

CONTRIBUCIÓN DE INVESTIGADORES DEL C.S.I.C. A LA CALIDAD DE LA ENSEÑANZA : DISEÑO INTERDISCIPLINAR DE UN CURSO DE PRÁCTICAS

C.Real Pérez
P.J.Sánchez Soto
A.Justo Erbez
M.A. Avilés Escaño
A.Ruiz Conde
E.Gómez Asensio

Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMSE)

E.Morillo González
Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS)

RESUMEN

En el presente trabajo, se describen los principales aspectos del Curso diseñado, de tal modo que se desarrolla en dos fases: una de seminario y otra de práctica. Básicamente, el alumno llega a iniciarse en los siguientes métodos y técnicas: 1) Síntesis y caracterización de sólidos inorgánicos; 2) Difracción y Fluorescencia de rayos X; 3) Espectroscopia de infrarrojos; 4) Análisis térmico (ATD, TG y DSC) y 5) Microscopia electrónica (MET y MEB). Las prácticas se realizan de tal modo que el alumno llega a conocer: (a) fundamentos de las técnicas; (b) preparación de muestras, su problemática y resolución; (c) aplicaciones generales.

Los resultados obtenidos en el Curso se discuten una vez realizadas las experiencias y se hace una valoración del mismo. Por último, se resalta la idoneidad de los silicatos laminares como modelos de estudio para conseguir los objetivos propuestos, además de producir una mayor interrelación entre profesores, investigadores y estudiantes durante el curso y después de finalizado éste.

ABSTRACT

The course has been designed to be developed in two complementary steps, theoretical seminars and practical experiences. The students learn the following methods and techniques: 1) synthesis and characterisation of inorganic solids, 2) X-ray diffraction and X-ray fluorescence, 3) infrared spectroscopy, 4) thermal analysis (DTA, TG, DSC), and 5) electron microscopy (TEM, SEM). Thus, the students will know: a) fundamentals of different techniques, b) sample preparations, current problems and how to solve them and c) general applications.

The main results obtained are discussed, and a valuation of this course is also made. Finally, it is concluded that a better interrelationship between teachers, researchers and students is produced during and after the course.

INTRODUCCIÓN

El Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla viene impartiendo desde hace años la asignatura obligatoria denominada "Ampliación de Química Inorgánica" en cuarto curso de la licenciatura en Química. Teniendo en cuenta que su origen se remonta al Plan de estudios de la Licenciatura de 1977 en el cual existía, además de la mencionada, otra asignatura denominada "Química del estado Sólido y Catálisis",

optativa en cuarto y quinto de la Licenciatura, con la reestructuración de los planes de estudio llevada a cabo en la década de los noventa, la asignatura obligatoria se ha configurado en dos partes o especialidades: (Albella, Cintas, Miranda Y Serratos, 1993) Química del Estado Sólido, la cual contiene aspectos en los cuales se basaba la antigua optativa y (Bertín, 1978) Química de la Coordinación. Estos dos grandes bloques reflejan, asimismo, el tipo de investigaciones mayoritarias que realiza el Departamento.

En los últimos tres años, se ha ampliado la colaboración entre Profesores de dicha asignatura e Investigadores del C.S.I.C. fruto de dicha colaboración entre Universidad y C.S.I.C. en materia docente, ha surgido el diseño y puesta en funcionamiento de un curso intensivo de prácticas de Química del Estado Sólido, poniendo a disposición de los alumnos de cuarto curso un valioso instrumental científico y técnicas avanzadas de investigación.

En el presente trabajo, se exponen las líneas básicas que constituyen este Curso de Prácticas, en el cual se han elegido como modelos de estudio a los silicatos laminares caolinita, vermiculita y montmorillonita, debido a sus importantes aplicaciones en cerámica y su validez para ilustrar la información que suministran diversas técnicas instrumentales.

