



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
NÚCLEO DE SUCRE
ESCUELA DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS TERNARIOS DE GRAFITO
CON TRICLORUROS DE TIERRAS RARAS
(Modalidad: Tesis de Grado)

JESLI PATRICIA TUSA LABORI

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ 2011

SÍNTESIS Y CARACTERIZACION DE COMPUESTOS TERNARIOS DE GRAFITO
CON TRICLORUROS DE TIERRAS RARAS

APROBADO POR:

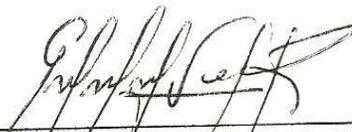


Asesor

Dr. Oscar González



Jurado Principal



Jurado Principal

INDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTO	ii
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
RESUMEN	vi
INTRODUCCIÓN	1
METODOLOGÍA	12
Preparación de las muestras de grafito	12
Preparación de las ampollas	12
Síntesis del compuesto binario de grafito G-DyCl ₃	12
Síntesis de los compuestos ternarios de grafito G-DyCl ₃ - XCl ₃ (X= Sm, Er, Ho y Eu)	13
Composición química de los compuestos ternarios	14
Microscopia electrónica de transmisión (MET)	14
Difracción de rayos X	15
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	16
Estudio de difracción de rayos X de los compuestos sintetizados	16
1. Estudio por difracción de rayos X y composición química del compuesto binario G-DyCl ₃	16
2. Estudio por difracción de rayos X y composición química del compuesto ternario G-DyCl ₃ -SmCl ₃	18
3. Estudio por difracción de rayos X y composición química del compuesto ternario G-DyCl ₃ -ErCl ₃	20
4. Estudio por difracción de rayos X y composición química del compuesto ternario G-DyCl ₃ - HoCl ₃	22
5. Estudio por difracción de rayos X y composición química del compuesto ternario G-DyCl ₃ - EuCl ₃	24
Estudio por microscopia electrónica de transmisión	26
1. Estudio por difracción de electrones del compuesto G-DyCl ₃ de etapa n=2	26
2. Estudio por difracción de electrones del compuesto G-DyCl ₃ -SmCl ₃ de etapa n=2	27
3. Estudio por difracción de electrones del compuesto G-DyCl ₃ -ErCl ₃ de etapa n=2	28
4. Estudio por difracción de electrones del compuesto G-DyCl ₃ -HoCl ₃ de etapa n=2 y n=1	30
5. Estudio por difracción de electrones del compuesto G-DyCl ₃ -EuCl ₃ de etapa n=2 y n=1	31
Estequiometría de los compuestos sintetizados	32
1. Composición química del compuesto G-DyCl ₃ de etapa n=2	32
2. Composición química del compuesto G-DyCl ₃ -SmCl ₃ etapa n=2	33
3. Composición química del compuesto G-DyCl ₃ -ErCl ₃ etapa n=2	34
4. Composición química del compuesto G-DyCl ₃ -HoCl ₃ etapa n=2 y n=1	36

5. Composición química del compuesto G-DyCl ₃ -EuCl ₃ etapa n=2 y n=1.....	37
BIBLIOGRAFÍA	41
APÉNDICE.....	43
HOJA DE METADATOS	44

DEDICATORIA

Al omnipotente y todopoderoso **DIOS** por estar conmigo en todo momento y ser fuente de energía para lograr esta meta.

Con amor y dedicación a mi madre, **Lir María Labori López** por ser la persona más especial en mi vida, su paciencia y amor han sido el motor para finalizar con éxito este trabajo. Meta que más que mía es tuya mamá. Con todo mi amor para ti madre.

A mi hermana **Nalir** por su apoyo y amistad incondicional.

A mis hermanos **Jesús Mario y José Napoleón** por estar conmigo en cada momento.

A mi padre **Jesús Mario Tusa Acuña** quien me hubiese gustado que estuviera a mi lado durante mucho tiempo, pero igual hoy quiero compartir mi logro contigo.

AGRADECIMIENTOS

Ante todo a DIOS por ser quien ilumina mis pasos por el camino del bien y por darme la fuerza, paciencia y fe para lograr esta meta tan anhelada.

A la Universidad de Oriente por abrirme las puertas y permitirme utilizar sus instalaciones para así culminar con éxito mi formación profesional.

Al profesor Oscar González, por permitirme trabajar a su lado y asesorar este trabajo con dedicación y compromiso. Gracias por sus enseñanzas.

Al Licdo. Fernando Mago, por toda su paciencia, colaboración, amistad y ayuda brindada, durante la realización de este trabajo.

Al T.S.U. José Luis Prin, del Instituto de Investigación en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, por toda la ayuda brindada en los análisis de microscopia electrónica de barrido y microscopia electrónica de transmisión.

Al Sr. Pablo Quiroz y Sr. Oscar Zorrilla por su colaboración en la realización de los análisis de rayos X.

A los muchachos del taller de vidrio, por toda su colaboración incondicional.

A mis amigos José Brito, Jesusmarit Indriago y Rafael Salazar por apoyarme y acompañarme en este arduo camino. Amigos gracia por soportarme, los quiero.

A mis amigos de carrera; Ana Karina, Berenice, Rosannys, Yolimar, Marylin, Brimar, Raúl y Alexis, por su apoyo y amistad, gracias chicos.

A la Licda. Rita Tenia por la ayuda brindada en los momentos que más la necesite.

A mi compañero de laboratorio Janiescarlos por toda la ayuda prestada durante la realización de mis experimentos.

A todos y cada uno de los profesores que formaron parte de mi desarrollo como profesional.

A todas aquellas personas que de una u otra manera estuvieron involucradas en la culminación de este trabajo.

A todos gracias.

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones experimentales para la síntesis del compuesto binario.	13
Tabla 2. Condiciones experimentales para la síntesis de los compuestos ternarios.	14
Tabla 3. Datos cristalográficos obtenidos del difractograma para el compuesto G-DyCl ₃ preparado en grafito de Madagascar.	17
Tabla 4. Datos cristalográficos obtenidos del difractograma para el compuesto G-DyCl ₃ -SmCl ₃ preparado en grafito de Madagascar.	19
Tabla 5. Datos cristalográficos obtenidos del difractograma para el compuesto G-DyCl ₃ -ErCl ₃ preparado en grafito de Madagascar.	21
Tabla 6. Datos cristalográficos obtenidos del difractograma para el compuesto G-DyCl ₃ -HoCl ₃ preparado en grafito de Madagascar.	23
Tabla 7. Datos cristalográficos obtenidos del difractograma para el compuesto G-DyCl ₃ -EuCl ₃ preparado en grafito de Madagascar.	25
Tabla 8. Ganancia en masa y composición química de los compuestos sintetizados.	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del grafito hexagonal (ABAB) y del grafito romboédrico (ACBA).	2
Figura 2. Representación esquemática del número de etapas “n” en la intercalación según el modelo de Daumas-Hérolld [9].	3
Figura 3. Representación esquemática de los cuatro tipos básicos de los CsTGI: 1) homogéneos; 2) heterogéneos; 3) tricapas, y 4) localizados [10].	5
Figura 4. Estructura cristalina del tipo YCl_3 [22].	6
Figura 5. Estructura cristalina del tipo UCl_3 [22].	7
Figura 6. Representación esquemática de un difractómetro de rayos X.	9
Figura 7. Sistema de vacío usado en la síntesis de los compuestos binarios y ternarios.	13
Figura 8. Difractograma del compuesto $G-DyCl_3$ preparado en grafito de Madagascar.	16
Figura 9. Gráfica de los FWHM [$Sen(\Delta\theta)/\lambda$] vs $Sen(\theta)/\lambda$ del compuesto $G-DyCl_3$ preparado en grafito de Madagascar (\diamond) y de grafito virgen (\square).	17
Figura 10. Difractograma del compuesto $G-DyCl_3-SmCl_3$ preparado en grafito de Madagascar.	18
Figura 11. Gráfica de los FWHM [$Sen(\Delta\theta)/\lambda$] vs $Sen(\theta)/\lambda$ del compuesto $G-DyCl_3-SmCl_3$ preparado en grafito de Madagascar (\diamond) y de grafito virgen (\square).	19
Figura 12. Difractograma del compuesto $G-DyCl_3-ErCl_3$ preparado en grafito de Madagascar.	20
Figura 13. Gráfica de los FWHM [$Sen(\Delta\theta)/\lambda$] vs $Sen(\theta)/\lambda$ del compuesto $G-DyCl_3-ErCl_3$ preparado en grafito de Madagascar (\diamond) y de grafito virgen (\square).	21
Figura 14. Difractograma del compuesto $G-DyCl_3-HoCl_3$ preparado en grafito de Madagascar.	22
Figura 15. Gráfica de los FWHM [$Sen(\Delta\theta)/\lambda$] vs $Sen(\theta)/\lambda$ del compuesto $G-DyCl_3-HoCl_3$ preparado en grafito de Madagascar [$n=2$ (\diamond), $n=1$ (Δ)] y del grafito virgen (\square).	23
Figura 16. Difractograma del compuesto $G-DyCl_3-EuCl_3$ preparado en grafito de Madagascar.	25
Figura 17. Gráfica de los FWHM [$Sen(\Delta\theta)/\lambda$] vs $Sen(\theta)/\lambda$ del compuesto $G-DyCl_3-EuCl_3$ preparado en grafito de Madagascar [$n=2$ (\diamond), $n=1$ (Δ)] y del grafito virgen (\square).	26
Figura 18. Patrón de difracción electrónica del compuesto $G-DyCl_3$ de etapa $n=2$ preparado en grafito de Madagascar. (a) Micrografía. (b) Representación esquemática.	27
Figura 19. Patrón de difracción electrónica del compuesto $G-DyCl_3-SmCl_3$ de etapa $n=2$ preparado en grafito de Madagascar. (a) Micrografía. (b) Representación esquemática.	27
Figura 20. Patrón de difracción electrónica del compuesto $G-DyCl_3-ErCl_3$ de etapa $n=2$ preparado en grafito de Madagascar. (a) Fotografía. (b) Representación esquemática.	29
Figura 21. Patrón de difracción electrónica del compuesto $G-DyCl_3-HoCl_3$ de etapa $n=2$ y $n=1$ preparado en grafito de Madagascar. (a) Micrografía. (b) Representación esquemática.	30
Figura 22. Patrón de difracción electrónica del compuesto $G-DyCl_3-EuCl_3$ de etapa $n=2$ y $n=1$ preparado en grafito de Madagascar. (a) Micrografía. (b) Representación esquemática.	31

Figura 23. Microanálisis por EDS del compuesto G-DyCl ₃ de etapa n=2 preparado en grafito Madagascar.	32
Figura 24. Micrografía de barrido del compuesto G-DyCl ₃ de etapa n=2.	33
Figura 25. Microanálisis por EDS del compuesto G-DyCl ₃ -SmCl ₃ preparado en grafito Madagascar.	34
Figura 26. Micrografía de barrido del compuesto G-DyCl ₃ -SmCl ₃ de etapa n=2.	34
Figura 27. Microanálisis por EDS del compuesto G-DyCl ₃ -ErCl ₃ preparado en grafito Madagascar.	35
Figura 28. Micrografía de barrido del compuesto G-DyCl ₃ -ErCl ₃ de etapa n=2.	35
Figura 29. Microanálisis por EDS del compuesto G-DyCl ₃ -HoCl ₃ preparado en grafito Madagascar.	36
Figura 30. Micrografía de barrido del compuesto G-DyCl ₃ -HoCl ₃ de etapa n=2 y n=1.	36
Figura 31. Microanálisis por EDS del compuesto G-DyCl ₃ -EuCl ₃ preparado en grafito de Madagascar.	37
Figura 32. Micrografía de barrido del compuesto G-DyCl ₃ -EuCl ₃ de etapa n=2 y n=1.	37

RESUMEN

Mediante el método de transporte en fase de vapor isotérmico ($\Delta T=0^\circ$), se preparó el compuesto binario G-DyCl₃ y los compuestos ternarios G-DyCl₃-SmCl₃, G-DyCl₃-ErCl₃, G-DyCl₃-HoCl₃ y G-DyCl₃-EuCl₃, utilizando grafito natural de Madagascar como material anfitrión. Se caracterizaron utilizando difracción de rayos X a través del cual se conoció el índice de periodicidad promedio, obteniéndose compuestos con etapas bien definidas y con mezclas de etapas. La composición química de los compuestos se conoció utilizando las técnicas de energía dispersiva de rayos X (EDS) y ganancia en masa. El estudio de la homogeneidad de los compuestos, evidencia cierto orden estructural con respecto al grafito, sugiriendo la intercalación en las capas de grafeno. Con la microscopía electrónica de transmisión se conocieron las orientaciones y conmensurabilidad e inconmensurabilidad de las redes de las especies intercaladas con respecto a las redes del grafito. Cabe destacar que durante el proceso de bi-intercalación el tricloruro de disprosio se reacomoda para alojar a la segunda especie a intercalar, formando así compuestos con etapas bien definidas, para el caso de los compuestos; G-DyCl₃-SmCl₃ y G-DyCl₃-ErCl₃. Mientras que se evidenció una leve compactación de las capas de grafeno para alojar de manera aislada a la segunda especie intercalada, formándose compuestos con mezclas de etapas; G-DyCl₃-HoCl₃ y G-DyCl₃-EuCl₃.

INTRODUCCIÓN

Estudios en la preparación y propiedades de los compuestos de intercalación de grafito (CsIG) han sido de gran interés tanto para físicos como para químicos, por ser estos materiales capaces de presentar propiedades y características diferentes [1, 2, 3]. Los compuestos intercalados son formados por la inserción de capas atómicas o moleculares de una especie química llamada intercalante, entre las galerías de un material hospedero, como el grafito (Figura 1). El proceso de intercalación tiene lugar en las estructuras laminares altamente anisótropas donde las fuerzas de enlace intraplanares son grandes con respecto a las fuerzas interplanares [4]. La intercalación puede tener lugar con uno u otro de los intercalantes: donadores, que transfieren los electrones a las bandas del grafito (alcalinos, alcalinos térreos, tierras raras, entre otros) ó aceptores, que aceptan a los electrones de las bandas del grafito (halógenos, ácidos, cloruros de metales, entre otros) [5, 6].

El grafito, prototipo de los sólidos laminares, está constituido de apilamientos según el eje-c de los planos de átomos de carbono dispuestos de manera hexagonal [4]. La forma hexagonal del grafito, la más conocida, posee un arreglo de apilamiento ABAB. Pertenece al grupo espacial $P6_3/mmc$ y contiene cuatro átomos en la malla elemental biplanar [7]. Los valores aceptados de los parámetros de la red, a temperatura ambiente, son: $a = b = 0,2456$ nm y $c = 0,6711$ nm. Sin embargo, otra secuencia ACBACB... puede existir, dando lugar a una malla elemental romboédrica (grupo espacial $D^5_{3d}-R_{3m}$). Esta forma romboédrica jamás es pura: ella existe siempre mezclada con la variedad hexagonal, y puede ser inducida triturando los monocristales de grafito en polvo fino. Ciertos defectos comúnmente observados en el grafito, son una consecuencia de estos dos tipos de apilamientos.

Los CsIG adoptan un alto grado de orden. El tipo de orden más notable es el del fenómeno de etapas, que consiste en un arreglo de n capas de grafeno entre las capas

consecutivas del intercalado, donde n es el índice de la etapa [8,9] (Figura 2). Diversas investigaciones sobre CsIG se han centrado en los compuestos ternarios de grafito intercalado (CsTGI), en donde dos especies químicas distintas pueden estar presentes en la misma galería o pueden ocupar galerías aisladas [2,10].

