

1. INTRODUCCIÓN

MIGUEL A. PEÑA JIMÉNEZ
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)

1.1. OBJETIVOS

Uno de los factores que más han contribuido a la mejora de la calidad de vida actual es el desarrollo de nuevos materiales que han revolucionado el mundo que nos rodea. Nuevos materiales entendidos en el sentido más amplio, desde el corazón sofisticado de los potentes ordenadores actuales, hasta los aditivos de las comidas precocinadas que han permitido un cambio radical en la industria alimentaria, pasando por las gafas ultraligeras cuyo peso apenas sentimos sobre nuestra nariz. Pero este avance tecnológico, llevado cada vez más al límite, tiene su contrapartida. Los materiales se fuerzan al máximo para proporcionarnos todas estas ventajas y queremos que no fallen. No queremos que nuestro ordenador, del que nos hemos hecho altamente dependientes, se nos cuelgue en el momento más inoportuno. No queremos que nuestras gafas se rompan, aunque las golpeemos repetidamente. Y sobre todo, no queremos que nuestros alimentos nos lleguen a envenenar por un uso inapropiado de los aditivos alimentarios.

La inspección de todas estas características pasa por un análisis y caracterización de los materiales que permita un control adecuado de su calidad, para asegurarnos de que cumplen las propiedades deseadas, y que, al mismo tiempo, nos permita determinar las causas de por qué un determinado material es defectuoso, con el objetivo de mejorarlo y evitar que el problema se repita.

En esta obra pretendemos recoger tanto el fundamento teórico como el aspecto práctico de diferentes técnicas avanzadas de análisis y caracterización de materiales, de manera que se pueda determinar, ante una muestra de un material concreto, qué información podemos obtener, cómo obtener esa información, y finalmente cómo usarla. Concretamente, son objetivos de este libro los siguientes:

- Dar una visión general de diferentes técnicas de análisis y caracterización de materiales, cuál es su fundamento teórico y sus campos de aplicación.
- Identificar qué información se quiere obtener de una muestra concreta y de qué medios disponemos para obtenerla.
- Realizar un tratamiento adecuado de las muestras para que los resultados que se obtengan sean representativos y no se generen interpretaciones erróneas.

- De todas las técnicas tratadas, proporcionar un fundamento teórico, pero igualmente hacer hincapié en las aplicaciones prácticas.
- Mostrar cómo se interpretan los resultados, lo que, en algunos casos, requiere métodos muy elaborados.
- Insistir en la importancia de estar al día de las novedades en los equipos y sus componentes a través de la información que proporcionan las casas comerciales.

En este capítulo de introducción, se establecerán los conceptos de análisis y caracterización de materiales, se introducirá qué entendemos por técnicas avanzadas y métodos instrumentales, se definirán los parámetros de calidad en el análisis instrumental, se determinarán cuáles son las características generales de las diferentes técnicas tratadas en la obra y cuál es la relación entre ellas, y se describirán algunos conceptos básicos del tratamiento de muestras.

1.2. DEFINICIÓN DE TÉRMINOS

El primer paso antes de iniciar el conocimiento de una materia es definir la materia que se pretende estudiar. Por ello, vamos a proceder a definir lo que entendemos por:

- *Análisis*: es la distinción, y posible separación, de las partes de un todo hasta llegar a conocer sus principios o elementos.
- *Caracterización*: es la determinación de los atributos peculiares de un material de modo que permita distinguirlo de los demás.

Por lo tanto, el análisis pretende siempre un conocimiento más profundo de un determinado material, mientras que su caracterización es en general más limitada y puede llegar a ceñirse a uno solo de los atributos del material. Así, por ejemplo, el análisis de un material suele comprender la determinación de los diferentes átomos que forman parte de su composición, y su disposición espacial formando estructuras moleculares y/o fases cristalinas, mientras que su caracterización puede ser únicamente una medida de su acidez, de forma que permita distinguir dicho material de otros de acidez diferente.

Para terminar de completar nuestras definiciones digamos que *Material* es un término que se refiere a la realidad primaria de la que están hechas las cosas. A lo largo de la obra se hablará igualmente de *Muestra* como fragmento disponible y representativo de esa realidad primaria. La amplitud de estas definiciones explica el que el estudio de la caracterización y análisis de materiales sea un campo extremadamente abierto, que es posible afrontar desde muy diversos puntos de vista y que, por lo tanto, ninguna obra unitaria puede cubrir en su totalidad. En esta obra, aunque se ha intentado ser lo más extenso posible, existe una decantación hacia el punto de vista de la ciencia de superficies, dada la formación de los autores en el campo de la catálisis.

