA**

CARLOS MILLER CAMPO MOSQUERA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2011**

**SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE ESTAÑO SnO_(x) POR EL MÉTODO DE
PRECIPITACIÓN CONTROLADA**

CARLOS MILLER CAMPO MOSQUERA

Director:

**Alfonso Enrique Ramírez Sanabria, Ph.D.
Grupo de Investigación en Catálisis
Departamento de Química
Universidad del Cauca**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2011**

Tabla de contenido

	Pág.
Capítulo 1. Generalidades	6
1.1. Resumen	6
1.2. Planteamiento del problema	7
1.3. Justificación	8
1.4. Objetivos	9
1.4.1 Objetivo general	9
1.4.2. Objetivos específicos	9
Capítulo 2. Marco teórico	10
2.1. EL estaño Sn	10
2.2. El estaño en solución	11
2.3. Sus óxidos	12
2.3.1. Casiterita SnO ₂ .	12
2.3.2. Romarchita SnO	14
2.4. Aplicaciones tecnológicas del óxido de estaño	15
2.5. Métodos utilizados para la obtención del óxido de estaño	16
2.6. El método de precipitación controlada (MPC)	17
2.6.1. Obtención de una fase sólida en el interior de un líquido	18
a. Hidrólisis	18
b. Condensación	19
c. Etapas de la precipitación	19
Capítulo 3. Metodología	21
3.2. Desarrollo experimental	23
3.2.1. Sistema SnCl ₂ .2H ₂ O-HNO ₃ -Et(OH) a 25 °C	23
3.2.2. Sistema SnCl ₂ .2H ₂ O-HNO ₃ -Et(OH) a 100 °C	24
3.2.3. Sistema SnCl ₂ .2H ₂ O- Et(OH) a 25 °C	24
3.2.4. Sistema SnCl ₂ .2H ₂ O- Et(OH) a 100°C	24
3.3 Caracterización de los Materiales	25
3.3.1. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-TF)	25
3.3.2 Difracción de rayos X (DRX)	27
3.3.3. Análisis De Área Superficial (BET y BJH)	28
Capítulo 4. Resultados y discusión	30
4. Influencia de la temperatura	30
4.1.1. Sistemas SnCl ₂ – HNO ₃ – Et (OH) preparados a 25°C y 100°C	30
4.1.2. Sistemas SnCl ₂ – HNO ₃ – H ₂ O preparados a 25°C y 100°C	33

4.1.3. Sistemas SnCl ₂ – H ₂ O preparados a 25°C y 100°C	36
4.1.4. Sistemas SnCl ₂ – Et (OH) preparados a 25 °C y 100 °C	39
4.2. Influencia del solvente	45
4.2.1. Agua y Etanol a 25 °C	46
4.2.2. Solución 0.1N HNO ₃ en agua y etanol a 25 °C	46
Capítulo 5.Reacciones de desproporción	50
5.1 Estudio de transformación de la fase tetragonal Romancita SnO a la fase tetragonal SnO ₂ tipo rutilo.	50
5.2. Sección experimental	51
5.3. Transformación de fase de SnO a SnO ₂	51
Conclusiones Generales	58
Referencias Bibliográficas	60

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2.1. Propiedades físicas de Estaño.	11
Tabla 3.1. Reactivos químicos utilizados para la síntesis de SnO _(x) .	21
Tabla 3.2. Condiciones de síntesis de SnO _(x) por M.P.C.	22
Tabla 4.1. Datos texturales obtenidos para los sólidos sintetizados con diferentes solventes y temperatura.	43
Tabla 4.2. Asignación de las principales bandas de absorción para los espectros IR-FT y las fases cristalinas presentes en las muestras solidas preparadas a 25°C y 100°C.	44

Lista de figuras

	Pág.
Figura 2.1. Ubicación del Sn en la tabla periódica de los elementos Químicos.	10
Figura 2.2. Polvos de SnO ₂ , fase casiterita	12
Figura 2.3. Celda unitaria tetragonal del SnO ₂	13
Figura 2.4. Polvos de SnO, fase romarchita	14
Figura 2.5. Celda unitaria tetragonal del SnO.	15
Figura 2.6. Esquema composicional de los cinco etapas entre la estructura ideal de un líquido y la estructura ideal de un sólido	20
Figura 3.1. Dosificador automático (Dosimat 685 Metrohm, Suiza) y electrodo de vidrio medidor (marca Metrohm)	23
Figura 3.2. Programa térmico de calcinación para los sistemas de síntesis de SnO _(x)	25

Figura 3.3.	Espectrofotómetro infrarrojo empleado en los análisis	26
Figura 3.4.	Esquema de la difracción de rayos X sobre la red Cristalina de un sólido	27
Figura 3.5.	Difractómetro Siemens D500 empleado en los análisis	28
Figura 3.6.	Instrumento TRISTAR 3000 empleado en los análisis	29
Figura 4.1.	Difractogramas para los sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{Et (OH)}$ preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C	30
Figura 4.2.	Espectros de IR-TF para los sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{Et (OH)}$ preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C	31
Figura 4.3.	Isotermas de adsorción para los sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{Et (OH)}$ preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C	32
Figura 4.4.	Difractogramas para los sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C	33
Figura 4.5.	Espectros de IR-TF para los sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C	34
Figura 4.6.	Isotermas de adsorción para los sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C	36
Figuras 4.7.	Difractogramas para los sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C	36
Figura 4.8.	Espectros de IR-TF para los sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C	37
Figura 4.9.	Isotermas de adsorción para los sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C	38
Figura 4.10.	Difractogramas para los sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{Et(OH)}$ preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C	39
Figura 4.11.	Espectros de IR-TF para los sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C	40
Figura 4.12.	Isotermas de adsorción para los sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{Et(OH)}$ preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C	41
Figura 4.13.	Ambiente coordinativo para las fases SnO_2 y SnO .	45
Figura 5.1.	Difractogramas <i>in situ</i> para la reacción de desproporción de SnO a SnO_2 en atmósfera de aire.	53

Figura 5.2.	Difractogramas <i>in situ</i> para la reacción de desproporciónación de SnO a SnO ₂ en atmosfera de argon.	54
Figura 5.3.	Diagramas de A.T.G y D.S.C, tomados a la muestra de SnO sometida a tratamiento térmico <i>in situ</i> en atmosfera de aire.	55
Figura 5.4.	Diagramas de A.T.G y D.S.C, tomados a la muestra de SnO sometida a tratamiento térmico <i>in situ</i> en atmosfera de Argón	56

Capítulo 1. Generalidades

1. Generalidades

1.1. Resumen

El óxido de estaño en su forma casiterita (SnO_2) es ampliamente utilizado en la industria: como materia prima de dispositivos electrónicos como varistores y sensores de gas, recubrimientos en diferentes tipos de láminas, tintes o pigmentos sólidos, electroplatinación, catálisis heterogénea, etc. En forma romarchita (SnO) es usado como ánodo en baterías de litio recargable y como catalizador para la polimerización de ácido láctico [1 y 4].

Teniendo en cuenta que cada uso específico depende de las características del Polvo de partida, en el presente trabajo se empleó el método de precipitación controlada para sintetizar polvos de óxidos de estaño $\text{SnO}_{(x)}$, este método permitió preparar SnO en fase romarchita, SnO_2 en fase casiterita e hidroromarchita [$\text{Sn}_3 + 2\text{O}_2 (\text{OH})_2$].

Para evaluarla influencia del solvente y la temperatura de reacción sobre las propiedades texturales y estructurales finales de los sólidos preparados se emplearon las técnicas espectroscópicas tales como difracción de rayos X **DRX**, espectroscopia Infrarrojo con transformada de Fourier **IR-TF**, así como análisis de adsorción-desorción de N_2 .

También, se estudió la estabilidad térmica y la transformación de la fase SnO a SnO_2 *in situ* en atmosfera de argón y de aire en un rango de temperatura de $300^\circ\text{C} < T < 600^\circ\text{C}$ empleando escaneo calorimétrico diferencial **DSC**, análisis termo gravimétrico **ATG** y difracción de rayos X **DRX** esta última técnica permitió identificar la fase Sn_2O_3 , como el intermediario del proceso de descomposición de SnO a SnO_2 .

1.2. Planteamiento del problema

En los últimos años se han desarrollado diversos métodos para la síntesis de partículas de óxidos de estaño, buscando controlar su morfología y tamaño, ya que estos factores rigen las propiedades eléctricas, ópticas y catalíticas [5].

El impacto en el desarrollo tecnológico de estos materiales es prometedor; como ejemplo se tienen sensores químicos, materiales con comportamiento fotovoltaico más eficientes en el almacenamiento y conversión de la energía y sistemas con una mayor actividad catalítica.

Entre los diversos métodos de síntesis de SnO y SnO₂ reportados en la literatura, se encuentra el de Precipitación Homogénea, Precipitación Controlada, Sol Gel, Pechini, Deposición Química en Fase de Vapor y el Hidrotermal [6].

Un método novedoso para la síntesis de partículas que permite obtener polvos cerámicos con buenas características estructurales y texturales, es la Precipitación Controlada MPC, que favorece un mayor control sobre la morfología y tamaño de partícula [7]. Sin embargo, existen pocos reportes en la literatura que mencionen tanto la síntesis de óxidos de estaño SnO_x empleando este método, como los cambios estructurales que presenta el SnO al someterlo a tratamientos térmicos.

De acuerdo con lo anterior, las preguntas problema a las que se pretende dar respuesta con esta propuesta son:

¿Es posible obtener óxidos de estaño con buenas propiedades texturales empleando el MPC?, ¿Qué influencia tiene la naturaleza del solvente y la temperatura de reacción en las características estructurales de los óxidos a preparar?, ¿Qué cambios estructurales presenta el SnO cuando es sometido a tratamientos térmicos?

1.3. Justificación

Recientes estudios han demostrado, que las diversas aplicaciones tecnológicas de los óxidos de estaño dependen de parámetros estructurales tales como tamaño de partícula, alta cristalinidad y un área superficial adecuada. [8] Según reportes de la literatura, SnO y SnO₂ se emplean en: hidrogenación catalítica y electrocatalítica de sustratos orgánicos con instauraciones C=O, C=C, procesos fotocatalíticos y sensores de gas. Por tal motivo, en este trabajo se pretende sintetizar óxido de estaño con propiedades estructurales atractivas para aplicaciones físicas y químicas como las mencionadas, utilizando el método de precipitación controlada modificando la naturaleza del solvente y la temperatura de síntesis.

Por otro lado, las propiedades funcionales mencionadas anteriormente son susceptibles a factores como presión y temperatura, por esto es de interés examinar los cambios estructurales que puede presentar el SnO al ser tratado térmicamente.

Estos temas son de interés para la comunidad científica en general y en particular para los grupos de investigación en ciencia y tecnología en materiales cerámicos (**CYTEMAC**) y **CATÁLISIS** de la Universidad del Cauca.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Sintetizar óxidos de estaño de $\text{SnO}_{(x)}$ empleando el método de precipitación controlada.

1.4.2. Objetivos específicos

1. Establecer las condiciones óptimas de síntesis de los óxidos de estaño tales como: concentración de precursor, volumen de solvente, temperatura de reacción y temperatura de calcinación.
2. Determinar la influencia del solvente, temperatura y pH de reacción sobre las características de los $\text{SnO}_{(x)}$ preparados por el método de precipitación controlada específicamente sobre la estructura y textura.
3. Evaluar las propiedades físico-químicas de los materiales sintetizados empleando diversas técnicas de caracterización, entre ellas: análisis de desorción-adsorción de N_2 , escaneo calorimétrico diferencial (DSC), análisis termo gravimétrico (ATG), Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (IR-TF) y Difracción de Rayos X (DRX).
4. Estudiar los cambios estructurales que puede presentar el SnO al ser tratado térmicamente bajo dos atmosferas diferentes; aire y argón a un rango de temperatura entre $300^\circ\text{C} < T < 600^\circ\text{C}$

Capítulo 2. Marco teórico

2.1 El estaño Sn

El estaño, de número atómico 50, peso atómico 118.70 g/mol, se encuentra ubicado en el grupo IV del sistema periódico y es miembro del subgrupo que contiene el Germanio, y el Plomo, tiene valencia +2 y +4, se encuentra en un 1% aproximadamente de las rocas ígneas de la corteza terrestre (ver figura 2.1), algunas de sus propiedades físicas están relacionadas en la tabla 2.1. Existen formas alotrópicas: estaño blanco (β) que cristaliza en sistema tetragonal de cuerpo centrado y el gris (α), que cristaliza en el sistema cúbico [9]. El estaño es un metal no tóxico, blanco y flexible que se adapta a todos los trabajos en frío como laminación, extracción e hilado y fácilmente se mezcla en soldaduras de bajo punto de fusión. Su aplicación más importante es como revestimiento de acero para formar hojalata, es el mejor material para la fabricación de envases para conservar alimentos de allí que este elemento es llamado como *el metal de las latas de conserva* [10].

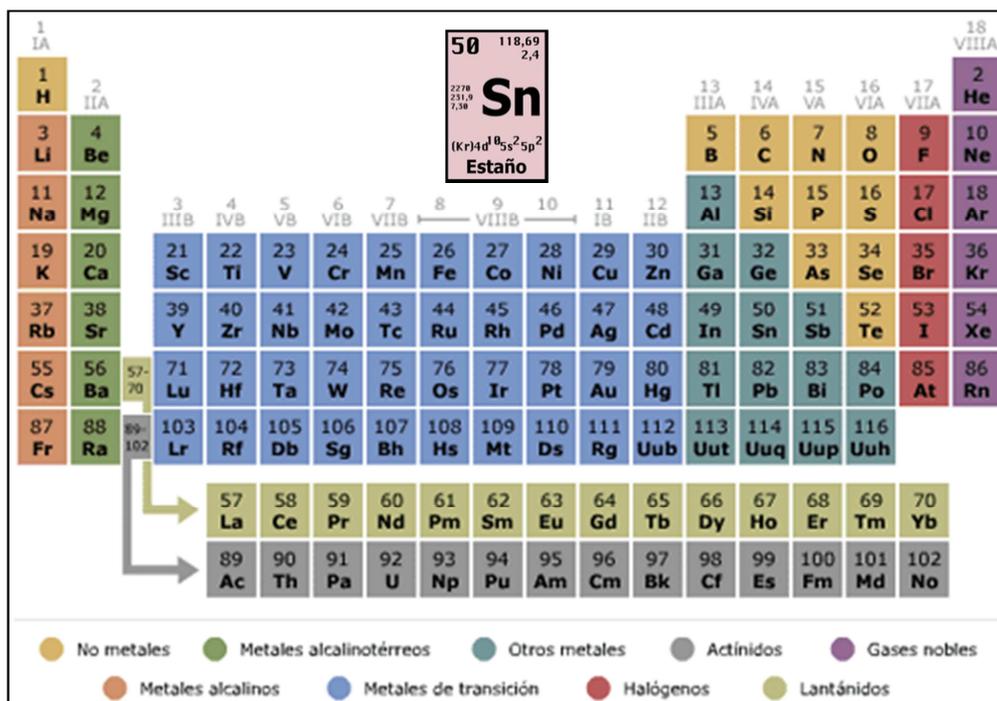


Figura 2.1. Ubicación del Sn en la tabla periódica de los elementos Químicos.

En el mundo, los países productores de estaño más importantes son Indonesia, Nigeria, Tailandia Bolivia, Zaire y China, y en menor proporción Canadá, Portugal, España y Brasil. Bolivia se distingue por ser la única productora importante en que casi todo el estaño se extrae de depósitos primarios situados en la roca dura; es decir, filones de mineral. De los nueve minerales que

contienen estaño hallados en la corteza terrestre, solo uno, la casiterita, tiene importancia industrial.

Los restantes, minerales, son sulfuros como estannita, $\text{SnS}_2 \cdot \text{CuS} \cdot \text{FeS}$; herzenbergita, SnS ; tealita $\text{SnS} \cdot \text{PbS}$; franckeita, $2\text{SnS}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 5\text{PbS}$; cilindrita, $\text{Sn}_6\text{Pb}_6\text{Sb}_2\text{S}_{11}$ y la plumbostannita, $2\text{SnS}_2 \cdot 2\text{PbS}_2(\text{Fe}, \text{Zn})\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ [11].

Tabla 2.1. Propiedades físicas de Estaño [12].

Sn ESTAÑO	50
Peso atómico	118,710 g/mol
Estados oxidación	4, 2
Punto de fusión	505,12 K
Punto de ebullición	2876 K
Densidad	7,31 g/cm ³
Configuración electrónica	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² p ²
Propiedades ácido/base	Anfótero
Estructura cristal	Tetragonal
Electronegatividad	1,96
Calor de vaporización	290,37 kJ/mol
Calor de fusión	7,2 kJ/mol
Conductividad eléctrica	8,7 10 ⁶ W ⁻¹ m ⁻¹
Conductividad térmica	66,6 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (a 300 K)
Calor específico	0,228 Jg ⁻¹ K ⁻¹ (a 300 K)
Primer potencial ionización	7,344
Volumen atómico	16,30 cm ³ /mol
Radio atómico	1,62 Å
Radio covalente	1,41 Å
Sintético	No

2.2. El estaño en solución

Tanto el Estaño II como el Estaño IV disuelven en soluciones ácidas o básicas. Las especies predominantes en las soluciones del estaño II tienen forma de iones triligandos piramidal $[\text{SnX}_3]^-$, donde $X = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ y NCS^- aunque existe la evidencia de la formación de complejos con un número mayor de 3 por parte de estos aniones. La formación de estos complejos $[\text{SnX}_3]^-$ a partir de los compuestos SnX_2 se debe al llenado de los orbitales p vacíos del estaño. El *gap* de energía s-d (14eV) es mucho mayor que el *gap* s-p (7eV); de allí que el uso de orbitales d para incrementar el número en coordinación cercano a 3 sea poco probable para formar el ion $[\text{SnX}_3]^-$ [13].

Las soluciones de estaño II son susceptibles a hidrolizarse y producir óxidos hidratados de estaño II y la oxidación a estaño IV, su estabilidad depende de la naturaleza del anión presente y el pH. La especie de Sn II más común en

medio alcalino es el anión $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$, pero además es evidente la presencia del ion polinuclear $[\text{Sn}_2(\text{OH})_4\text{O}]^{2-}$ el cual forma una base piramidal estable de Sn II que puede mantenerse por un puente con un átomo de oxígeno. Las especies predominantes a pH bajos es el anión $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^-$ y las sales básicas de estaño precipitan a un pH cercano a 2 [14].