DISEÑO DEL CURSO DE PRACTICAS

FUNDAMENTOS DEL CURSO

El Curso de prácticas para los alumnos se ha diseñado y planteado de tal modo que consta de dos fases diferenciadas en la primera fase, se imparte un seminario monográfico sobre los aspectos generales a tratar en cada una de las prácticas, los cuales están relacionados, a su vez, con las clases teóricas de la asignatura "Ampliación de Química Inorgánica" y en la segunda, se desarrolla la exposición sobre el instrumental científico concreto y el caso o modelo a estudiar, realizando entonces los alumnos la práctica, en grupos reducidos de unos ocho integrantes. Se ha considerado de mayor utilidad entregar a los alumnos documentación con información adecuada y bibliografía al respecto, de este modo el alumno llega a conocer: (a) fundamentos de las técnicas; (b) problemática en la preparación de muestras; (c) aplicaciones; (d) posibilidades de utilización en el estudio de materiales, especialmente los cerámicos.

Como objeto de estudio, se han utilizado la caolinita, vermiculita y montmorillonita ya que los silicatos laminares poseen características adecuadas para ser usados como modelos para explicar diversos efectos en Química del Estado Sólido, así:

1. Estructura ordenada en capas de tetraedros y octaedros y orientación preferencial que presentan según la dirección del eje "c", puesta de manifiesto por difracción de rayos X;
2. Morfología laminar y la formación de paquetes constituidos por láminas, puesta en evidencia por microscopía electrónica.
3. La facilidad de preparación de películas autoportadas y films, de utilidad para obtener, por ejemplo, materiales flexibles y realizar análisis cualitativos rápidos mediante FRX de los elementos presentes. En este sentido, destaca la propiedad de algunos filosilicatos de intercalar entre sus láminas compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, dando lugar a la expansión de sus estructuras (puesto en evidencia por DRX e IR).
4. La destrucción de la estructura por deshidroxilación y formación de fases de alta temperatura, conseguidas por tratamiento térmico.

Los silicatos laminares se han elegido también debido al cúmulo de experiencias en trabajos de investigación realizados por los participantes, integrados en varios grupos de investigación dentro del Plan Andaluz de Investigación (P.A.I.) de la Junta de Andalucía y pertenecientes a dos Institutos del C.S.I.C. y un Departamento Universitario.

MATERIALES ESTUDIADOS

Como se ha puesto de manifiesto en el apartado anterior, las prácticas se han diseñado y realizado tomando los silicatos laminares como modelos de estudio. Se han seleccionado muestras consideradas como patrones por la asociación "Clay Minerals Society" y comercialmente disponibles, como son: caolinita de Georgia (KGa-1) y montmorillonita de Wyoming (SWy-1). Dichas muestras han sido previa y suficientemente caracterizadas por diversas técnicas instrumentales y siguen una regularidad en propiedades que las hacen especialmente atractivas y de interés para este propósito. De acuerdo con Van Olphen y Fripiat (Van Olphen y Fipriat, 1979), la caolinita KGa-1 se considera bien cristalizada y la montmorillonita SWy-1 se encuentra saturada en iones sodio. Dichas muestras también han sido estudiadas en diversos trabajos de investigación por algunos de los autores presentes (Morrillo y otros, 1991; Pérez y otros, 1993).

También se escogió una Vermiculita, procedente de Santa Olalla de Cala (Huelva), estudiada en trabajos previos (Avilés y otros, 1993; Justo, 1984) y que se presentaba en grandes láminas, reduciéndose su tamaño por molienda en un molino de cuchillas hasta un tamaño menor de 80 micrómetros.

Como materiales cerámicos ya obtenidos, se utilizaron muestras de porcelanas comerciales, vidriadas y sin vidriar, cedidas por una fábrica Sevillana.

OBJETIVOS DE LA PRACTICA Y TÉCNICAS EMPLEADAS

Los objetivos que se han planteado en la realización de estas prácticas son los siguientes: a) Síntesis y caracterización general de sólidos inorgánicos, b) adquisición de conocimientos teóricos y prácticos sobre Difracción de rayos-X, Fluorescencia de rayos-X, Análisis térmico (ATD, TG y DSC), Espectroscopia IR por transformada de Fourier y Microscopias electrónicas MET y MEB-EDX, c) Problemas que se presentan en la preparación de muestras y su resolución y d) Aplicaciones prácticas. En consecuencia, el alumno conocerá las posibilidades de utilización y versatilidad de las distintas técnicas aplicadas al estudio de materiales y aspectos de interés de la Química del Estado Sólido.