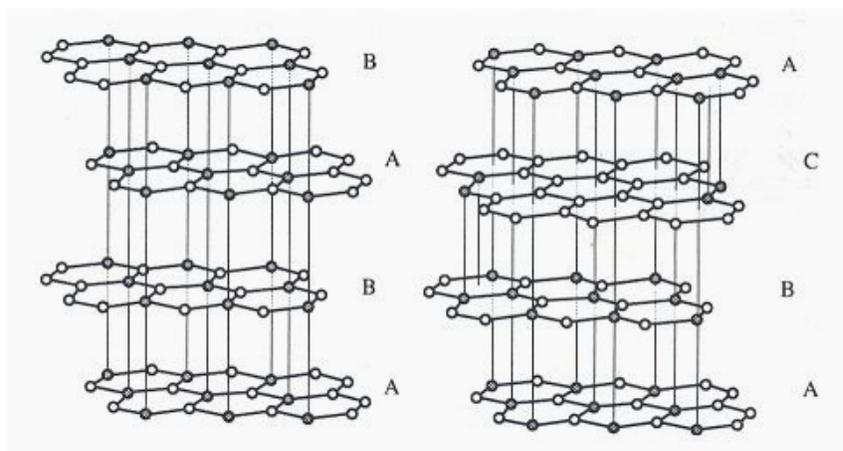


Figura 1. Estructura del grafito hexagonal (ABAB) y del grafito romboédrico (ACBA).

En 1841 surge la síntesis de compuestos de intercalación de grafito. Mientras que en 1932 se sintetiza el compuesto $G\text{-FeCl}_3$, y es en 1952 cuando se logra intercalar muchas sustancias dentro del grafito, entre ellos un grupo de tricloruros de tierras raras, en donde no todas reaccionan. En 1955 se publican resultados que provocan conmoción en el campo de la síntesis de los CsIG, al utilizarse una corriente de Cl_2 como agente de transporte en la intercalación [1]. Y en 1977 Stumpp [11], logra obtener una gran cantidad de CsIG con tricloruros de tierras raras, desde el samario hasta el lutecio siguiendo la misma técnica.

A partir de estos trabajos, se ha señalado que la intercalación de muchos cloruros de metales (no sólo de transición, sino también de tierras raras) es posible con la presencia de cierta presión de cloro gaseoso [1]. La función de éste en la intercalación no está totalmente definida y se ha argumentado que sólo actúa como catalizador [12]. A esta presión se le denomina “presión umbral”, es la mínima presión de cloro a la que tiene lugar la iniciación de la intercalación.

La inserción de las capas intercalantes sucede de manera secuencial, de los bordes hacia el interior del grafito por un proceso de nucleación y continúa por difusión del intercalante entre los planos de grafeno, adoptando un alto grado de orden. Este arreglo periódico puede experimentar independientemente transiciones de fases estructurales. La etapa permite controlar la separación entre las capas del intercalado y, así producir los sistemas bidimensionales que facilitan estudiar la relación entre la dimensionalidad-magnetismo, superconductividad, entre otras. El fuerte enlace interatómico intercalado-intercalado con respecto al enlace intercalado grafeno, lleva a un arreglo compacto en el plano.

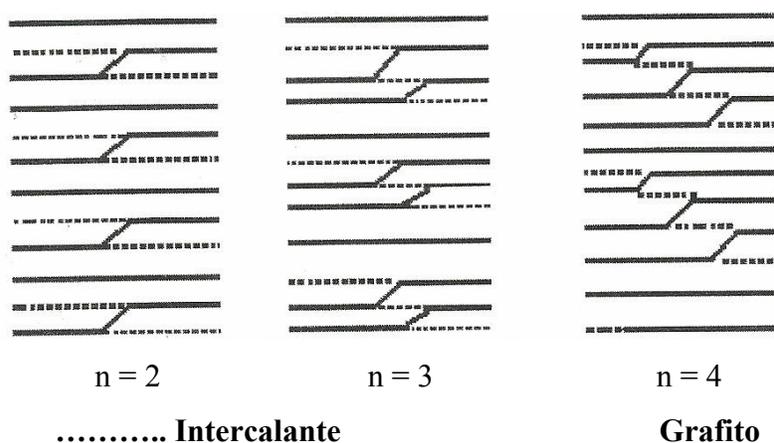


Figura 2. Representación esquemática del número de etapas “n” en la intercalación según el modelo de Daumas-Hérolld [9].

Los cloruros intercalados aumentan las distancias entre las capas de carbono en la dirección del eje c (I_c). La determinación del índice de etapa de los CsIG está basada en las reflexiones (00l) de los difractogramas de rayos X. Los análisis de estas reflexiones muestran que el índice de periodicidad I_c , que es la distancia entre dos capas consecutivas de intercalado, presenta una dependencia muy simple con la etapa por la relación:

$$I_c = d_s + (n - 1) c_0,$$

donde, d_s es la distancia entre dos capas de grafeno conteniendo una capa de la especie intercalada, c_0 es la separación intercapa en el grafito prístina, cuyo valor es 0,335 nm [8] y n es el índice de la etapa.

El estudio de los CsIG se ha mantenido en constante crecimiento y la síntesis de éstos se ha realizado por muchos métodos. Sin embargo, sin las condiciones experimentales (tamaño, forma y naturaleza del grafito, presión de cloro, temperatura, tiempo de reacción, propiedades químicas y físicas del material intercalante) no es posible obtener compuestos con etapas bien definidas [7].

Métodos de intercalación

La obtención de los CsIG con etapas bien definidas obedece a varios factores, como: el tipo de grafito seleccionado en la síntesis (escarchas, fibras, laminados o polvos), presión de cloro, tiempo de tratamiento, temperatura, naturaleza del intercalante, entre otros.

Existe una amplia variedad de métodos de intercalación: el método de intercalación líquida, electroquímica, co-intercalación, y de transporte en fase de vapor a dos zonas, cuyo caso particular lo constituye el transporte en fase de vapor isotérmico. En este último, se utilizan ampollas de un solo bulbo, en las que el grafito así como el intercalante son sometidos a la misma temperatura ($\Delta T = 0^\circ\text{C}$), presión y tiempo de tratamiento. La presencia del cloro gaseoso es de mucha importancia en la preparación de los CsIG, puesto que éste sirve como agente de transporte durante todo el proceso de intercalación, además de contribuir en la formación de compuestos con etapas definidas.

Compuestos ternarios de grafito intercalado (CsTGI)

Los CsTGI son compuestos laminares en los cuales dos especies químicas diferentes, son intercaladas dentro de las galerías entre las capas de grafeno. Ambas especies pueden ocupar la misma galería o ubicarse en galerías diferentes de forma aislada. Una amplia lista de los CsTGI se han sintetizado utilizando tricloruros de tierras raras [13], tricloruros de metales de transición [14,15] y dicloruro-tricloruro de metales de

transición. Según la disposición con la que se ubiquen las especies intercalantes dentro de las galerías de grafito, podrán clasificarse los CsTGI en diferentes categorías [10], de las cuales las más conocidas y principales son las que se describen a continuación (Figura 3):

Homogéneos: Estos compuestos se forman cuando las dos especies intercalantes se ubican en la misma galería, siendo microscópicamente indistinguible una de la otra y formando una super-red tridimensional (Figura. 3.1).

Heterogéneos: En estos compuestos las dos especies ocupan galerías diferentes dentro de la estructura del grafito (Figura 3.2), formando una super-red tridimensional. Este tipo de compuestos se obtiene, principalmente, preparando un compuesto binario de etapa $n \geq 2$ con una de las dos especies intercalantes, e intercalar posteriormente, la segunda especie.

Tricapas: Las dos especies intercalantes forman capas separadas dentro de la misma galería (Figura 3.3) distinguible una de la otra. Forman estructuras de super-red tridimensional.

Localizados: Las dos especies químicas se ubican en la misma galería de grafito, separadas microscópicamente una de la otra, formando así, bloques o islas en las galerías (Figura 3.4).

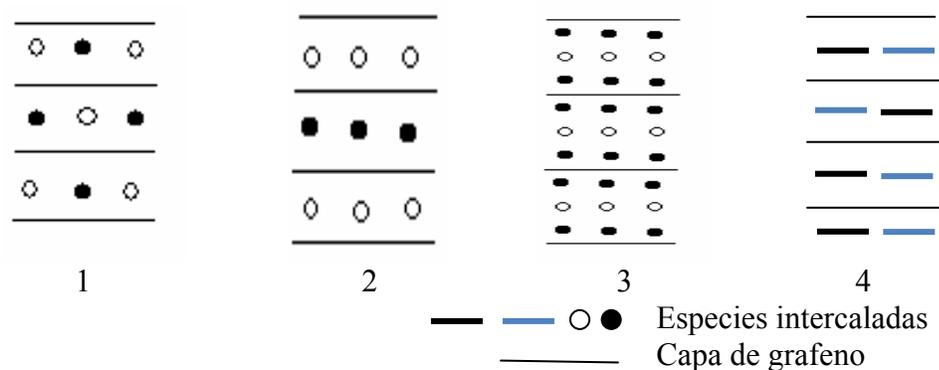


Figura 3. Representación esquemática de los cuatro tipos básicos de los CsTGI: 1) homogéneos; 2) heterogéneos; 3) tricapas, y 4) localizados [10].

Sustancias usadas en la intercalación

Grafito de Madagascar: Es un grafito natural compuesto de carbón grafitico, se presenta con varios grados de perfección cristalina. Puede llegar a tener diámetros de aproximadamente 1 mm con espesor de centésimas de milímetros [16, 17].

Tricloruro de disprosio (DyCl_3): Posee una estructura del tipo $\text{YCl}_3 - \text{C}_{2h}^3 - \text{C}2/m$ con enlaces en dos dimensiones (2D) (Figura 4). Presenta un arreglo monoclinico con dos iones de Dy por celda unidad. Los iones Dy están localizados en huecos octaédricos $\pm(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; 0, y, 0)$, entre pares de capas alternas de iones de Cl con apilamiento compacto $\pm(x, y, z; x, \bar{y}, z; x, 0, z)$. Punto de fusión = 647°C , punto de ebullición = 1530°C y $M_r = 268,858 \text{ g mol}^{-1}$ [18].

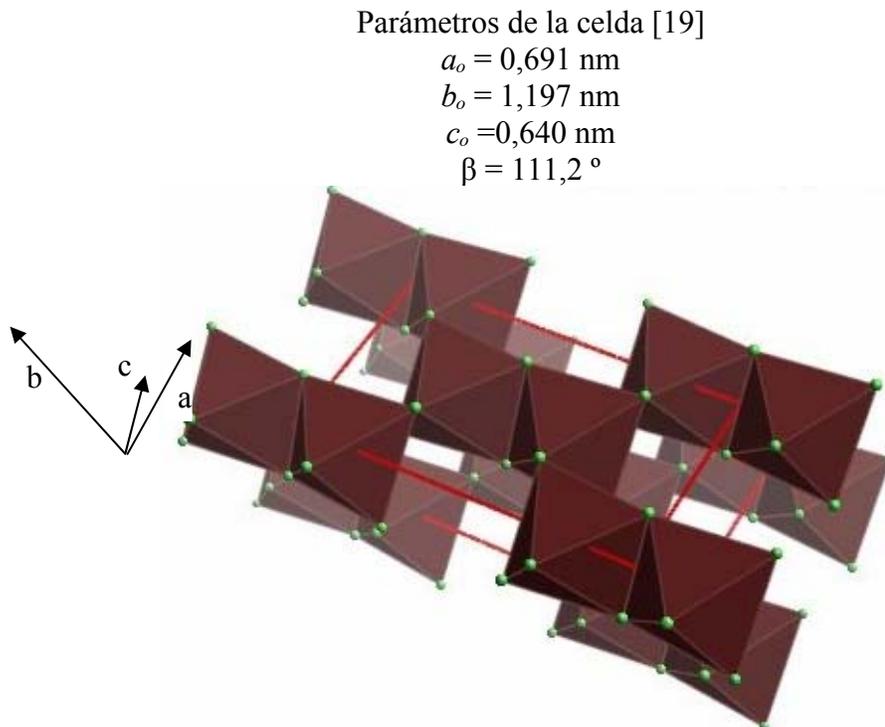


Figura 4. Estructura cristalina del tipo YCl_3 [18].

Tricloruro de holmio (HoCl_3): Tiene una estructura del tipo tricloruro de ytrio (Figura 4), y se describe cristalográficamente por el grupo espacial $\text{C}2/m$ con enlaces bidimensionales. Posee un arreglo monoclinico con dos átomos de holmio por celda

unidad, localizados en huecos octaédricos $\pm(0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; entre pares alternos de capas de iones de cloro, con apilamiento compacto $\pm(x, y, z; x, \bar{y}, z; x, 0, z; 0, y, 0)$ [20]. Punto de fusión = 720°C, punto de ebullición = 1500°C y $M_r = 271,288 \text{ g mol}^{-1}$ [18].

Parámetros de la celda [19]

$$a_o = 0,685 \text{ nm}$$

$$b_o = 1,185 \text{ nm}$$

$$c_o = 0,639 \text{ nm}$$

$$\beta = 110,8^\circ$$

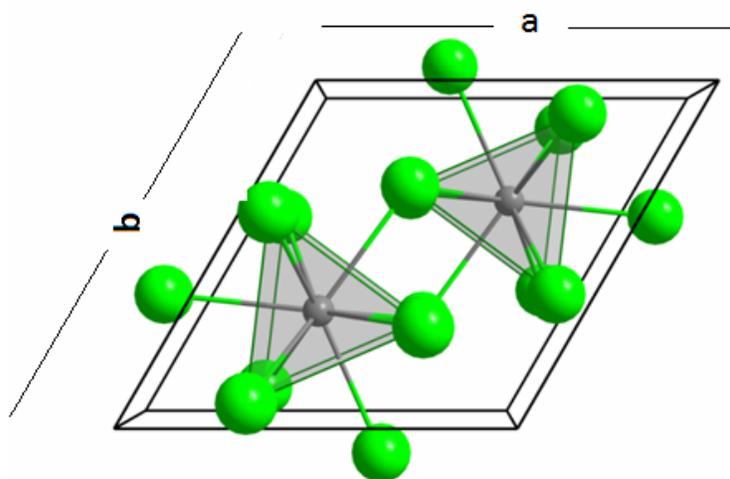


Figura 5. Estructura cristalina del tipo UCl_3 [22].

Tricloruro de europio (EuCl_3): El EuCl_3 prístina es hexagonal, con dos iones de Eu^{3+} por celda unidad, con grupo espacial $P6_3/m$. Compuesto con estructura del tipo tricloruro de uranio (UCl_3) con enlaces tridimensionales (3D) (Figura 5). Los iones de Eu^{3+} están localizados en los sitios de simetría $\pm(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$ y los iones Cl^- en los planos especulares $\pm(x, y, \frac{1}{4}; \bar{y}, x-y, \frac{1}{4}; y-x, -x, \frac{1}{4})$ con $x = 0,3891$ e $y = 0,30174$ [19]. Punto de fusión = 623°C y $M_r = 258,322 \text{ g mol}^{-1}$ [18].