A diferencia de las soluciones ácidas de Sn II, las de Sn IV, forman complejos aniónicos octaédricos $[\text{SnX}_6]^{2-}$, donde puede formarse especies con mezcla de ligandos tales como $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$, $[\text{SnF}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ y $[\text{SnCl}_4\text{NO}_3]^-$ y la especie más importante medio alcalino es $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$, aunque en soluciones menos básicas, la deshidratación puede ocurrir para producir iones tales como $[\text{SnO}_3]^{2-}$ en solución que puede formar compuestos sólidos tipo estannatos como K_2SnO_3 , BaSnO_3 , Ca_2SnO_7 , $\text{Na}_2\text{Sn}_2\text{O}_5$ y el SnO_2 . Finalmente se puede decir que el óxido de estaño IV, estannatos IV y fases de mezcla de óxidos que contienen estaño IV tienen interés en propiedades físicas en Bulk y en películas delgadas [15].

2.3. Sus óxidos

2.3.1. Casiterita SnO_2

El óxido de estaño, de fórmula química SnO_2 y peso molecular 150.69 g/mol, de color blanco (figura 2.2) es insoluble en ácidos y álcalis y cristaliza en una estructura tetragonal tipo rutilo [16], con un grupo espacial, $P/42\text{mm}$ y celda unitaria con dos átomos de estaño y cuatro de oxígeno como se observa en la figura 2.3.



Figura 2.2. Polvos de SnO_2 , fase casiterita

Sus parámetros de red son $a=b= 4,738\text{Å}$ y $c=3,186\text{Å}$ [17], el calor de formación de esta estructura es de $1.9 \times 10^3 \text{ J. mol}^{-1}$ y su capacidad calorífica de $C_p=52.59 \text{ J. mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Su densidad es de 6.95 g.cm^{-3} y su punto de fusión es a 1630°C , presenta una dureza entre 6 y 7 puntos en la escala de Mohos [18]. Los principales yacimientos de este mineral se encuentran en Brasil, Perú y Bolivia. [17]

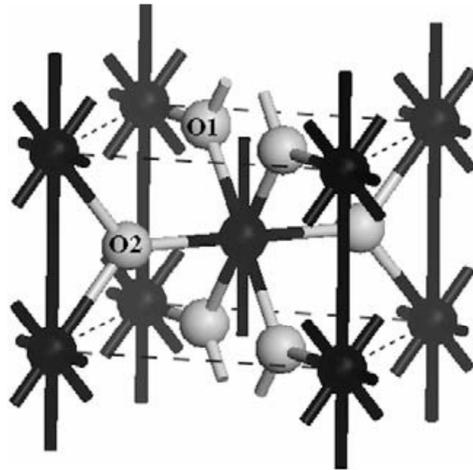


Figura 2.3. Celda unitaria tetragonal del SnO_2

El SnO_2 es un semiconductor tipo n con unabanda *gap* de 3.7 eV, es deficiente en oxígenos en sus vértices [19] y presenta una baja densificación debido a la alta difusión superficial a bajas temperaturas y una alta presión de vapor a altas temperaturas [20], también es extremadamente sensible a la presencia de gases reductores (CO_2 , H_2 , etanol e hidrocarburos) [21], debido a que el óxido de estaño es un material semiconductor que sufre cambios en su resistividad cuando se altera la superficie de los granos [22]. Técnicas espectroscópicas han demostrado que a temperatura ambiente el oxígeno que compone el aire se encuentra adsorbido en forma ionizada como O_2^- sobre la superficie del SnO_2 , este fenómeno se conoce como adsorción iónica [23]. Existen dopantes para promover la sensibilidad, como el caso del antimonio o el bismuto, el paladio y el platino.

Una alta densificación se lleva a cabo con la incorporación de dopantes de óxidos con cationes de valencia +2 como MnO o CoO , lo cual genera una solución sólida con vacancias de oxígeno, donde el catión sustituye al estaño Sn^{+4} y crea defectos en la red cristalina, el cual promueve la densificación de acuerdo con la siguientes ecuaciones 1 y 2:

los dopantes tales como el Nb_2O_5 , Cr_2O_3 , Sb_2O_5 , además de acelerar la densificación junto a los otros dopantes antes mencionados, incrementan la conductividad eléctrica del SnO_2 al igual que las fases de mezcla de óxidos como antimonio-óxido de estaño e indio-óxido [24]. Otras fases que contienen el óxido de estaño las cuales han sido estudiadas incluyen la perovskita superconductora Sn(IV)-dopado con $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$, el SnO_2 -Eu fosforoso o el InSnO_x como cerámico piezoeléctrico, $\text{K}_x(\text{In}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_2$ como conductor iónico [25].

2.3.2. Romarchita SnO

El SnO, monóxido de estaño, se conoce como romarchita, es de color negro-azul, figura 2.4.



Figura 2.4. Polvos de SnO, fase romarchita

Esta fase es soluble en ácidos y en bases fuertes, presenta una estructura tetragonal tipo rutilo, con parámetros de red $a=b= 3,8029\text{Å}$ y $c=4.8382\text{Å}$ y con grupo espacial $P4/nmm$ [16] figura 2.5, presenta una temperatura de fusión de 1080°C y densidad de 134.71 g/mol , sus principales yacimientos se encuentran en Brasil, Perú y Bolivia [17].

La estructura del SnO está conformada por capas y cada átomo de Sn se encuentra en la cúspide de una pirámide cuadrada cuya base está formada por cuatro átomos de oxígeno, los vecinos-Sn más cercanos al oxígeno, se encuentran a una distancia de 2,22 Å, en esta estructura cada átomo de oxígeno está rodeado por cuatro iones Sn [18].

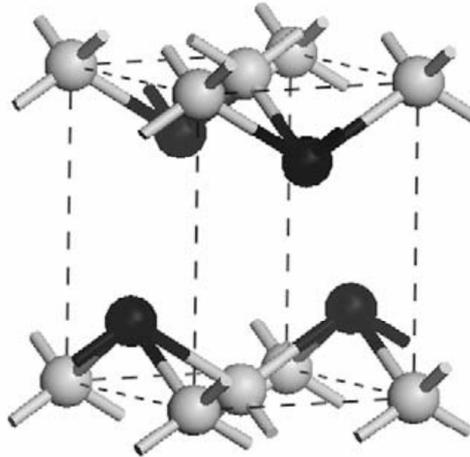


Figura 2.5. Celda unitaria tetragonal del SnO

2.4. Aplicaciones tecnológicas del óxido de estaño

De acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas los óxidos de estaño son utilizados en muchas aplicaciones industriales de gran interés tecnológico, El óxido de estaño en su fase casiterita (SnO_2), se emplea en la elaboración de muchos dispositivos electrónicos como: varistores [26], semiconductores transparentes [23], electrodos transparentes [24], sensores de gas [27] y paneles solares [28], entre otros. También, es un ingrediente de ciertos colores cerámicos como el amarillo de vanadio-estaño, azul de antimonio estaño y el rosado cromo-estaño, que con la mezcla de CaCO_3 y SiO_2 , puede variar de marrón a rosa encendido. Además, polvos basados en se utilizan para pulir el mármol y el granito [29] y, en catálisis heterogénea en un amplio número de procesos industriales [30].

Por otro lado las aplicaciones de la fase romarchita son menos conocidas, debido a que, Sn (II) se oxida rápidamente a Sn (IV) a temperaturas mayores a 375°C [31]. Los polvos de SnO se utilizan como: un versátil intermediario metálico para la síntesis de Sn, Sn_3O_4 y SnO_2 [32], en catálisis heterogénea en la ciclación del ácido maleámico [33], en la polimerización del ácido láctico [34], en la epoxidación del aceite de higuera [35], y se están realizando estudios que demuestran que puede ser utilizado como ánodo en baterías de litio recargables [36].

2.5. Métodos utilizados para la obtención del óxido de estaño

Varios métodos para sintetizar SnO se han realizado con el objetivo de optimizar algunas de las propiedades del óxido de estaño, tales como tamaño de partícula y pureza química, se han utilizado. F. I Pires y colaboradores [37] obtuvieron polvos de óxido de estaño, como SnO, por el método hidrotérmico asistido por microondas as partículas del material sintetizado presentaron tamaños micrométricos y nanométricos que variaban con la temperatura y el tiempo utilizado en la síntesis. Sanhita y colaboradores [38] utilizando el método de precipitación controlada asistido por sonicación determinaron que a una potencia de sonicación de 450 W se podría inducir la cristalización y la formación de SnO. Por otro lado N. Khakpash y colaboradores [39] sintetizaron nanopartículas de óxido de estaño con un tamaño medio entre 4 y 80 nm por el método de condensación en fase gaseosa; observaron que las partículas se transformaron en SnO₂ tetragonal después del tratamiento térmico a 350 ° C.

La fase casiterita, SnO₂, se ha obtenido por diferentes métodos de síntesis, entre ellos el denominado, precursor polimérico Pechini. Mosquera A y colaboradores [40] obtuvieron nanopartículas con tamaño de 110nm lo que permitió conformar nano-estructuras bidimensionales. Billika y colaboradores [41] empleando el método mecanoquímico, obtuvieron partículas con tamaño entre 2-48 nm, al tratarlas a temperaturas de 300 a 700K. Mediante el método Sol-gel, Kang y colaboradores [42] obtuvieron nanopartículas de SnO₂, oxidando los iones Sn²⁺ en la interface de agua-aceite; las partículas obtenidas presentaron un tamaño de 12nm. Hea Yunpu y colaboradores [43] mediante reacción hidrotérmica, sintetizaron polvos de SnO₂ con tamaño de 2.9 nm, Chappel y colaboradores [44] sintetizaron nanopartículas de SnO₂, por el método de suspensión coloidal, obteniendo partículas con tamaño de 18 nm; esta suspensión permitió fabricar electrodos de una manera homogénea. Fraigi y colaboradores [45] utilizaron el método de combustión para obtener polvos de SnO₂, con un tamaño de 10.5 nm.

En el laboratorio CYTEMAC de la universidad del Cauca se han realizado trabajos donde se ha utilizado el método de precipitación controlada (MPC), para la síntesis de diversos óxidos como: óxido de cinc [46], materia prima para la elaboración de varistores, óxido de circonio [47] entre otros.

En cuanto al óxido de estaño, J. E. Rodríguez y colaboradores realizaron el estudio de la naturaleza y formación de complejos intermedios del sistema SnCl₂ – NH₄OH – H₂O [48], para determinar los parámetros en la obtención de SnO₂ como fase principal, así como el sistema (SnTi)O₂ [49],

sistemas que se estudian actualmente por sus propiedades eléctricas para la elaboración de electro cerámicos.

A partir de estos estudios se ha preparado SnO_2 y SnO , utilizándolos como materia prima para los siguientes proyectos de investigación realizados en el grupo de investigación de Catálisis de la Universidad del Cauca.

- I. Síntesis de SnO_2 por (MPC) y su uso como catalizador o soporte catalítico de Sn, Ni o Sn-Ni en reacciones de trans-esterificación del aceite de palma. [50]

- II. Obtención de alcoholes grasos por hidrogenación de ésteres metílicos provenientes del aceite de palma utilizando catalizadores a base de estaño. [51]

Con este trabajo de grado se pretende profundizar en el estudio de la obtención de las fases cristalinas casiterita (SnO_2) y romarchita (SnO) controlando la reproducibilidad, morfología y tamaño de las partículas y lo más importante, su pureza, puesto que muchas de las aplicaciones tecnológicas de los semiconductores dependen del control de estos parámetros, además de analizar un las posibles transformaciones de fases que sufre el SnO , cuando se somete a temperaturas mayores a 375°C , que en el ámbito científico se conoce como reacciones de desproporción.

Debido a la importancia que representa este trabajo de grado, a continuación se describe el método de precipitación controlada (MPC).

2.6. Método de precipitación controlada (MPC)

El método de precipitación controlada (MPC) es uno de los procesos por vía química donde se produce la precipitación de un sólido a partir de soluciones homogéneas E. Matijevic [52] realizó estudios concernientes a la preparación de suspensiones de oxihidróxidos metálicos de aluminio, torio, aluminio, hierro y titanio, para obtener partículas sólidas con forma y tamaño definidos y reproducibles; J. E. Rodríguez y colaboradores, obtuvieron por este método nanopartículas de ZnO , donde se hicieron procesos de lavados a la fase precipitado su posterior recristalización [46].

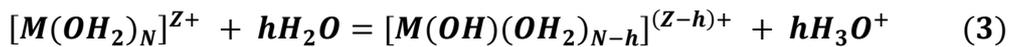
2.6.1. Obtención de una fase sólida en el interior de un líquido.

Durante el desarrollo del proceso de MPC, las reacciones de hidrólisis y policondensación de los cationes son muy importantes así como las etapas de precipitación, las cuales juegan un papel determinante en la formación de la fase sólida [53].

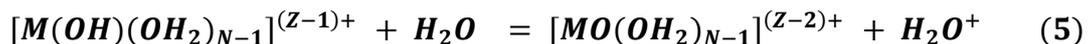
a. Hidrólisis

Las moléculas de agua actúan como ligandos debido a las interacciones bipolares entre el agua y el catión, en cada catión, las moléculas de solvatación del agua pueden ser más o menos estables dependiendo de la carga y el tamaño del catión y la acidez del medio. Algunas moléculas de agua pierden protones espontáneamente transformándose en ligandos hidroxilo(OH⁻) u oxo (O²⁻)[54].

La formación de un ligando hidroxilo se da cuando un metal solvatado es un ácido donde el agua actúa como base de Lewis (ecuación 3), el complejo puede sufrir un número *h* de desprotonaciones sucesivas. Además, el metal tiene un oxígeno ácido, que conlleva a la formación de ligandos hidroxilo por medio de la adición de una base a la solución (ecuación 4).



La formación de un ligando oxo se da por desprotonación de un ligando hidroxilo de acuerdo a la reacción ácido – base que se muestra en la siguiente ecuación:



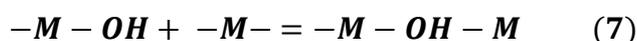
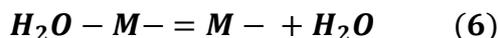
El producto obtenido (MO(OH₂)_{N-1})^{(Z-2)+}, es un complejo acuo-oxo ya que contiene agua y un ligando oxo. No obstante complejos oxo –hidroxilo, oxo-hidroxiloacuo, cuya fórmula química es [MO_x(OH)_y(OH₂)_{N-x-y}]^{(Z-2x-y)+}, también existen.

El carácter electroestático del mecanismo de hidrólisis se utiliza para determinar experimentalmente los dominios en los que complejos acuopuros, $[M(OH_2)_N]^{Z+}$, y aniones oxo puros $[MO_m]^{(2m-z)-}$, son formados respectivamente. Estos dominios están en función de la carga formal Z^+ del catión M y del pH de la solución.

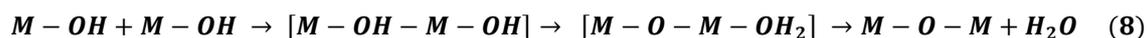
b. condensación

Dos complejos mononucleares de M, donde M es el mismo metal, pueden reaccionar entre sí en un proceso de polimerización para formar un complejo polinuclear conformado por estos dos átomos metálicos. Tal reacción, denominada condensación, puede, dependiendo del metal y si las condiciones están dadas, continuar hasta producir una especie polinuclear más grande. Generalmente, la polimerización ocurre si por lo menos un ligando hidroxilo pertenece a un ligando acuohidroxilo del tipo $[M-OH(H_2O)_{N-1}]^{(z-1)+}$ o a un complejo oxohidroxilo, $[M-OH(O)_{N-1}]^{(z-2N+1)+}$. Los grupos OH, como ya vimos, son obtenidos por adición de una base o un ácido a la solución.

Existen dos mecanismos de condensación: la olación y la oxolación, el primer mecanismo incluye la construcción de un puente “ol” en el cual el ligando hidroxilo es atrapado entre los dos átomos metálicos como se muestra en las ecuaciones 6 y 7.



La reacción se desarrolla hasta que el complejo $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$, donde $h < z$, ya no puede continuar con la condensación, o hasta que como resultado de polimerización ilimitada del complejo, aparece un precipitado. En la condensación por oxolación, como en la ecuación (8) un puente “ol” es establecido entre dos átomos metálicos antes de transformarse en un puente “oxo”, en el complejo intermedio de este mecanismo, se satisface el número máximo de coordinación del metal [55] como se muestra en la figura 8.



La condensación de la solución continua hasta que se conforma un complejo $[M(OH)_h(OH_2)_{n-h}]^{(z-h)+}$ o hasta que aparezca un precipitado debido a la ilimitada polimerización de este complejo[56].

c. Etapas de la precipitación.

En la precipitación existen dos etapas bien definidas: la nucleación de la fase sólida y el crecimiento de estos núcleos. Sin embargo, debido a la gran cantidad de factores que actúan durante el proceso de precipitación, se pueden considerar 5 subsistemas: a) una disolución óptimamente homogénea, en estado saturado o sobresaturado, muy sensible a cambios de concentración y temperatura, estos cambios generan iones complejos, especies polinucleares y polímeros pequeños; b) formación de agregados de las especies químicas anteriormente indicadas, estables o inestables, y que se llaman embriones que no poseen estructura cristalina interna estable; c) consolidación de los núcleos como unidades de crecimiento, con estructura cristalina interna; d) conformación de partículas primarias con individualidad coloidal que forman una capa difusa a su alrededor; e) Formación de partículas secundarias por aglomeración débil de estructuras primarias con estructura tipo esponja o bloques de crecimiento orientado, la figura 2.6 muestra los procesos descritos anteriormente [57].

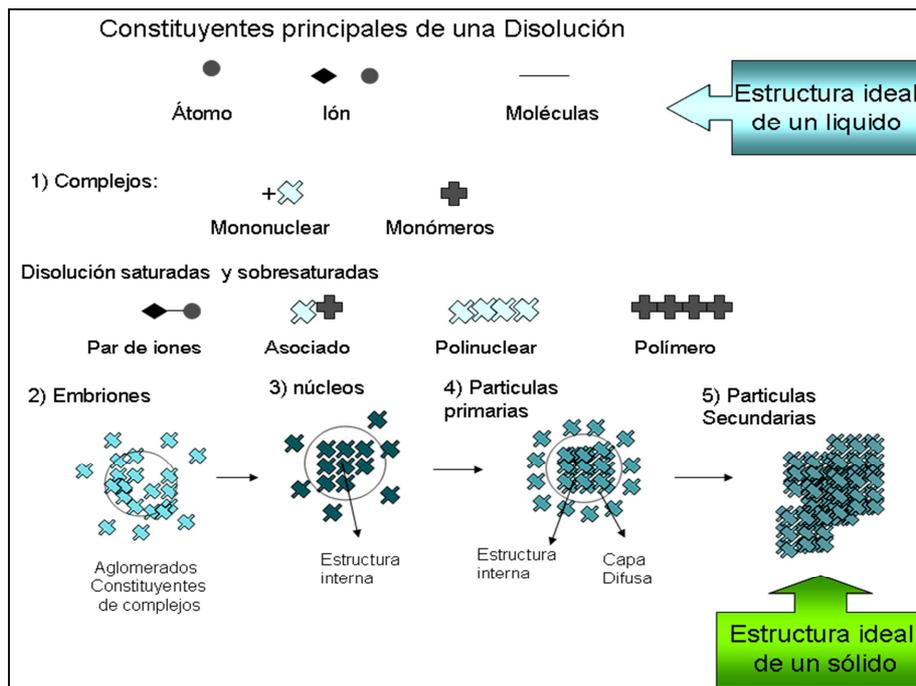


Figura 2.6. Esquema composicional de los cinco etapas entre la estructura ideal de un líquido y la estructura ideal de un sólido

Los procesos de nucleación y crecimiento son los fenómenos más importantes de formación de la fase sólida en el seno de la solución y son los que permiten controlar, actuando adecuadamente sobre ellos, el tamaño y la distribución de tamaño de las partículas.