La ciencia que tradicionalmente se ha ocupado de las técnicas de análisis es la *Química Analítica*. Este conjunto de técnicas forma lo que se ha dado en llamar *Métodos Clásicos* de análisis, como se verá en la siguiente sección. La presente obra no

describe tales métodos. Por otra parte, el uso de una serie de propiedades de la materia, de cuyo estudio se ocupa fundamentalmente la *Química-Física*, ha dado lugar a nuevas técnicas que han permitido sobre todo la caracterización de materiales, y en muchos casos su análisis. Son los llamados *Métodos Instrumentales*, y son de los que se ocupa este libro con la denominación de *Técnicas Avanzadas*. Hay que comentar sin embargo que, aunque el fundamento de estas técnicas se encuentra en la química-física, es la química analítica la que habitualmente desarrolla los métodos de análisis correspondientes, abarcando de esta manera tanto los métodos clásicos como los instrumentales. Tal y como ya se ha mencionado, las técnicas instrumentales son aplicables tanto a la caracterización como al análisis de materiales, y, en ellas, muchas caracterizaciones son tan completas que pueden considerarse un análisis. Por ello, a lo largo de esta obra, en general análisis y caracterización son considerados como sinónimos.

La química analítica, cuyo objetivo es la determinación de la composición química de la materia, se puede dividir en:

- *Química Analítica Cualitativa*, que proporciona información respecto a las especies atómicas o moleculares o los grupos funcionales que existen en la muestra; y
- *Química Analítica Cuantitativa*, que proporciona información respecto a la cantidad relativa o absoluta de uno o varios de estos componentes.

La realización de un análisis cuantitativo supone la realización previa de uno cualitativo, y al conjunto del análisis se le suele referir como «cuali-cuanti». Por otra parte, de la misma manera que hemos hecho para análisis, podemos definir también caracterización cualitativa y cuantitativa.

Un tercer grupo es el análisis semi-cuantitativo, donde el interés estriba en comparar una serie de muestras y determinar únicamente en cuáles la cantidad de uno de los componentes es mayor y en cuáles es menor. Se trata de un análisis cuantitativo de baja precisión, pues no es necesario determinar la cantidad exacta sino solo su orden de magnitud con respecto a las demás muestras.

1.3. MÉTODOS CLÁSICOS Y MÉTODOS INSTRUMENTALES

Con el fin de comprender mejor las características de los métodos instrumentales, vamos a describir a continuación en qué consisten de manera general los *métodos clásicos* de análisis. En todos ellos existe siempre una etapa previa de preparación, que se puede dividir en dos pasos:

1. *Separación de componentes (Analitos)*. En todos los métodos clásicos y para la mayor parte de los análisis, esta etapa es imprescindible. Es necesario tener separados los componentes de la muestra que se pretenden analizar. Cada uno de ellos recibe el nombre de *Analito*. Para ello, los métodos usuales son los de precipitación, extracción y destilación.

2. *Formación de un producto apropiado*. Este paso no es siempre necesario, depende del tipo de análisis que se desee efectuar y de las características físicas y químicas del analito. Consiste en la reacción del analito con un *Reactivo* específico para formar un *Producto* determinado.

Una vez que se ha realizado esta etapa previa, el camino es diferente en función de que se desee un análisis cualitativo o cuantitativo. En el *análisis cualitativo*, se determina una *Propiedad Física o Química* específica del analito (o del producto si es que el analito no la posee). Esta propiedad puede ser el color, el punto de fusión o de ebullición, la solubilidad, el olor, la actividad óptica, el índice de refracción, o varias de estas propiedades simultáneamente si ello es posible. Por otra parte, el *análisis cuantitativo* puede ser de dos tipos:

- *Gravimétrico*, en el que se determina directamente la masa de analito o de producto. En el caso que sea un producto el que se valora, es necesario que su separación sea cuantitativa (se produzca totalmente).
- *Volumétrico*, en el que se determina el volumen de reactivo. Es necesario que la reacción entre analito y reactivo sea cuantitativa, esto es, que reaccione la totalidad del analito (también se denomina en este caso *reacción estequiométrica*).