Parámetros de la celda [19]

$$a_o = 0,737 \text{ nm}$$

$$c_o = 0,413 \text{ nm}$$

Tricloruro de erbio (ErCl_3): Compuesto cristalográficamente descrito por la del tipo tricloruro de ytrio (YCl_3), con enlaces en dos dimensiones (2D) (Figura 4). Presentando

un arreglo monoclinico con dos iones de erbio por celda unidad, con grupo espacial C2/m [19]. Punto de fusión = 776°C y Mr = 273,618 g mol⁻¹ [19].

Parámetros de la celda [20]

$$a_o = 0,680 \text{ nm}$$

$$b_o = 1,179 \text{ nm}$$

$$c_o = 0,639 \text{ nm}$$

$$\beta = 110,7^\circ$$

Tricloruro de samario (SmCl₃): Este compuesto cristaliza en el sistema hexagonal con estructura tipo cloruro de uranio UCl₃, y es descrito cristalográficamente por el grupo espacial P6₃/m con enlaces en tres dimensiones (3D) (Figura 5). Los iones de Sm están localizados en los sitios de simetría ± (1/3, 2/3, 1/4) y los iones de Cl en ± (x, y, 1/4; -y, x-y, 1/4; y-x, -x, 1/4) [20]. Punto de fusión = 682 °C y Mr=256,718 g mol⁻¹ [18].

Parámetros de la celda [20]

$$a_o = 0,737 \text{ nm}$$

$$c_o = 0,417 \text{ nm}$$

Técnicas utilizadas para la caracterización estructural de los compuestos de intercalación de grafito

Difracción de rayos X

Existen muchas formas de utilizar la difracción de rayos X para identificar la estructura cristalina de los materiales. Puede emplearse para determinar la estructura de un nuevo material, o utilizar la estructura conocida de un material común como fuente de identificación química [21]. En nuestro caso dicha técnica es muy importante, dado que proporciona la información para el estudio estructural de los CsIG. En la Figura 6 se ilustra la radiación X producida en un tubo T, que incide sobre el polvo cristalino, colocado de tal manera que pueda girar; el ángulo de giro de la muestra se mide sobre la escala del contador electrónico. A través del giro de la muestra, es posible llevar el haz coherente dispersado para cada conjunto de planos al contador electrónico. La respuesta de éste para varios ángulos proporciona el registro en un difractograma.

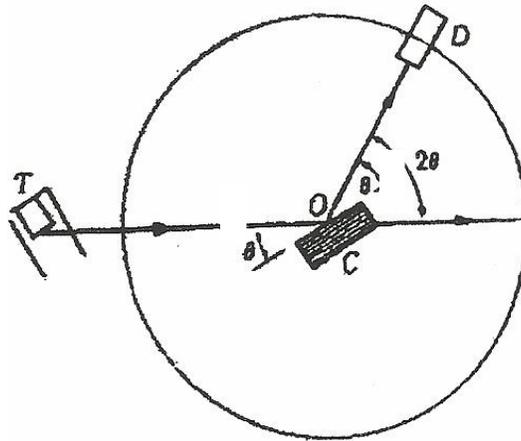


Figura 6. Representación esquemática de un difractómetro de rayos X.

En el estudio de los CsIG el uso de la difracción se centra en la determinación del índice de periodicidad I_c y la etapa del compuesto.

La técnica de difracción de rayos X hace uso de la ley de Bragg, la cual se expresa:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Dado que la estructura hexagonal del grafito permanece prácticamente invariable al ser intercalada, se considera que:

$$d_{hkl} = n\lambda / 2\sin\theta = 1 / \sqrt{\{3/4(h^2 + hk + k^2) / I_a^2 + l^2/I_c^2\}}$$

Ya que los difractogramas sólo presentan las reflexiones (001), se tiene que:

$$d_{001} = I_c / l$$

Esta última relación permite determinar el parámetro I_c directamente de los difractogramas [8].

Microscopia electrónica de barrido (EDS)

Con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido el cual utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen, se analizará la composición del área irradiada de los CsIG. Esto gracias a que existe una relación entre la energía y el número atómico Z de los elementos químicos [2]. Además de mostrar imágenes donde se observa la separación que experimentan las capas de grafito después de la intercalación.

Microscopia electrónica de transmisión (MET)

El microscopio electrónico de transmisión es una herramienta muy útil para conocer la estructura de los compuestos de intercalación. Las micrografías obtenidas, en nuestro caso, contienen el espectro de difracción de las reflexiones (hk0) pertenecientes a las subredes de grafeno y de las especies intercaladas en el espacio recíproco, cuyos parámetros son determinados después de haber efectuado una previa transformación al espacio real, utilizando las ecuaciones de los sistemas cristalinos concernientes al grafito y las sustancias intercaladas respectivamente. Enseguida, examinando las relaciones de los parámetros de las subredes intercaladas-grafeno como sus orientaciones relativas, pueden establecerse las configuraciones conmensurable-inconmensurable [22].

Si se considera al microscopio electrónico como una simple cámara de difracción, con el haz de electrones incidiendo sobre una muestra y difractándose para formar los puntos de difracción sobre la placa fotográfica a una distancia R, entre el haz difractado y el primer haz en el plano de la placa fotográfica, y la longitud de la cámara L (distancia entre la muestra y la placa fotográfica), por simple geometría se puede obtener la relación:

$$\operatorname{tg}2\theta = R/L$$

El ángulo de difracción θ es un valor muy pequeño, lo que permite aproximar $\operatorname{tg}2\theta \sim 2\operatorname{sen}\theta \sim \theta$. Aplicando la ley de Bragg, con un error muy pequeño se obtiene la relación para conocer las distancias interplanares:

$$d = \lambda L/R$$

Utilizándose el sistema cristalino tanto del grafito como de los intercalantes, se obtienen los parámetros de la red para cada uno de ellos.

Las amplias aplicaciones y la constante investigación sobre los CsIG hace que el presente trabajo tenga como objetivo principal, la síntesis y la caracterización de los

compuestos ternarios de grafito intercalado: G-DyCl₃-SmCl₃, G-DyCl₃-ErCl₃, G-DyCl₃-HoCl₃ y G-DyCl₃-EuCl₃, partiendo del compuesto binario G-DyCl₃ de etapa n=2.

METODOLOGÍA

Preparación de las muestras de grafito

Las muestras de grafito de Madagascar de aproximadamente 1 mm de diámetro, se lavaron con una solución de HCl al 25% durante una hora, luego con agua destilada y secadas en una estufa a 150°C, para eliminar la humedad de las mismas.

Preparación de las ampollas

Las ampollas (pyrex y cuarzo) fueron tratadas con HNO₃ concentrado durante un día. Pasado este tiempo se desechó el HNO₃ y se agregó una mezcla 1:9 de HF-HNO₃ durante 10 minutos aproximadamente. Se enjuagaron con agua destilada. Se les agregó acetona y, por último se secaron en un horno a 300°C.

Síntesis del compuesto binario de grafito G-DyCl₃

La síntesis del compuesto binario G-DyCl₃ de etapa n=2, se realizó mediante la técnica convencional de transporte en fase de vapor isotérmico ($\Delta T = 0^\circ\text{C}$), utilizándose ampolla de cuarzo de una zona, en la cual se colocó aproximadamente 0,8 g del tricloruro de disprosio junto con 0,40 g de grafito. Ésta se conectó a un sistema de vacío e introducida en un horno tubular a la temperatura de 200°C aproximadamente, para eliminar la humedad presente y así evitar otras reacciones. Retirado el horno y una vez la ampolla haber alcanzado la temperatura ambiente, se procedió a inyectarle gas cloro de alta pureza. Una vez sellada se colocó en un horno a temperatura preestablecida y durante varios días de tratamiento. Transcurrido el tiempo, se retiró la ampolla, abriéndose a temperatura ambiente y recuperando las muestras, las cuales se lavaron con una solución de HCl al 10% y secados en una estufa a 60°C aproximadamente. En la Tabla 1 se

presentan las condiciones experimentales con las cuales se preparó el compuesto binario G-DyCl₃.

Tabla 1. Condiciones experimentales para la síntesis del compuesto binario.

Grafito	Intercalante	T (°C)	Tiempo (días)	Presión (bar)
Madagascar	DyCl ₃	600°C	12	0,8

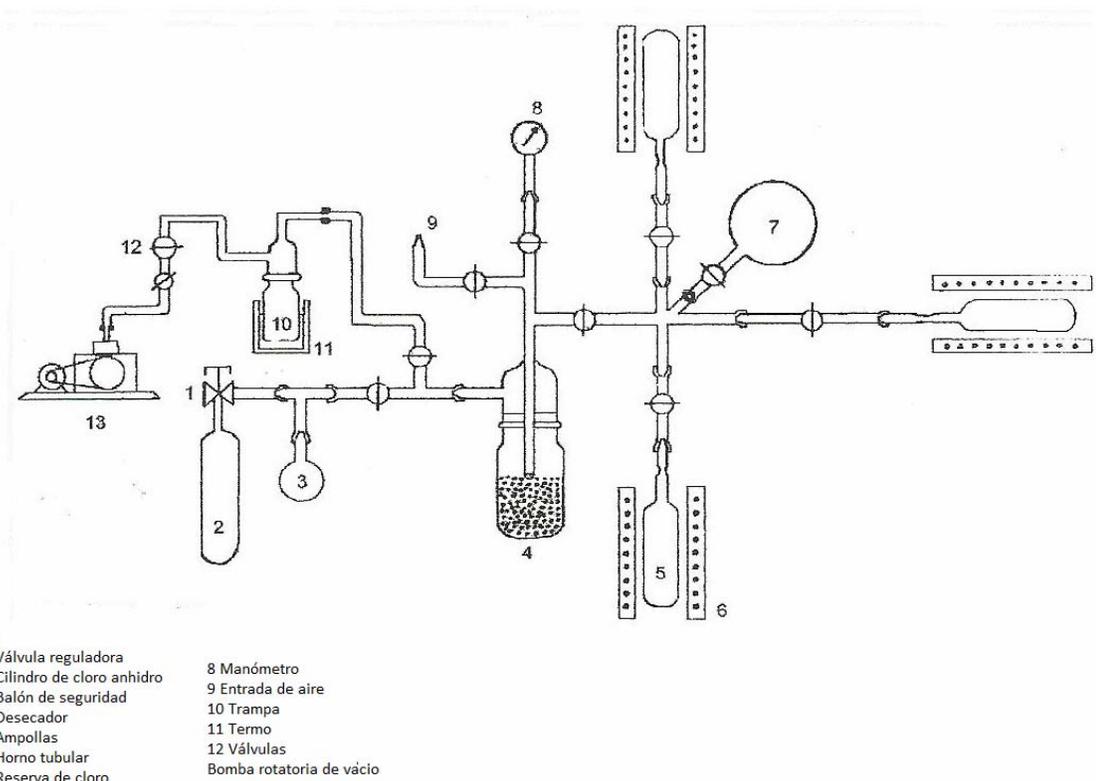


Figura 7. Sistema de vacío usado en la síntesis de los compuestos binarios y ternarios.

Síntesis de los compuestos ternarios de grafito G-DyCl₃- XCl₃ (X= Sm, Er, Ho y Eu)

Obtenido el compuesto binario de G-DyCl₃ de etapa n=2, éste se utilizó como matriz para la preparación de los compuestos ternarios, haciendo uso de la técnica convencional de transporte en fase de vapor isotérmico ($\Delta T = 0^\circ\text{C}$) en ampollas de Pyrex de una zona.

Para esto se pesaron aproximadamente 0,15 g del tricloruro de tierra rara seleccionado y se colocaron junto con el compuesto binario preparado anteriormente en la ampolla, inyectándose gas cloro de alta pureza y luego se selló. La ampolla se sometió a tratamiento térmico a temperatura y tiempo de reacción preestablecida. Las condiciones experimentales de los compuestos ternarios se presentan en la Tabla 2.

A continuación se presentan las condiciones termodinámicas utilizadas en la síntesis de los compuestos ternarios.

Tabla 2. Condiciones experimentales para la síntesis de los compuestos ternarios.

Matriz	Intercalante	T(°C)	Tiempo(días)	Presión (bar)	Etapa
G-DyCl ₃ etapa n=2 en grafito Madagascar	SmCl ₃	437	10	0,72	II
	ErCl ₃	520	13	0,70	II
	HoCl ₃	417	10	0,54	II y I
	EuCl ₃	506	10	0,54	II y I

Composición química de los compuestos ternarios

La composición química de los compuestos se determinó haciendo uso de la ganancia en masa y de un microscopio electrónico de barrido marca Philips. Este estudio permitió estudiar la composición porcentual tanto del grafito como del intercalado en los CsIG.

Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Los análisis de difracción de electrones se realizaron con un microscopio electrónico de transmisión Hitachi-H600, con longitud de onda $\lambda = 0,0037$ nm del haz de electrones, operando a 100kV.

Mediante este estudio se pudieron analizar las reflexiones (hk0) de los compuestos preparados, es decir, las redes correspondientes tanto del grafito como la del

intercalado, en el espacio recíproco. Para esto se requirió de muestras muy delgadas, con espesor entre 100-1000 Å, las mismas se prepararon decapando cuidadosamente la sección de la cara a lo largo del eje c, utilizando cinta adhesiva y removida de la misma con cloroformo. Las muestras se colocaron sobre una rejilla metálica de cobre y luego en el microscopio, para así seleccionar el área más transparente al haz de electrones, la cual es la más adecuada para tomar el patrón de difracción de manera que los puntos sean los más definidos posibles, y así observar tanto la red del grafeno como la del intercalado. Los bordes de las muestras presentaron mayor transparencia frente al haz, por lo que fue en esta área donde se tomó el patrón de difracción, con un haz de 0,2 µm de diámetro y con longitud de cámara desde 80 cm hasta 120 cm.

Difracción de rayos X

A partir del difractograma obtenido, se analizaron las reflexiones (00l) y se determinó el periodo de identidad I_c y el número de la etapa n, respectivamente. Se utilizó un difractómetro de rayos X (método del polvo) modelo Philips PW-1729, operando a 35 kV, 20 mA y fuente de radiación CuK_α ($\lambda_{\text{CuK}_\alpha} = 0,15424 \text{ nm}$) monocromática. Para este estudio, se seleccionaron las muestras y se colocaron en el porta muestras del difractómetro, luego se realizó un barrido durante 20 minutos a las muestras ajustando ángulos de inicio y final. Arrojando como resultado una serie de ángulos e intensidades que permitieron obtener la información cristalográfica necesaria para determinar el número de etapas n y el índice de periodicidad I_c de los compuestos. El equipo contaba con dos programas, el primero Automated Powder Diffraction (APD) y el segundo X'-Pert Quantify.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estudio de difracción de rayos X de los compuestos sintetizados

1. Estudio por difracción de rayos X y composición química del compuesto binario G-DyCl₃

La Figura 8 presenta el difractograma del compuesto G-DyCl₃ preparado en grafito de Madagascar, realizado a temperatura ambiente. El mismo presenta picos bien definidos, sugiriendo una etapa $n=2$, resaltando que el pico correspondiente al grafito a $26,5/2\theta$ no aparece, por lo que dicho compuesto exhibe una etapa bien definida. El periodo de identidad $I_c=(1,292\pm 0,003)$ nm, calculado a través de los datos mostrados en la Tabla 3, concuerda con valores de otros autores [1,18].