Capítulo 3. Materiales y procedimiento

En este capítulo se describirán las rutas de síntesis empleadas para la preparación de óxidos de estaño $\text{SnO}_{(x)}$ empleando el método de precipitación controlada (M. P.C). Además, las técnicas utilizadas para la caracterización textural y estructural de los mismos.

3. Metodología

En la tabla 3.1, se enumeran los reactivos químicos empleados para la síntesis de óxidos de estaño $\text{SnO}_{(x)}$ por el método de precipitación controlada.

Tabla 3.1. Reactivos químicos utilizados para la síntesis de $\text{SnO}_{(x)}$.

Reactivo	Fórmula	Casa comercial	Pureza
Cloruro de estaño (II) dihidratado	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	MERCK	98.0 - 101.0 %
Hidróxido de Amonio	NH_4OH	REAGENT A.C.S	28 – 30%
Acido Nítrico	HNO_3	MERCK	65%
Metanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	MERCK	99.9%
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	MERCK	99.9%

En el presente trabajo la síntesis de SnO_(x), se realizó empleando el método de precipitación controlada M. P. C y con el fin de evaluar la influencia de parámetros como: efecto del solvente y temperatura, sobre las propiedades texturales y estructurales de los materiales ha sintetizar. Se propusieron las siguientes condiciones de síntesis, que se indican en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Condiciones de síntesis de SnO_(x) por M.P.C.

Sistema	Notación	g de SnCl ₂ .2H ₂ O	Solvente 50 mL	Temperatura Reacción(°C)
1	SnCl ₂ .2H ₂ O-HNO ₃ -Et(OH)	4.5	0.1 N HNO ₃ en Et(OH)	25
2	SnCl ₂ .2H ₂ O-HNO ₃ -H ₂ O	4.5	0.1 N HNO ₃ en H ₂ O	
3	SnCl ₂ .2H ₂ O- Et(OH)	4.5	Et(OH)	
4	SnCl ₂ .2H ₂ O-H ₂ O	4.5	H ₂ O	
5	SnCl ₂ .2H ₂ O-HNO ₃ -Et(OH)	4.5	0.1 N HNO ₃ en Et(OH)	100
6	SnCl ₂ .2H ₂ O-HNO ₃ -H ₂ O	4.5	0.1 N HNO ₃ en H ₂ O	
7	SnCl ₂ .2H ₂ O-Et(OH)	4.5	Et(OH)	
8	SnCl ₂ .2H ₂ O-H ₂ O	4.5	H ₂ O	

3.2. Desarrollo experimental

3.2.1. Sistema $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Et}(\text{OH})$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Se preparó una solución 0.4 M de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en HNO_3 0.1M (0.35 mL en 49.65 mL de etanol) la cual se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos. Trascurrido este tiempo, se agregó hidróxido de amonio concentrado al 28% NH_4OH suministrado mediante un dosificador automático (Dosimat 685 Metrohm, Suiza) a una velocidad de $25\text{ }\mu\text{L/s}$ figura 2.1. Simultáneamente el pH de reacción fue monitoreado con un electrodo de vidrio y medidor (marca Metrohm). La adición de hidróxido de amonio se detuvo al alcanzar un valor de pH entre 6.25 – 6.5. La suspensión formada se dejó en agitación constante durante quince minutos y luego en reposo durante 24 horas, posteriormente la suspensión se filtró y el sólido obtenido se secó a 100°C durante 12 horas.

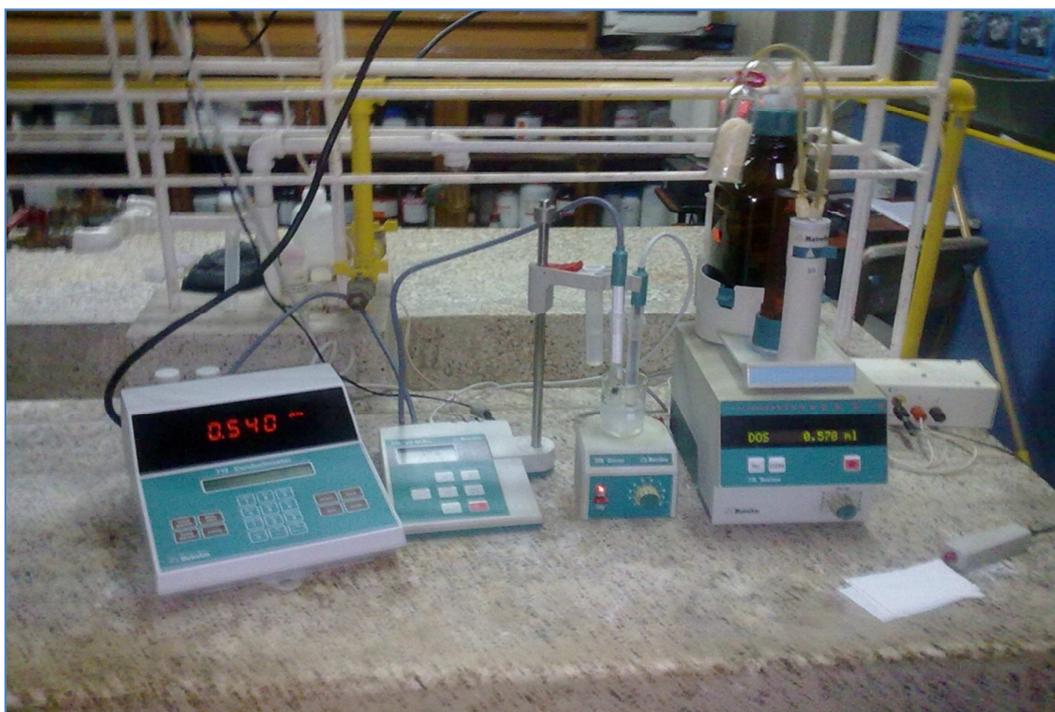


Figura 3.1. Dosificador automático (Dosimat 685 Metrohm, Suiza) y electrodo de vidrio medidor (marca Metrohm)

3.2.2. Sistema $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Et}(\text{OH})$ a 100°C .

La síntesis se realiza como en el caso anterior, pero después de formada la suspensión se dejó en agitación constante durante 60 minutos a una temperatura de 100°C y luego en reposo durante 24 horas, posteriormente la suspensión se filtró y el sólido obtenido se secó a 100°C durante 12 horas.

3.2.3. Sistema $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Et}(\text{OH})$ a 25°C :

4.5 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, se disolvieron en 50 mL de etanol manteniendo la temperatura a 80°C , temperatura necesaria para completar la disolución del precursor de estaño. Con ayuda de un dosificador (Dosimat 685 Metrohm, Suiza) a una velocidad de 25 $\mu\text{L/s}$ se adiciono hidróxido de amonio concentrado al 28% NH_4OH para llevar el sistema hasta un pH entre 6.25 – 6.5. La suspensión formada se dejó en agitación constante durante quince minutos y luego en reposo durante 24 horas, posteriormente la suspensión se filtró y el sólido obtenido se secó a 100°C durante 12 horas.

3.2.4. Sistema $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Et}(\text{OH})$ a 100°C :

La síntesis se realizó como en el caso anterior pero, después de formada la suspensión se dejó en agitación constante durante 60 minutos a una temperatura de 100°C y luego en reposo durante 24 horas, posteriormente la suspensión se filtró y el sólido obtenido se secó a 100°C durante 12 horas.

Este procedimiento, descrito para preparación de los sólidos a partir de etanol como solvente, se repitió para los restantes cuatro sistemas empleando agua como solvente de síntesis.

Una vez se filtraron y secaron los ocho sólidos, cada uno de estos se maceró utilizando un mortero de ágata, luego se tomó aproximadamente un gramo del polvo cerámico para calcinarlo en una mufla que se programó con una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a 450°C durante 12 horas. Como se muestra en la figura 3.2

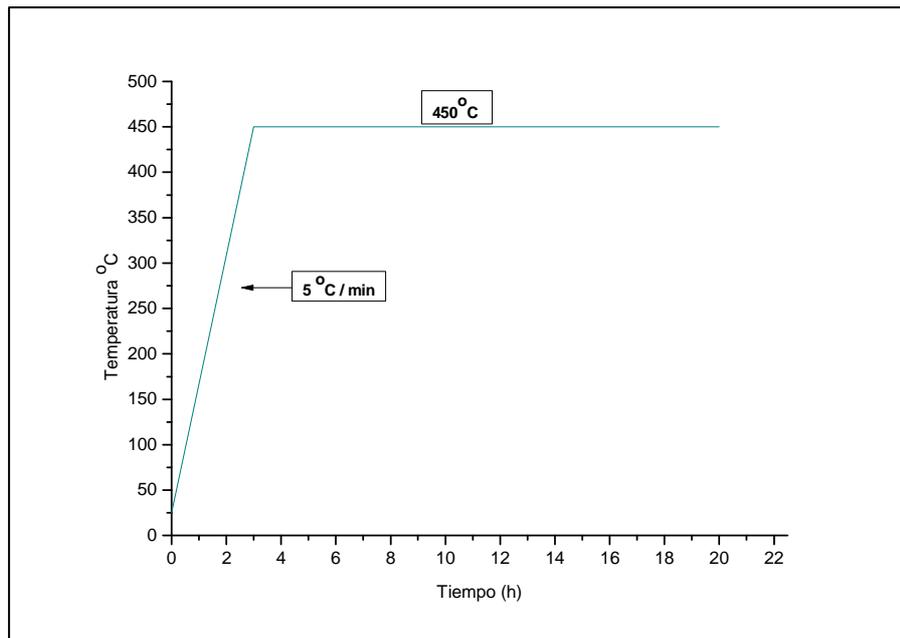


FIGURA 3.2. Programa térmico de calcinación para los sistemas de síntesis de $\text{SnO}_{(x)}$

3.3 Caracterización de los Materiales

A continuación se describirán las técnicas utilizadas para caracterizar los materiales obtenidos, incluyendo detalles sobre el tipo de preparación de la muestra requerido para cada caso. En aquellas técnicas de uso poco habitual, se hará una descripción más detallada de los procedimientos.

3.3.1. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-TF)

La espectrometría en el infrarrojo utiliza la radiación electromagnética en longitudes de onda que van desde 0.78 a 1000 μm (radiación infrarroja). El principio en el que se basa este método analítico, es que las moléculas y átomos están en constante movimiento, es decir hay un movimiento de rotación y vibración natural en los enlaces presentes en la molécula. La radiación en el infrarrojo tiene la energía suficiente para interactuar con las vibraciones de las moléculas sin llegar a la excitación electrónica que se presenta en otros métodos analíticos instrumentales. La absorción de radiación en el infrarrojo se presenta cuando la frecuencia de la vibración de molécula es igual a la frecuencia de la radiación. También es importante mencionar que la absorción

debe producir un cambio en el momento dipolar neto de la molécula, de no ser así, no se presentará absorción. La absorción de la radiación de infrarrojo es lo que se obtiene como señal característica de un grupo funcional, la cual se ve afectada por el entorno de los demás grupos de la molécula [58].

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier se empleó en este trabajo con el fin de hacer un análisis cualitativo sobre los grupos funcionales presentes en los sólidos SnO_x obtenidos.

Para este análisis, cada sólido fue homogenizado con bromuro de potasio grado espectroscópico (99% fischer) en un mortero ágata. La muestra se sometió a presión mediante un troquel de acero inoxidable -318 hasta formar una pastilla. La muestra fue analizada en un espectrofotómetro infrarrojo Nicolet IR-200 provisto de Software EzOmic32, figura 3.3. El numero de barridos fue de 32 a una resolución de 16 cm^{-1}/s . dicho análisis fue realizado en el laboratorio de catálisis de la Universidad del Cauca.

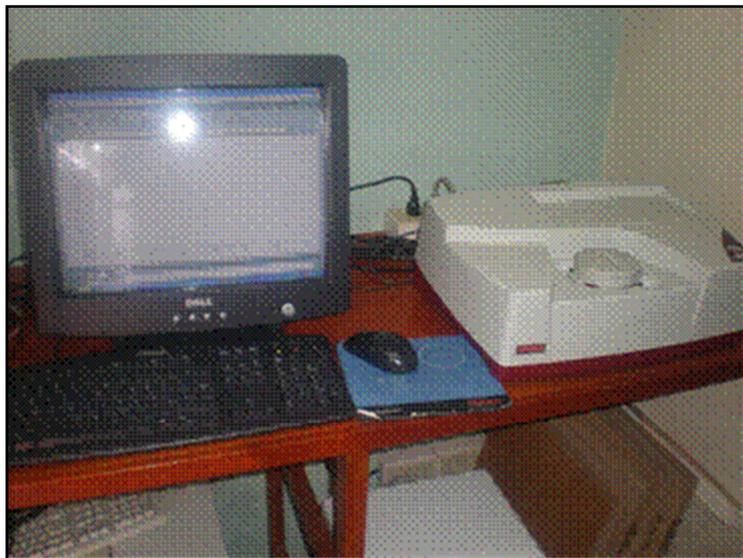


Figura 3.3. Espectrofotómetro infrarrojo empleado en los análisis.

3.3.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X son un tipo de 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 [59]. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal figura 3.4, tienen lugar interferencias, tanto constructivas como destructivas; entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centro de dispersión son del mismo orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación el resultado es la difracción

Cuando los rayos X alcanzan la superficie de un cristal, con un ángulo θ cualquiera, una fracción de los mismos es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetrará hasta la segunda capa de átomos donde otra fracción de radiación es dispersada y la restante sufrirá un efecto similar en la tercera capa y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta dispersión, desde los centros regularmente espaciados del cristal, ocasiona la difracción del haz. Las condiciones para que ocurra la difracción de los rayos X son: 1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y 2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular [60].

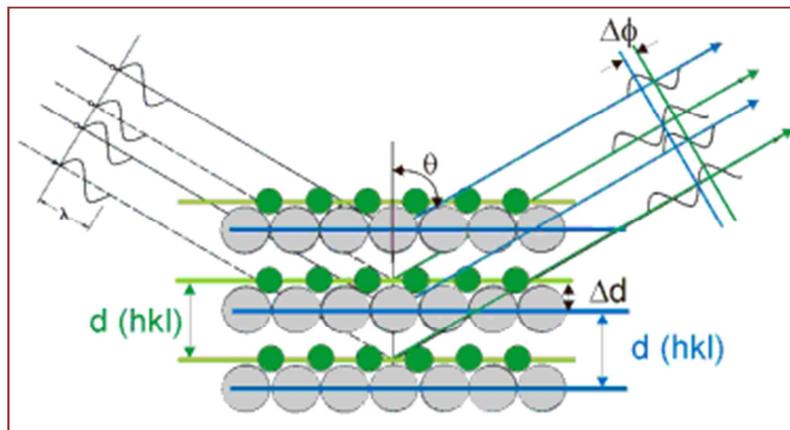


Figura 3. 4. Esquema de la difracción de rayos X sobre la red Cristalina de un sólido.

Esta técnica permite identificar las fases cristalinas y cristalinidad de los polvos cerámicos preparados.

El análisis de DRX en polvo se realizó en un difractómetro Siemens D500 figura 3.5 en el *Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO)*, *Université de Poitiers*.



3.5. Difractómetro Siemens D500 empleado en los análisis.

Los difractogramas fueron obtenidos bajo las siguientes condiciones de trabajo: ángulo de adquisición entre $10-90^{\circ}$ (2θ), pasos cada 0.02° y un tiempo de adquisición de cada paso de 1.0 segundo.

3.3.3. Análisis De Área Superficial (BET y BJH)

Esta técnica permite medir el área activa y realizar porosimetría de los catalizadores mediante la adsorción a 77 K y desorción de nitrógeno, con base en el modelo BET (Brunauer, Emmett y Teller) [62] y BJH [63]. Este análisis fue llevado a cabo en el *Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO)*, *Université de Poitiers* en un instrumento **TRISTAR 3000**(figura 3.6). La técnica de análisis es simple: una muestra contenida en un tubo de ensayo vacío se enfría (normalmente) a temperaturas criogénicas, a continuación, se expone al análisis de gases en una serie de presiones controladas con precisión. Con cada aumento de la presión incremental, el número de moléculas de gas adsorbido en la superficie aumenta. La presión equilibrada (P) se compara con la presión de saturación (P_0) y su relación de presión relativa (P / P_0) se registra junto con la cantidad de gas adsorbido por la muestra en cada una presión equilibrada.



Figura 3.6. Instrumento TRISTAR 3000 empleado en los análisis.

Durante el proceso de adsorción, los microporos se llenan primero en la superficie, luego la superficie libre se cubre por completo, y finalmente los poros más grandes se llenan por la condensación capilar. Luego se lleva a cabo el proceso de desorción donde la presión se reduce sistemáticamente esto produce una liberación de las moléculas adsorbidas. Al igual que con el proceso de adsorción, el cambio de la cantidad de gas en una respectiva presión de equilibrio se cuantifica, con estos datos se logra describir una isoterma de adsorción - desorción. Además se realiza un análisis respecto al área superficial del sólido y las características internas de los poros en el material [64].

Capítulo 4. Análisis y resultados

En esta sección se describirán los resultados de la caracterización de los óxidos de estaño $\text{SnO}_{(x)}$ preparados por el método de precipitación controlada, en particular, se mostrará la influencia del solvente y de la temperatura sobre las características finales del material sintetizado (cristalinidad, estructura y propiedades texturales) de los sólidos obtenidos.

4. Influencia de la temperatura

4.1.1. Sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{Et (OH)}$ preparados a 25°C y 100°C .

En la figura 4.1(a), se observa el difractograma para el sólido $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{Et (OH)}$ preparado a una temperatura de 25°C . Se evidencia la formación de SnO_2 en fase casiterita (símbolo ♣ PDF 72-1147) y además, la presencia de cloruro de amonio NH_4Cl (símbolo • PDF 73-1491); sin embargo, cuando la síntesis se lleva a cabo a una temperatura de 100°C , en el difractograma figura 4.1 (b) muestra un notable cambio en el perfil presentando un mayor grado de cristalinidad, sin presencia de ángulos de difracción asociados a cloruro de amonio NH_4Cl (PDF 73-1491), y con la romarchita SnO (símbolo ♦ PDF 72-1012) como fase cristalina mayoritaria, no obstante a un ángulo $2\theta=26.6$ se tiene un pico característico de SnO_2 fase casiterita lo que indica un proceso de transformación de fase, de SnO_2 a SnO inducido por incrementó de la temperatura durante el proceso de precipitación controlada (MPC).

