



00347

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

3

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**CARACTERIZACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE PIGMENTOS
COLORANTES DE ÓXIDOS DE HIERRO
POR MEDIO DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA
POR TRANSMISIÓN Y REFLECTANCIA DIFUSA
Y ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER**

299967

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:

ROGELIO MURILLO VALLEJO

DIRECTOR DE TESIS: M en C. RAÚL W. GÓMEZ GONZÁLEZ

MÉXICO, D.F.

NOVIEMBRE DE 2001.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mi tío Enrique

A mis padres y mis hermanos

*A Patricia,
por todo su amor,
todo su apoyo
y toda su comprensión*

Agradecimientos

- ❖ *A todo el equipo del Laboratorio de Física Atómica y Molecular, no sólo por su apoyo, sino porque su amistad es uno de mis bienes más preciados:*

Raúl, Vivi, Mari, Carlitos, Manolo y José Luis...

y muy especialmente a Rosalía, por su empeño y sus sugerencias durante la etapa de correcciones a mi tesis de maestría, siempre ha sido quien más trabajo me ha costado convencer.

- ❖ *A los miembros del jurado, por su interés y responsabilidad en la revisión del presente trabajo.*
- ❖ *A la Dirección General de Estudios de Posgrado, por la beca brindada para la realización de mis estudios de maestría y al Dr. Ricardo Vera, coordinador del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, por su ayuda y orientación durante los trámites para mi examen de grado.*
- ❖ *A Mary Elaine Meagher, por su amistad y su invaluable colaboración durante los trámites para continuar mi formación académica en el extranjero.*
- ❖ *A Patricia, por todas las horas que dedicó a discutir conmigo muchos de los aspectos de esta tesis y por su ayuda para sintetizar algunos de los óxidos de hierro que se estudiaron en este trabajo.*
- ❖ *A todos aquellos amigos a quienes admiro y de quienes siempre he recibido tanto y tanto cariño.*



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIERREZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACION ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
P R E S E N T E.

Con fecha 27 de noviembre de 2001, le informo que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno (a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales Fís. Rogelio Murillo Vallejo, con número de cuenta 08934960-7 titulado: "Caracterización e identificación de pigmentos colorantes de óxidos de hierro por medio de espectroscopía infrarroja por transmisión y reflectancia difusa y espectroscopía Mössbauer", considero que sí reúne los méritos necesarios para obtener el grado de (SI / NO) Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

ATENTAMENTE

Dr. Tatsuo Akachi Miyazaki
(grado, nombre completo y firma)



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

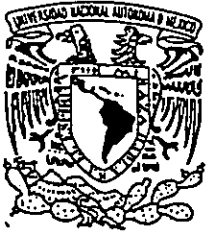
ING. LEOPOLDO SILVA GUTIERREZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACION ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
P R E S E N T E.

Con fecha 27 de noviembre de 2001, le informo que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno (a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales Fís. Rogelio Murillo Vallejo, con número de cuenta 08934960-7 titulado: "Caracterización e identificación de pigmentos colorantes de óxidos de hierro por medio de espectroscopía infrarroja por transmisión y reflectancia difusa y espectroscopía Mössbauer", considero que sí reúne los méritos necesarios para obtener el grado de (SI/NO) Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

ATENTAMENTE

Dra. Alicia Oliver Gutiérrez
(grado, nombre completo y firma)

F-Voto Aprobatorio



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MEXICO

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIERREZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACION ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
P R E S E N T E.

Con fecha 27 de noviembre de 2001, le informo que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno (a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales Fís. Rogelio Murillo Vallejo, con número de cuenta 08934960-7 titulado: "Caracterización e identificación de pigmentos colorantes de óxidos de hierro por medio de espectroscopía infrarroja por transmisión y reflectancia difusa y espectroscopía Mössbauer", considero que sí reúne los méritos necesarios para obtener el grado de (SI/NO) Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

ATENTAMENTE

M. en C. Raúl Wayne Gómez González

(grado, nombre completo y firma)



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIERREZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACION ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
P R E S E N T E.