Síntesis y caracterización de sólidos inorgánicos

Debido a la complejidad que entrañaría la síntesis en el laboratorio de los silicatos laminares, se ha recurrido a la preparación clásica de espinelas y perovskitas. De este modo, se discute la obtención de las mismas y su caracterización por DRX, como se indica en la Tabla 1. En el mismo sentido, otros trabajos didácticos han recurrido a la síntesis de pigmentos con distintos tipos de estructuras cristalinas, entre ellas la espinela (Monrón y otros, 1992).

Difracción de rayos-X (DRX)

A los estudiantes se les explica en detalle las distintas partes de las que consta un difractómetro de rayos X, como son:

- 1) Instrumentación general
- 2) Generador y Tubo de rayos X
- 3) Difractómetro y Sistema de detección
- 4) Sistema de registro del difractograma.

Se les describe la marcha de la operación y la preparación de muestras, así como la interpretación y la información que puede extraerse de los difractogramas. Al alumno se le insiste, especialmente, en la problemática de la preparación de muestras (orientación preferencial, etc...) y en los métodos de identificación (manejo de ficheros JCPDF, Hanwalt, etc).

Aspectos teóricos: Termodinámica de la formación de núcleos
Aspectos estructurales de las espinelas y perouskitas
Síntesis: a) obtención de las espinelas CO_3O_4 y ZnFe_2O_4 b) obtención de las perouskitas CaTiO_3 y BaTiO_3
Caracterización del producto por difracción de rayos-X: cálculo de $d(hkl)$, intensidades I/I_0 , identificación y análisis.

Tabla 1. Obtención y caracterización de espinelas y Perouskitas

El alumno, en consecuencia, debe desarrollar un ejercicio práctico acorde con los puntos anteriores y que le servirá para asimilar los conocimientos adquiridos. Por ejemplo, en la Fig. 1 se incluyen los DRX de caolinita, en montaje desorientado y orientado, para que se aprecien las diferencias en las reflexiones hkl que se obtienen empleando una y otra preparación. Este resultado ilustra sobre la orientación preferencial de las láminas del filosilicato según la dirección del eje "c", reforzándose, en consecuencia, las reflexiones de tipo (001).

Finalmente, el alumno debe relacionar la difracción de rayos X con las distintas técnicas analíticas impartidas en el Curso, para que, de este modo, alcance un conocimiento general de las posibilidades de utilización y su complementariedad.

Fluorescencia de rayos X (FRX)

Esta práctica pretende ser un complemento de la anterior como técnica espectrométrica de emisión con aplicación en la química del estado sólido, al alumno se le da información respecto:

- 1) Instrumentación general.
- 2) Sistema de excitación del espectro de FRX.
- 3) Sistema de dispersión y detección.
- 4) Registro del espectro.

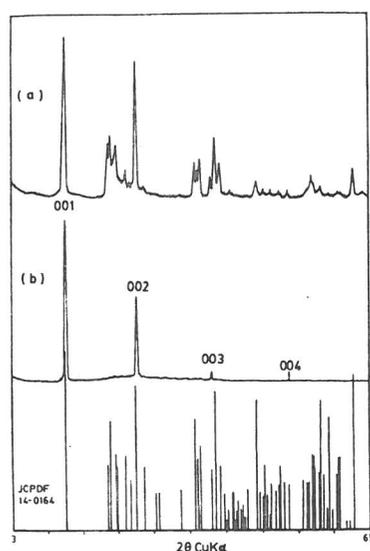


Fig. 1: Difractogramas de rayos-X de caolinita Kga-1 en montaje a) desorientado y b) orientado. Se incluye la ficha de caolinita 1T(JCPDF 14-0164) a efectos de comparación.