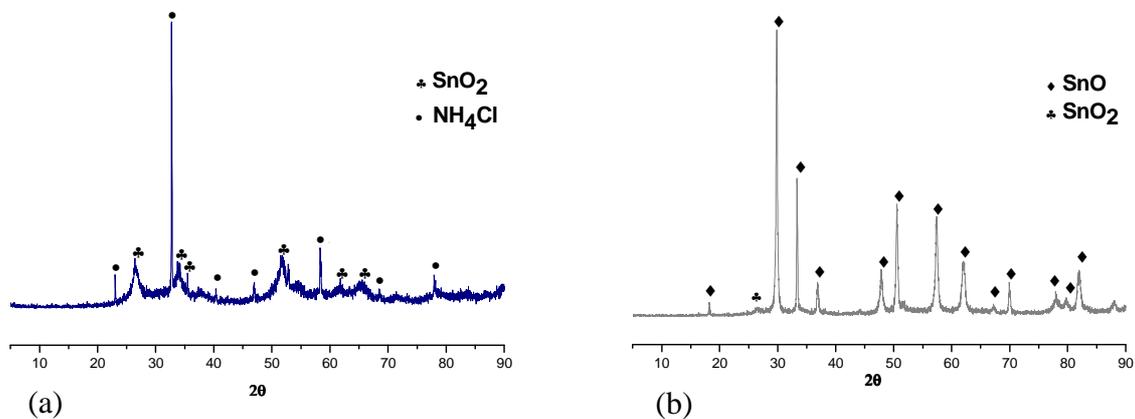


Figura 4.1 Difractogramas para los sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{Et (OH)}$ preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C

La figura 4.2(a) indica el espectro de absorción (IR-TF) para la muestra $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{Et (OH)}$ preparada a 25°C , el cual presenta bandas de absorción a 3400 cm^{-1} y 3114 cm^{-1} , características de modos de vibración de estiramiento para el grupo hidroxilo unido al estaño $\nu(\text{Sn-OH}, \mathbf{B})$, y para el agua $\nu(\text{H-OH}, \mathbf{B})$ con su banda de flexión $\delta(\text{H-O-H})$ a 1636 cm^{-1} .

También, se observan las vibraciones simétricas y anti-simétricas para el CH₂ a 2848,7 y 2918,1 cm⁻¹ que se asocian a la presencia de etanol que se empleó como solvente de síntesis. La banda de 1398.3 cm⁻¹ podría ser atribuida al enlace ν_m N-O del ión nitrato NO₃⁻ presente dentro de la red cristalina, pero al formar una fase amorfa es indetectable a través de los difractogramas.

A 3000 cm⁻¹ se tiene un modo de vibración característico del enlace N-H, del NH₄⁺, NH₄Cl o de algunos complejos de estaño (II) como: (NH₄)₂SnCl₃.H₂O y (NH₄)SnCl₄.H₂O que se podrían formar durante la síntesis, en tanto que, a menores valores de números de onda, 536 cm⁻¹ y 457.17 cm⁻¹, se tienen dos bandas de adsorción características para el modo de vibración ν (Sn-O, T).

Para la muestra SnCl₂ – HNO₃ – Et (OH) a 100°C (figura 4.2 (b)), se observan la banda de adsorción a 3437.35 cm⁻¹ para el modo de vibración de estiramiento del grupo hidroxilo unido al átomo de estaño ν (Sn-OH, B), y para las moléculas de agua ν (H-OH, B) con su respectiva banda de flexión δ (H-O-H) alrededor de 1635 cm⁻¹. También se observan las bandas a 1398,3 cm⁻¹ característica del enlace ν_m N-O del ión nitrato NO₃⁻ y las vibraciones simétricas y anti-simétricas para el CH₂ que aparecen a 2848,7 y 2918,1 cm⁻¹, atribuidas al etanol empleado como solvente de síntesis.

Sin embargo, la formación de una única banda de adsorción a número de onda de 480 cm⁻¹ asociada al modo de vibración ν (Sn-O) evidencia el proceso de transformación de SnO₂ a SnO, puesto que el comportamiento en los modos de vibración del grupo funcional ν (Sn-O) es diferente en los dos espectros(IR-TF).

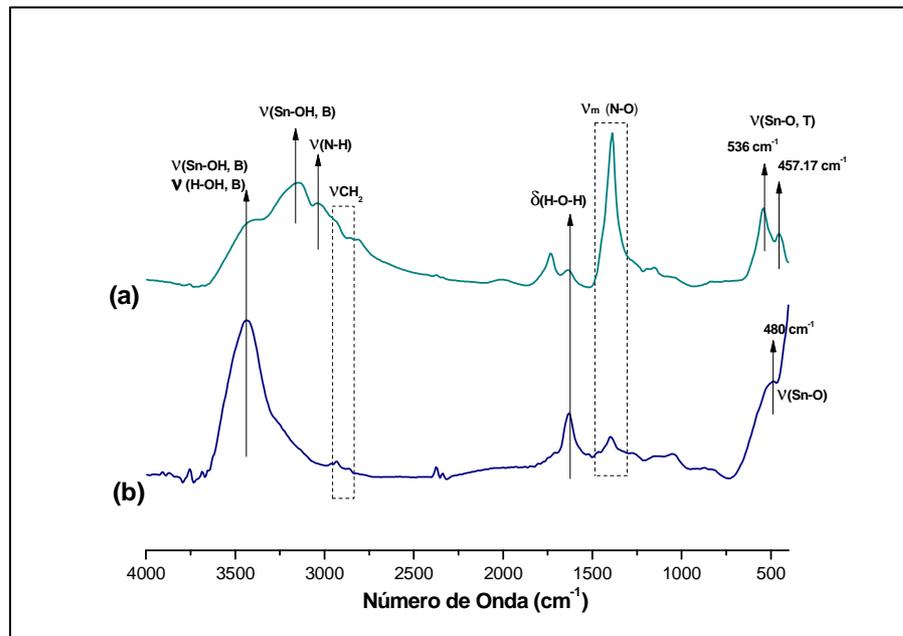


Figura 4.2 Espectros de IR-TF para los sistemas SnCl₂ – HNO₃ – Et (OH) preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C

Para el sólido $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{Et}(\text{OH})$ preparado a 25°C , se obtuvo una isoterma de adsorción de N_2 tipo II, la cual se muestra en la figura 4.3(a), con un lazo de histéresis H3 a un intervalo de presión relativa de $P/P_0 = 0.5 - 1.0$, característico de materiales que presentan en su superficie poros interplanares o tipo rejilla, comunes para adsorbentes con poros abiertos o partículas parecidas a platos de acuerdo a la nomenclatura de la IUPAC.

Este tipo de isoterma se encuentra frecuentemente cuando la adsorción ocurre en polvos nanoporosos, polvos con diámetro grande (mesoporosos) sólidos no porosos y también ocurre con materiales de tamaño de poro $> 500\text{Å}$, la inflexión del punto de rodilla B usualmente ocurre, casi al llenar la primera monocapa adsorbida y con el incremento de la presión relativa, la segunda y además las capas de arriba son completadas hasta la saturación. Para este caso el número de capas adsorbidas llegan a ser infinitas, este tipo de isotermas se producen por ejemplo en óxidos de aluminio.

A partir de la isoterma de adsorción se obtuvieron los siguientes resultados texturales: área superficial total $BET = 33.57 \text{ m}^2/\text{g}$, área superficial externa = $26.79 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen total de poro = $33.14 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, volumen de microporo = $0.27 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ y volumen de mesoporos = $32.87 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$.

Como los mesoporos constituyen el 97.9% del volumen total de poro y el diámetro medio de poro = 58.54 , el sólido sintetizado presenta una textura característica de sólidos mesoporosos, puesto que el tamaño de poro se encuentra dentro del rango establecido para estructuras mesoporosas $15\text{Å} < r < 500\text{Å}$ según la clasificación dada por la IUPAC [66].

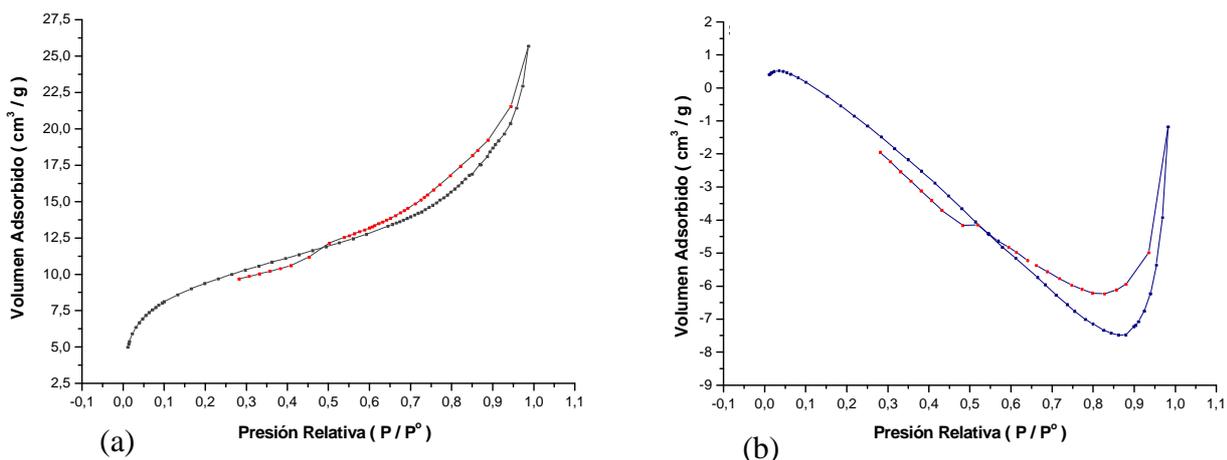


Figura 4.3 Isotermas de adsorción para los sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{Et}(\text{OH})$ preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C

Por otro lado, el sólido $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{Et}(\text{OH})$ preparado a 100°C , presenta un perfil de adsorción-desorción de N_2 indicado en la figura, 4.3(b), que no se puede asociar a los tipos de isotermas e histéresis establecidos por la IUPAC.

Por lo que no fue posible determinar las propiedades texturales del sólido preparado.

4.1.2. Sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ preparados a 25°C y 100°C .

En la figura 4.4(a), se muestra el difractograma para el sólido $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ preparado a una temperatura de 25°C y posteriormente lavado con etanol. El cual evidencia la formación de SnO_2 en fase casiterita (PDF 72 - 448) con bajo grado de cristalización y no se observa la presencia de impurezas como cloruro de amonio, NH_4Cl , puesto que este es más soluble en agua que en alcohol y por tanto, se elimina fácilmente de la superficie del SnO_2 durante el proceso de lavado. Por otro lado, cuando la síntesis se lleva a cabo a una temperatura de 100°C , el difractograma presentado en la figura 4.4 (b) muestra un mayor grado de cristalinidad, y la presencia de las fases cristalinas SnO_2 en casiterita (PDF 72 - 448) y romarchita SnO (PDF 72 -1012), siendo esta última la fase cristalina mayoritaria. Estos resultados apuntan a que ocurre un proceso de transformación de la fase SnO_2 a SnO que se favorece por el incremento en la temperatura durante el proceso de síntesis por (MPC).

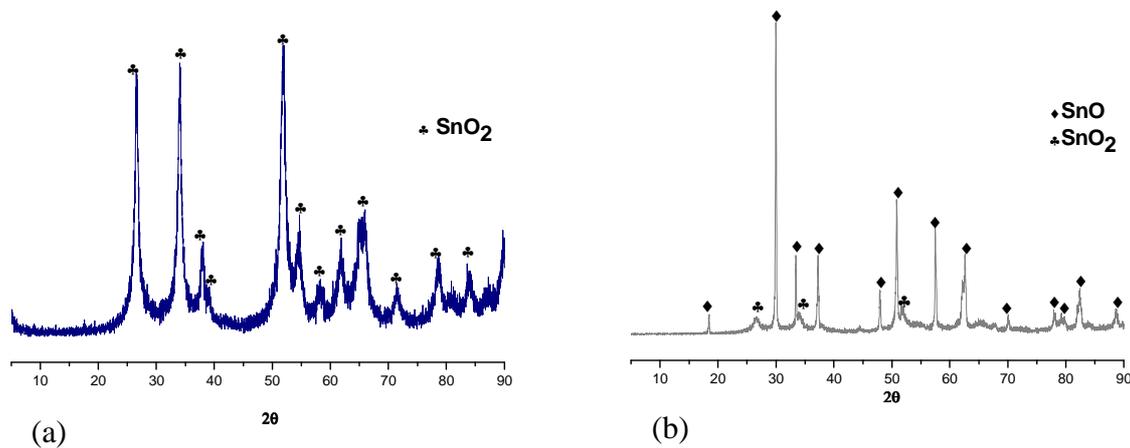


Figura 4.4 Difractogramas para los sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C

En los espectros de absorción (IR-TF) de las figuras 4.5, para los sólidos preparados a partir del sistema $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ a una temperatura de a) 25°C y b) 100°C , se observan las siguientes bandas comunes de absorción:

1. A 3414.79 cm^{-1} un modo fundamental de vibración característico para el estiramiento $\nu(\text{Sn-OH}, \mathbf{B})$, que también se puede asociar al estiramiento $\nu(\text{H-OH}, \mathbf{B})$ producto de las moléculas de agua adsorbidas en la superficie del sólido, que se verifica con la vibración de flexión $\delta(\text{H-O-H})$ a 1636 cm^{-1} .

2. 2930.38, 2873.21 y 1388.38 cm^{-1} asociadas a los modos de vibración simétrica y anti-simétrica del enlace CH_2 y para el modo de vibración del enlace C-O, colocando en evidencia la presencia del etanol empleado para realizar los procesos de lavado.

Sin embargo el material sintetizado a 25°C , exhibe una banda de absorción a 546 cm^{-1} que se puede asociar al modo de vibración ν (Sn-O,T), mientras que el preparado a 100°C , presenta desplazamiento de esta banda a un menor número de onda, con un valor de 520 cm^{-1} , que se puede atribuir al modo de vibración ν (Sn-O,T).

Este corrimiento en la banda de adsorción en el (IR-TF) para el grupo funcional Sn-O a un menor número de onda, coloca en evidencia los cambios que sufre la estructura tipo rutilo de la fase SnO_2 cuando se somete a una temperatura de 100°C favoreciendo la formación de SnO.

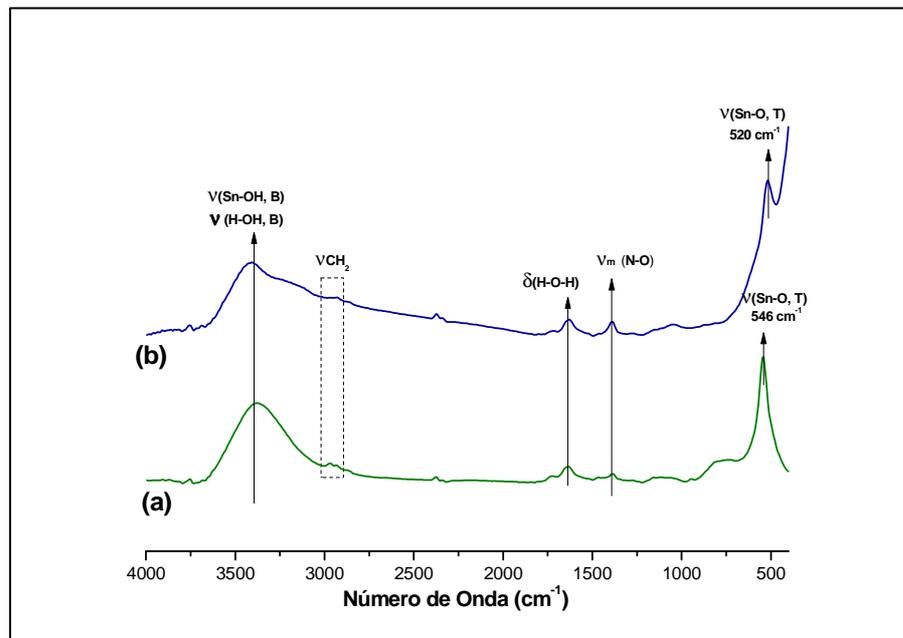


Figura 4.5 Espectros de IR-TF para los sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C

En la figura 4.6(a), se muestra la isoterma de adsorción para el sistema $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ preparado a una temperatura de 25°C , de acuerdo a la nomenclatura de la IUPAC esta corresponde a una isoterma tipo (IV) la cual implica fuertes interacciones entre la capa adsorbida y el adsorbato, con una histéresis H1 a un intervalo de presión relativa $P/P_0 = 0.75 - 1.0$, característico de sólidos con poros cilíndricos abiertos en los extremos, la curva H1 es frecuentemente obtenida con aglomerados o compactados de partículas esferoidales de tamaño uniforme y originan algún sistema corpuscular, tendiendo a generar la curva H2, para este caso la distribución del tamaño y forma de poros no está bien definido.

La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos, donde los poros poseen poros con un radio de aproximadamente de 15-1000 Å. La curva de histéresis es asociada con el proceso secundario de condensación capilar lo que resulta del llenado completo de los mesoporos a $P/P_0 < 1.0$, este tipo de isoterma es obtenida en muchos soportes y catalizadores industriales.

A partir de la isoterma de adsorción se obtuvieron los siguientes resultados texturales: área superficial total BET = $67.15 \text{ m}^2/\text{g}$, área superficial externa = $63.87 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen total de poro = $90.20 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, volumen de microporo = $0.20 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ y volumen de mesoporos = $90.00 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$.

Como el volumen de mesoporos constituye el 99.8% del volumen total de poro y el diámetro medio de poro = 96.14 Å , el sólido sintetizado presenta una textura característica de sólidos mesoporosos, según la clasificación dada por la IUPAC para esta clase de materiales [66].

Para el sistema $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ preparado a 100°C , se obtuvo una isoterma de adsorción de N_2 tipo (IV) la cual se muestra en la figura 4.6(b), con un lazo de histéresis H2 a un intervalo de presión relativa de $P/P_0 = 0.45 - 1.0$, común para materiales que presentan en su superficie poros tipo cuello de botella.

El óxido de estaño SnO , obtenido a esta temperatura presentó las siguientes propiedades texturales: características de un material mesoporoso: área superficial total BET = $22.39 \text{ m}^2/\text{g}$, área superficial externa = $20.88 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen total de poro = $22.96 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, volumen de microporo = $0.78 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, volumen de mesoporos = $22.18 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ y diámetro medio de poro = 65.25 Å .

Es importante mencionar, que la temperatura a la cual se llevó a cabo el proceso de precipitación de la fase sólida (óxidos de estaño), no sólo influye sobre sus propiedades estructurales, sino también en sus propiedades texturales finales que son mejores para el sistema $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ preparado a una temperatura de 25°C , pensando en aplicaciones como: sensor de gas o catálisis en las que se emplea el SnO_2 como fase activa o como soporte catalítico.