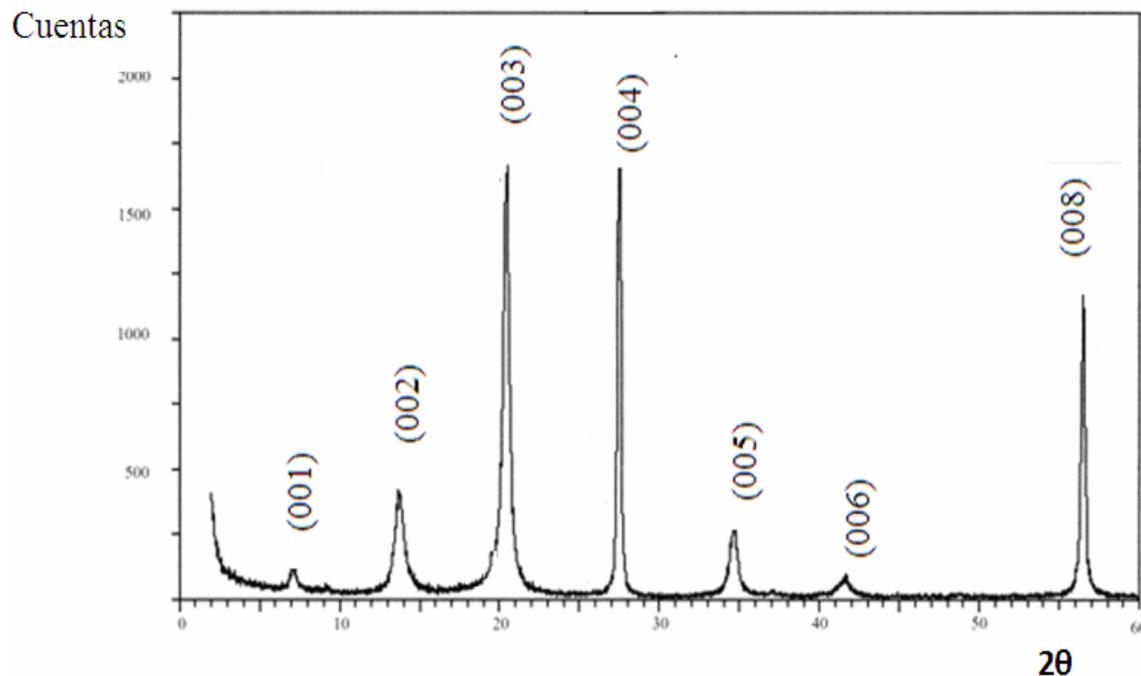


Figura 8. Difractograma del compuesto G-DyCl₃ preparado en grafito de Madagascar.

Tabla 3. Datos cristalográficos obtenidos del difractograma para el compuesto G-DyCl₃ preparado en grafito de Madagascar.

θ°	d (nm)	(00l)	Ic (nm)	$\Delta 2\theta$	Irel.(%)
3,53	1,254	001	1,254	0,16	4
6,85	0,647	002	1,294	0,20	18
10,25	0,433	003	1,300	0,10	75
13,77	0,324	004	1,296	0,24	100
17,34	0,558	005	1,294	0,28	13
20,83	0,216	006	1,301	0,40	3
28,25	0,162	008	1,303	0,20	58

$$I_c = (1,292 \pm 0,003) \text{ nm}$$

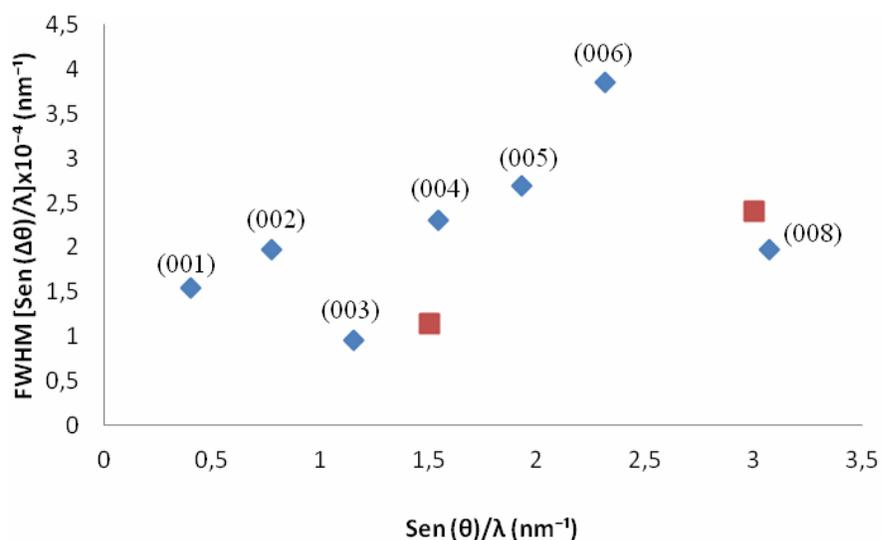


Figura 9. Gráfica de los FWHM $[Sen(\Delta\theta)/\lambda]$ vs $Sen(\theta)/\lambda$ del compuesto G-DyCl₃ preparado en grafito de Madagascar (◇) y de grafito virgen (□).

La Figura 9 muestra la gráfica que contiene la información concerniente a la homogeneidad. Existe una tendencia lineal de los puntos de los FWHM (full width halfway the maximum height) del compuesto binario G-DyCl₃ con respecto a los puntos

del grafito prístina. Evidenciándose buena cristalinidad en la mayoría de los planos cristalográficos, mientras que la reflexión (006) presenta una distribución aleatoria.

2. Estudio por difracción de rayos X y composición química del compuesto ternario G-DyCl₃-SmCl₃

La Figura 10 muestra el difractograma del compuesto G-DyCl₃-SmCl₃ preparado en grafito de Madagascar. El análisis de éste revela un compuesto de etapa n=2 bien definido y sin evidencia de mezcla de etapas, siendo el índice de periodicidad $I_c=(1,303\pm 0,004)$ nm. La diferencia entre el índice de periodicidad promedio obtenido con respecto al índice de periodicidad promedio del compuesto matriz G-DyCl₃ es pequeña, lo que permite inferir que el segundo intercalante se ubicó en las mismas galerías que el DyCl₃.

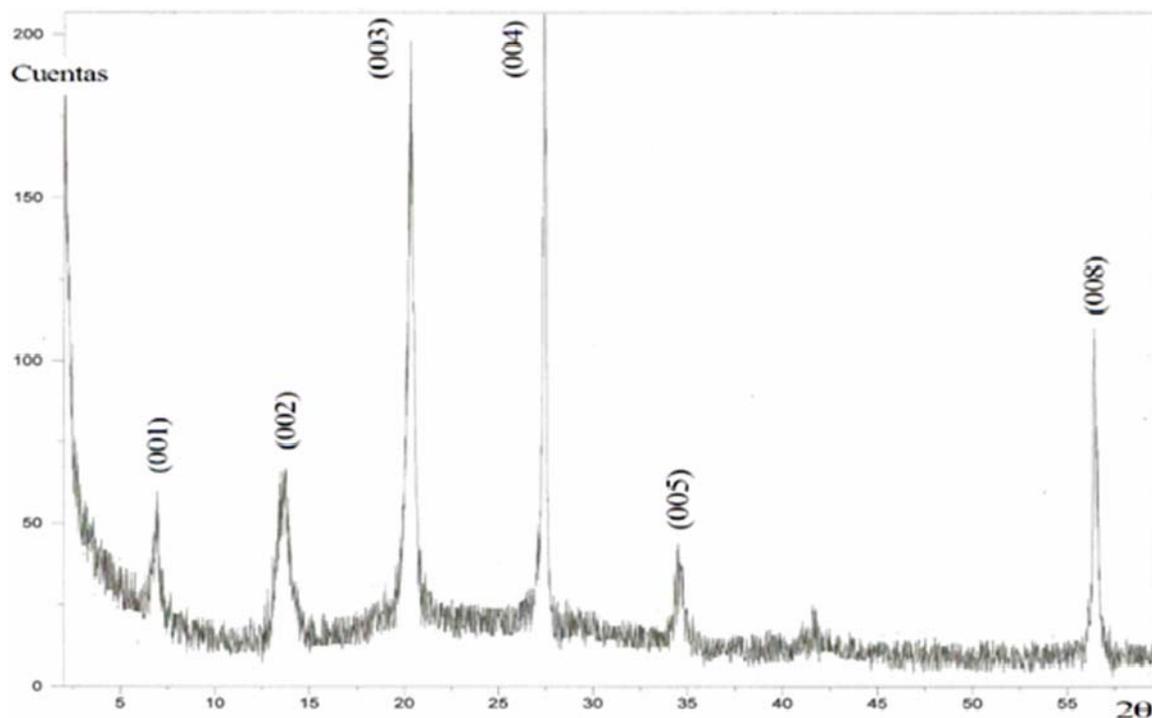


Figura 10. Difractograma del compuesto G-DyCl₃-SmCl₃ preparado en grafito de Madagascar.

Tabla 4. Datos cristalográficos obtenidos del difractograma para el compuesto G-DyCl₃-SmCl₃ preparado en grafito de Madagascar.

θ°	d (nm)	(00l)	Ic (nm)	$\Delta 2\theta$	Irel.(%)
3,47	1,274	001	1,274	0,24	26
6,85	0,646	002	1,292	0,20	29
10,18	0,436	003	1,308	0,20	69
13,68	0,336	004	1,344	0,12	100
17,30	0,259	005	1,295	0,24	13
28,24	0,163	008	1,304	0,28	43

$$Ic = (1,303 \pm 0,004) \text{ nm}$$

De igual manera, en la Figura 11 se observa la gráfica correspondiente al estudio de la homogeneidad de la etapa del compuesto ternario G-DyCl₃-SmCl₃, en éste se puede observar que las reflexiones (002), (003), (004) y (008), muestran cierta linealidad con respecto a los puntos del grafito prístina, evidenciando que hubo intercalación, mientras que las reflexiones (001) y (005) muestran desorden estadístico de las capas, por lo que se puede traducir, que, la intercalación fue parcial.

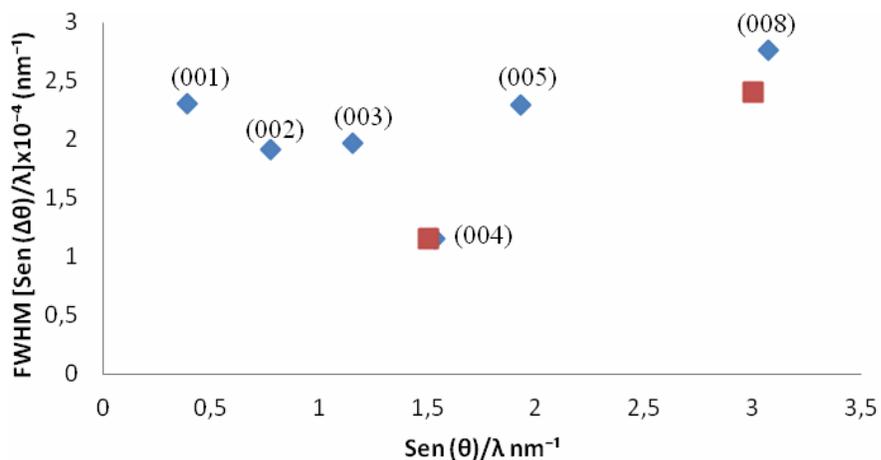


Figura 11. Gráfica de los FWHM $[Sen(\Delta\theta)/\lambda]$ vs $Sen(\theta)/\lambda$ del compuesto G-DyCl₃-SmCl₃ preparado en grafito de Madagascar (◇) y de grafito virgen (□).

3. Estudio por difracción de rayos X y composición química del compuesto ternario G-DyCl₃-ErCl₃

El estudio realizado al compuesto G-DyCl₃-ErCl₃ preparado en grafito de Madagascar mediante difracción de rayos X (Figura 12), muestra picos bien definidos sugiriendo la presencia de una etapa n=2, siendo la reflexión (004) la de mayor intensidad. Haciendo uso de los valores reportados en la Tabla 5 se pudo conocer el valor del índice de periodicidad $I_c=(1,294\pm 0,003)$ nm. El valor del índice de periodicidad promedio obtenido muestra una pequeña diferencia con respecto al índice de periodicidad promedio del compuesto matriz G-DyCl₃ de etapa n=2. De acuerdo con estos resultados, se puede decir que el segundo intercalante (ErCl₃) se encuentra ocupando las mismas galerías que el DyCl₃.

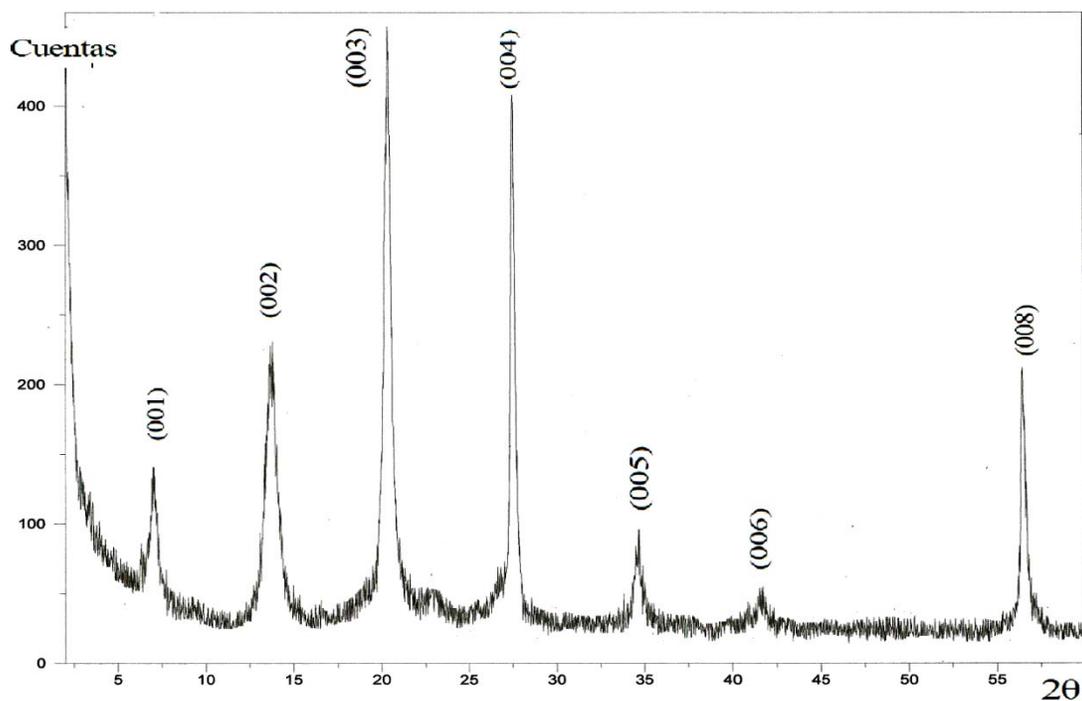


Figura 12. Difractograma del compuesto G-DyCl₃-ErCl₃ preparado en grafito de Madagascar.

Tabla 5. Datos cristalográficos obtenidos del difractograma para el compuesto G-DyCl₃-ErCl₃ preparado en grafito de Madagascar.

θ°	d (nm)	(00l)	Ic (nm)	$\Delta 2\theta$	Irel.(%)
3,52	1,259	001	1,259	0,40	27
6,87	0,645	002	1,290	0,16	35
10,11	0,438	003	1,314	0,32	93
13,75	0,324	004	1,296	0,10	100
17,33	0,259	005	1,295	0,40	15
20,8	0,217	006	1,302	0,48	3
28,25	0,163	008	1,304	0,28	44

$$I_c = (1,294 \pm 0,003) \text{ nm}$$

La homogeneidad del compuesto G-DyCl₃-ErCl₃ obtenida a través de la gráfica FWHM (Figura 13), arroja buena relación lineal en los planos definidos por las reflexiones (002), (003), (004) y (008) del grafito de Madagascar con respecto a los puntos del grafito virgen, mientras que los planos definidos con las reflexiones (001), (005) y (006) presentan desorden estadístico, a pesar de revelarse una etapa única, ese desorden de las capas, podría ocasionar la presencia de islas dentro del compuesto.