Como contrapunto a lo descrito sobre métodos clásicos, los métodos instrumentales se pueden dividir en dos grandes grupos. Por un lado están las *técnicas cromatográficas de separación de alta eficacia* (gases y líquidos) que pueden substituir al primer paso de separación de analitos de los métodos clásicos. Y por otro están las *técnicas basadas en el estudio de otras propiedades fisico-químicas* de la materia, diferentes de las mencionadas en el análisis cualitativo mediante métodos clásicos. De todas estas propiedades, las que más destacan son la *absorción, emisión, dispersión y difracción de radiación electromagnética o electrónica*, que dan lugar a la mayor parte de las técnicas llamadas *espectroscópicas*. Pero hay una gran variedad de propiedades fisico-químicas que son usadas en el análisis instrumental, como son la conductividad (eléctrica o térmica), el potencial de electrodo, la relación carga-masa, etc.

Los métodos instrumentales presentan grandes ventajas respecto a los métodos clásicos. En primer lugar, y esta es sin duda la más importante, no precisan de una separación previa de analitos, ya que las propiedades estudiadas son muy específicas y se pueden medir para un analito sin interferencias del resto. Adicionalmente, el pretratamiento de la muestra antes de realizar el análisis suele ser muy sencillo o, en algunos casos, innecesario. Permiten habitualmente realizar de manera simultánea el análisis cualitativo y cuantitativo en la misma medida. Todo ello hace que el tiempo de análisis sea mucho menor. Además, en muchos de los métodos instrumentales no se destruye la muestra, lo cual es especialmente interesante si esta es valiosa. En general son más sensibles que los métodos clásicos (detectan concentraciones más bajas de analito) y también en general son más selectivos. Estas dos últimas ventajas no siempre se dan, y para determinados análisis los métodos clásicos son más sensibles y/o selectivos, y, en algunos casos, resultan in-

substituibles. Por ello, a pesar de las abrumadoras ventajas del análisis instrumental, los métodos clásicos no deben ser olvidados al afrontar el análisis de una muestra.

Aunque la cromatografía de alta eficacia ha sido aquí introducida como un método de separación, puede ser también considerada como un método de detección de analitos como veremos más adelante. En este caso, se debe complementar siempre con otra propiedad adicional del analito. Esta propiedad, que hace el papel de detector en cromatografía, puede ser la conductividad térmica, la conductividad eléctrica, la absorción de radiación electromagnética, el índice de refracción, la ionización, la captura de electrones o la relación carga-masa de iones.

1.4. COMPONENTES DE LOS INSTRUMENTOS ANALÍTICOS

Como se ha mencionado anteriormente, los métodos instrumentales se basan en la medida de una propiedad físico-química específica del analito de interés. Esta propiedad física medible es la que denominamos *Señal Analítica*, y es la base del análisis o caracterización de una técnica instrumental. En este sentido, podemos definir un instrumento de análisis como aquel capaz de generar una señal analítica para una determinada muestra, y convertirla en otro tipo de señal comprensible para un ser humano. Para llevar esto a cabo, los instrumentos de análisis constan de cinco componentes fundamentales (Figura 1.1):



Figura 1.1. Componentes de un instrumento de análisis.

1. *Generación de la señal estímulo.* Para que la muestra genere la señal analítica, es necesario estimularla con otro tipo de señal. El dispositivo que genera esta *Señal Estímulo* o excitación se denomina *Fuente*, y sus características son comunes a todos los equipos que usan el mismo tipo de señal estímulo.
2. *Acondicionamiento de la señal estímulo.* En muchas técnicas instrumentales, la señal estímulo que generan las fuentes disponibles no es adecuada para generar la señal analítica que requiere el análisis. En estos casos es necesario acondicionar dicha señal. Este acondicionamiento puede ser muy variado, e incluye elementos como los monocromadores (para la obtención de una radiación monocromática a partir de otra policromática), los interferómetros, los aceleradores de radiación electrónica o iónica, etc.
3. *Generación de la señal analítica.* Cuando la señal estímulo acondicionada interacciona con la muestra, se produce la señal analítica. El lugar donde se pro-

duce esta interacción es el portamuestra. Este es un recipiente cuyas paredes deben cumplir únicamente la condición de dejar pasar tanto la señal estímulo como la analítica. Pero en algunos casos, como en los análisis *in situ*, que se comentarán más adelante, puede llegar a ser un elemento muy importante de la técnica instrumental, y de complicado diseño.