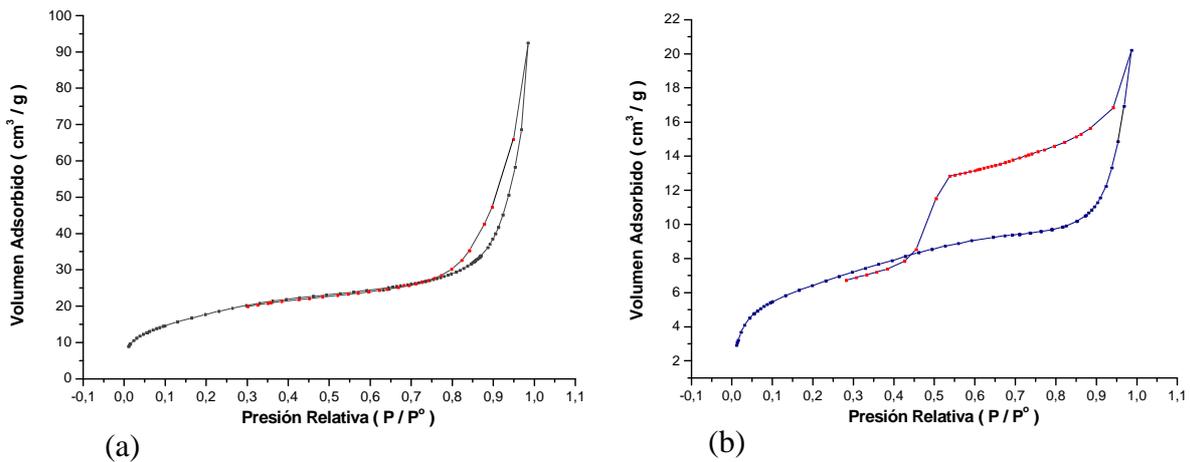


Figura 4.6 Isothermas de adsorción para los sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C

4.1.3. Sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ preparados a 25°C y 100°C .

En la figura 4.7(a), se muestra el difractograma para el sólido sintetizado a partir del sistema $\text{SnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ a una temperatura de 25°C , siendo evidente la formación de SnO_2 en fase casiterita (PDF 71-652) con bajo grado de cristalización. Sin embargo, cuando la síntesis se lleva a cabo a una temperatura de 100°C , en el perfil de difracción, figura 4.7 (b), se evidencia que el sólido sintetizado corresponde a SnO en fase romarchita (PDF 85 -712) con un buen grado de cristalinidad y con ausencia de impurezas como SnO_2 en fase casiterita.

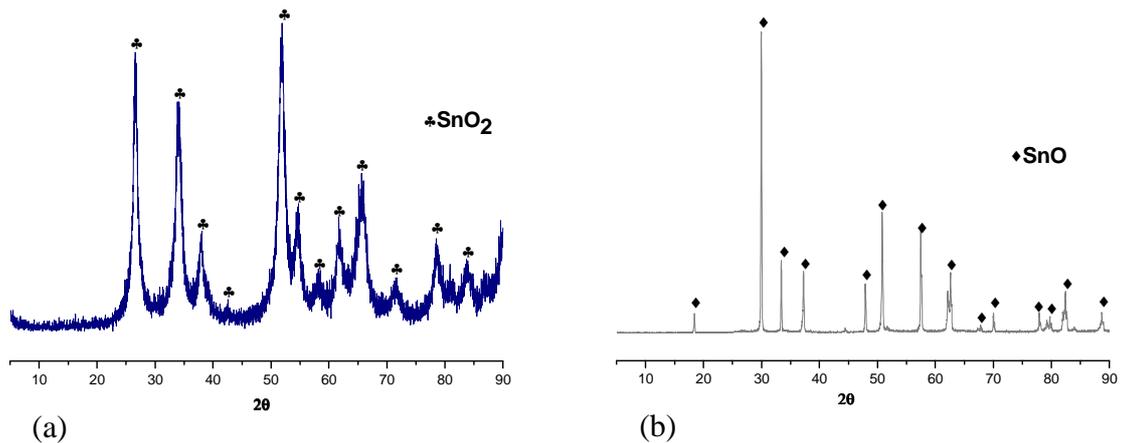


Figura 4.7 Difractogramas para los sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C

Este último resultado demuestra que la presencia del ácido nítrico en el medio de reacción favorece la formación de la fase SnO_2 cuando el proceso de

síntesis se realiza a una temperatura de 100°C, independientemente del solvente empleado.

Los espectros (IR-TF) indicados en las figuras 4.8, presentan las siguientes bandas comunes de absorción, para los sólidos preparados a una temperatura de a) 25 °Cy b) 100 °C:

1. a 3437.35 cm^{-1} se observa un modo fundamental de vibración de estiramiento característico para $\nu(\text{Sn-OH}, \mathbf{B})$ que se podría atribuir también para el modo de vibración de estiramiento $\nu(\text{H-OH}, \mathbf{B})$, que se verifica con la vibración de flexión $\delta(\text{H-O-H})$ que aparece a un valor de 1636 cm^{-1} indicando la presencia de moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie del sólido.
2. Los picos de adsorción a 2924.36 y 2856.21 cm^{-1} , asociadas a los modos de vibración simétrica y anti-simétrica del enlace CH_2 .

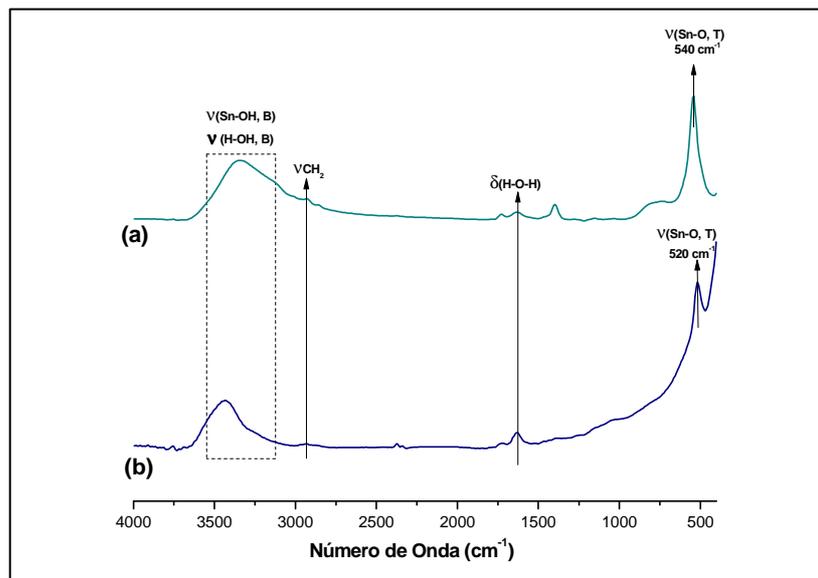


Figura 4.8 Espectros de IR-TF para los sistemas $\text{SnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C

También se observan bandas de absorción para el material sintetizado a 25°C, estas aparecen a 1388.96 y a 542 cm^{-1} ; la primera se puede asociar al modo de vibración de torsión para el enlace C-O que corresponde a la presencia de etanol, puesto que este solvente se empleó para lavar la fase sólida y la segunda banda es común para el modo de vibración $\nu(\text{Sn-O}, \mathbf{T})$. Sin embargo al efectuar la síntesis a 100°C, no se observa la banda a 1338.96 cm^{-1} característico de la vibración de torsión del enlace C-O. Así mismo, la banda de absorción de 542 cm^{-1} se desplaza a un menor número de onda con valor de 520 cm^{-1} esta banda también se atribuye al modo de vibración $\nu(\text{Sn-O}, \mathbf{T})$.

Este corrimiento en la banda de absorción en el (IR-TF) para el grupo funcional Sn-O a un menor número de onda coloca en evidencia los cambios que sufre la estructura tipo rutilo de la fase SnO₂ cuando se somete a una temperatura de 100°C favoreciendo la formación de SnO.

Por otro lado, para el sólido preparado a partir del sistema SnCl₂ - H₂O a una temperatura de 25°C, se obtuvo una isoterma de adsorción de N₂ que se muestra en la figura 4.9(a) y clasifica de acuerdo a la nomenclatura IUPAC como tipo (II), con una histéresis H3 a un intervalo de presión relativa de $P/P_0 = 0.45 - 1.0$, característico de sólidos con poros en la superficie con forma de rendija o interplanares parecidos a platos adsorbentes, que tienen poros abiertos o partículas parecidas a platos [66].

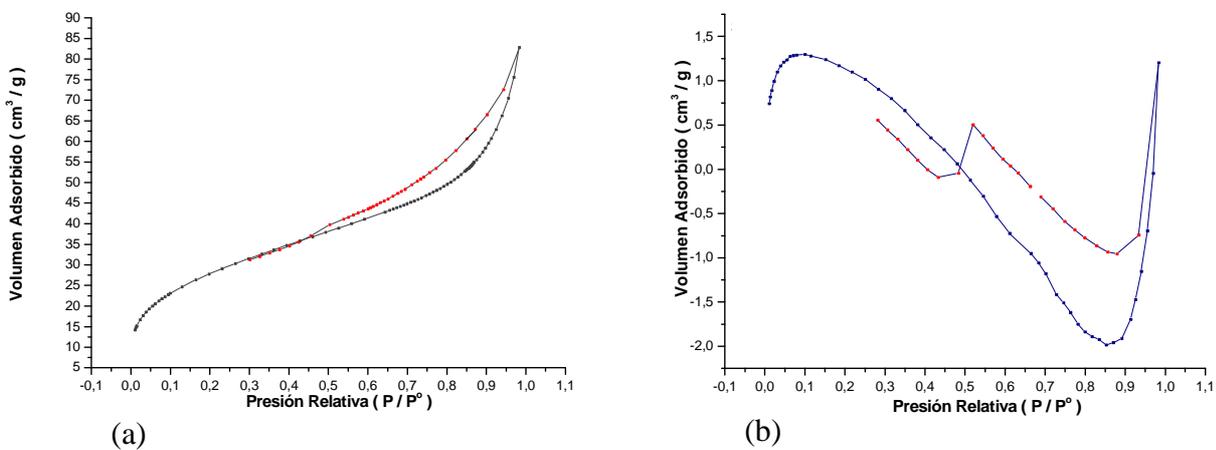


Figura 4.9 Isotermas de adsorción para los sistemas SnCl₂- H₂O preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C

Las propiedades texturales obtenidas para la fase SnO₂ a partir de esta isoterma de adsorción de N₂ son las siguientes: área superficial total BET= 101.59 m²/g, área superficial externa = 100.08m²/g, volumen total de poro = 109.01×10⁻³cm³/g, volumen de microporo = 1.59 ×10⁻³cm³/g, volumen de mesoporos = 107.42×10⁻³cm³/g y diámetro medio de poro = 54.63 Å; siendo estos los mejores resultados texturales entre los ocho sólidos SnO_(x), preparados por el (MPC), evidenciando que el empleo de agua como solvente de reacción proporciona un ambiente de síntesis adecuado para la preparación de materiales mesoporosos con buenas características texturales.

Por otro lado, para el sólido SnO preparado con el sistema SnCl₂-H₂O a una temperatura de 100°C, presentó un perfil de adsorción-desorción de N₂ indicado en la figura 4.9 (b), que no se puede asociar a los tipos de isotermas e histéresis establecidos por la IUPAC. Por lo que no fue posible determinar las propiedades texturales del sólido preparado.

4.1.4. Sistemas SnCl₂ – Et (OH) preparados a 25 °C y 100 °C.

En la figura 4.10(a), se muestra el difractograma del sólido preparado con el sistema SnCl₂ – Et(OH) a una temperatura de 25°C, se observa un bajo grado de cristalinidad y evidencia la formación de [Sn₃ + 2O₂ (OH)₂] hidroromarchita (símbolo ♠ PDF 73-1491) y SnO₂ en fase casiterita (PDF 77-447). Al realizar la síntesis a una temperatura de 100°C, el material obtenido exhibió el difractograma de la figura 4.10 (b), en el que se observan ángulos de difracción característicos del SnO en fase romarchita (PDF 85-712); en el perfil se observa un buen grado de cristalinidad con ausencia de impurezas como SnO₂ en fase casiterita.

Estos resultados, demuestran que independiente del tipo de solvente empleado para la síntesis de los sólidos SnO_(x) por el MPC, a una temperatura de 100°C se favorece la transformación de fase SnO₂ a SnO. Mientras que a 25°C, empleando agua como solvente o una disolución 0.1N de ácido nítrico en etanol o agua el MPC conduce a la formación de polvos cerámicos con fase SnO₂ casiterita con bajo grado de cristalinidad; empleando etanol como solvente se obtienen sólidos que presentan una combinación de las fases [Sn₃ + 2O₂ (OH)₂] y SnO₂.

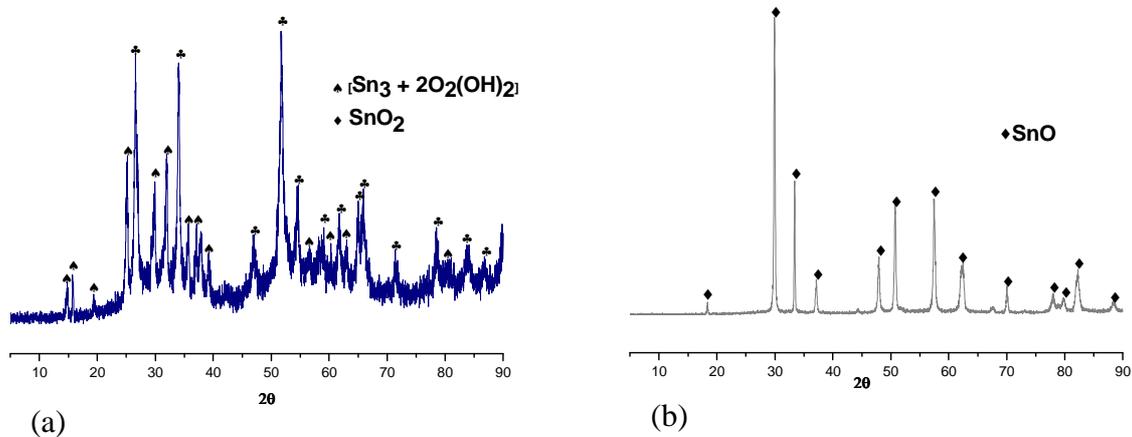


Figura 4.10 Difractogramas para los sistemas SnCl₂ – Et(OH) preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C

El espectro IR-TF, mostrado en la figura 4.11(a) corresponde al sólido preparado a partir del sistema SnCl₂ - Et(OH) preparado a 25°C, este presenta las siguientes bandas de absorción: a 3330.54 cm⁻¹ que se pueden asociar a los modos de vibración de estiramiento ν (Sn-OH, **B**) y de estiramiento del agua superficialmente adsorbida con su respectivo modo de vibración de flexión δ (H-O-H) a 1636cm⁻¹, y por último una banda de absorción típica de la vibración ν (Sn-O,**T**) a 542 cm⁻¹.

Sin embargo, en el espectro de absorción IR-TF que se indica en la figura 4.11 (b) para el sólido preparado con el sistema SnCl₂ - Et (OH) a 100°C, se observa un desplazamiento de las bandas de absorción mencionadas para los modos de vibración ν (Sn-OH, **B**) y ν (Sn-O,**T**) a número de onda de 3426.86 cm⁻¹ y 542 cm⁻¹, respectivamente.

Este corrimiento en la banda de adsorción ν (Sn-O,**T**) en el (IR-TF) para el grupo funcional Sn-O a un menor número de onda y del modo de vibración ν (Sn-OH, **B**) a un mayor número de onda coloca en evidencia los cambios que sufre la estructura tipo rutilo de la fase SnO₂ cuando se somete a una temperatura de 100°C favoreciendo la formación de SnO.

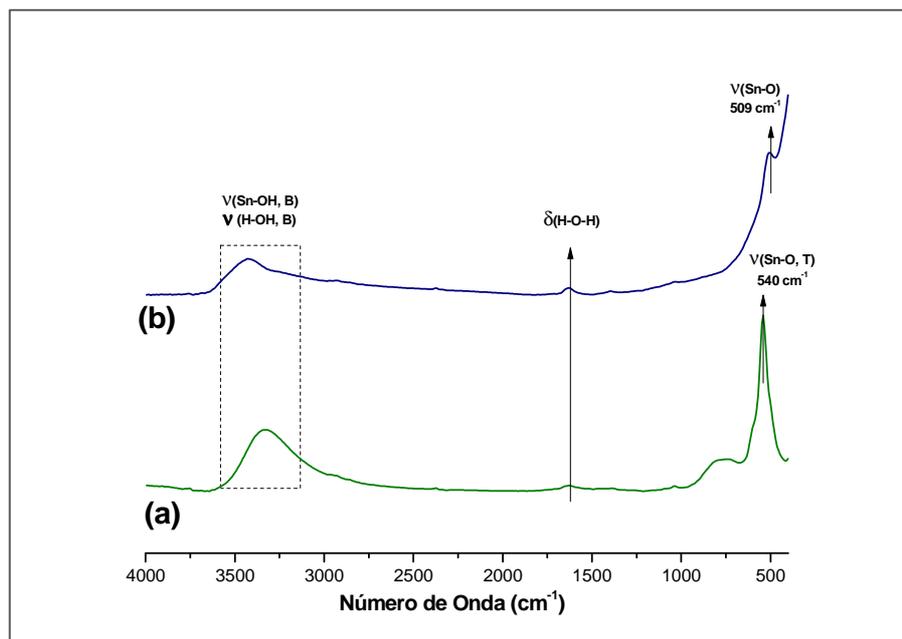


Figura 4.11 Espectros de IR-TF para los sistemas SnCl₂ – Et(OH) preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C

Por otro lado, para el sólido preparado a partir del sistema SnCl₂ - Et(OH) a una temperatura de a 25 °C, se obtuvo una isoterma de adsorción de N₂ que se muestra en la figura 4.12(a), que se clasifica según la nomenclatura IUPAC como tipo IV, con una histéresis tipo H1 a un intervalo de presión relativa de $P/P_0 = 0.54 - 1.0$ [66], este tipo de histéresis es frecuentemente obtenida con aglomerados o compactados de partículas esféricas de tamaño uniforme característico de sólidos con poros cilíndricos abiertos en los extremos.

Las propiedades texturales obtenidas con esta isoterma de adsorción de N₂ son las siguientes: área superficial total $BET= 12.62 \text{ m}^2/\text{g}$, área superficial externa = $7.06 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen total de poro = $36.04 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, volumen de microporo = $2.36 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$, volumen de mesoporos = $33.68 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ y diámetro medio de poro = 210.74 \AA .