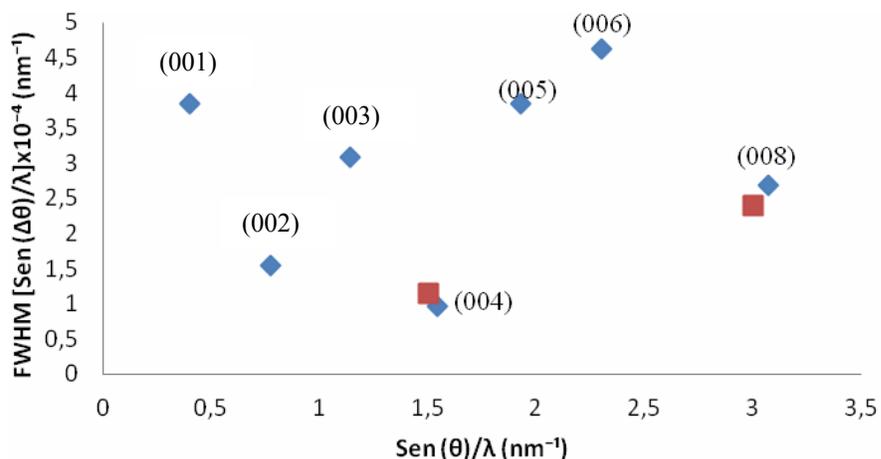


Figura 13. Gráfica de los FWHM [Sen(Δθ)/λ] vs Sen(θ)/λ del compuesto G-DyCl₃-ErCl₃ preparado en grafito de Madagascar (◇) y de grafito virgen (□).

4. Estudio por difracción de rayos X y composición química del compuesto ternario G-DyCl₃-HoCl₃

En la Figura 14 se muestra el difractograma correspondiente al compuesto G-DyCl₃-HoCl₃ preparado en grafito de Madagascar. En éste se observan picos con distancia no equidistantes, sugiriendo la presencia de una etapa n=2 y una etapa n=1, por lo que se tiene un compuesto con mezclas de etapas. Este fenómeno se puede explicar dado que el proceso de intercalación no siempre es de manera uniforme, sino que la ubicación del material huésped dentro del material anfitrión está determinada por las condiciones termodinámicas y se tienden a formar “islas” dentro del compuesto. En otras palabras se tienen zonas donde se ubicó el DyCl₃ y zonas donde se ubicó el HoCl₃. El índice de periodicidad obtenido $I_c=(1,281\pm 0,006)$ nm para la etapa n=2, mientras que se obtuvo otro valor de $I_c^*\sim(0,955)$ nm correspondiente a la etapa n=1. Los valores obtenidos de los índices de periodicidad fueron calculados haciendo uso de los datos reportados en la Tabla 6.

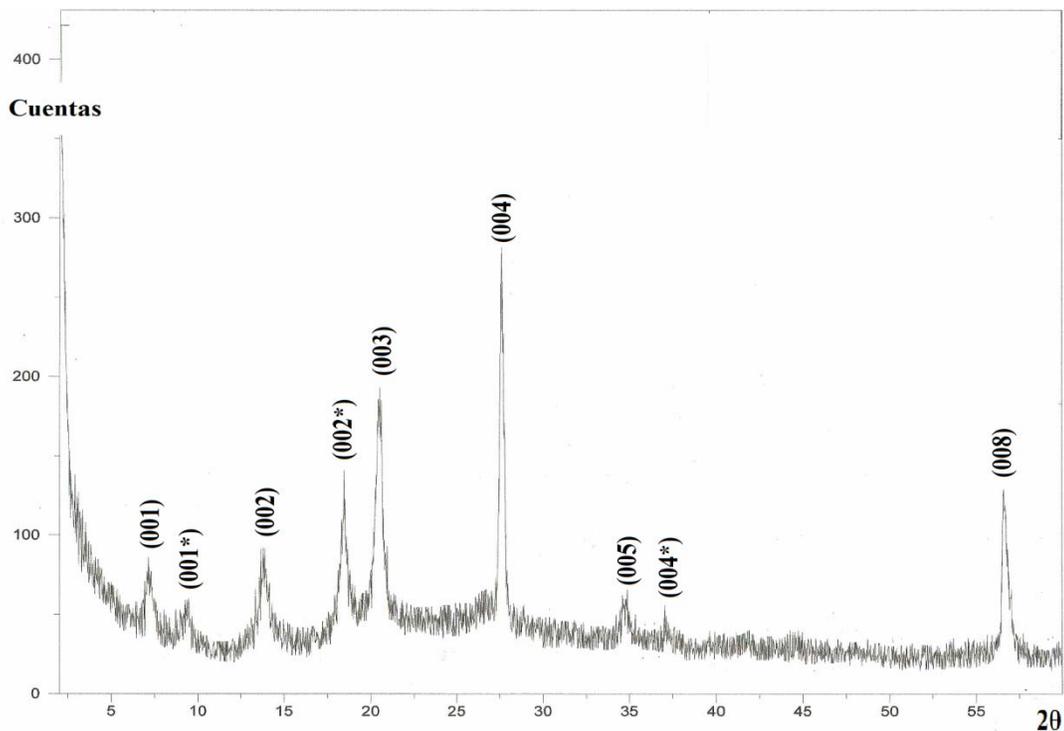


Figura 14. Difractograma del compuesto G-DyCl₃-HoCl₃ preparado en grafito de Madagascar.

Tabla 6. Datos cristalográficos obtenidos del difractograma para el compuesto G-DyCl₃-HoCl₃ preparado en grafito de Madagascar.

θ°	d (nm)	(00l)	Ic (nm)	$\Delta 2\theta$	Irel.(%)
3,60	1,230	001	1,229	0,40	24
4,69	0,944	001*	0,944	0,27	13
6,91	0,640	002	1,280	0,30	27
9,25	0,480	002*	0,960	0,15	45
10,31	0,430	003	1,290	0,40	65
13,79	0,323	004	1,292	0,13	100
17,37	0,258	005	1,290	0,20	14
18,70	0,240	004*	0,960	0,35	12
28,30	0,162	008	1,304	0,30	41

*Datos correspondiente para la etapa n=1

$$I_c = (1,281 \pm 0,006) \text{ nm e } I_c^* \sim (0,955) \text{ nm}$$

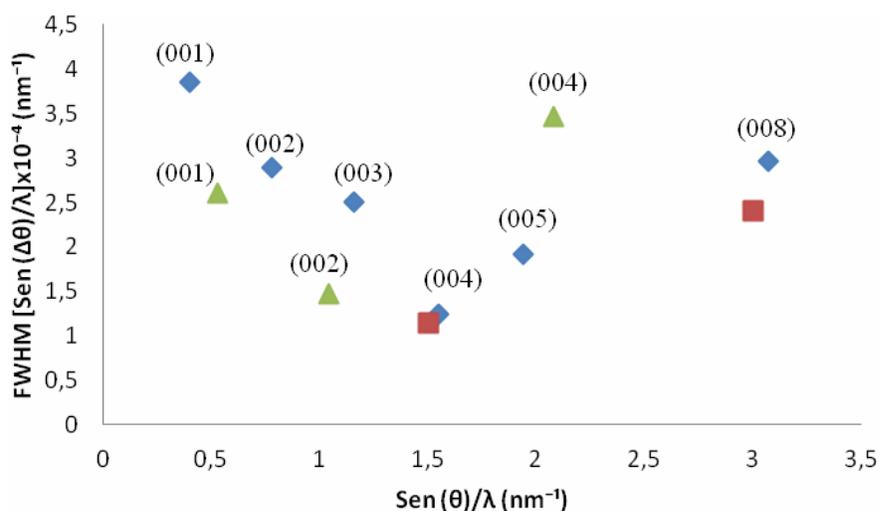


Figura 15. Gráfica de los FWHM [Sen(Δθ)/λ] vs Sen(θ)/λ del compuesto G-DyCl₃-HoCl₃ preparado en grafito de Madagascar [n=2 (◇), n=1 (△)] y del grafito virgen (□).

La homogeneidad de la etapa, obtenida del ancho completo a la mitad de la altura máxima (FWHM del ingles full width halfway the maximum height) de los picos de difracción se representa en la Figura 15, en donde se observa que en el compuesto preparado, las reflexiones (003), (004), (005) y (008) perteneciente a la etapa n=2 muestran buena relación lineal con respecto a los puntos del grafito virgen, por tanto son los de mayor cristalinidad. Siendo la etapa n=2 la más homogénea en comparación con la etapa n=1.

5. Estudio por difracción de rayos X y composición química del compuesto ternario G-DyCl₃-EuCl₃

La Figura 16 muestra el difractograma correspondiente al compuesto G-DyCl₃-EuCl₃ preparado en grafito natural de Madagascar. En el mismo se observan picos definidos pero con distancias interplanares no equidistantes, sugiriendo la presencia de etapa n=2 y etapa n=1, lo que significa que el compuesto no presenta etapa bien definida, sino que éste muestra una mezcla de etapas. El índice de periodicidad obtenido para la etapa n=2 $I_c = (1,283 \pm 0,008)$ nm, mientras que para la etapa n=1 se obtuvo un índice de periodicidad $I_c^* \sim (0,953)$ nm. Evidenciándose el mismo fenómeno observado en el compuesto ternario G-DyCl₃-HoCl₃. Los I_c fueron calculados haciendo uso de los valores de la Tabla 8.

En el análisis de homogeneidad del compuesto G-DyCl₃-EuCl₃ (Figura 17), se observa que las reflexiones (003), (004), (005) y (008) de la etapa n=2 resultaron ser de mayor cristalinidad en comparación con las reflexiones de la etapa n=1, dado que los puntos correspondientes a la etapa n=2 están más alineados y cercanos a los del grafito prístina.

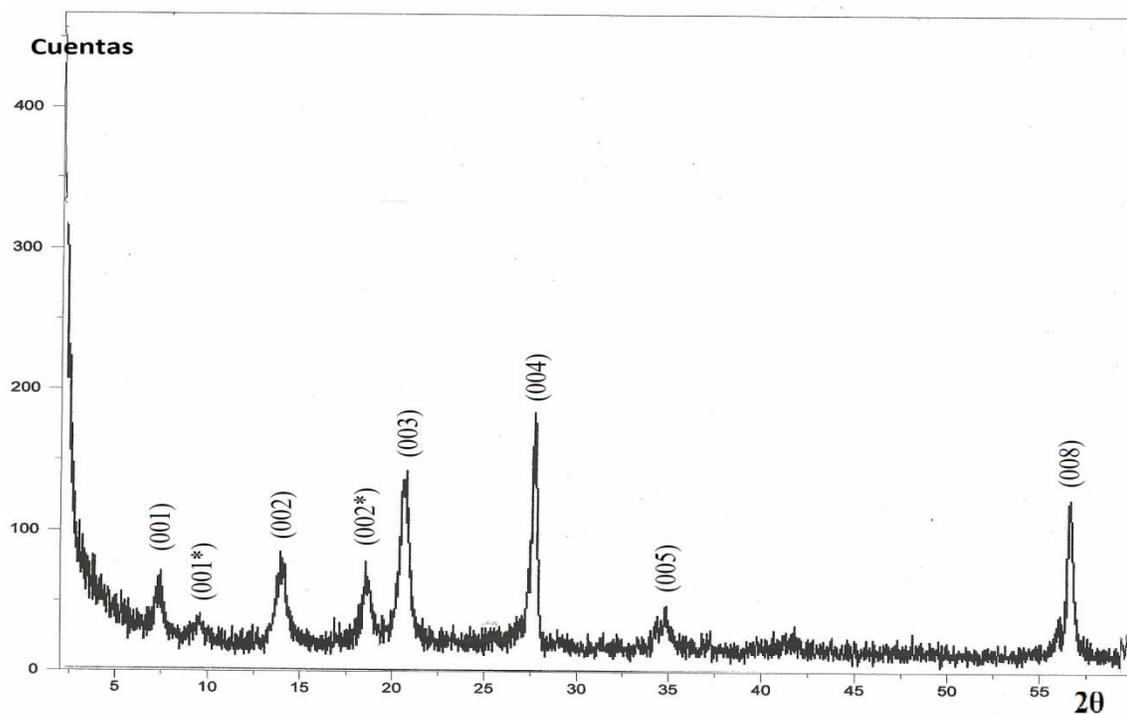


Figura 16. Difractograma del compuesto G-DyCl₃-EuCl₃ preparado en grafito de Madagascar.

Tabla 7. Datos cristalográficos obtenidos del difractograma para el compuesto G-DyCl₃-EuCl₃ preparado en grafito de Madagascar.

θ°	d (nm)	(00l)	Ic (nm)	$\Delta 2\theta$	Irel.(%)
3,58	1,236	001	1,236	0,25	33
4,69	0,944	001*	0,944	0,27	14
6,92	0,640	002	1,280	0,30	41
9,22	0,481	002*	0,962	0,40	37
10,28	0,433	003	1,299	0,35	75
13,75	0,322	004	1,288	0,13	100
17,37	0,258	005	1,290	0,25	19
28,33	0,163	008	1,304	0,30	65

*Datos correspondiente para la etapa n=1

$$I_c = (1,283 \pm 0,008) \text{ nm e } I_c^* \sim (0,953) \text{ nm}$$

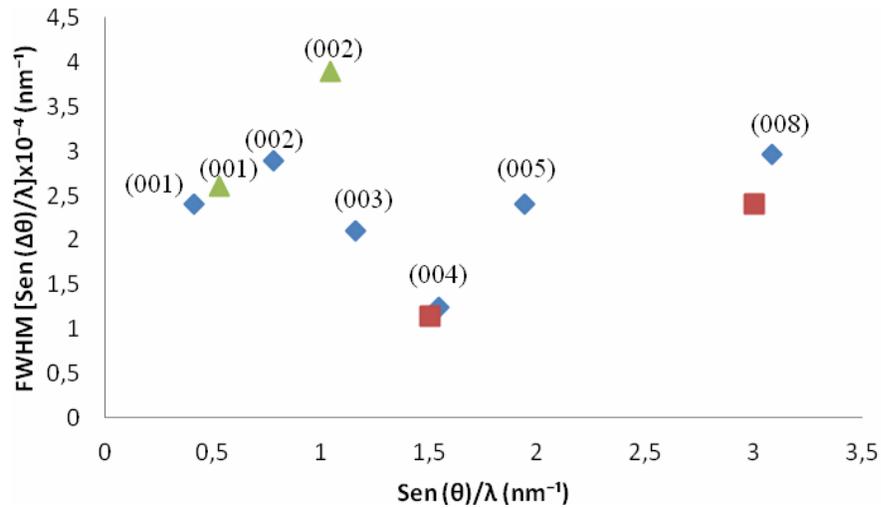


Figura 17. Gráfica de los FWHM [Sen($\Delta\theta$)/ λ] vs Sen(θ)/ λ del compuesto G-DyCl₃-EuCl₃ preparado en grafito de Madagascar [n=2 (◇), n=1 (△)] y del grafito virgen (□).