- 5) Descripción de operación.
- 6) Preparación de muestras.
- 7) Interpretación e información que puede obtenerse de un espectro de fluorescencia de rayos X.

Esto último se ilustra con una serie de ejercicios prácticos modelo, basados en resultados obtenidos por FRX en una serie de materiales, desde filosilicatos a metales. Se atiende, en especial, a la naturaleza y preparación de las muestras, preparación de patrones, efectos de matriz, programas y métodos de cálculo. En definitiva, el alumno conocerá las posibilidades de esta técnica desde el aspecto cualitativo al cuantitativo, así como las relaciones con otras técnicas analíticas impartidas en el Curso y su aplicación en el control de calidad.

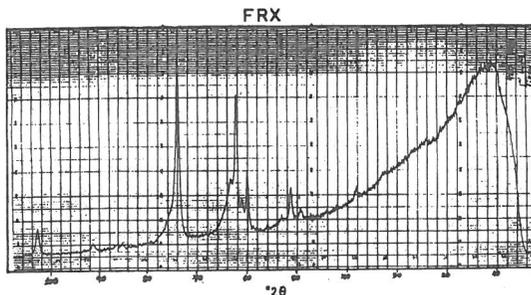


Fig. 2: Espectro típico de fluorescencia de rayos-X.

Finalmente, el alumno desarrolla un ejercicio práctico para conocer las ventajas e inconvenientes de esta técnica analítica. En la Fig.2 se incluye un espectro de FRX experimental que se le suministra como ejercicio para su interpretación.

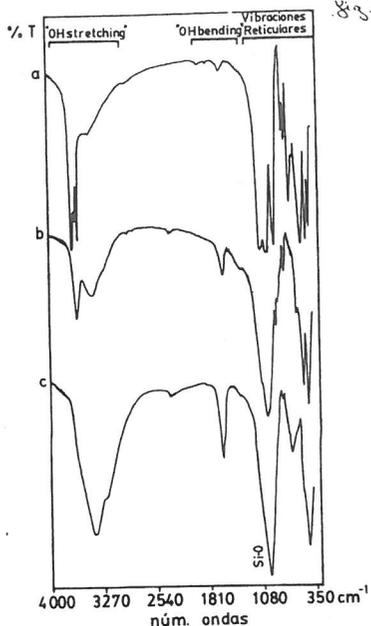


Fig. 3: Espectros IR correspondientes a la a) caolinita Kga-1, b) montmorillonita Swy-1 y c) vermiculita SO-2. Se han indicado las zonas más características donde aparecen las vibraciones de grupos OH y Si-O.

Espectroscopia de infrarrojos (IR)

Una vez explicado los aspectos fundamentales de la técnica, con los silicatos laminares caolinita, montmorillonita y vermiculita, el alumno prepara unas pastillas utilizando KBr y registra los espectros. Una vez realizados, se explica la relación existente entre las estructuras cristalinas de estos compuestos y la detección de las distintas bandas en los espectros IR, apoyándose en monografías útiles al efecto para filosilicatos (Morillo y otros, 1991). En la Figura 3 se muestran los espectros IRTF de estos silicatos. La posición de las principales bandas observadas son función de la estructura y del enlace de los átomos presentes en el filosilicato original 1:1 y 2:1.

Se hace resaltar también la aplicación de esta técnica para el estudio de los compuestos de intercalación tanto orgánicos como inorgánicos en filosilicatos, siendo esta propiedad de interés desde el punto de vista industrial y medioambiental.

Con la realización de esta práctica, el alumno conocerá en profundidad los fundamentos de las técnicas IR y sus aplicaciones de índole práctica en Química del Estado Sólido y aplicada a silicatos laminares, lo cual se complementa con lo que ya conoce por las asignaturas

de Química Orgánica. Se dispone de un espectrómetro IR dispersivo y otros dos por transformada de Fourier. Uno de ellos posee un dispositivo para estudio de muestras por reflectancia difusa, así como un microscopio acoplado para el estudio de fracciones muy pequeñas de muestra.