Como el volumen de mesoporos constituyen el 93.45% del volumen total de poro y el diámetro medio de poro = 210.74 \AA , el sólido sintetizado presenta una textura característica de sólidos mesoporosos, puesto que el tamaño de poro se encuentra dentro del rango establecido para estructuras mesoporosas $15 \text{ \AA} < r < 500 \text{ \AA}$ según la clasificación dada por la IUPAC [66].

El sólido SnO preparado con el sistema SnCl₂- Et(OH) a una temperatura de 100°C, presentó un perfil de adsorción-desorción de N₂ indicado en la figura 4.12 (b), que no se puede asociar a los tipos de isothermas e histéresis establecidos por la IUPAC, lo que no permitió determinar las propiedades texturales del sólido preparado.

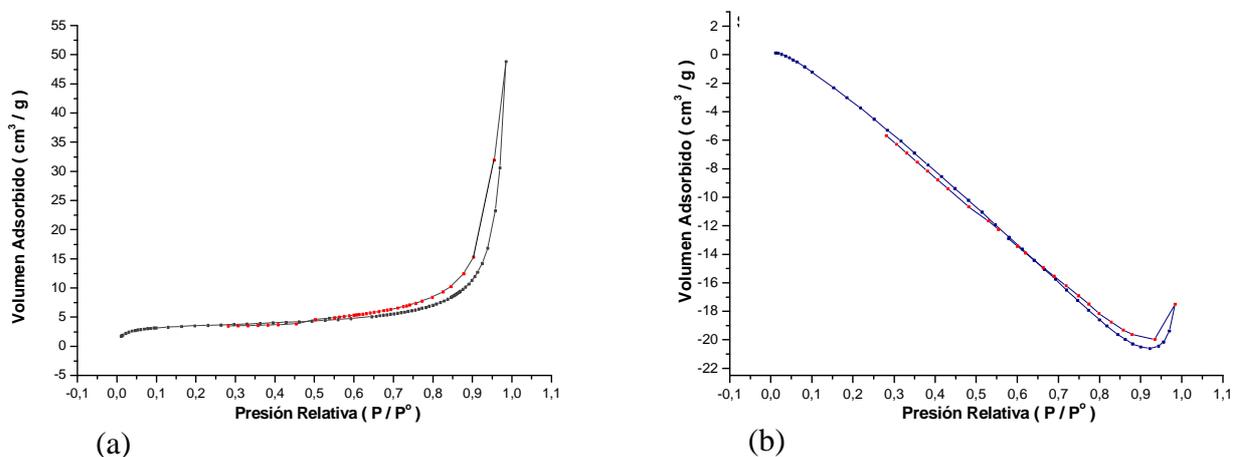


Figura 4.12 Isothermas de adsorción para los sistemas SnCl₂- Et(OH) preparados a una temperatura de: a) 25°C y b) 100°C

Los principales resultados obtenidos de la anterior caracterización estructural y textural realizada a las muestras sólidas preparadas, se resumen en las tablas 4.1 y 4.2.

En la tabla 4.1, se muestran, los valores de área superficial (**BET**), área superficial externa, volumen de poro (**t-plot**) y diámetro medio de poro (**BJH**). Entre paréntesis en cursiva, se menciona el análisis empleado en este trabajo para determinar cada uno de estos valores.

Por otro lado, en la tabla 4.2, se indica la asignación de las principales bandas de absorción que exhiben los espectros IR-TF en las muestras sólidas preparadas junto a las correspondientes fases cristalinas presentes. De acuerdo a los resultados obtenidos, de la caracterización textural y estructural realizada a los sólidos preparados por el MPC a una temperatura de 100°C se tiene que:

- ✓ Los sistemas: $\text{SnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{SnCl}_2\text{-Et(OH)}$, permiten la formación de la fase SnO bien cristalizada; Sin embargo, los difractogramas obtenidos para los sólidos sintetizados, partiendo de $\text{SnCl}_2\text{-HNO}_3\text{-Et(OH)}$ y $\text{SnCl}_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, evidencian la presencia de SnO fase romarchita y el incremento en la intensidad relativa de los picos de difracción de SnO_2 fase casiterita, revelando que el ácido nítrico asiste la formación de SnO_2 .
- ✓ En los espectros IR-TF, que corresponden a SnO fase romarchita sintetizada a partir de los sistemas $\text{SnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{SnCl}_2\text{-Et(OH)}$, se muestra un perfil de absorción similar en la zona entre 1000 y 400 cm^{-1} , con una banda característica a número de onda a 520 cm^{-1} atribuida al modo de vibración (**Sn-O,T**), resultado que proporciona un medio de verificación de la presencia o ausencia de romarchita (SnO) en el sólido.
- ✓ En cuanto a los resultados de fisisorción de N_2 para el sólido preparado a partir del sistema $\text{SnCl}_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, se reportan valores de área superficial BET y de volumen de poro que no han sido reportados para la fase romarchita (SnO), colocando en evidencia que el método de precipitación controlada, permite obtener romarchita con buenas características texturales que harán de este, un material funcional en aplicaciones tecnológicas, como las mencionadas con anterioridad (**ver capítulo 2**).

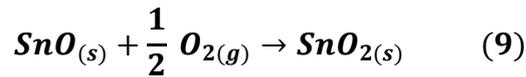
Tabla 4.1. Datos texturales obtenidos para los sólidos sintetizados con diferentes solventes y temperatura.

Sistema	Área superficial total m ² /g	Área superficial externa m ² /g	Volumen total de poro 10 ⁻³ cm ³ /g	Volumen micro poro 10 ⁻³ cm ³ /g	Volumen meso poro 10 ⁻³ cm ³ /g	Diámetro de poro Å
SnCl ₂ – HNO ₃ – H ₂ O a 100°C	22.39	20.88	22.96	0.78	22.18	65.25
SnCl ₂ – HNO ₃ – Et (OH) a 25°C	33.57	26.79	33.14	0.27	32.87	58.54
SnCl ₂ – HNO ₃ – H ₂ O a 25°C	67.15	63.87	90.20	0.20	90.00	96.14
SnCl ₂ – H ₂ O a 25°C	101.59	100.08	109.01	1.59	107.42	54.63
SnCl ₂ - Et (OH) a 25°C	12.62	7.06	36.04	2.36	33.68	210.74

Tabla 4.2. Asignación de las principales bandas de absorción para los espectros IR-FT y las fases cristalinas presentes en las muestras solidas preparadas a 25°C y 100°C.

Temperatura	100°C				25°C			
Sistema	SnCl ₂ -HNO ₃ -Et(OH)	SnCl ₂ -HNO ₃ -H ₂ O	SnCl ₂ -H ₂ O	SnCl ₂ -Et(OH)	SnCl ₂ -HNO ₃ -Et(OH)	SnCl ₂ -HNO ₃ -H ₂ O	SnCl ₂ -H ₂ O	SnCl ₂ -Et(OH)
Fases cristalinas	SnO SnO ₂	SnO SnO ₂	SnO	SnO	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	Sn ₃ O ₂ (OH) ₂ SnO ₂
Modos de vibración (cm ⁻¹)								
ν(Sn-OH, B)	-	-	-	-	3114	-	-	-
ν(H-OH, B)	3437.35	3414.79	3437.35	3426.86	3400	3414.79	3437.35	3330.54
δ(H-O-H)	1635	1636	1636	-	1636	1636	1636	1636
ν(Sn-O)	480	-	-	-	-	-	-	-
ν(Sn-O,T)	-	520	520	520	536 y 457.17	546	542	542
ν(NH)	-	-	-	-	3000	-	-	-
ν(N-O)	-	1398.3	-	-	1398.3	1398.3	-	-
ν _{s, as} (CH ₂)	2848,7 y 2918,1	2930.38 y 2873.21	2924.36 y 2856	-	2848,7 y 2918,1	2930.38 y 2873.21	2924.36 y 2856.21	-

La formación de SnO fase romarchita, por el método de precipitación controlada a una temperatura de 100°C, se podría explicar considerando los datos termodinámicos de constante de formación para los óxidos: estañoso (SnO) y estánico (SnO₂) a 298K [67], que se han calculado con valores de ΔH= -68 cal/mol y ΔH= -138cal/mol, respectivamente. Con estos datos se determina una entalpia de formación ΔH=-70 cal/mol para la reacción (9)



Entonces, para que la transformación de SnO₂ a SnO sea posible termodinámicamente, se debe suministrar energía al sistema de reacción. Esta energía incrementa las colisiones entre moléculas de SnO₂ formadas, favoreciendo la ruptura de algunos enlaces Sn-O, propiciando cambios en el ambiente coordinativo alrededor del átomo de estaño; como se muestra en la figura 4.13, donde la estructura del SnO₂ con seis átomos de oxígeno alrededor del estaño tiene una geometría octaédrica, que después de la ruptura de los enlaces Sn-O, da paso a la formación de una geometría piramidal de base cuadrada con un par electrónico libre que corresponde a SnO fase romarchita.

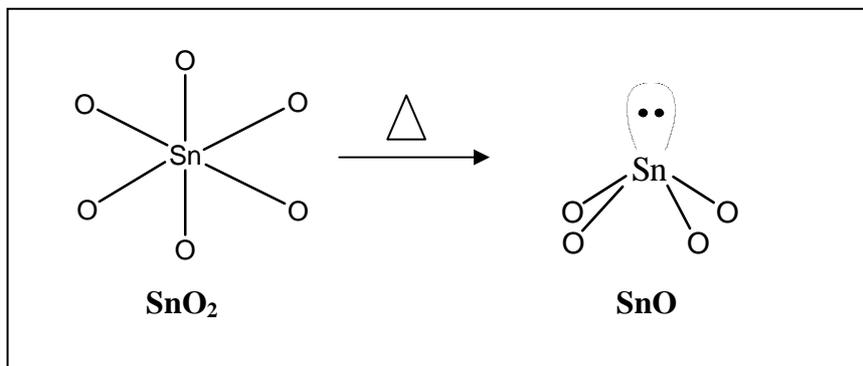


Figura 4.13. Ambiente coordinativo para las fases SnO₂ y SnO.

4.2. Influencia del solvente

4.2.1. Agua y Etanol a 25 °C

Los DRX realizados a las muestras sólidas obtenidas de los sistemas SnCl₂-H₂O y SnCl₂-Et(OH) preparados a una temperatura de 25°C, evidencian que al emplear agua como solvente de síntesis se favorece la formación de SnO₂ fase casiterita. Mientras que con etanol, se favorece la formación de hidroromarchita [Sn₃ + 2O₂(OH)₂].

En cuanto a los resultados texturales, el sólido que se obtiene con el sistema $\text{SnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C , mostró un valor de área superficial BET de $100\text{ m}^2/\text{g}$ y volumen de poro de $109.01 \times 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$ valores superiores a los mostrados por el sistema $\text{SnCl}_2\text{-Et(OH)}$ a 25°C con área BET de $12.62\text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro de $36.04 \times 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$. Sin embargo, se logró un mayor diámetro de poro cuando la síntesis se realizó en etanol (210.744 \AA), mientras que en agua este fue de 54.626 \AA , siendo el valor más bajo registrado en la tabla 4.2, para los sólidos sintetizados.

Estos resultados texturales, se pueden explicar considerando que el proceso de precipitación controlada a partir del sistema $\text{SnCl}_2\text{-Et(OH)}$ a 25°C , favorece la formación de una mezcla de dos fases de baja cristalinidad: La casiterita SnO_2 e hidroromarchita, la presencia de esta última afecta las propiedades texturales del SnO_2 disminuyendo su área superficial, por otro lado las moléculas de etanol adsorbidas en la superficie e incluidas en los poros del material, evitan que después del proceso de secado a 100°C por 24 horas, se favorezcan procesos de colapso de poros y aglomeración de partículas, puesto que hay, un mayor control en la formación de enlaces de hidrogeno dentro de los poros, esto explica porque se alcanzó el más alto valor de volumen de poro con el sistema $\text{SnCl}_2\text{-Et(OH)}$.

4.2.2. Solución 0.1N HNO_3 en agua y etanol a 25°C .

Los DRX realizados a las muestras sólidas obtenidas de las soluciones $\text{SnCl}_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{SnCl}_2\text{-HNO}_3\text{-Et(OH)}$ a una temperatura de 25°C , evidencian que al emplear estos solventes favorecen la formación de SnO_2 fase casiterita.

Por otro lado, los análisis texturales indican que el sistema $\text{SnCl}_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C , mostró un valor de área superficial BET de $22.39\text{ m}^2/\text{g}$, volumen total de poro de $22.96 \times 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$ y diámetro medio de poro de 65.25 \AA . Mientras que el sistema $\text{SnCl}_2\text{-HNO}_3\text{-Et(OH)}$, mostró valores de área superficial (BET) de $33.57\text{ m}^2/\text{g}$ con volumen total de poro de $33.14 \times 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$ y diámetro medio de poro de 58.54 \AA . Esta diferencia en los valores de área superficial, se podrían explicar considerando que las partículas formadas con el sistema $\text{SnCl}_2\text{-HNO}_3\text{-Et(OH)}$ presentan posiblemente un pequeño tamaño de partícula favoreciendo la formación de aglomerados, puesto que la superficie de estas partículas es muy reactiva, reduciendo el tamaño superficial del sólido; por otro lado el empleo de HNO_3 permite obtener SnO_2 con bajo grado de cristalinidad independientemente del solvente, esta baja cristalinidad favorece una mayor formación de defectos estructurales en la superficie del sólido preparado, como lo evidencian los resultados de volumen y diámetro de poro del sistema $\text{SnCl}_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ los cuales son mayores que los obtenidos del sistema $\text{SnCl}_2\text{-HNO}_3\text{-Et(OH)}$.

Para tratar de explicar la formación del SnO₂ fase casiterita, a continuación se muestran los posibles mecanismos de reacción propuestos:

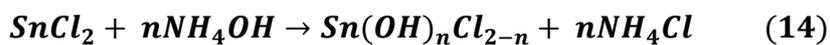
El comportamiento del precursor de estaño SnCl₂·2H₂O cuando se utiliza agua como solvente podría explicarse, a partir de un mecanismo de reacción que empieza con el rompimiento de la estructura cristalina del precursor de estaño SnCl₂·2H₂O, empleando ácido nítrico o temperatura (energía), dando paso a la liberación del catión metálico Sn²⁺, que se hidroliza fácilmente a valores de pH inferiores a 2, generando las siguientes especies en solución reacciones (10, 11 y 12):



Luego, la condensación de dos cationes cíclicos [Sn₃(OH)₄]²⁺, favorecen la formación de especies polinucleares tipo oxo-hidroxo de estaño como [Sn₆O₄(OH)₄], según la reacción que debe ocurrir durante la adición de NH₄OH ecuación (13):

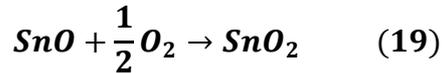
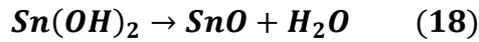


Las especies polinucleares que se conforman [Sn₂(OH)₂]²⁺, [Sn₃(OH)₄]²⁺ y [Sn₆O₄(OH)₄], deben interactuar para formar los embriones y núcleos de la fase sólida, según la literatura a pH cercano a 2, deberían precipitar un óxido blanco hidratado SnO·nH₂O [68], que se transforma a su forma anhidra de color azul negro, pero debido a la conformación de los oxi-hidróxidos de estaño y a la presencia de cloruro Cl⁻, primero precipitarían las sales básicas y luego el óxido. Como el NH₄OH, actúa como base se puede producir la precipitación de cloruros básicos que se conformarían a través de reacciones químicas del tipo que se indica a continuación reacción (14):



Sin embargo a un valor de pH, cercano a 4.5, se empieza a precipitar la fase casiterita, posiblemente por la inestabilidad frente a la oxidación en el agua que presenta el SnO, proceso que se describe a través de las siguientes reacciones (15, 16, 17, 18 y 19):



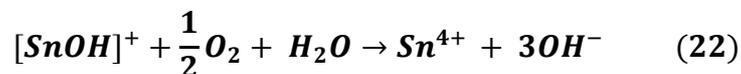


Esta propuesta de mecanismo de reacción, nos permite dar una explicación tentativa a los procesos de hidrólisis y condensación de especies de estaño en solución, permitiendo justificar la formación de la fase casiterita SnO_2 , a partir de los sistemas $\text{SnCl}_2\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{SnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$.

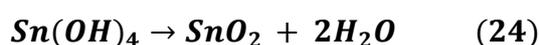
Ahora, cuando el precursor de estaño $\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, se disuelve en etanol se forman las siguientes especies en solución reacciones (20 y 21):



Una vez formada, la especie $[\text{Sn}(\text{OH})]^+$ se espera que se oxide hasta Sn (IV) con moléculas de oxígeno disueltas en la solución precursora, como se expresa en la siguiente reacción (22)



Estos iones Sn^{4+} al reaccionar con el exceso de hidróxido de amonio adicionado dan paso a la formación de la fase casiterita por un proceso de hidrólisis y condensación de acuerdo a las siguientes reacciones (23 y 24):



Al emplear etanol como solvente de síntesis es posible evitar la precipitación prematura de los hidróxidos / óxidos de estaño que favorecen la formación de la fase casiterita, debido a que las reacciones de hidrólisis del metal pueden ser controladas, orientando a la formación de especies polinucleares de estaño como el $\text{Sn}_6\text{O}_8\text{H}_4$, a un valor más alto de pH, como fue reportado por: Ávila y colaboradores [69] donde se obtuvo a temperatura ambiente romarchita monohidratada, $3\text{SnO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, empleando etanol como solvente y utilizando el método de precipitación controlada. En el trabajo de Holgmel y colaboradores [70], fue reportada la preparación de oxihidroxidos de estaño $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ y romarchita SnO por el método de precipitación, a una temperatura de 100°C empleando metanol como solvente.

Capítulo 5. Reacciones de desproporción

5.1. Estudio de transformación de la fase tetragonal Romancita SnO a la fase tetragonal SnO₂ tipo rutilo.

El óxido de estaño (II), SnO, es metaestable en condiciones ambientales pero se descompone a estaño metálico y óxido de estaño (IV) SnO₂ a elevada temperatura por medio de una reacción de desproporción. Dependiendo de las condiciones del método de preparación, tratamiento térmico y presión de SnO, debe aparecer un óxido de estaño intermediario en el transcurso de esta descomposición [70].

Aunque la existencia de este óxido de estaño intermedio ya se conocía desde hace 100 años [71, 72] la estructura cristalina de este compuesto es aún desconocida, e incluso existe mucha confusión con respecto a su fórmula química que para algunos autores debe ser Sn₃O₄. Existen reportes [4] que indican que la fórmula correcta es Sn₂O₃; la desproporción de SnO es el único método de preparación conocido para el Sn₂O₃. El material es obtenido en forma de polvo fino con partículas del orden de 10µm contaminadas con SnO y SnO₂ [74].