4. *Acondicionamiento de la señal analítica.* De la misma manera que ocurre con la fuente, la interacción de la señal estímulo con la muestra da lugar con mucha frecuencia a la producción de diferentes señales que enmascaran la señal analítica, por lo que es necesario un tratamiento adecuado para obtener únicamente la que es de interés para un determinado analito.
5. *Conversión de la señal analítica.* Una de las propiedades más importantes de los instrumentos de análisis es su capacidad de transformar la señal analítica en otro tipo de señal que un ser humano pueda comprender. Para ello son necesarios tres componentes:
 - *Detector.* También denominado *transductor de entrada*. Un transductor es un artefacto capaz de transformar una señal de un tipo en otra señal de un tipo diferente. En el caso de un detector, transforma la señal analítica en una señal eléctrica. Ambas señales están relacionadas entre sí mediante la función de transferencia.
 - *Procesador de la señal eléctrica.* La señal eléctrica que se genera en el detector suele no ser adecuada, habitualmente por su baja intensidad. Por ello, la amplificación es el procesado más usual. Pero también son frecuentes otros procesados como filtrado (para reducir el ruido), rectificado AC/DC, conversión intensidad-voltaje, integración, derivación, comparación con una señal de referencia, etc.
 - *Dispositivo de lectura* (Transductor de salida). Finalmente, la señal eléctrica procesada debe ser convertida en otro tipo de señal que el operador pueda leer e interpretar. Este dispositivo puede ser analógico, como un registrador o el movimiento de una aguja en una escala, o digital, que incluye pantallas numéricas y, sobre todo, la adquisición de datos mediante ordenadores. Este último sistema es el más usual entre los instrumentos de análisis modernos y constituye un elemento de gran importancia, por lo que el último capítulo de esta obra se dedica a este tema.

1.5. CLASIFICACIÓN DE LAS TÉCNICAS INSTRUMENTALES

De entre las diferentes posibles clasificaciones que se pueden hacer de las técnicas instrumentales de análisis, la de connotaciones más prácticas es la que las divide dependiendo del tipo de información que proporcionan. Este concepto se desarrollará detalladamente a lo largo del libro y se comentará de manera general más adelante en este capítulo. Pero en primer lugar vamos a ocuparnos de una clasificación desde un punto de vista más fundamental, aquella que tiene en cuenta la naturaleza de la señal estímulo y la señal analítica.

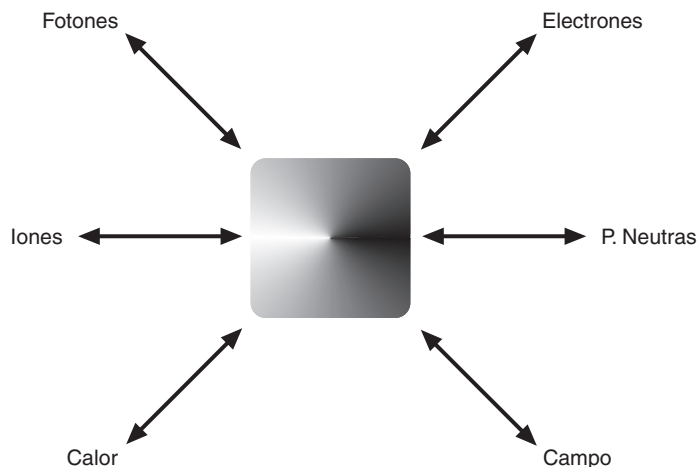


Figura 1.2. Diagrama de Propst.

Una forma de representar esquemáticamente las diferentes técnicas instrumentales en función de las señales estímulo y analítica es el llamado *diagrama de Propst* (Figura 1.2). En este diagrama, el punto central representa la muestra, las flechas que se dirigen hacia ella son las señales estímulo y las flechas que salen de la muestra son las señales analíticas. En las *técnicas de análisis espectroscópico*, que comprenden la mayor parte de las técnicas instrumentales, las señales pueden ser de 7 tipos diferentes: Fotones, Electrones, Iones, Partículas Neutras, Calor y Campo (eléctrico y magnético). Y estas señales pueden actuar tanto como señales estímulo como analíticas. Por ejemplo, una determinada técnica puede usar fotones como señal estímulo, irradiando la muestra con un haz electromagnético, y electrones como señal analítica, detectando los electrones que se generan en ella (efecto fotoeléctrico). En otra técnica diferente, los fotones pueden ser al mismo tiempo señal estímulo y analítica. Todo esto nos proporciona 36 posibles combinaciones y, por lo tanto, 36 diferentes técnicas instrumentales. Sin embargo, el número de técnicas instrumentales es muy superior. Esto es debido a que tanto la señal estímulo como la señal analítica pueden ser restringidas de una manera adicional, y cada restricción genera un nuevo tipo de técnica. Por ejemplo, seleccionando un determinado rango de energía de los fotones incidentes, estimularemos la muestra de manera diversa, dando lugar a técnicas diferentes. O midiendo una propiedad determinada de las partículas que proceden de la muestra (energía, ángulo de salida respecto a la radiación incidente, etc.) tendremos también técnicas diferentes. Igualmente, para una misma naturaleza de ambas señales, la relación que existe entre la señal estímulo y la señal analítica proporciona también información diferente: por ejemplo, la radiación electromagnética puede ser absorbida, dispersada, difractada, etc. Y en todos los casos los fotones actúan como estímulo y señal analítica, dando lugar a técnicas muy diferentes.