Análisis Térmico(ATD,TG y DSC)

Se exponen y detallan los fundamentos de las técnicas siguientes: (1) Análisis Térmico Diferencial (ATD); (2) Análisis Termogravimétrico (TG); (3) Calorimetría Diferencial de barrido (DSC); (4) Análisis Termomecánico; (5) Otras técnicas térmicas.

A continuación, se describen las partes de que consta un equipo de ATD y TG con

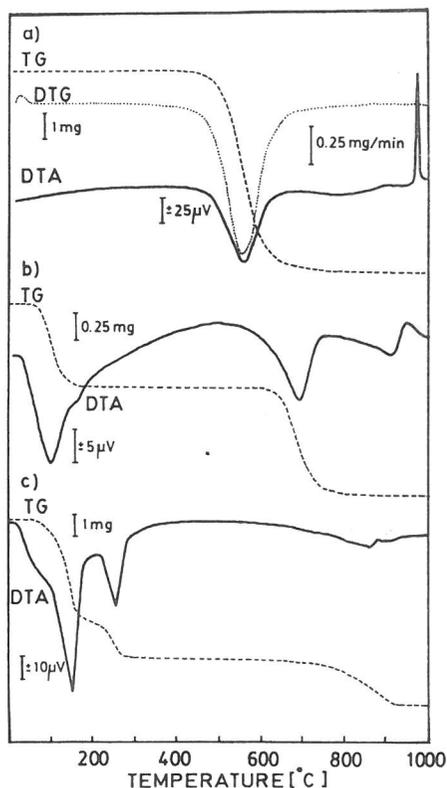


Fig. 5: Diagramas de ATD y TG correspondientes a a) caolinita Kga-1, b) montmorillonita Swy-1 y c) vermiculita SO-2.

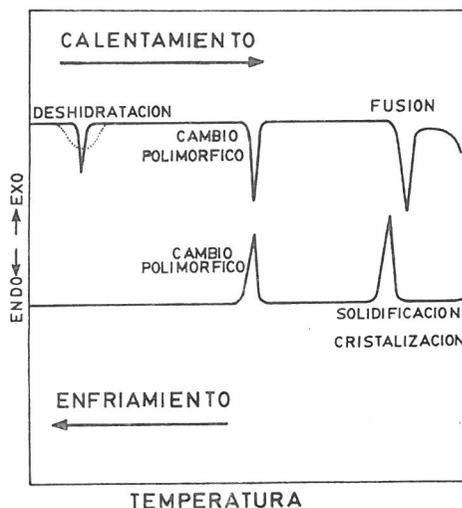


Fig. 4: Principales efectos observados en curvas generalizadas de análisis térmico (ATD y DSC).

registro simultáneo: Horno, Sistemas de control y Sistemas de registro. Se destaca en el carácter dinámico de este tipo de técnicas analíticas y en su sensibilidad en el estudio de las transformaciones térmicas en sólidos (fusión, cristalización, cambios de fase, etc.), como indica la Fig. 4.

Se presta especial atención a explicar al alumno las distintas técnicas de preparación de muestras, trabajo en atmósferas de gases y factores de influencia en las curvas térmicas obtenidas, mostrándole las posibilidades de utilización en el análisis cualitativo y cuantitativo, así como en estudios sobre identificación y estabilidad térmica de materiales cristalinos y amorfos. Se hace también un especial énfasis en mostrar los distintos campos donde tienen aplicación estas técnicas. Por último, un objetivo que se plantea en esta práctica es llegar a dotar al alumno de conocimientos básicos para la interpretación de curvas térmicas, como ATD y TG, realizándose un ejercicio práctico con silicatos laminares de aplicación en cerámica, en especial caolinita y montmorillonita. En la Fig.5 se muestran los diagramas ATD-TG y la primera

derivada del TG (DTG) de caolinita, montmorillonita y vermiculita. De este modo, el alumno tiene la oportunidad de observar la pérdida, a baja temperatura, de agua de hidratación y coordinada a iones Mg(II) en Vermiculita y a Ca(II) en montmorillonita, así como la eliminación del agua estructural por encima de 500°C, produciéndose a más baja temperatura en caolinita debido a su estructura de silicato 1:1. Finalmente, se detectan efectos exotérmicos a alta temperatura (>800°C) asociados a la formación de nuevas fases cristalinas, las cuales imprimen el carácter de cerámico al material obtenido.