En el presente trabajo, se realizó un estudio de difracción de rayos X sometiendo SnO a un tratamiento térmico entre 300°C < T < 600°C en dos atmósferas diferentes: argón y aire; identificando que el intermediario que aparece en el proceso de desproporción corresponde a Sn₂O₃; sin embargo en atmósfera de argón la descomposición se lleva en tres etapas: (i) la transformación directa de SnO₂ a partir de SnO, (ii) formación de Sn₂O₃ partiendo de SnO y finalmente (iii) el paso de Sn₂O₃ a SnO₂; sin embargo, cuando se emplea una atmósfera de aire, simultáneamente a las reacciones de descomposición, ocurre una reacción de oxidación especialmente del estaño metálico, que se produce durante el avance de los tres procesos mencionados.

5.2. Sección experimental

Una vez sintetizado el SnO por el método de precipitación controlada (M.P.C), descrito en el anterior capítulo, su estabilidad térmica y transformación de fase se estudió de acuerdo a un análisis térmico DSC (escaneo calorimétrico diferencial) y TGA (análisis termo gravimétrico). Este análisis fue realizado hasta una temperatura de 600°C con una velocidad de calentamiento de 2 °C.min⁻¹, en presencia de una atmósfera de aire o atmósfera de argón con un flujo de gas de 50 cm³.min⁻¹; empleando un equipo SDT Q600 V8.1.

Después, se efectuó un seguimiento estructural por difracción de rayos X (DRX; empleando un equipo Siemens, modelo D-5000) con sonda calefactora de las posibles fases que resultan del tratamiento termico al SnO *in situ*, realizado para un rango de temperatura 300 °C < T < 600 °C,

Para realizar este análisis, el SnO se calentó en una atmósfera de aire o de argón hasta una temperatura de 300°C. Posteriormente, se realizaron incrementos de 25°C para alcanzar una temperatura final de 600°C, y para cada incremento de temperatura incluyendo el valor de 300°C se registraron los difractogramas de rayos X en un rango de 15 < 2θ < 70.

5.3. Transformación de fase de SnO a SnO₂

Como ya se mencionó, el SnO es una fase termodinámicamente inestable que podría descomponerse en SnO₂ y β-Sn, sometiéndola a una temperatura relativamente baja para dar pasó a la formación de la estructura SnO₂ tipo rutilo más estable.

En la figura 5.1, se muestran los DRX, tomados a la muestra de SnO sometida a tratamiento térmico *in situ* en atmósfera de aire. Podemos notar que, en el rango de temperatura de 300°C a 450°C, la muestra presenta como fase mayoritaria la romarchita SnO (PDF: 72-1012) con ángulos de difracción a los que se les asigno el símbolo (♦), también hay presencia de la fase casiterita con estructura tetragonal tipo rutilo SnO₂ (PDF: 41-1445) con picos comunes de difracción que se indican con el símbolo (♣).

A una temperatura de 475°C, se observa en el difractograma la aparición de picos característicos de la fase triclinica Sn₂O₃ (PDF: 25-1259) los cuales se

designaron con el símbolo (♣), acompañado de la disminución en la intensidad relativa de los picos comunes de la fase SnO.

A temperatura de 525°C, es notable la formación de los picos de la fase Sn₂O₃ y la disminución en la intensidad relativa de los picos correspondientes a la fase SnO.

Finalmente, los difractogramas que corresponden a las temperaturas de 575°C y 600°C, indican la combinación de las fases SnO, Sn₂O₃ y SnO₂, siendo la fase tetragonal tipo rutilo SnO₂, la fase mayoritaria, como evidencian la intensidad de sus picos característicos.

Por otra parte, en la figura 5.2, se muestran los DRX, tomados a la muestra de SnO sometida a tratamiento térmico *in situ* en atmosfera de Argón.

En estos se puede apreciar que, hasta una temperatura de 475°C, se encuentra como fase mayoritaria la estructura tetragonal romarchita SnO (PDF: 72-1012) y es evidente la de casiterita SnO₂ (PDF: 41-1445).

Cuando la temperatura se incrementó a 500°C y 525°C se observa la disminución de los picos del SnO mientras que, la intensidad de los picos característicos de la fase SnO₂ se hacen más definidos y ganan intensidad, también se observan picos de baja intensidad que evidencian la formación de la fase Sn₂O₃ (PDF: 25-1259).

En tanto, en los difractogramas que corresponden a las temperaturas de calcinación de 550 °C y 575 °C, se nota apreciablemente la presencia de SnO₂ como fase mayoritaria con una disminución apreciable, en la intensidad relativa de los picos de difracción del SnO; Sin embargo, este hecho va acompañado de una mejor definición e incremento en la intensidad de los picos correspondientes a la fase triclinica Sn₂O₃. Finalmente a una temperatura de 600 °C, el difractograma presenta la combinación de las fases: SnO, Sn₂O₃ y SnO₂, siendo esta última mayoritaria, además, se evidencia la presencia de picos característicos de estaño metálico β-Sn (PDF: 1-926), los cuales se identifican con el símbolo (●). En todos los difractogramas presentados en este estudio se observó un pico a un ángulo de 42.2 (2θ), el cual corresponde al desprendimiento de aluminio del porta muestra del instrumento de difracción de rayos X.

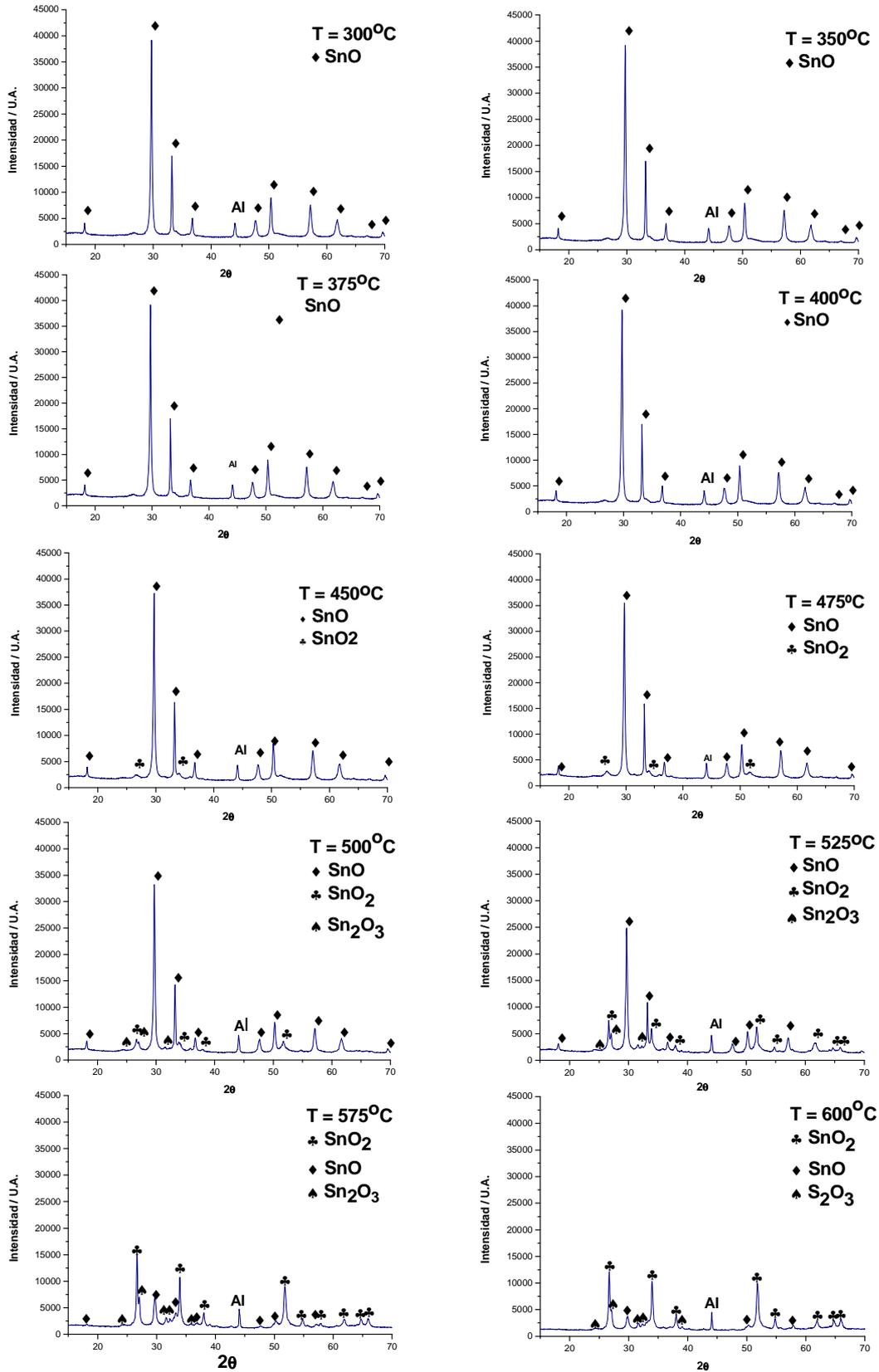


Figura 5.1. Difractogramas *in situ* para la reacción de desproporción de SnO a SnO₂ en atmosfera de aire.

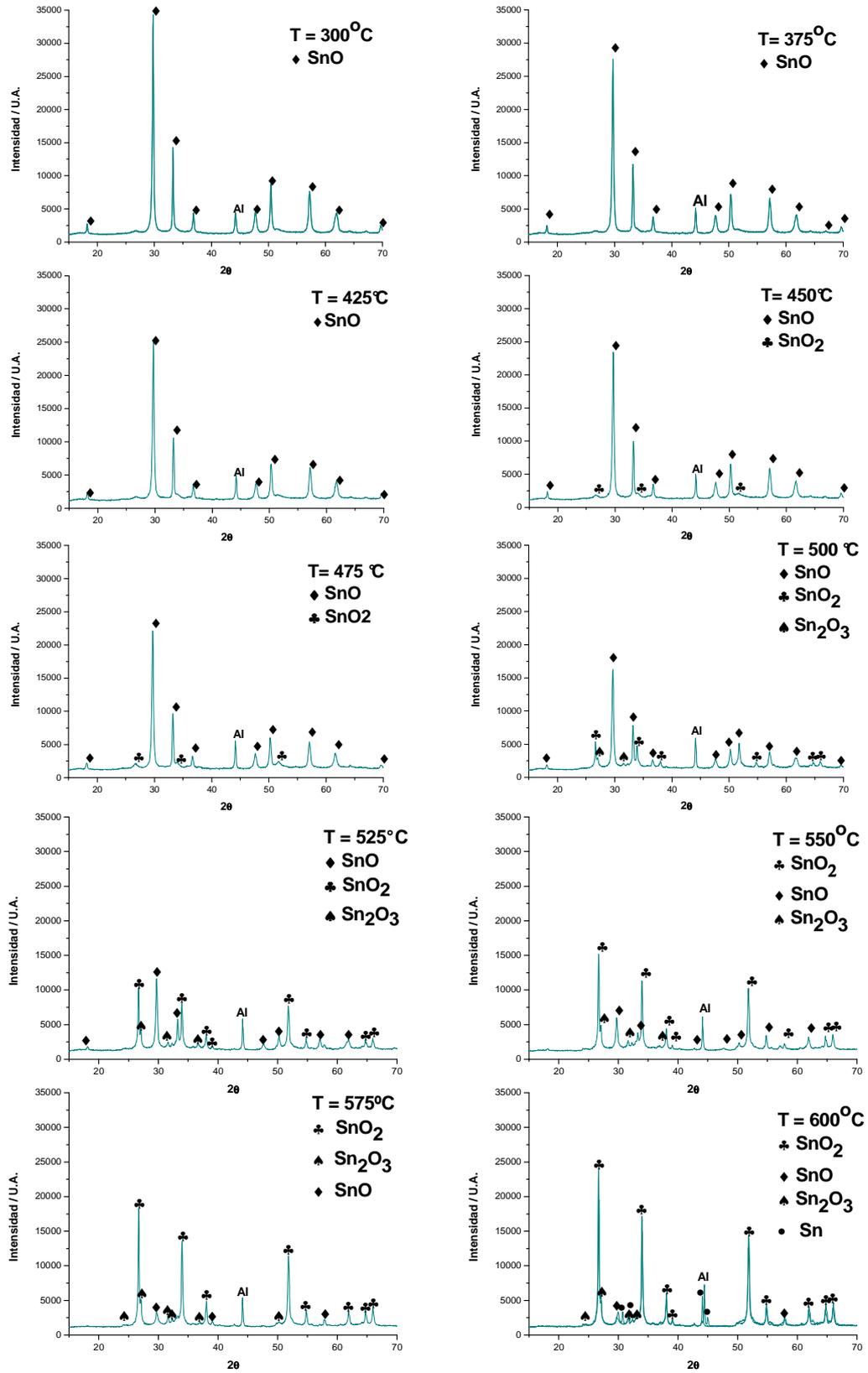


Figura 5.2. Difractogramas *in situ* para la reacción de desproporción de SnO a SnO₂ en atmosfera de argón.

En la figura 5.3 se muestran los termogramas correspondientes, tomados a la muestra de SnO sometida a tratamiento térmico *in situ* en atmósfera de aire. El perfil ATG indica un porcentaje de peso de 100.00 % el cual se mantiene hasta una temperatura cercana a 479.09 °C, sin embargo este porcentaje se incrementa hasta un valor de 101.7 % a la temperatura final del proceso con un valor de 600 °C este incremento en masa se podría atribuir a la ganancia de oxígeno para la formación de la fase SnO₂ como consecuencia de reacciones de oxidación y descomposición de la fase son estos resultados ponen en evidencia que la muestra gana 1.7 % en masa.

El análisis térmico por DSC mostro los siguientes picos exotérmicos: a una temperatura de 538.21°C con una ganancia de 0.8 % y un último proceso a 573.85°C con una ganancia de 0.9 %.

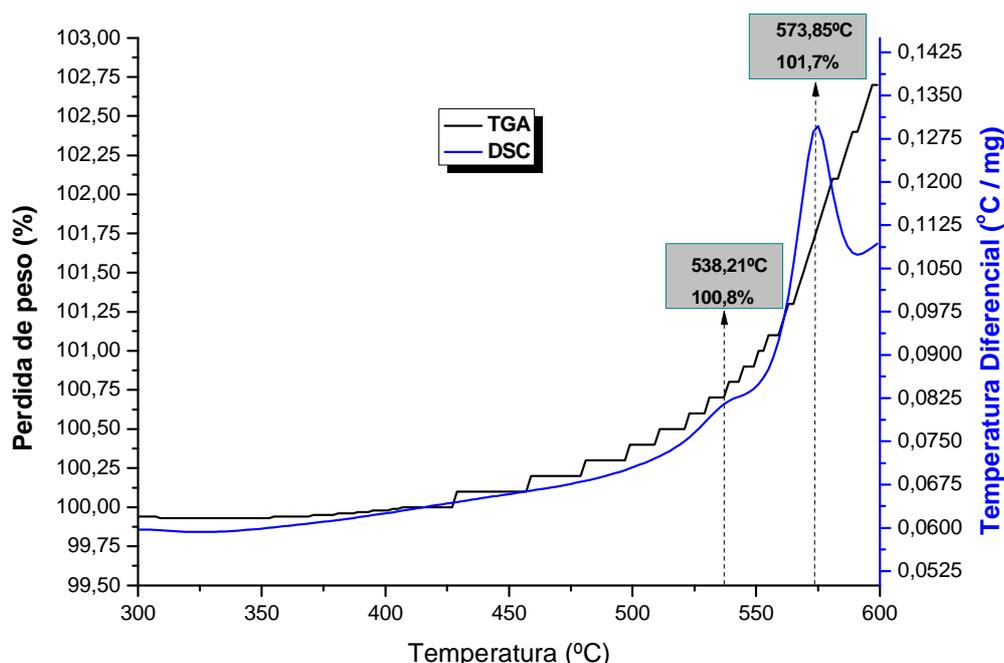


Figura 5.3. Diagramas de A.T.G y D.S.C, tomados a la muestra de SnO sometida a tratamiento térmico *in situ* en atmosfera de aire.

En la figura 5.4. Se muestran los termogramas correspondientes a la muestra de SnO sometida a tratamiento térmico *in situ* en atmosfera de Argón.

El perfil ATG indica un porcentaje de peso casi lineal hasta una temperatura de 375.65 °C con valor de 99.98 %, pero después este porcentaje se incremento hasta un valor de 100.6 % a la temperatura final de 600 °C, adicionalmente el

DSC mostro los siguientes tres picos exotérmicos, con su respectivo valor de perdida en porcentaje en peso para el primer proceso (375.64°C-0.05 %) y de ganancia para los restantes picos: (513.00 °C + 0.35 %) y (572.98 °C + 0.3 %).

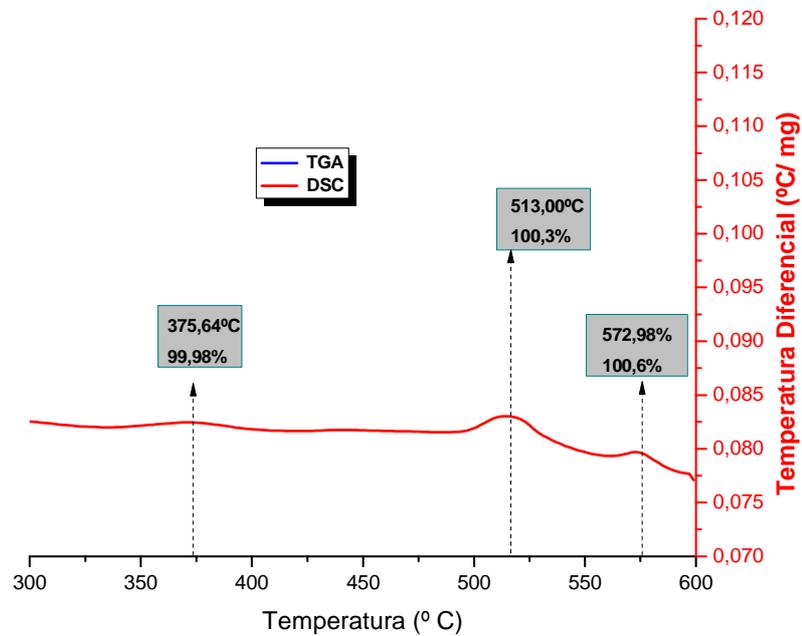
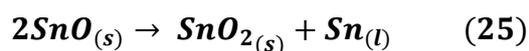


Figura 5.4. Diagramas de A.T.G y D.S.C, tomados a la muestra de SnO sometida a tratamiento térmico *in situ* en atmosfera de Argón

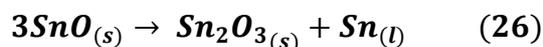
Este incremento en masa se podría atribuir a la formación de de la fase SnO₂ como consecuencia de reacciones de descomposición de la fase SnO, proceso que se explicaría a partir de las siguientes ecuaciones.

El SnO sometido a tratamiento térmico en atmósfera de argón mostró un pico exotérmico a 375.64 °C el cual podría estar asociado a la reacción de descomposición que se indica en la ecuación 25, la cual se debe presentar en ausencia de oxígeno, con $\Delta G_{(298^{\circ}\text{C})} = - 5.9 \text{ k J.mol}^{-1}$ [75].