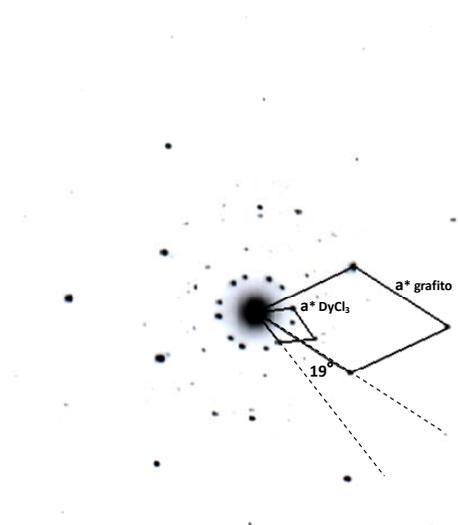
Estudio por microscopia electrónica de transmisión

1. Estudio por difracción de electrones del compuesto G-DyCl₃ de etapa n=2

La Figura 18 muestra la micrografía y su representación esquemática perteneciente al compuesto G-DyCl₃ de etapa n=2 preparado en grafito de Madagascar, tomada con longitud de cámara L = 120 cm, mostrándose las subredes del grafito así como del intercalado en el espacio recíproco. El análisis de las reflexiones (hk0) del patrón de difracción electrónica mostró el eje-a de la capa intercalada girado con respecto a el eje-a de la capa de grafito en un ángulo de $\theta = 19^\circ$, el parámetro de red para el grafeno $a_g=0,250$ nm, mientras que los parámetros de la especie intercalada; $a_{DyCl_3}=0,688$ nm y $b_{DyCl_3}=1,192$ nm. Estos valores concuerdan, dentro de los errores experimentales, con los valores teóricos: $a_g=0,245$ nm, $a_{DyCl_3}=0,691$ nm y $b_{DyCl_3}=1,197$ nm. Cabe señalar que los parámetros del intercalado fueron determinados mediante el modelo de la red pseudo-hexagonal [2]. La fase tiene un comportamiento inconmensurable.



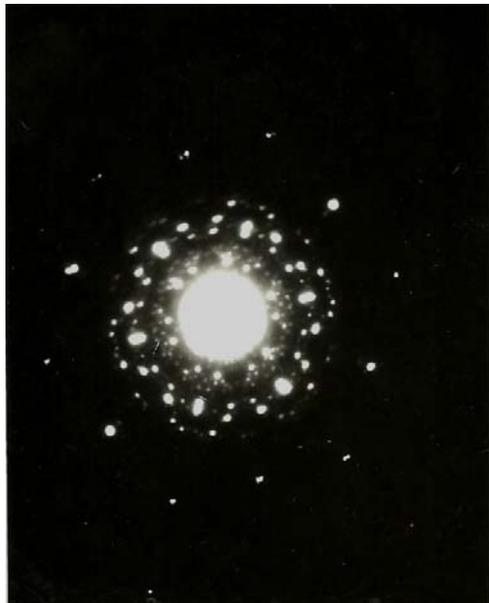
(a)



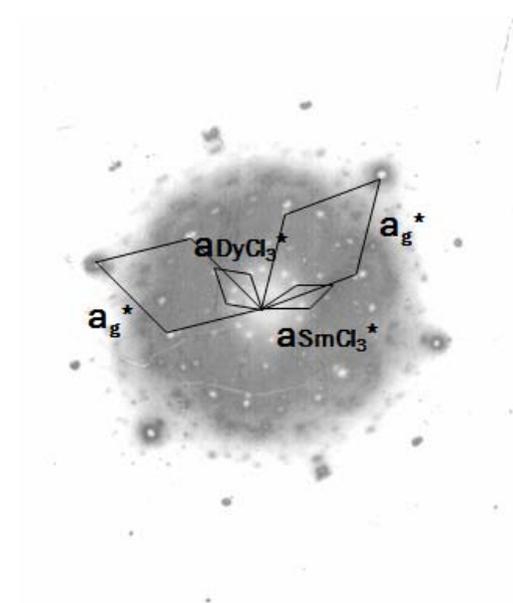
(b)

Figura 18. Patrón de difracción electrónica del compuesto G-DyCl₃ de etapa n=2 preparado en grafito de Madagascar. (a) Micrografía. (b) Representación esquemática.

2. Estudio por difracción de electrones del compuesto G-DyCl₃-SmCl₃ de etapa n=2



(a)



(b)

Figura 19. Patrón de difracción electrónica del compuesto G-DyCl₃-SmCl₃ de etapa n=2 preparado en grafito de Madagascar. (a) Micrografía. (b) Representación esquemática.

En la Figura 19a se muestra la micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión del compuesto G-DyCl₃-SmCl₃ de etapa n=2 sintetizado en grafito natural de Madagascar. En ésta se observan las subredes de los intercalados y la del grafeno en el espacio recíproco. La figura 19b ilustra la representación esquemática del patrón de difracción (hk0), a partir del cual se pudo determinar los parámetros del grafeno y de los intercalados, obteniéndose los valores $a_g=0,247$ nm, $a_{SmCl_3}=0,735$ nm, $a_{DyCl_3}=0,697$ nm y $b_{DyCl_3}=1,207$ nm, los cuales concuerdan con los teóricos: $a_g=0,245$ nm, $a_{SmCl_3}=0,737$ nm, $a_{DyCl_3}=0,691$ nm y $b_{DyCl_3}=1,197$ nm. Es importante destacar que los parámetros de la subred del DyCl₃ se determinaron, de manera análoga, mediante el modelo de la red pseudo-hexagonal [2]. La diferencia de 6° en la orientación de la subred del DyCl₃ respecto al grafeno para el compuesto binario ($\theta=19^\circ$) y para el compuesto ternario ($\theta=25^\circ$), evidencia que al momento de la bi-intercalación se produjo un reacomodo del DyCl₃ permitiendo así que el SmCl₃ se alojara en las mismas galerías. En el DyCl₃-SmCl₃, el SmCl₃ tiene un comportamiento conmensurable (3x3) R(10°) con respecto a la red del grafeno; y la subred del DyCl₃ una estructura inconmensurable girada a 25°. Al comparar estos resultados con los obtenidos en otro trabajo [26], se puede decir, que no existe diferencia significativa en los valores reportados para los parámetros de las subredes de los intercalados, mientras que los ángulos de giro de las especies si presentan diferencia, esto puede ser debido a que las etapas de las matrices utilizadas para la síntesis de los compuestos ternarios no fueron las mismas.

3. Estudio por difracción de electrones del compuesto G-DyCl₃-ErCl₃ de etapa n=2

La Figura 20a representa el espectro de difracción electrónica (hk0) del compuesto G-DyCl₃-ErCl₃ de etapa n=2, observándose las subredes del grafeno, DyCl₃ y ErCl₃. Allí los puntos de mayor intensidad pertenecen a las subredes del grafeno, mientras que los puntos de menor intensidad corresponden a las subredes de los intercalados. De la representación esquemática (Figura 20b) y a partir de las medidas realizadas en la micrografía se determinaron los parámetros $a_g=0,244$ nm, $a_{ErCl_3}=0,684$ nm, $b_{ErCl_3}=1,184$ nm, $a_{DyCl_3}=0,697$ nm y $b_{DyCl_3}=1,207$ nm, cuyos valores concuerdan, dentro de los errores

experimentales, con los valores teóricos: $a_g=0,245$ nm, $a_{ErCl_3}= 0,680$ nm, $b_{ErCl_3}=1,179$ nm, $a_{DyCl_3}=0,691$ nm y $b_{DyCl_3}=1,197$ nm. Además, se obtuvieron los ángulos de giro $\theta_{ErCl_3}=38^\circ$ y $\theta_{DyCl_3}= 29^\circ$ con respecto a la subred del grafeno. En el compuesto binario (G-DyCl₃) de etapa n=2 la orientación de la subred del DyCl₃ con respecto a la subred del grafeno fue de 19°, mientras que para el compuesto ternario (G-DyCl₃-ErCl₃) la orientación de la subred del DyCl₃ con respecto a la subred del grafeno fue de 29°, por lo que esta diferencia de 10° en la orientación del DyCl₃ indica que en el proceso de bi-intercalación hubo un reacomodo del DyCl₃ de manera que el ErCl₃ se ubicó en las mismas galerías. Las fases de los intercalados muestran inconmensurabilidad con respecto a la red del grafeno.

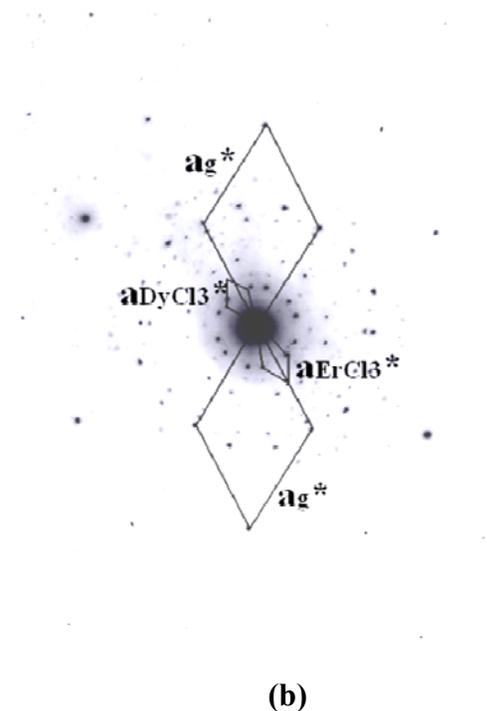
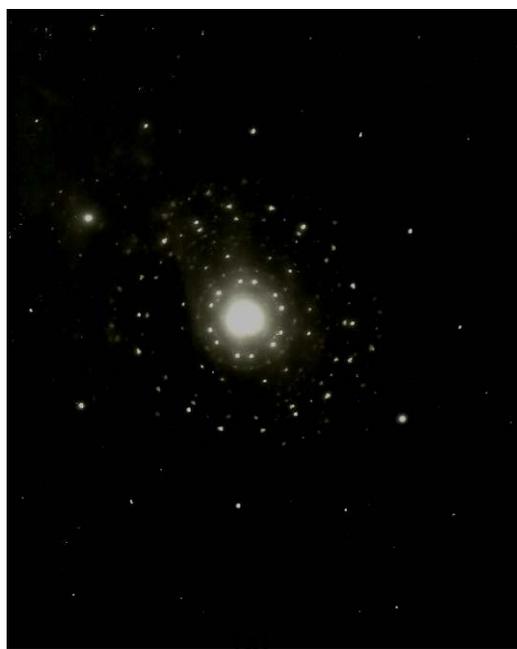


Figura 20. Patrón de difracción electrónica del compuesto G-DyCl₃-ErCl₃ de etapa n=2 preparado en grafito de Madagascar. (a) Micrografía. (b) Representación esquemática.

4. Estudio por difracción de electrones del compuesto G-DyCl₃-HoCl₃ de etapa n=2 y n=1

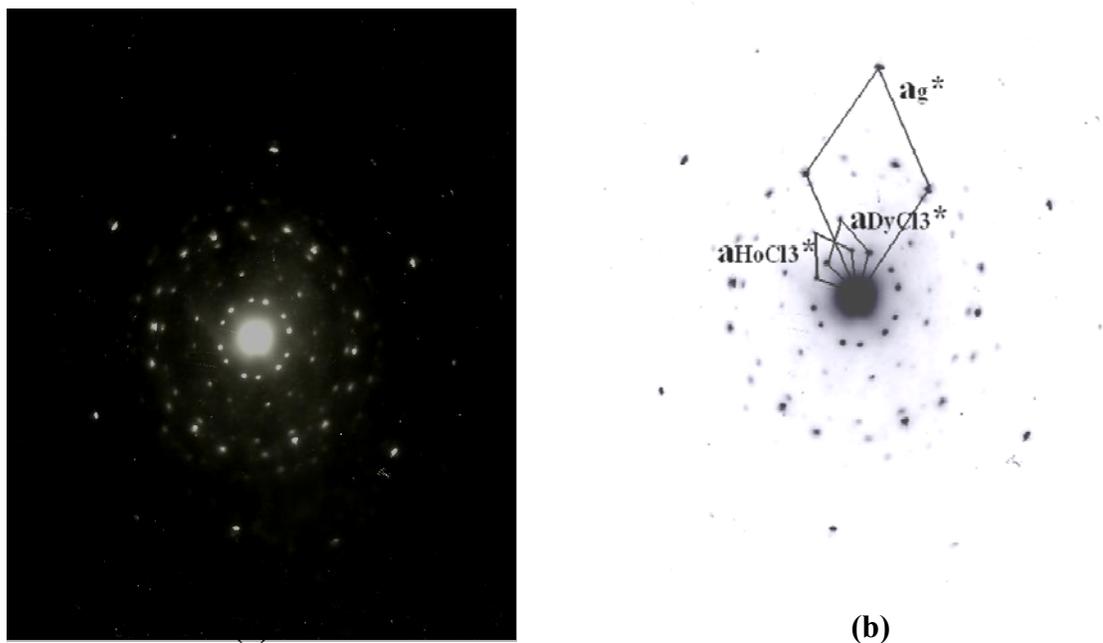


Figura 21. Patrón de difracción electrónica del compuesto G-DyCl₃-HoCl₃ de etapa n=2 y n=1 preparado en grafito de Madagascar. (a) Micrografía. (b) Representación esquemática.

En la Figura 21a, se muestra la micrografía del compuesto G-DyCl₃-HoCl₃ y su representación esquemática, Figura 20b, obtenida por microscopía electrónica de transmisión preparado en grafito natural de Madagascar. De las medidas realizadas, se determinaron los parámetros $a_g=0,241$ nm, $a_{HoCl_3}=0,684$ nm, $b_{HoCl_3}=1,185$ nm, $a_{DyCl_3}=0,697$ nm y $b_{DyCl_3}=1,207$ nm, los cuales concuerdan, dentro de los errores experimentales con los teóricos; $a_g=0,245$ nm, $a_{HoCl_3}=0,685$ nm, $b_{HoCl_3}=1,185$ nm, $a_{DyCl_3}=0,691$ nm y $b_{DyCl_3}=1,197$ nm. La red del DyCl₃ muestra configuración conmensurable (3x3) R(16°) con respecto a la red del grafeno, mientras que el HoCl₃ posee estructura inconmensurable. La variación de 3° en el ángulo de giro del DyCl₃ con respecto al grafeno en el compuesto binario ($\theta=19^\circ$) y para el compuesto ternario ($\theta=16^\circ$) indica que en el proceso de bi-intercalación éste experimentó un reajuste, de

manera que las capas de grafeno se contrajeron para que el HoCl_3 se ubicara en galerías diferentes.