Con fecha 27 de noviembre de 2001, le informo que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno (a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales Fís. Rogelio Murillo Vallejo, con número de cuenta 08934960-7 titulado: "Caracterización e identificación de pigmentos colorantes de óxidos de hierro por medio de espectroscopía infrarroja por transmisión y reflectancia difusa y espectroscopía Mössbauer"; considero que sí reúne los méritos necesarios para obtener el grado de (SI / NO) Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

ATENTAMENTE

Rosalía Ridaura

Dra. Rosalía Ridaura Sanz
(grado, nombre completo y firma)



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

ING. LEOPOLDO SILVA GUTIERREZ
DIRECTOR GENERAL DE ADMINISTRACION ESCOLAR
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
P R E S E N T E.

Con fecha 27 de noviembre de 2001, le informo que después de haber revisado el trabajo presentado por el alumno (a) del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales Fís. Rogelio Murillo Vallejo, con número de cuenta 08934960-7 titulado: "Caracterización e identificación de pigmentos colorantes de óxidos de hierro por medio de espectroscopía infrarroja por transmisión y reflectancia difusa y espectroscopía Mössbauer", considero que sí reúne los méritos necesarios para obtener el grado de Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

ATENTAMENTE

M. Elena Villafuerte

Dra. María Elena Villafuerte Castrejón
(grado, nombre completo y firma)

**CARACTERIZACIÓN E IDENTIFICACIÓN DE PIGMENTOS COLORANTES DE
ÓXIDOS DE HIERRO POR MEDIO DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR
TRANSMISIÓN Y REFLECTANCIA DIFUSA Y ESPECTROSCOPIA
MÖSSBAUER**

ÍNDICE

0.	INTRODUCCIÓN	1
1.	PIGMENTOS DE ÓXIDOS DE HIERRO	3
1.1	DEFINICIÓN DE PIGMENTO	
1.2	ASPECTOS HISTÓRICOS	
1.3	DIFERENTES PIGMENTOS DE ÓXIDOS DE HIERRO	
1.3.1	Pigmentos colorantes naturales	
1.3.2	Pigmentos colorantes sintéticos	
1.3.2.1	Reacciones en estado sólido	
1.3.2.2	Procesos de precipitación	
1.3.2.3	Proceso de Laux	
1.3.3	Pigmentos magnéticos	
1.4	REFERENCIAS Y OBRAS CONSULTADAS	
2.	ESTRUCTURAS CRISTALINAS	17
2.1	GOETITA	
2.2	LEPIDOCROCITA	
2.3	HEMATITA	
2.4	MAGNETITA	
2.5	MAGHEMITA	
2.6	REFERENCIAS Y OBRAS CONSULTADAS	
3.	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	30
3.1	MODOS NORMALES DE VIBRACIÓN	
3.2	ANÁLISIS DE LOS MODOS NORMALES	
3.3	ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE RADIACIÓN	
3.4	EL ESPECTRO INFRARROJO	
3.5	EL ANCHO DE LOS PICOS	
3.5.1	Ensanchamiento natural	
3.5.2	Ensanchamiento Doppler	
3.5.3	Ensanchamiento por presión	
3.6	DISPOSITIVO Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	
3.6.1	El espectrómetro infrarrojo	
3.6.2	Técnicas de transmisión	
3.6.3	La técnica de reflectancia difusa	
3.7	REFERENCIAS Y OBRAS CONSULTADAS	