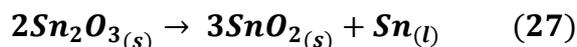


Donde la suscripción (S) y (l), indican el estado sólido y líquido, respectivamente.

Sin embargo, no todo el SnO se descompone a través de la anterior reacción, y en consecuencia hay que considerar el proceso de descomposición de SnO hasta el intermediario Sn₂O₃ (Ecuación 2), el cual podría ocurriría a una temperatura de 513.00°C, en donde comienza a ser evidente por DRX la formación de esta fase.



Una vez formado el Sn₂O₃ este debe de sufrir una reacción de descomposición como se muestra en la ecuación 3, que se llevaría a cabo a una temperatura de 572.98 °C.



Un análisis similar se podría realizar para el tratamiento realizado al SnO en atmósfera de aire correspondiendo los procesos a las reacciones de descomposición 1, 2 y 3 y reflejados en los picos exotérmicos registrados a los valores de temperatura de 538.21°C y 573.85°C, respectivamente. Sin embargo, en atmósfera de aire se presenta una etapa adicional. La reacción de oxidación del estaño metálico, Sn, por el oxígeno presente en el medio, como se indica en la presente ecuación 4.



Esta reacción explica el hecho de que en atmósfera de argón el difractograma, muestre la presencia de estaño metálico β-Sn puesto que no hay oxígeno en la atmósfera que permita la oxidación, lo que demuestra que el proceso de oxidación acelera las reacciones de descomposición.

Es interesante notar que en los análisis de ATG Y DSC para la muestra SnO, tanto en atmosfera de argón como de aire únicamente coincide el pico exotérmico en el proceso que se manifiesta a una temperatura de 572.98°C, así también, fue evidente la transformación de la fase SnO a SnO₂ independientemente de la naturaleza de la atmósfera, bajo la cual se realizó el experimento.

Esta transformación de SnO a SnO₂, se podría explicar considerando que este no es un simple proceso de oxidación, sino que está comprendido por una serie de reacciones que involucran la formación de especies intermedias como: Sn₅O₆, Sn₃O₄ y Sn₂O₃, fases metaestables que se podrían obtener a partir de la siguiente expresión ($\text{Sn}_{(X-1)}\text{O}_X$ con $X = 3, 4$ y 6), siendo la fase Sn₂O₃ la que identificamos a partir de nuestro análisis de DRX y la que proponemos como fase intermedia obtenida en este estudio.

Conclusiones Generales.

Conclusiones Generales

Del análisis e interpretación de los resultados obtenidos en la presente investigación pueden extraerse las siguientes conclusiones principales:

1. Mediante el procedimiento de síntesis desarrollado durante la presente investigación fue posible sintetizar los siguientes óxidos de estaño: SnO_2 , SnO , $[\text{Sn}_3 + 2\text{O}_2(\text{OH})_2]$, los cuales presentaron diferentes características texturales dependiendo de la naturaleza del solvente y de la temperatura de reacción.
2. El proceso de precipitación controlada, empleando etanol como solvente y una temperatura de 25°C , permitió obtener un sólido el cual presentó una combinación de dos fases de baja cristalinidad la casiterita SnO_2 e hidroromarchita $[\text{Sn}_3 + 2\text{O}_2(\text{OH})_2]$, sin embargo a esta misma temperatura empleando agua o una disolución 0.1N de HNO_3 en etanol o agua se obtuvo únicamente la fase SnO_2 .
3. Cuando la síntesis de óxidos de estaño se llevó a cabo a una temperatura de 100°C independientemente del solvente empleado, se obtuvieron polvos cerámicos de SnO , fase romarchita, los que presentaron una banda de absorción en los espectros de IR-TF a un número de onda 520 cm^{-1} atribuida al modo de vibración (**Sn-O,T**), resultado que se podría emplear como medio de verificación de la presencia o ausencia de SnO en el sólido.
4. Al emplear etanol como solvente de síntesis se obtuvo SnO_2 con un valor de área superficial de $12.62\text{ m}^2/\text{g}$ pero con mayor diámetro medio de poro 210.74 \AA ; sin embargo, a partir de la disolución 0.1 N de HNO_3 en etanol se incrementó el área superficial del SnO_2 a un valor de $33.57\text{ m}^2/\text{g}$ con un diámetro medio de poro de 58.54 \AA .
5. Los mejores resultados texturales para el SnO_2 , se obtuvieron utilizando como solventes (i) 0.1 N de HNO_3 en agua a una temperatura de 25°C , con área superficial de $67.15\text{ m}^2/\text{g}$, un volumen de mesoporo de $90 \times 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$ y diámetro medio de poro de 96.14 \AA . Y (ii) agua como solvente a una temperatura de 25°C , con área superficial de $101.08\text{ m}^2/\text{g}$, volumen de mesoporo de $107.42 \times 10^{-3}\text{ cm}^3/\text{g}$ y diámetro medio de poro de 54.63 \AA , debido a sus buenas propiedades mesoporosas el SnO_2 podría ser empleado en aplicaciones como la catálisis heterogénea.

6. Se determinó que la transformación de la fase SnO a SnO₂, en una atmósfera de aire o argón se podría explicar considerando que este no es un simple proceso de oxidación, sino que involucra una serie de reacciones de descomposición a través de especies intermedias como: Sn₅O₆, Sn₃O₄ y Sn₂O₃, siendo la fase Sn₂O₃ la que identificamos a partir de nuestro análisis de DRX y la que proponemos como fase intermedia en el proceso de transformación de fase.

Referencias Bibliográficas

- [1] KIRK R., OTHMER D., Enciclopedia de Tecnología Química. Tomo VII, primera edición, Unión Tipográfica Editorial Hispano – América, México, p.131 – 158, 1962.
- [2] SMITH P. J.; Chemistry Of Tin. Second edition, editorid Blackie Academic & Professional – Chapman & Hall, Great Britain, p. 35 – 36, 443 – 475, 1998.
- [3] ARARAT C., RODRIGUEZ J. E., VARELA J. A.; Efecto del Método de Síntesis Sobre la Sinterabilidad de los Polvos Cerámicos de (Sn, Ti)O₂. Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Vol.29, N°111 2005.
- [4] DAI Z. R., GOLE J. L., STOUT J. D., and WANG Z. L.; Tin Oxide Nanowires, Nanoribbons, and Nanotubes. J. Phys. Chem. B, 106 (6), p. 1274 -1279, 2002.
- [5] CASTELAN G. FISICOQUIMICA, segunda edición; ADDISON WESLEY IBEROAMERICANA, Estados Unidos. p. 724 – 726,1987.
- [6] GOLOVANOV V. V., TAPIO T., TUOMO S.y A. KIV.Rehybridization at (110) faces of SnO₂- based gas sensor p 1-8, 2000.
- [7] <http://www.uned.es/cristamine/fichas/casiterita/casiterita.htm>. 2003.
- [8] LI C., WANG J., SU W., WANG W., Investigation of electrical properties of SnO₂. Co₂O₃.Sb₂O₃VaristorSystem. Physica B, N°307, p. 1-8, 2001.
- [9] HUAMÁN F., REYES L., ESTRADA W, GUTARRA A., Detección de Vapor de Etanol por Modificación de la Conductividad Eléctrica del Dióxido de estaño TECNIA, Vol 8, N°, p. 77-83, 1998.
- [10] PONCE M., CASTRO M., MONCADA O., ECHEVERRÍA M., ALDAO C., Efectos de la Exposición a Vacío y Aire de Películas de SnO₂ con Distinto Espesor,MaterialsResearch, Vol. 6, N°4, p. 515-518 , 2003.
- [11] SANTOS M. R., BUENO P.; VARELA J. A. Effect of Oxiding and reducing Atmospheres on the electrical properties of Dense SnO₂ – Based Varistors. Journal of the European ceramic Society,N°21, p. 161-167, 200 1.
- [12] CASTRO M., ALDAO M., Characterization of SnO₂ – Varistors with Different Additives. Phys. Lett., 63, p. 1007-1079, 1993.
- [13] HUAMÁN F., REYES L., ESTRADA W., GUTARRA A.; Detección De Vapor de Etanol Por Modificación De La Conductividad Eléctrica Del Dióxido De Estaño. Tecnia, Vol. 8 N°1, p. 77-83, 1998.
- [14] BROUSSOUS L., SANTILLI C. V., PULCINELLI S. H., AND CRAIEVICH A. F.; SAXS Study of Formation and Growth of Tin Oxide Nanoparticles in the Presence of Complexing Ligands. Phys. Chem. B, ASAP Article 10.1021/jp012700b S1089-5647(01)02700-6 Web Release Date: February 26, 2002.

- [15] RODRIGUEZ J. E., Síntesis de Polvos Cerámicos por el Método de Precipitación. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Vol 40, N°3, p.173-183, 2001.
- [16] MATIJEVIC E., Preparation and Properties Of Uniform Size Colloids. Chem.Mater., vol. 5, N°4, p. 412 – 426, 1993.
- [17] RODRIGUEZ J. E., CABALLERO A.C., VILLEGAS M., FERNANDEZ J. F., Controlled Precipitation Methods: Formation Mechanism of ZnO Nanoparticles. Journal Of European Ceramic Society. 21, p. 925-930, 2001.
- [18] VIDAL Alexis. Determinación de Compuestos intermediarios en el sistema $Zn(CH_3OO)_2-NH_4OH-H_2O$ durante la síntesis de ZnO por el métodos de precipitación controlada (MPC). Trabajo de grado como requisito parcial para optar el título de Químico. Universidad del Cauca. p. 20-33, 2003.
- [19] JOLIVET J. P. , HENRY M. , LIVAGE J., Metal Oxide Chemistry and Synthesis, John Wiley and Sons. LTDA., England,2000.
- [20] PIERRE A., INTRODUCTION TO SOL-GEL PROCESING. Kluwer academic publishers, p. 26-27 31-33, 1998.
- [21] AVILA Humar, Síntesis y Caracterización de Polvos Cerámicos del Sistema Zn-Pr-Co Obtenidos por el Método de Co-Precipitación y Precursor Polimérico. Trabajo de grado como requisito parcial para optar el título de Químico. Universidad del Cauca. p. 20-33, 2003.
- [22] TEZAK B., Disc. Faraday Soc., 42, p. 175 – 186, 1996.
- [23] CRUZ Ana M., Obtención de Varistores del sistema cinc, Praseodimio, Cobalto. Trabajo de grado como requisito parcial para optar el título de Químico. Universidad del Cauca. 2003.
- [24] CABRERA John. Síntesis y Caracterización de Oxido de Circonio. Trabajo de grado como requisito parcial para optar el título de Químico. Universidad del Cauca. 2003.
- [25] ORTIZ A.; MENDOZA M.; RODRIGUEZ J. E., Naturaleza y Formación de Complejos Intermedios del Sistema $SnCl_2 - NH_4OH - H_2O$, Materials Research, Vol. 4, N°4, p. 265 – 272, 2001.
- [26] ARARAT C., MOSQUERA A., RODRIGUEZ J.E.; Uso del Método de Precipitación Controlada Para Obtener SnO_2 . Noticias Químicas, vol. 23. N°76, p. 73, 2001.
- [27] ARARAT C., RODRIGUEZ J. E., VARELA J. A.; Uso de Métodos Químicos Para Obtener Polvos Cerámicos del Sistema $(Sn,Ti)O_2$ Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Aceptado para publicación 2005.
- [28] Powder Technology Volume 191, Issue 3, 24 April 2009, Pages 235-239 Synthesis of nanocrystalline SnO_2 powder from $SnCl_4$ by mechanochemical processing , P. Billiard M. Čaplovičová
- [29] Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Volume 298, Issue 3, 1 May 2007, Pages 280-283 Solvothermal synthesis of SnO_2 nanoparticles via oxidation of Sn^{2+} ions at the water–oil interface, Shi-Zhao Kang^a, Yikai Yang^a and Jin Mu

- [30] Materials Letters, Volume 40, Issue 1, July 1999, Pages 23-26 Chemical control synthesis of nanocrystalline SnO₂ by hydrothermal reaction Yunpu He, Yadong Li, Juan Yu and YitaiQian
- [32] Solar Energy Materials and Solar Cells Volume 71, Issue 2, 1 February 2002, Pages 141-152 Nanoporous SnO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells: improved cell performance by the synthesis of 18 nm SnO₂ colloids S. Chappel and A. Zaban
- [33] Materials Letters Volume 47, Issues 4-5, February 2001, Pages 262-266 Comparison between two combustion routes for the synthesis of nanocrystalline SnO₂ powders L. B. Fraigi, D. G. Lamas and N. E. Walsøe de Reca
- [34] Freddy Dante, Torres Ojeda, Oxidación anódica directa del tolueno sobre electrodos de SnO₂ dopado, Huancayo – Perú, 2005.
- [35] Kololuama Terho, Preparation of multifunctional coating material and their application, VTT Publication 499, ESPOO 2003.
- [36] Wachtman B. John y Haber A. Richard, Ceramic films and coatings, Ed. Noyes Pub, 1993.
- [37] Anteproyecto de trabajo de grado, Yasser Ochoa, Yamileth Ortegón Fernández, Universidad del Cauca. 2008
- [38] Síntesis y Procesado de Materiales Híbridos, TEMA 2 SÍNTESIS HIDROTERMAL http://www.joseluismesarueda.com/pdf/master/2/TEMA_2.pdf
- [39] Cobo, Q. J, Tesis Estudio de la síntesis de alúmina por el método de precipitación controlada (MPC), Universidad del Cauca, 2005.
- [40] LIVAJE J, HENRY M, SANCHEZ C, "Sol-gel Chemistry of transition metal oxides, prog. Solid St. chem., vol 18 (1998), p 259-341.
- [41] JOLIVET.J.P, HENRY.M, LIVAJE.J, "Metal Oxide Chemistry and Synthesis", John Wiley and Sons. LTDA, England, 200
- [42] PIERRE A.C, "Introduction to Sol-Gel Processing Kluwer Academic Publishers
- [43] MATIEVIC, E. Preparation and properties of uniform size colloids En: Chem. Mater vol 5, No 4 (1993), p 412-426.
- [44] RODRIGUEZ –PAEZ, J.E, "síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio. 40 [3] 173-184 (2001)
- [45] NIESEL, A.E, "Precipitación", Croat. Chem. Acta, 42 [2] 319-333 (1972)
- [46] H.A.Avila, J. E. Rodríguez-Páez, "Solvent effects in the synthesis process of the tin oxide", J. Non-Cryst Sol., Vol. 355, 885-890 (2009)
- [47] N.M.A.Hadia, S.V.Ryabtsev, P.V.Seredin, E.P.Domashchevskaya. Effect of the temperatures on structural and optical properties of tin oxide (SnO_x) powder, el sevier, 18 de agosto de 2009.
- [48] Fe-doped SnO₂ obtained by mechanical alloying, L.C.Sanchez A.M.Callea, J.D.Arboledaa, J.Osorioa, K.Nomurab, C.A.Barreraa, Grupode Estado Sólido,

Universidad de Antioquia, AA1226, Medellín, Colombia Microelectronics Journal 39 (2008) 1320–1321

[49] Efecto del lavado con etilendiamina sobre las propiedades de las nanopartículas de óxido de estaño A. Montenegro Hernández, M. S. Castro, J. E. Rodríguez Páez, boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio.

[50] http://www.webelements.com/compounds/tin/tin_oxide.html

[51] Leonardo A. Errico. Physica B, Workshop study of the semiconductors SnO and SnO₂, Condensed Matter Volume 389, Issue 1, 1 February 2007, Pages 140-144,

[52] Síntesis de nanopartículas de SnO₂ y su uso en la conformación de varistores, Revista Facultad de Ingeniería Adolfo Alfredo Mosquera Lozano^a, José Arana Varela^b, Jorge Enrique Rodríguez Páez, LIEC.N. ° 39. pp. 33-41. Marzo, 2007

[53] Uso de métodos químicos para la obtención de sensores de gas del sistema SN-SB, Alejandra Montenegro, Miguel Ponce, Miriam Castro, Jorge Rodríguez, Dyna, marzo, año 2007, vol 74, número 151, Universidad Nacional de Colombia, Medellín Colombia, pp97-105.

[53] LIVAGE J., HENRY M., SANCHEZ C.; Sol – Gel Chemistry of Transition Metal Oxides, Prog. Solid St. Chem. Vol 18, p. 259 – 341, 1988.

[54] SKOOG D. A., Principios de Análisis Instrumental, 5ª ed., McGraw-Hill, España, p. 592-597 867-870 2001.

[55] SEVILLE J., TÜZÜN U., CLIFT R., Processing of Particulate Solids. Chapman & Hall. Gran Bretaña. 1997.

[56] LEE B. I., POPE E. J., Chemical Processing of Ceramics. Marcel Dekker. USA, p.132-135, 1994.

[57] HALLER G., New Catalytic Concepts From New Materials: Understanding catalysis From a Fundamental Perspectives Past, Present and Future. Journal of Catalysis. p. 12- 22, 2003.

[58] GRUNGY P. J., JONESW G. A., Electron Microscopy in the Study of Materials, ED Edward Arnold, 1976.

[59] HARRIS D., Análisis Químico Cuantitativo. Iberoamericana S.A., México. p.637-653. 1992.

[60] SKIRK R., SAWYER R., Composición y Análisis de Alimentos de Pearson. ed Continental, México, p. 697, 1987.

[61] WEBB P., ORI C., Analytical Methods In Fine Particle Technology. Micrometrics Instruments Corp USA, p. 5-9, 1997.

[62] GREENWOOD N. N., EARNSHAW A., Chemistry of the elements, Butterworth-Heinemann Ltd, 1995.

[63] BAES C. F., MESMER R. E., The hydrolysis of cations, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., 1976.

[64] STUMM W., MORGAN J. J., Aquatic chemistry, John Wiley & Sons Ltd, 1996.

[65] JOLIVET J., Metal oxide chemistry and synthesis, John Wiley & Sons Ltd, 2000.

[66] NAKAMOTO K., Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, Inc. 1962.

[67] FARNER V: C., The Infrared Spectra of Minerals, Mineralogical Society 41 Queens Gate London SW7 5HR, 1974.

[68] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, Standard Potentials in Aqueous Solution, Marcel Dekker, New York, 1985.

[69] G. Murken, M. Tro"mel, Z. Anorg. Allg.Chem. 397 .1973.117.

[70] M.S. Moreno, R.C. Mercader, A.G. Bibiloni, J. Phys.: Condens.Matter 4.1992. 351.

[71] F. Lawson, Nature 215 .1967. 955.

[72] F. Gauzzi, B. Verdini, A. Maddalena, G. Principi, Inorg. Chim.Acta 104 1985. 1.

[73] J. Leciejewicz, Z. Anorg. Chem. 336 .1965. 104.

[74] J. Bouvaist, D. Weigel, ActaCrystallogr., Sect. A 26 .1970.501.