A continuación se realizará una clasificación de las diferentes técnicas instrumentales tratadas en esta obra usando los diferentes criterios de clasificación mencionados.

1.5.1. Señal Estímulo

Una primera clasificación es según la naturaleza de la señal estímulo. En esta clasificación, las técnicas que pertenecen al mismo grupo suelen utilizar dispositivos comunes tanto en las fuentes como en el acondicionamiento de la señal estímulo, y los fundamentos teóricos de la interacción de la señal estímulo con la muestra suelen ser también los mismos. En este sentido, es posible realizar la siguiente clasificación de la señal estímulo:

Radiación electromagnética (fotones). Las técnicas se agrupan a su vez, dentro de este apartado, en función de la energía de la radiación incidente. En las técnicas tratadas en este libro, se usan los siguientes rangos de energía:

- *Radiofrecuencia:* Resonancia Magnética Nuclear (NMR)¹
Resonancia de Espín Electrónico (EPR)
- *Infrarrojo:* Espectroscopía² Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)
Espectroscopía Raman
- *Ultravioleta-Visible:* Espectroscopía Raman
Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS)
Luminiscencia (Fluorescencia y Fosforescencia)
Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-VIS)
- *Rayos X:* Estructura Fina de Absorción de Rayos X (EXAFS)
Estructura del Borde de Absorción de Rayos X (XANES)
Difracción de Rayos X (XRD)
Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Radiación electrónica (electrones). En este libro solo se incluyen las microscopías electrónicas para esta señal estímulo:

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)
- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)
- Espectroscopías relacionadas (XEDS, EELS)

Energía Térmica. Existen algunas diferencias fundamentales entre las técnicas incluidas en este grupo. En el caso del análisis térmico (TA), se estudian propiedades de la muestra que dependen de la temperatura. En las otras dos técnicas se usa la energía térmica para generar iones mediante un filamento incandescente (MS), o átomos excitados mediante un plasma (ICP-AES).

- Análisis Térmico (TA: TGA, DTA, DSC)
- Espectrometría de Masas (MS)
- Espectroscopía de Emisión Atómica (ICP-AES)

Señal Estímulo Compleja. Hemos agrupado aquí tres técnicas cuya señal estímulo es de difícil clasificación:

¹ En este capítulo de introducción se han usado las abreviaturas inglesas más usuales como acrónimo para cada técnica. Para más detalles consultar el capítulo correspondiente a dicha técnica.

² Si bien la voz aceptada en el *Diccionario de la Lengua Española* es *espectroscopia*, sin tilde, los autores de la obra han optado por el término acentuado, de uso mayoritario en la materia.

- Microscopía de Efecto Túnel (STM)
- Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)
- Cromatografía de Gases (GC) y Líquidos (HPLC)
- Isotermas de Adsorción
- Actividad Catalítica

En las técnicas cromatográficas, la muestra se somete a interacción con una fase que permanece fija, mientras que es empujada a través de ella mediante presión. En una isoterma de adsorción la muestra se pone en presencia de un gas que se adsorbe sobre su superficie. Y en las medidas de actividad catalítica la muestra se pone en contacto con reactivos cuya reactividad mutua se ve alterada por la presencia del material a caracterizar.

1.5.2. Señal Analítica

En este caso, las técnicas agrupadas dentro de la misma categoría comparten características respecto al acondicionamiento de la señal emitida y los tipos de detectores usados. De la misma manera que con la señal estímulo, podemos clasificar las técnicas en los siguientes grupos:

Radiación electromagnética (fotones). Aquí debemos distinguir las técnicas en función de la relación entre la señal analítica y la señal estímulo. De esta forma distinguimos:

ABSORCIÓN DE RADIACIÓN: tanto la señal estímulo como la analítica son radiaciones electromagnéticas, y ambas tienen la misma energía o frecuencia. Solo se mide la cantidad de radiación que absorbe la muestra (disminución de la intensidad)

- *Radiofrecuencia:* Resonancia Magnética Nuclear (NMR)
Resonancia de Espín Electrónico (EPR)
- *Infrarrojo:* Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)
- *Ultravioleta-Visible:* Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS)
Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-VIS)
- *Rayos X:* Estructura Fina de Absorción de Rayos X (EXAFS)
Estructura del Borde de Absorción de Rayos X (XANES)

EMISIÓN DE RADIACIÓN: la muestra emite radiación electromagnética, pero esta es de diferente energía de la radiación de la señal estímulo o la señal estímulo es de naturaleza diferente. En este grupo están:

- Luminiscencia (Fluorescencia y Fosforescencia). La muestra emite radiación ultravioleta-visible después de una combinación de excitación con fotones e intercambio energético entre moléculas excitadas.
- Espectroscopía de Emisión Atómica (ICP-AES). La muestra emite radiación ultravioleta-visible específica después de una excitación térmica inespecífica de la muestra con un plasma.