4.	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	46
4.1	ABSORCIÓN RESONANTE	
4.2	FORMA DE LA LÍNEA DE ABSORCIÓN	
4.3	ISÓTOPOS MÖSSBAUER	
4.4	INTERACCIONES HIPERFINAS	
4.4.1	Corrimiento isomérico	
4.4.2	Interacción cuadrupolar eléctrica	
4.4.3	Interacciones magnéticas	
4.4.4	Interacciones combinadas	
4.5	DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	
4.6	REFERENCIAS Y OBRAS CONSULTADAS	
5.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	63
	PRIMERA PARTE:	
	ESPECTROS INFRARROJOS	
5.1	INFORMACIÓN PRELIMINAR	
5.2	GOETITA	
5.3	LEPIDOCROCITA	
5.4	HEMATITA	
5.5	MAGNETITA	
5.6	MAGHEMITA	
5.7	REFERENCIAS Y OBRAS CONSULTADAS	
6.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	81
	SEGUNDA PARTE:	
	ESPECTROS MÖSSBAUER	
6.1	INFORMACIÓN PRELIMINAR	
6.2	GOETITA	
6.3	LEPIDOCROCITA	
6.4	HEMATITA	
6.5	MAGNETITA	
6.6	MAGHEMITA	
6.7	REFERENCIAS Y OBRAS CONSULTADAS	
7.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	93
	TERCERA PARTE:	
	IDENTIFICACIÓN DE UN PIGMENTO	
7.1	INFORMACIÓN PRELIMINAR	
7.2	IDENTIFICACIÓN POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA	
7.3	IDENTIFICACIÓN POR ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	
8.	CONCLUSIONES	101

0. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo tiene como primer propósito la caracterización de los cinco pigmentos colorantes de óxidos de hierro más comunes en la actualidad, mismos que tienen una gran relevancia histórica. A este respecto, en el capítulo 1 se da una introducción general en la que se mencionan brevemente algunos de los aspectos históricos de estos materiales. También se exponen algunas rutas de síntesis a través de las cuales estos pigmentos pueden ser obtenidos de forma artificial y se menciona cómo un mismo pigmento puede presentar diferentes colores de acuerdo al tamaño de grano de las partículas que lo constituyen. Asimismo, con el fin de ampliar la información referente a la composición de estos materiales, misma que será de utilidad en la interpretación de los espectros que de estas muestras se obtengan, en el capítulo 2 se detalla cada una de sus estructuras cristalinas.

Con el fin de caracterizar a estos pigmentos se han empleado tres técnicas distintas: la espectroscopía infrarroja por transmisión, la espectroscopía infrarroja por reflectancia difusa y la espectroscopía Mössbauer de absorción. De éstas, la espectroscopía infrarroja de reflectancia es una técnica no destructiva y que podría ser usada *in situ* para la identificación de pigmentos ya aplicados a objetos. Por otra parte, la espectroscopía Mössbauer por emisión (una variante de la técnica antes mencionada) también puede ser usada como herramienta de identificación no destructiva, con la gran ventaja de que las caracterizaciones hechas por la técnica de absorción pueden ser usadas en la interpretación de los espectrogramas obtenidos y en la subsecuente identificación de los pigmentos presentes en la superficie del objeto estudiado. Los capítulos 3 y 4 están dedicados a exponer las bases teóricas y técnicas de estas dos clases de espectroscopías.

Finalmente, se presenta una sección en la que se exponen los resultados obtenidos de las caracterizaciones de los pigmentos. Dada su extensión, esta sección se ha dividido en tres partes (capítulos 5, 6 y 7). En la primera parte se discuten las caracterizaciones hechas por medio de la espectroscopía infrarroja por medio de las técnicas de transmisión y de reflectancia difusa. La segunda parte está dedicada al análisis de los espectrogramas Mössbauer de los óxidos de hierro caracterizados.

El segundo propósito de este trabajo es hacer una modesta contribución sentando las bases de una metodología que permita la identificación de pigmentos. Así que para concluir la sección de resultados, en la tercera parte se muestra, a modo de ejemplo, la identificación (mediante la utilización de la información obtenida de las caracterizaciones presentadas en los capítulos cinco y seis) de las componentes de un pigmento desconocido que ha resultado ser la mezcla de dos óxidos de hierro y al menos de una tercera de contenido no ferroso.

Cabe mencionar que las caracterizaciones hechas en el presente trabajo han sido anexadas a una biblioteca electrónica de espectros que al momento cuenta con información de veintinueve de los pigmentos inorgánicos más importantes, tanto por su uso tan extendido en la actualidad como por razones de carácter histórico.