5. Estudio por difracción de electrones del compuesto $\text{G-DyCl}_3\text{-EuCl}_3$ de etapa $n=2$ y $n=1$

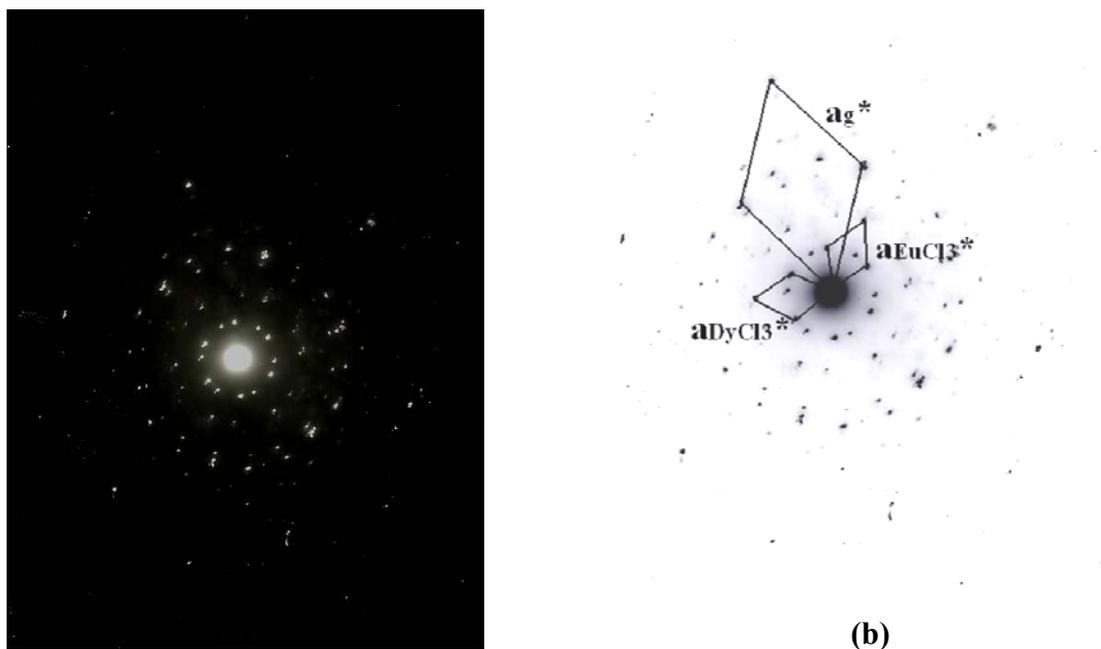


Figura 22. Patrón de difracción electrónica del compuesto $\text{G-DyCl}_3\text{-EuCl}_3$ de etapa $n=2$ y $n=1$ preparado en grafito de Madagascar. (a) Micrografía. (b) Representación esquemática.

La Figura 22a representa el patrón de difracción electrónica (hk0) del compuesto ternario $\text{G-DyCl}_3\text{-EuCl}_3$ preparado en grafito natural de Madagascar; la Figura 22b ilustra su representación esquemática, a partir de la cual se determinaron los parámetros $a_g=0,242$ nm, $a_{\text{EuCl}_3}=0,743$ nm, $a_{\text{DyCl}_3}=0,697$ nm y $b_{\text{DyCl}_3}=1,207$ nm, con ángulos de giro con respecto al grafeno de $\theta_{\text{EuCl}_3}=22^\circ$ y $\theta_{\text{DyCl}_3}=21^\circ$ respectivamente. Dentro de los errores experimentales estos valores concuerdan con los valores teóricos: $a_g=0,245$ nm, $a_{\text{EuCl}_3}=0,737$ nm, $a_{\text{DyCl}_3}=0,691$ nm y $b_{\text{DyCl}_3}=1,197$ nm. Comparando los resultados

obtenidos con resultados reportados anteriormente [20], se puede decir, que no existen diferencias significativas entre ellos. Los parámetros de la subred del DyCl_3 se determinaron por analogía de los compuestos anteriores. La variación de 2° en el ángulo de giro del DyCl_3 con respecto a la subred del grafeno del compuesto binario ($\theta=19^\circ$) y del compuesto ternario ($\theta=21^\circ$) explica que ocurrió un leve reajuste del DyCl_3 en el proceso de bi-intercalación, sin embargo, el EuCl_3 con menor volumen no se ubicó en las mismas galerías, sino que ocupó galerías aisladas. Este fenómeno se puede atribuir a que las condiciones termodinámicas no fueron las ideales en el proceso de la bi-intercalación. La disposición del DyCl_3 y ErCl_3 con respecto a la subred del grafeno muestran configuraciones inconmensurables.

Estequiometría de los compuestos sintetizados

1. Composición química del compuesto G- DyCl_3 de etapa n=2

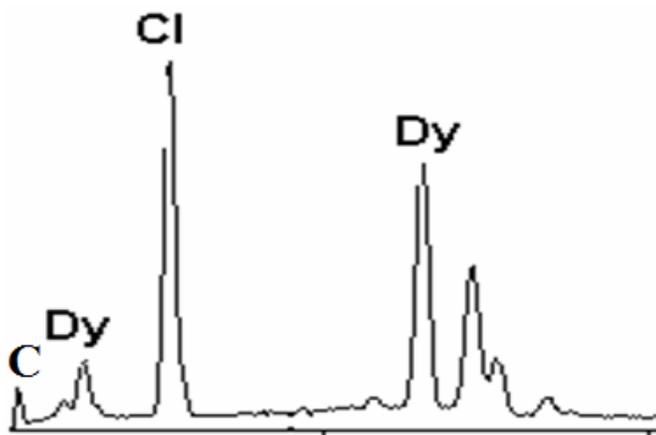


Figura 23. Microanálisis por EDS del compuesto G- DyCl_3 de etapa n=2 preparado en grafito Madagascar.

La Figura 23 representa el microanálisis por EDS realizado a temperatura ambiente al compuesto G- DyCl_3 de etapa n=2 preparado en grafito Madagascar. Los análisis evidencian la presencia de disprosio, cloro y carbono, corroborando la síntesis del compuesto intercalado, cuya estequiometría determinada es $\text{C}_{18,7}\text{DyCl}_{3,8}$. Mientras que la

Figura 24 muestra la micrografía obtenida por esta técnica, en donde, se observa claramente la separación que sufren las capas de grafito una vez intercaladas, esto se traduce en un aumento de la distancia interplanar de 0,335 nm (grafito) a 1,292 nm (compuesto intercalado), confirmándose de esta manera que se tiene un compuesto de intercalación de grafito.

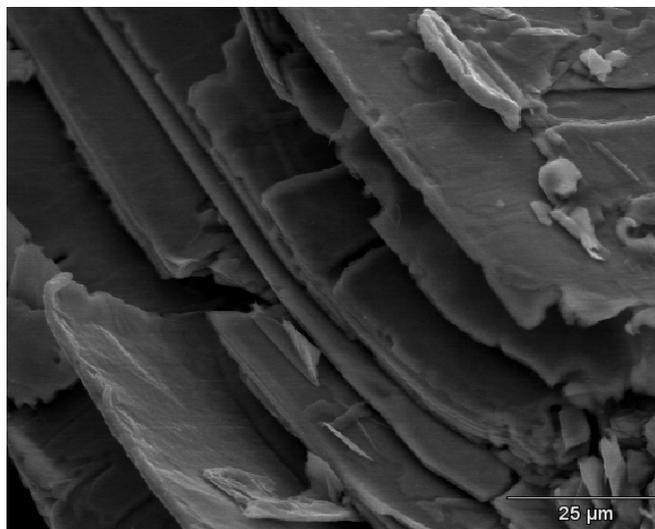


Figura 24. Micrografía de barrido del compuesto G-DyCl₃ de etapa n=2.

2. Composición química del compuesto G-DyCl₃-SmCl₃ etapa n=2

El estudio de microanálisis por EDS del compuesto ternario G-DyCl₃-SmCl₃ (Figura 25) muestra la presencia de samario, lo que sugiere la intercalación del SmCl₃ en la matriz de DyCl₃, así como la poca desintercalación de DyCl₃. Obteniéndose la estequiometría del compuesto (Tabla 8). En la Figura 26 se tiene la micrografía obtenida por esta técnica, en la que se observa la separación que sufren las capas de grafeno al producirse el fenómeno de la intercalación, esto dado que el I_c aumentó con respecto al compuesto matriz.

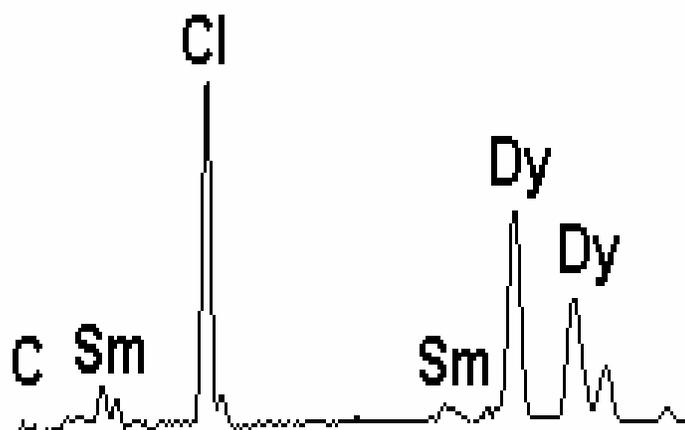


Figura 25. Microanálisis por EDS del compuesto $G-DyCl_3-SmCl_3$ preparado en grafito Madagascar.

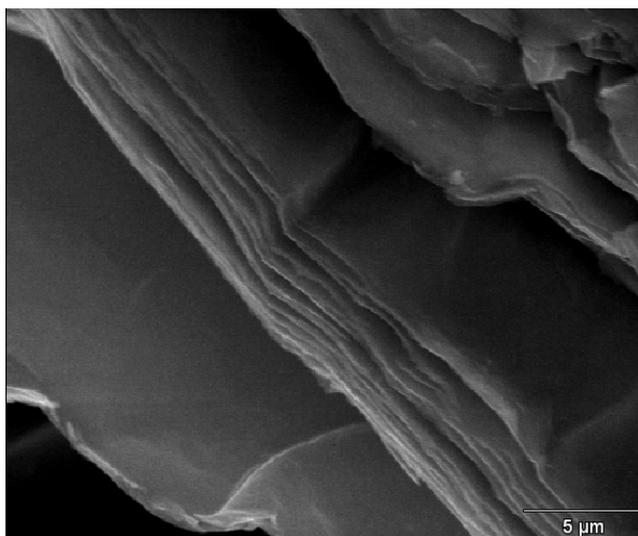


Figura 26. Micrografía de barrido del compuesto $G-DyCl_3-SmCl_3$ de etapa $n=2$.

3. Composición química del compuesto $G-DyCl_3-ErCl_3$ etapa $n=2$

El estudio por microanálisis de EDS (Figura 27) del compuesto ternario $G-DyCl_3-ErCl_3$ realizado a temperatura ambiente, arroja la presencia de erbio, probándose de esta manera que se produjo la intercalación del $ErCl_3$ en el compuesto binario. Determinándose la estequiometría del compuesto (Tabla 8). Además se obtuvo la

micrografía de dicho compuesto (Figura 28), en la cual se observa la separación que sufren las capas de grafeno (el eje c) al momento de producirse la intercalación.

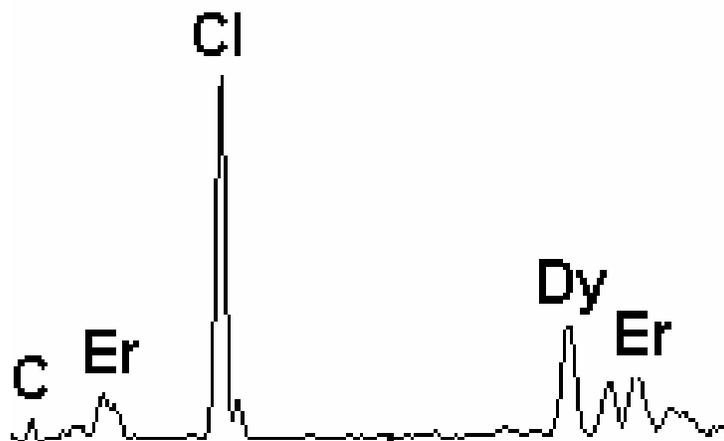


Figura 27. Microanálisis por EDS del compuesto $G-DyCl_3-ErCl_3$ preparado en grafito Madagascar.

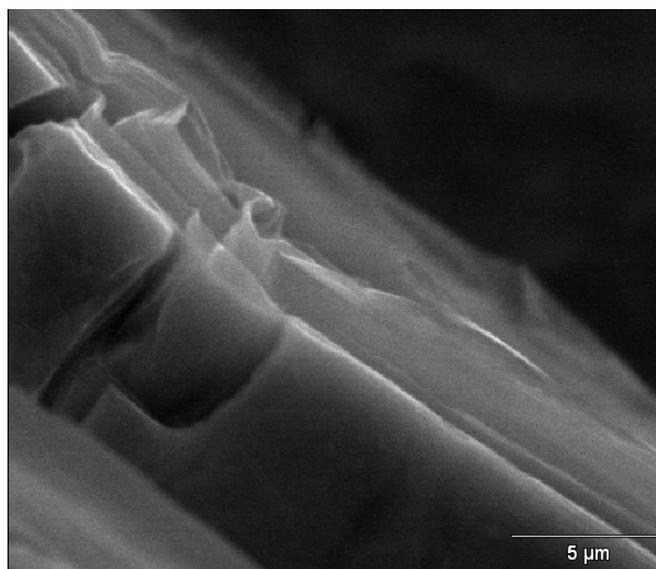


Figura 28. Micrografía de barrido del compuesto $G-DyCl_3-ErCl_3$ de etapa $n=2$.

4. Composición química del compuesto G-DyCl₃-HoCl₃ etapa n=2 y n=1

El estudio de microanálisis por EDS del compuesto G-DyCl₃-HoCl₃ (Figura 29) muestra los picos correspondientes a las diferentes sustancias químicas presentes en el compuesto; disprosio, holmio, cloro y carbono, sugiriendo que el HoCl₃ se intercaló en la matriz de DyCl₃, permaneciendo éste último dentro de la estructura del compuesto, determinándose la estequiometría del mismo (Tabla 8). Mientras que la Figura 30 muestra la micrografía por EDS del compuesto, observándose la separación que sufren las capas de grafeno, lo que se traduce en la variación de la distancia interplanar I_c del compuesto con respecto al compuesto matriz tras producirse la intercalación.

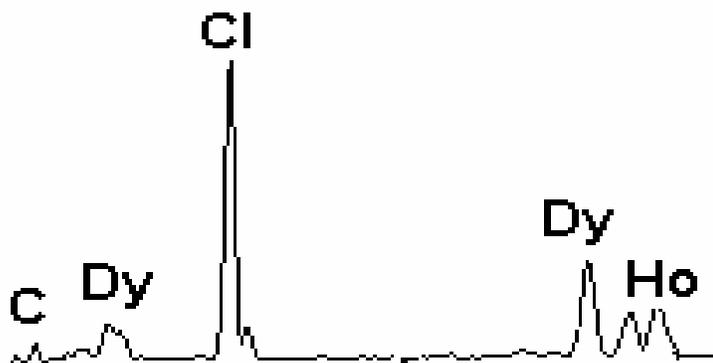


Figura 29. Microanálisis por EDS del compuesto G-DyCl₃-HoCl₃ preparado en grafito Madagascar.

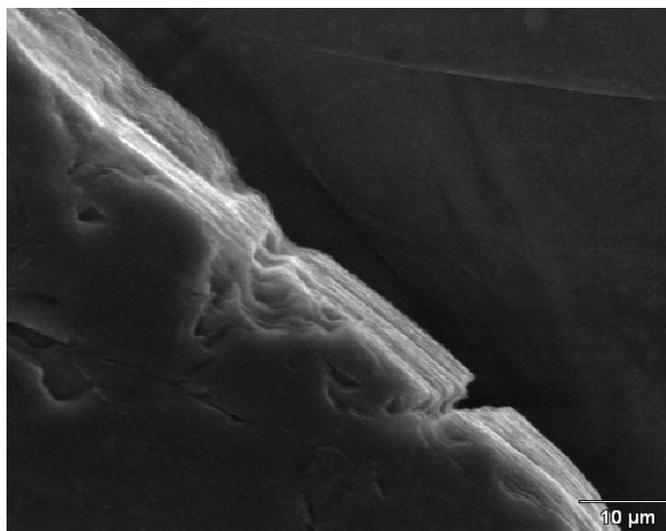


Figura 30. Micrografía de barrido del compuesto G-DyCl₃-HoCl₃ de etapa n=2 y n=1.