- Microscopía Electrónica Analítica (XEDS). La muestra emite rayos X debidos a la excitación mediante un haz de electrones.

DISPERSIÓN DE RADIACIÓN: la muestra dispersa la radiación electromagnética que le llega como señal estímulo en todas las direcciones del espacio.

- Espectroscopía Raman, la radiación dispersada puede ser Infrarroja, Visible y Ultravioleta, y tiene una energía ligeramente diferente de la radiación incidente en valores discretos específicos de la muestra analizada.

DIFRACCIÓN DE RADIACIÓN: se producen fenómenos de difracción de la radiación electromagnética incidente que es dispersada por la muestra.

- Difracción de Rayos X (XRD)

Radiación electrónica (electrones). De manera similar a como hemos hecho con los fotones, conviene diferenciar las técnicas en función de la relación entre señal estímulo y señal analítica:

ABSORCIÓN DE RADIACIÓN: la señal estímulo es también un haz de electrones, el cual se absorbe de manera diferente en función del analito presente en la muestra.

- Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

EMISIÓN DE RADIACIÓN: igualmente la muestra emite electrones, pero estos son de diferente energía de los incidentes o la señal estímulo es de naturaleza diferente.

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La energía de los electrones emitidos es diferente de la de la señal estímulo.

- Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). La señal estímulo son fotones de Rayos X, y la muestra emite electrones.

EMISIÓN DE CAMPO: los electrones se emiten por acción de un campo eléctrico fuerte, ante un estímulo externo de diferentes características.

- Microscopía de Efecto Túnel (STM)

Fuerzas de repulsión atómicas

- Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Relación carga-masa de iones de analito

- Espectrometría de Masas (MS)

Fuerza de adsorción

- Cromatografía de Gases (GC)

- Cromatografía de Líquidos (HPLC)

Peso de muestra

- Análisis Termogravimétrico (TGA)

Flujo de energía

- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Temperatura diferencial

- Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Presión-Gas adsorbido

- Isotermas de Adsorción

Velocidad de reacción

- Actividad Catalítica

1.5.3. Información obtenida

Como se ha comentado anteriormente, las clasificaciones según la señal estímulo / señal analítica nos ayudan a relacionar una técnicas con otras desde el punto de vista de su fundamento. Sin embargo, desde el punto de vista práctico, es más útil clasificarlas según el tipo de información analítica que proporcionan, y en este sentido se insistirá especialmente a lo largo de cada uno de los capítulos. Aquí, con el fin de dar una idea general sobre esta aplicabilidad, se han clasificado las técnicas según la información obtenida sea sobre la Composición, la Estructura, la Textura o la Superficie de la muestra. Se ha dejado aparte a las Propiedades Catalíticas, que de alguna manera combinan las cuatro divisiones anteriores. Se observará en esta clasificación que algunas técnicas se encuentran en varios de los apartados. Esto es típico de técnicas de gran versatilidad, que proporcionan informaciones diversas, pero que habitualmente siempre requieren de otra técnica complementaria para completar la información obtenida.

1.5.3.1. Composición

Las técnicas que nos proporcionan información sobre la composición del material analizan la naturaleza de las unidades básicas que lo componen. Fundamentalmente esta definición se refiere a dos unidades básicas:

- *Análisis Químico Elemental*. Proporciona información sobre qué átomos y en qué proporciones forman parte de la muestra. Las principales técnicas usadas son la Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) y la Espectroscopía de Emisión Atómica (ICP-EAS). En algunas ocasiones es posible usar la Microscopía Electrónica Analítica (XEDS), que además proporciona información de composición a nivel local de unas pocas micras. En compuestos orgánicos es muy habitual también el Análisis Elemental C/H/N/S/O, no tratado en esta obra.
- *Contenido de Agua y Volátiles*. Aunque a escala diferente de la composición atómica, la cantidad de agua y algún compuesto volátil específico que contenga la muestra puede ser considerado como un análisis de la composición de las unidades básicas, ya que, especialmente el agua, es un compuesto común en la mayoría de los materiales analizados. Técnicas usuales son las de Análisis Térmico (TA).