Este estudio, representa uno de los primeros pasos en el desarrollo de una metodología que eventualmente servirá para identificar, de manera inequívoca, los diferentes constituyentes de cualquier material que se encuentre impreso o coloreado. Si esto se logra, se contará con un procedimiento de autenticación objetivo que, además, podría emplearse como herramienta en el estudio de obras pictóricas, vasijas y murales precolombinos, análisis de papel moneda y cualquier otro objeto sobre el cual se haya aplicado algún tipo de pigmento.

También es importante señalar que existe muy poca información publicada sobre espectroscopía infrarroja en pigmentos y, hasta donde tengo conocimiento, no hay ningún trabajo publicado en el que se utilice la espectroscopía infrarroja por reflectancia difusa para el estudio de este tipo de sustancias.

1. PIGMENTOS DE ÓXIDOS DE HIERRO

1.1. Definición de pigmento

La palabra *pigmento* proviene del latín *pigmentum* y originalmente se utilizaba para denotar color en el sentido de una materia colorante, pero después su significado se extendió para indicar decoración coloreada (p.ej., maquillaje). En la Alta Edad Media, la palabra se usó también para nombrar a todos los tipos de extractos de plantas y vegetales, especialmente aquellos usados para colorar. La palabra pigmento todavía se usa en este sentido en el lenguaje de la biología; se utiliza para denotar la materia colorante de plantas u organismos animales que se encuentran en forma de granos muy pequeños dentro de las células o membranas de la célula, como depósitos en tejidos, o suspendidos en los fluidos corporales.

El significado moderno de la palabra pigmento se originó en el siglo XX. Según las normas aceptadas en la industria [1.1], [1.2], un pigmento es una sustancia que consiste de partículas pequeñas que son prácticamente insolubles en el medio en que se aplican y se usan en razón sus propiedades colorantes, protectoras, o magnéticas.

1.2. Aspectos históricos

Por miles de años, los óxidos de hierro se han utilizados como agentes colorantes. El hombre prehistórico utilizó principalmente los amarillos y los rojos que se podían obtener de depósitos naturales. En casi cualquier lugar del mundo en donde hay este tipo de yacimientos existen testimonios de su uso como pigmentos: Las pinturas rupestres de Baja California y Chihuahua son ejemplos cercanos, asimismo los encontramos en la región del Sahara, el centro de Australia, Sudáfrica, el sur de Francia y el norte de España, a lo largo de la antigua Ruta de la Seda y muchas áreas más.

Las aplicaciones de los óxidos de hierro como colorantes aumentaron con el desarrollo tecnológico. Alrededor de 2000 años a. C. se descubrió que se podían obtener distintas variedades de cafés y rojos mediante la calcinación de los ocre. Los ocre también se podían transformar en pigmentos negros. Esto se lograba al calentar por corto tiempo, a una temperatura de aproximadamente 800 °C en hornos cerrados, vasijas a las cuales se les había aplicado una capa de ocre. Esta técnica fue particularmente importante en Mesopotamia y la Creta Minoica. En la antigüedad, los ocre naturales y tostados (calcinados) se utilizaron para la decoración de cerámica y porcelana, así como para la elaboración de murales. Las famosas vasijas rojinegras de la antigua Grecia deben sus colores a la aplicación de hematita y magnetita. Estas vasijas representaron para los atenienses un importante artículo de exportación. La hematita también fue utilizada en urnas funerarias en Francia y el sur de Inglaterra a finales de la Edad del Bronce e inicios de la Edad del Hierro.

Los óxidos de hierro, por sí mismos, fueron un artículo muy apreciado. Del puerto de Sinope¹, se embarcaban grandes cantidades de hematita que eran enviadas a Creta y Egipto, en donde se utilizaba como pigmento en murales. Este pigmento era conocido como sinopia.

Los óxidos de hierro también fueron usados en la antigüedad como cosméticos. En el Cementerio Real de la ciudad sumeria de Ur, se encontraron unas conchas de caracol que contenían diferentes colores. Un análisis desarrollado por el Departamento de Investigación del Museo Británico [1.3] mostró que los principales componentes de los colores rojo y amarillo eran goetita y hematita, respectivamente. Otra concha contenía un polvo de color púrpura que consistía en una mezcla de cristales de cuarzo y hematita.