También se muestra el complemento de las técnicas de análisis térmico con otras de tipo identificativo, como la difracción de rayos X o la microscopia y que permiten el análisis de los efectos térmicos. Al alumno se le indica la utilidad de consultar diversas monografías y artículos de interés sobre aplicación de métodos térmicos de análisis, en los cuales encontrará diversos ejemplos (Albella y otros, 1993; Bermúdez-Polonio, 1981; Morrillo y otros, 1991; Pérez-Maqueda y otros, 1993).

Microscopia electrónica (Transmisión MET y Barrido MEB)

Como introducción básica se muestra al alumno un esquema de ambos microscopios, haciendo constar sus principales diferencias así como el funcionamiento de los mismos, haciendo especial énfasis a las distintas aberraciones existentes en este sistema y sus posibles correcciones, por último se explican las distintas técnicas de preparación de muestras, según su naturaleza, y se pasa al manejo práctico de dichos equipos utilizando a modo de ejemplo silicatos laminares.

Las microfotografías obtenidas por MEB y MET permiten apreciar la morfología laminar de los filosilicatos objeto de la práctica, con bordes bien definidos en algunos casos, considerados "pseudo hexagonales", caso de la caolinita (Pérez-Maqueda y otros, 1993), así como la formación de paquetes y estructuras tipo "baraja de cartas". Estas singularidades, la asociación de las partículas constituyentes y la naturaleza de su interacción influirán de manera notable sobre sus propiedades al utilizar un medio líquido y preparar suspensiones particulares, en especial la viscosidad y plasticidad de las mismas. Por tratamiento térmico, se obtendrían productos cada vez más sinterizados, ilustrándose este hecho con microestructuras de materiales vidriados y porcelanas observadas al MEB.

Por último, se resalta la información que es posible obtener a través de estas dos técnicas, así como ventajas e inconvenientes, comparadas con otras de gran uso en ciencias de los materiales.

RESULTADOS OBTENIDOS Y DISCUSIÓN

Como se ha indicado en la introducción, el desarrollo de este trabajo ha sido fruto de la colaboración entre Investigadores del C.S.I.C. y profesores universitarios del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla.

La innovación docente se ha llevado a cabo con alumnos de 4º curso de la Licenciatura de Química (Rama Fundamental) y ha consistido en adiestrarlos en el manejo de equipos científicos avanzados que por su gran coste no son asequibles como equipamiento de un laboratorio convencional de una Facultad. Dicha innovación se ha llevado a cabo en dos fases: una de seminario explicativo de las técnicas utilizadas y otra de trabajo experimental con los

equipos. Para esta última cada grupo de 10 alumnos contaba con el asesoramiento y coordinación de un investigador del C.S.I.C. especializado en la técnica objeto de estudio. De este modo el alumno llega a conocer el fundamento de las técnicas, la problemática en la preparación de muestras con problemas reales y lo que es más importante las aplicaciones y posibilidades de utilización en el estudio de compuestos inorgánicos.

Al ser estudiados los mismos compuestos por varias técnicas instrumentales, se puede hacer una comparación crítica a cerca de la información de que a través de cada una de ellas se obtiene. Asimismo, los autores han comprobado en varias secciones de esta práctica que no resulta ser, en absoluto, una práctica más de las muchas que el alumno ha tenido que realizar a lo largo de su formación continuada. A un nivel de cuarto curso de la Licenciatura en Química, el alumno posee ya una base suficiente para conocer de cerca el funcionamiento de los distintos equipos y puede extraer sus propias conclusiones de la teoría expuesta y las prácticas realizadas a lo largo del Curso, lo que revaloriza las clases teóricas de la asignatura. Asimismo, dispone de la bibliografía adecuada para precisar y ampliar aún más algunos de los aspectos tratados.