1.5.3.2. Estructura

Estas son las técnicas que proporcionan información sobre la distribución en el espacio de los átomos o los iones presentes en la masa del material. Esta información puede dividirse asimismo en varios grupos:

- *Tamaño y Forma*. Dan información microscópica sobre el tamaño y forma de las partículas que constituyen un material sólido. En este grupo se encuentran las Microscopías Electrónicas (SEM y TEM).

- *Fases Cristalinas*. Proporcionan información de la distribución de átomos de una muestra sólida en el espacio de una forma repetitiva (cristalina). La técnica por excelencia para la determinación de fases cristalinas es la Difracción de Rayos X (XRD). El único inconveniente de esta técnica es que si la fase tiene una extensión inferior a unos 5 nm, no es posible detectarla. En este caso se puede recurrir a las espectroscopías vibracionales (FTIR y Raman), si es que las fases buscadas presentan bandas características, o a técnicas indirectas como la Microscopía Electrónica Analítica (SEM-EDAX), de la que podemos deducir qué fases son posibles a partir de una distribución no homogénea de átomos en una zona del sólido. En determinadas muestras es posible realizar microdifracción de electrones al aplicar TEM en áreas muy pequeñas que normalmente no darían difracción en XRD. El Análisis Térmico (TA) también puede proporcionar pistas a través de la detección de cambios de fase con la temperatura.
- *Estructuras Moleculares*. Para la determinación de las estructuras de moléculas aisladas, la Espectrometría Masas (MS) es la técnica más potente. Combinada con la cromatografía, puede llegar a analizar de manera muy detallada muestras muy complejas. También son extraordinariamente útiles las espectroscopías vibracionales (FTIR y Raman), que permiten determinar grupos funcionales en moléculas. Estas técnicas, complementadas con la Resonancia Magnética Nuclear (NMR), permiten en la mayoría de los casos deducir la estructura completa de la molécula analizada. La Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-VIS) y la Luminiscencia proporcionan información sobre niveles electrónicos moleculares, que es necesaria en muchos casos para completar la información estructural obtenida por otras técnicas. En el caso de especies paramagnéticas, el EPR proporciona información sobre la configuración electrónica de los radicales y permite resolver, en presencia de estructura hiperfina, su estructura molecular.
- *Coordinación y Valencia*. En este caso se analizan propiedades a nivel mucho más local de los átomos e iones del material, como son la coordinación (de qué otros átomos o iones está rodeado de manera más cercana) y la valencia (estado de oxidación). De nuevo, las técnicas vibracionales (FTIR y Raman), que son sensibles al tipo y fortaleza de los enlaces entre átomos, son útiles para determinar la forma en que estos se coordinan, así como su densidad electrónica. Las técnicas de análisis fino de la Absorción de Rayos X (EXAFS, XANES) proporcionan también información sobre la coordinación cercana de átomos. La Resonancia de Espín Electrónico (EPR) permite identificar especies paramagnéticas y, en consecuencia, distinguir entre determinados estados de oxidación de un mismo átomo; igualmente, proporciona información sobre la simetría de los centros paramagnéticos y, por tanto, sobre la coordinación de los mismos. Y la Resonancia Magnética Nuclear (NMR) es muy sensible a los acoplamientos entre núcleos atómicos similares que se encuentren cercanos. Finalmente, los cambios en los niveles electrónicos moleculares debidos a la variación del entorno de una molécula/catión por la presencia de otras moléculas/ligandos, son observables mediante la Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-VIS).

1.5.3.3. Textura

Este conjunto de técnicas nos proporcionan información sobre la morfología de la superficie de las diferentes partículas de las que está formada una muestra sólida. Esta morfología se refleja en la distribución espacial de los huecos y poros, así como su cuantificación. La información textural comprende:

- *Tamaño y Forma.* Es la misma información comentada en el apartado de información estructural, pero orientada ahora al análisis de la textura superficial. De nuevo, las técnicas usadas ahora son las Microscopías Electrónicas (SEM y TEM). Las Microscopías de Fuerza Atómica (AFM) de Efecto Túnel (STM) son especialmente sensibles a la estructura superficial a nivel cercano al atómico.
- *Superficie Específica.* Esta es información cuantitativa sobre la superficie de la muestra sólida (m^2/g) expuesta a un atmósfera exterior. Se obtiene mediante la medida de isothermas de Adsorción de moléculas que no reaccionan con la superficie (N_2 , Ar) excepto mediante interacción física, y aplicando posteriormente un modelo teórico de carácter muy general (BET).
- *Porosidad.* A partir de las isothermas de adsorción mencionadas en el punto anterior, es posible también cuantificar el volumen total de poros abiertos del sólido, así como cuantificar su distribución de tamaños. Esta técnica valora microporos y mesoporos, esto es, poros de un diámetro equivalente de hasta 50 nm. Poros mayores (macroporos) requieren el uso de la porosimetría por intrusión de mercurio, no incluida en esta obra.