Los óxidos de hierro nunca han perdido importancia como materiales decorativos y artísticos. Los artistas medievales los utilizaron en frescos. Algunas veces, con el fin de lograr ciertos efectos, se mezclaba un óxido de hierro con algún otro pigmento inorgánico. Por ejemplo, las aplicaciones color carne se obtenían mediante una mezcla de ocre y cinabrio². A lo largo de los siglos, los óxidos de hierro han encontrado nuevas aplicaciones como pigmentos. Algunos ejemplos modernos son: Las pinturas metálicas de los automóviles y los colores de ciertos productos farmacéuticos. Los óxidos de hierro también se utilizan para colorear ladrillos (rojo) y adoquines (rosa).

Hasta principios del siglo XX, la demanda mundial de pigmentos de óxido de hierro era cubierta en su totalidad por los óxidos de hierro naturales. Estos minerales han sido desplazados por los óxidos de hierro sintéticos. Actualmente, los óxidos de hierro naturales cubren aproximadamente el 20% del consumo mundial. Los principales productores de óxidos de hierro naturales son Francia, España, Chipre, Irán, Italia y Australia [1.4].

1.3. Diferentes pigmentos de óxidos de hierro

La importancia de los pigmentos de óxido de hierro está basada en que no son tóxicos, en que son químicamente estables, en la gran variedad de colores que poseen (que van desde el amarillo, pasando por el naranja, rojo y café, hasta llegar al negro) y en su bajo precio.

Como consecuencia de su estabilidad química, estos pigmentos no se decoloran ni se deslavan y son altamente resistentes a ácidos y álcalis. De esta manera, se pueden aplicar en objetos que se encuentran expuestos a la intemperie. Los

¹ Puerto marítimo en la costa sur del Mar Negro, al norte de Turquía. De acuerdo a la leyenda, la ciudad fue fundada por las amazonas quienes la nombraron así en honor de su reina Sinovia. Fue la colonia griega más floreciente del Mar Negro y dominó gran parte del comercio de la región del Ponto

² También conocido como bermellón o sulfuro rojo de mercurio (HgS).

pigmentos amarillos son térmicamente estables hasta, aproximadamente, 180 °C y los rojos hasta los 1200 °C (en condiciones oxidantes).

Estos pigmentos pueden ser usados en pinturas emulsionadas en agua o en un compuesto orgánico³. Absorben la radiación ultravioleta, con lo cual protegen de la degradación a la emulsión (base) de la pintura. Los óxidos de hierro sintéticos, que se encuentran libres de óxido de silicio (SiO₂) y otras impurezas, se usan como agentes colorantes en comida y productos farmacéuticos. A partir de los años cuarentas se ha fabricado una clase especial de pigmentos de óxidos de hierro que son utilizados por sus propiedades magnéticas.

Tabla 1.1. Usos de los pigmentos de óxidos de hierro

Uso	Cantidad en porcentaje		
	Europa	Estados Unidos	El mundo
Materiales colorantes para construcción	64	37	60
Pinturas y recubrimientos	30	48	29
Plásticos y elastómeros	4	14	6
Otros	2	1	5

Los pigmentos colorantes naturales y sintéticos de óxidos de hierro consisten en compuestos bien definidos con estructuras cristalinas conocidas:

- 1) α -FeOOH, goetita, con estructura de diásporo, al incrementarse el tamaño de partícula su color cambia de amarillo verdoso a café amarillento
- 2) γ -FeOOH, lepidocrocita, con estructura de bohemita, al incrementarse el tamaño de partícula su color cambia de amarillo a naranja
- 3) α -Fe₂O₃, hematita, con estructura de corindón, al incrementarse el tamaño de partícula su color cambia de rojo claro a violeta oscuro
- 4) γ -Fe₂O₃, maghemita, con estructura degenerada de espinela, ferromagnético, de color café
- 5) Fe₃O₄, magnetita, estructura de espinela, ferromagnético, de color negro

1.3.1. Pigmentos colorantes naturales

Los pigmentos naturales de óxido de hierro son pigmentos térreos que consisten principalmente en óxidos de hierro y óxidos de hierro hidratados, que ocasionalmente se encuentran mezclados con óxido de manganeso, óxido de silicio, óxido de aluminio, y pequeñas cantidades de óxidos de calcio y magnesio, además de algunos materiales orgánicos.