La valoración final de las experiencias realizadas ha sido muy positiva y ha permitido la interacción entre investigadores y alumnos en formación. Dicha interacción entre ambos colectivos crea inquietudes y fomenta futuras colaboraciones, cuando ya los estudiantes han alcanzado una mayor madurez científica, a la vez que permite dar una mayor difusión a las actividades de investigación que se realizan en los diversos estamentos universitarios y del C.S.I.C.

REFERENCIAS

- ALBELLA, J.M.; CINTAS, A.M.; MIRANDA, T. y SERRATOSA, J.M. (coords.) (1993) *Introducción a la Ciencia de Materiales. Técnicas de preparación y caracterización*. Textos Universitarios. C.S.I.C. Madrid.
- AVILÉS ESCAÑO, M.A.; JUSTO ERBEZ, A.; SÁNCHEZ SOTO, P.J. y PÉREZ RODRÍGUEZ, J.L. (1993). Aplicación de las vermiculitas de Andalucía a la síntesis de cerámicas avanzadas. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 32 (2), 101-112.
- BERMUDEZ-POLONIO, J. (1981). *Métodos de difracción de rayos-X. Principios y aplicaciones*. Ed. Pirámide. Madrid.
- BERTÍN, E.P. (1968). *Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis*. Plenum Press. New York. EE.UU. en. R.A. GRIM. *Clay Mineralogy*. Editorial McGraw-Hill. New York. EE.UU.
- BEUTELSPACHER, H. y VAN DER MAREL, H.W. (1968). *Atlas of electron microscopy of clay minerals and their admixtures. a picture atlas*. Elsevier Publishing Co. New York. EE.UU.
- GRIM, R.A. (1968+). *Clay Mineralogy*. Ed. McGraw-Hill. New York. EEUU.
- JUSTO ERBEZ, A. (1984). *Estudio físico-químico y mineralógico de vermiculitas de Andalucía y Badajoz*. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla. 1984.
- MONRÓS, G.; CARDÁ, J.; TENA, M.A.; CANTARELLA, V. y ESCRIBANO, P. (1992). Diseño curricular de un curso de síntesis de sólidos a través de la preparación de estructuras pigmentantes. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 31 (3), 346-348.

- MORILLO, E.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J.L. y MAQUEDA, C. (1991). Mechanism of interaction between montmorillonite and 3-aminotriazole. *Clay Miner.* 26, (2), 269-279.
- PÉREZ-MAQUEDA, L.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J.L.; SCHEIFFELE, G.W.; JUSTO, A. y SÁNCHEZ-SOTO, P.J. (1993). Thermal analysis of ground kaolinite and pyrophyllite. *J. Thermal Anal.* 39 (5), 1055-1067.
- SURIÑACH, S.; BARÓ, M.D.; BORDAS, S.; CLAVAGUERA, N. y CLAVAGUERA-MORA, M.T. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 31, (1), 11-17.
- VAN DER MAREL, H.W. y BEUTELSPACHER, H. (1976). *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Admixtures*. Elsevier Publishing Co. Amsterdam. Holanda.
- VAN DER PLAATS, G. (1991). *The practice of Thermal Analysis*. Report ME-724 412. Edita Mettler-Toledo. Suiza.
- VAN OLPHEN y.FRIPIAT, J.J. (1979). *Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals*. p. 203-215. Pergamon Press. Oxford. Reino Unido.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a los Directores del Instituto de Ciencias de los Materiales y Departamento de Química Inorgánica, por las facilidades ofrecidas y su interés en el diseño y la realización de estas prácticas.

Asimismo, los autores agradecen la colaboración de los profesores, Dr. G. Munuera Contreras, Catedrático de la Universidad de Sevilla y profesor de la asignatura de Ampliación de Química Inorgánica y al Dr. A. Ortega Romero, Titular de la Universidad de Sevilla y profesor encargado de las clases prácticas del departamento de Química Inorgánica.