5. Composición química del compuesto G-DyCl₃-EuCl₃ etapa n=2 y n=1

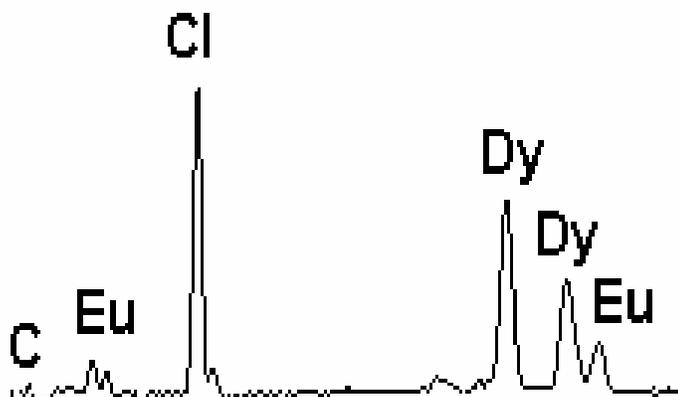


Figura 31. Microanálisis por EDS del compuesto G-DyCl₃-EuCl₃ preparado en grafito de Madagascar.

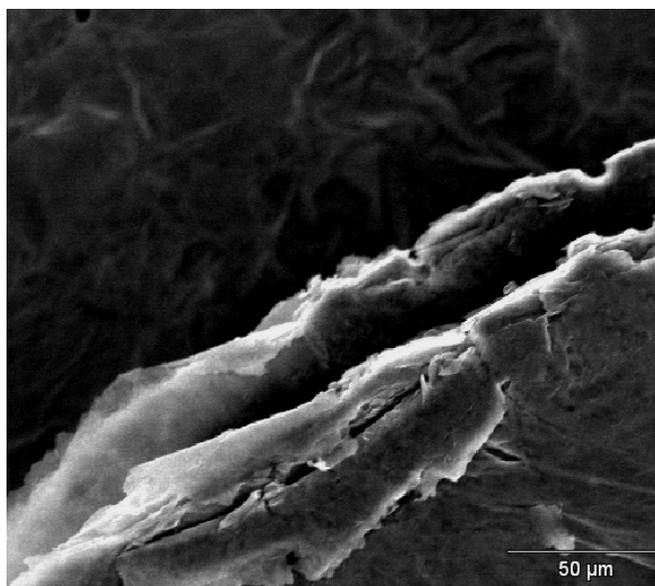


Figura 32. Micrografía de barrido del compuesto G-DyCl₃-EuCl₃ de etapa n=2 y n=1.

La Figura 31 muestra el microanálisis por EDS para el compuesto G-DyCl₃-EuCl₃, en el mismo se observan los diferentes picos pertenecientes a los elementos químicos que forman este compuesto; la presencia de EuCl₃, sugiere la intercalación de este último en el compuesto binario, para así conocer la estequiometría del compuesto (Tabla 8). La

Figura 32 muestra la micrografía del compuesto ternario G-DyCl₃-EuCl₃, la misma muestra la separación de las capas de grafeno una vez producida la bi-intercalación. La variación y obtención de dos valores de distancia interplanar I_c con respecto al compuesto matriz, revela la mezcla de etapas presente en el compuesto, por lo que la distribución de los intercalados dentro de la estructura es desordenada.

Tabla 8. Ganancia en masa y composición química de los compuestos sintetizados.

Compuesto	%Ganancia	Composicion química
G-DyCl ₃	42,69	C _{18,7} DyCl _{3,8}
G-DyCl ₃ -SmCl ₃	21,1	C ₂₂ Dy _{1,9} SmCl ₇
G-DyCl ₃ -ErCl ₃	22,5	C _{20,1} Dy _{1,6} ErCl _{7,9}
G-DyCl ₃ -EuCl ₃	30,41	C ₂₃ Dy _{1,3} EuCl _{7,5}
G-DyCl ₃ -HoCl ₃	30,64	C _{28,3} Dy _{1,7} HoCl _{7,7}

CONCLUSIONES

Se sintetizaron mediante la técnica convencional de transporte en fase de vapor isotérmico los compuestos ternarios de grafito intercalado.

Las condiciones termodinámicas utilizadas para la síntesis de los CsTGI fueron las ideales. Resaltándose que para estudios posteriores de los compuestos ternarios G-DyCl₃EuCl₃ y G-DyCl₃-HoCl₃ se deben mejorar dichas condiciones a fin de obtener compuestos con etapas bien definidas.

A través de los análisis de difracción de rayos X se determinaron los índices de periodicidad de los compuestos ternarios G-DyCl₃-SmCl₃ y G-DyCl₃-ErCl₃, los cuales no mostraron variación significativa con respecto al valor obtenido en el compuesto binario, sugiriendo que las sustancias intercaladas ocupan las mismas galerías. Al mismo tiempo, para los compuestos ternarios G-DyCl₃EuCl₃ y G-DyCl₃-HoCl₃ se conocieron los índices de periodicidad, presentando diferencia significativa con respecto al valor del compuesto binario, sugiriendo que las sustancias intercaladas ocupan galerías diferentes.

De los estudios de homogeneidad de los compuestos; G-DyCl₃, G-DyCl₃-SmCl₃ y G-DyCl₃-ErCl₃, se evidenció buena relación linealidad de los puntos del grafito Madagascar con respecto al grafito virgen, mientras que los compuestos; G-DyCl₃-EuCl₃ y G-DyCl₃-HoCl₃ presentaron mejor homogeneidad aquellas reflexiones pertenecientes a la etapa n=2.

De los análisis mediante difracción de electrones, se determinaron los parámetros de las subredes de los intercalados y grafeno, los cuales concuerdan con los valores teóricos dentro de los errores experimentales, al igual que sus orientaciones relativas, permitiendo establecer configuraciones conmensurables e inconmensurables.

La composición química de los compuestos sintetizados se obtuvo a través de la ganancia en masa y energía dispersiva de rayos X (EDS). Además se evidenció la variación de la distancia en el eje c del grafito después de producirse la intercalación, a través de la micrografía de barrido.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] González, V. 1996. Síntesis, caracterización y propiedades electrónicas de compuestos de intercalación de grafito con tricloruros de tierras raras. Trabajo de pregrado. Departamento de Física, Universidad de Oriente, Cumaná.
- [2] Mago, F. 2002. Síntesis y caracterización de compuestos de intercalación de grafito – tricloruros de tierras raras–pentacloruro de antimonio. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
- [3] Velazco, E. 1995. Síntesis, caracterización y estudio de propiedades magnéticas de los compuestos de intercalación grafito-MCl₂-FeCl₃. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
- [4] Evans, R. C. 1966. An Introduction to Crystal Chemistry. Cambridge University Press. Second edition.
- [5] Zabel, H. y Solin. 1990. Graphite Intercalation Compounds I. Springer Series in Materials Science 14. S.A. (eds)
- [6] Safran, S. 1987. Stage ordering in intercalations compound. Solid State. Phys. 40: 183-246.
- [7] Lévy, F.A. 1979. Intercalated Layered Materials. Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures. Vol: 6. D. Reidel Publishing Co. Holland.
- [8] Dresselhaus, M. y Dresselhaus, G. 1981. Intercalation compounds of graphite. Adv. Phys., 30 (2): 137-326.
- [9] Daumas, N. y Hérold, A. 1969. Sur les relations entre la notion de stade et les mécanismes réactionnels dans les composés d'insertion du graphite. C. R. Acad. Sci., C268: 373-381.
- [10] Solin, S y Zabel, H. 1987. The physics of ternary graphite intercalation compounds. Adv. Phys. 37: 1-87.
- [11] Stumpp, E. 1977. Chloride and bromide intercalation of metals in graphite. Mat. Sci. Eng. 31: 53.
- [12] Masson, J. 1979. Study of the electronic structure of the graphite acceptor compounds. Tesis de doctorado. Universidad de Bordeaux, Bordeaux, Francia.
- [13] González, O; Aguilera, M y Cedeño, I. 2000. Structural study of a novel graphite bi-intercalation compound. Mol. Cryst. And Liq. Cryst. 340: 295-299.

- [14] Hérold, A; Furdin, G; Guérard, D; Hachin, L; Nadi, N. y Vangélisti, R. 1985. Structural and magnetic properties of the $\text{FeCl}_3\text{-AlCl}_3\text{-graphite}$ intercalation compounds. Synth. Met. 12: 3-11.
- [15] Hérold, A; Furdin, G; Guérard, D; Hachin, L; Nadi, N. y Vangélisti, R. 1983. Structural characteristics of the $\text{FeCl}_3\text{-AlCl}_3\text{-graphite}$ system. Annales de Physique.11: 143-146.
- [16] Susuki, M; Oguro, I. y Jinzaki, J. 1984. Structural properties of the $\text{FeCl}_3\text{-CoCl}_2\text{-graphite}$ intercalation compounds. Phys. Chem. 17: 575-579.
- [17] Rodríguez, R. 1989. Comité Internacional para la Caracterización y Terminología del Carbón. Carbón. 27: 305-312.
- [18] Winter, M. 1993. “ WebElements: la tabla periódica en la WWW”.
«http://www.webelements.com/carbon/crystal_structure» (05/02/2010).
- [19] Lezama, Y. 2003. Síntesis y Caracterización de los compuestos de Bi-Intercalación de Grafito: $\text{G-EuCl}_3\text{-DyCl}_3$ y $\text{G-HoCl}_3\text{-ErCl}_3$. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
- [20] Rivas, K. 2003. Síntesis y caracterización de los compuestos de Bi- Intercalación de Grafito: $\text{G-GdCl}_3\text{-ErCl}_3$ y $\text{G-SmCl}_3\text{-HoCl}_3$. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.
- [21] Shackelford, J. 2005. Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros. Sexta edición. Pearson Educación, S. A. Madrid.
- [22] Villarroel, K. 2003. Síntesis y caracterización de los compuestos de bi-intercalacion de grafito: $\text{G-DyCl}_3\text{-SmCl}_3$ y $\text{G-SmCl}_3\text{-DyCl}_3$. Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná.

APÉNDICE

Cálculo de los parámetros a y b de la celda de los intercalante DyCl_3 , HoCl_3 y ErCl_3

La determinación de los parámetros a y b de la celda de los intercalantes se realiza asumiendo una representación pseudo-hexagonal de la red Figura A; donde la línea sólida representa la celda obtenida por el patrón de difracción electrónica y la línea punteada e indicadas por a' y b' representan los ejes de la celda.

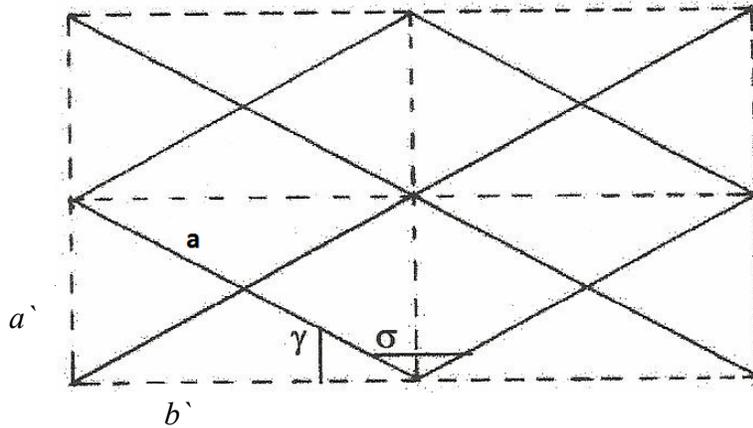


Figura A. Representación de una celda pseudo-hexagonal (línea sólida) y del intercalante (línea punteada).

Los ejes a' y b' se disponen formando un triángulo rectángulo, donde la hipotenusa va a ser igual a dos veces a . El ángulo interno del triángulo γ será igual:

$$\gamma = 90^\circ - \sigma/2$$

donde:

$$\sigma = 180^\circ - \sigma$$

por análisis trigonométrico queda:

$$a' = 2a \sin \gamma$$

$$b' = 2a \cos \gamma$$

HOJA DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/5

Título	SINTESIS Y CRACTERIZACION DE COMPUESTOS TERNARIOS DE GRAFITO CON TRICLORUROS DE TIERRAS RARAS
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Tusa Labori, Jesli Patricia	CVLAC	18.211.494
	e-mail	jeslila@hotmail.com
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Grafito
Intercalación
<i>Microscopia electrónica de trasmisión</i>
<i>Compuestos de Grafito Intercalado</i>

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

Mediante el método de transporte en fase de vapor isotérmico ($\Delta T=0^\circ$), se preparó el compuesto binario G-DyCl₃ y los compuestos ternarios G-DyCl₃-SmCl₃, G-DyCl₃-ErCl₃, G-DyCl₃-HoCl₃ y G-DyCl₃-EuCl₃, utilizando grafito natural de Madagascar como material anfitrión. Se caracterizaron utilizando difracción de rayos X a través del cual se conoció el índice de periodicidad promedio, obteniéndose compuestos con etapas bien definidas y con mezclas de etapas. La composición química de los compuestos se conoció utilizando las técnicas de energía dispersiva de rayos X (EDS) y ganancia en masa. El estudio de la homogeneidad de los compuestos, evidencia cierto orden estructural con respecto al grafito, sugiriendo la intercalación en las capas de grafeno. Con la microscopía electrónica de transmisión se conocieron las orientaciones y conmensurabilidad e inconmensurabilidad de las redes de las especies intercaladas con respecto a las redes del grafito. Cabe destacar que durante el proceso de bi-intercalación el tricloruro de disprosio se reacomoda para alojar a la segunda especie a intercalar, formando así compuestos con etapas bien definidas, para el caso de los compuestos; G-DyCl₃-SmCl₃ y G-DyCl₃-ErCl₃. Mientras que se evidenció una leve compactación de las capas de grafeno para alojar de manera aislada a la segunda especie intercalada, formándose compuestos con mezclas de etapas; G-DyCl₃-HoCl₃ y G-DyCl₃-EuCl₃.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail
González Oscar	ROL CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC
	e-mail oscarvgr@yahoo.com
	e-mail
López Francisco	ROL CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC
	e-mail
	e-mail
Velazco Euclides	ROL CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC
	e-mail
	e-mail
	ROL CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC
	e-mail
	e-mail

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2011	05	25

Lenguaje: spa

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
TESIS_JT	Aplication /word

Alcance:

Espacial: Nacional (Opcional)

Temporal: Temporal (Opcional)

Título o Grado asociado con el trabajo:

Licenciada en Química

Nivel Asociado con el Trabajo: Licenciada

Área de Estudio: Química

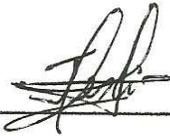
Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

UNIVERSIDAD DE ORIENTE, NÚCLEO DE SUCRE

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso –
5/5

Derechos:

Yo, Jesli Tusa autorizo a la Universidad de Oriente para que publique la siguiente tesis en su totalidad para fines educativos.


AUTOR


TUTOR


JURADO 1


JURADO 2

POR LA COMISIÓN DE TESIS