1.5.3.4. Superficie

Este apartado también está limitado a muestras sólidas, y proporciona información de Composición y Estructura, pero limitada únicamente a la superficie externa. Debido a las características peculiares de la superficie con respecto a la masa del sólido, las técnicas analizan características muy específicas.

- *Hidroxilos y centros ácidos.* La población de grupos $-\text{OH}$ suele ser una característica muy importante de las superficies, ya que condiciona muchas veces su reactividad con otros compuestos líquidos o gaseosos. Las técnicas más apropiadas son la espectroscopías vibracionales (FTIR y Raman), así como la Resonancia Magnética Nuclear (NMR). También es posible valorarlos mediante el uso de moléculas que interaccionen específicamente con los grupos hidroxilo y que posteriormente se desorben y monitorizan mediante técnicas de Análisis Térmico (moléculas sonda). También los centros ácidos de la superficie diferentes de los hidroxilos (tipo Lewis) son importantes para valorar la reactividad de la superficie. De nuevo es posible analizar este tipo de centros mediante las espectroscopías vibracionales (FTIR, Raman) y Análisis Térmico (TA) usando en ambos casos moléculas sonda básicas que interaccionan con los centros ácidos superficiales. Esta información se puede complementar con la realización de isothermas de adsorción de ese mismo tipo de moléculas.

- *Centros Redox*. Los centros susceptibles de actuar como centros superficiales oxidantes o reductores se valoran mediante análisis térmico en presencia de gases reductores (Reducción Térmica Programada, TPR) u oxidantes (Oxidación Térmica Programada, TPO). En esos casos hay que asegurarse mediante otras técnicas o con información adicional sobre la muestra (por ejemplo, si sabemos que el material es un catalizador metálico soportado) de que los centros están solo en la superficie, ya que estas técnicas de análisis térmico valoran la masa total del sólido.
- *Especies Adsorbidas*. En general, debido a su exposición permanente al aire o una evolución concreta en condiciones especiales, la superficie del sólido puede tener adsorbidos una gran variedad de compuestos interaccionando de forma muy diversa. La valoración de estas especies se realiza mediante Análisis Térmico (TA), en muchas ocasiones acoplado con otras técnicas de detección como la Espectrometría de Masas (MS).
- *Estructura y Valencia*. La técnica más potente en el análisis superficial de las tratadas en esta obra es la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Nos proporciona información sobre qué átomos están presentes en la superficie, en qué proporciones, su estado de oxidación, y, en algunas ocasiones, a qué átomos están unidos o qué compuestos forman.
- *Dispersión*. Este dato es especialmente útil en el caso de catalizadores soportados. Es la medida de qué cantidad de una determinada especie atómica está expuesta en la superficie respecto a la cantidad total presente en el sólido. Si la totalidad de los átomos están expuestos, la dispersión es del 100%. Para cuantificarla, se utilizan la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), y las Isotermas de Adsorción de moléculas sonda reactivas con la especie que se pretende valorar.

1.5.4. Otras características

Se ha comentado en varias ocasiones en el apartado anterior la posibilidad de combinar diferentes técnicas con el fin de obtener una información determinada de la muestra. Esto suele ser cada vez más usual en los modernos instrumentos de análisis, de forma que en muchas ocasiones se puede adquirir un equipo único que combina dos técnicas diferentes. Uno de los casos más típicos es la combinación de la Espectrometría de Masas (MS), como potente herramienta de análisis estructural, con técnicas que proporcionan información de diferente tipo de la muestra, como la cromatografía o el análisis térmico.

El desarrollo de portamuestras o celdas de tratamiento *in situ* es otra de las características de los equipos modernos. Este tipo de celdas no son meros portamuestras donde se genera la señal analítica a partir de la señal estímulo, sino que permiten someter la muestra a diferentes agentes externos (gases o líquidos que interaccionan con ella), y, al tiempo que se varía a temperatura y/o la presión, se realiza la caracterización del material. Nos permiten, de esta manera, analizar la evolución de la muestra bajo condiciones reales, y no limitándonos únicamente a proporcionar información estática de la muestra tal y como la recibimos en el laboratorio de análisis.