Aunque hay yacimientos de óxido de hierro a lo largo de todo el mundo, sólo existen unos pocos depósitos que presentan la pureza y el color necesarios como

³ Las pinturas emulsionadas en látex o vinílicas son el ejemplo más común de este último caso.

para que valga la pena procesarlos de forma industrial con el fin de obtener pigmentos. De hecho, los pigmentos naturales de óxido de hierro generalmente son designados en términos de su origen geográfico particular. De esta forma tenemos el *rojo persa*, que se extrae de la isla de Ormuz, en el Golfo Pérsico; el *rojo español*, que se extrae en los alrededores de Málaga; la *tierra turquesa*, de la isla de Chipre (que alguna vez estuvo bajo el dominio turco); y el *siena*, de la provincia italiana de Siena.

La hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ha adquirido importancia económica como pigmento rojo, la goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) como amarillo, y las tierras de sombra y los sienas como pigmentos de color café. La magnetita natural (Fe_3O_4) tiene un pobre poder tintóreo⁴ como pigmento negro, y ha encontrado poca aplicación industrial.

La hematita se encuentra en grandes cantidades en los alrededores de Málaga en España (rojo español) y cerca en la zona del Golfo Pérsico (rojo persa). El rojo español tiene un subtono café. Su contenido de sales solubles en agua es muy bajo y su contenido de óxido férrico (Fe_2O_3) excede generalmente al 90%. El rojo persa presenta un color puro, pero su contenido de sales solubles en agua lo hace inapropiado para algunas aplicaciones. Existen otros depósitos de hematita natural, pero son sólo de importancia local. Una variedad especial de hematita se presenta en forma de laminillas y se extrae en grandes cantidades en Kärnten (Austria). Este óxido de hierro micáceo es usado principalmente en recubrimientos para proteger contra la corrosión.

La goetita es el componente que da su color al pigmento amarillo ocre. Se encuentra en concentraciones aceptables para su procesamiento en yacimientos en la República de Sudáfrica y en Francia principalmente. El contenido de óxidos hidratados de hierro presentes en el ocre es de aproximadamente el 20% en los yacimientos franceses y de cerca del 55% en Sudáfrica.

Las tierras de sombra se extraen principalmente en Chipre. Además de tener óxido férrico (45 - 70%), contienen cantidades considerables de dióxido de manganeso (5 - 20%). En su estado natural, presentan un color que va del café fuerte al café verdoso y cuando son calcinados se tornan de color café oscuro con un subtono rojo (tierras tostadas).

Los sienas, son extraídos mayormente en Toscana. Su contenido promedio de óxido férrico es de aproximadamente el 50% y contienen menos de 1% de dióxido

⁴ El *poder tintóreo* es una medida de la capacidad de un colorante para conferir color a un material blanco en virtud de su propiedad de absorber la luz. El poder tintóreo se expresa como la razón de las masas en la cual un pigmento de referencia, con masa m_R , puede ser reemplazado por un pigmento de prueba, con masa m_P , para dar el mismo color en un material que originalmente es blanco. El poder tintóreo se expresa en la siguiente ecuación: $P = (M_R/M_T)$. De acuerdo a esta ecuación, si un pigmento de prueba tiene un poder tintóreo del doble que otro pigmento del mismo color; entonces sólo se requerirá, para el primer pigmento, una masa de la mitad del segundo para que ambos se vean igual.

de manganeso. Son café amarillento en su estado natural y café rojizo cuando se calcinan.

Tabla 1.2 Pigmentos naturales de óxido de hierro

Color	Nombre	Contenido de óxido férrico %	Yacimientos principales	
Amarillo	Amarillo ocre	10-20	Sur de Francia	
		50	Sudáfrica	
Rojo	Hematita, Rojo español	70-99	España (bajo en sales solubles), Estados Unidos, Sudáfrica, Australia	
		Rojo ocre	55-60	Estados Unidos
		Rojo Winford	40-50	Reino Unido
		Rojo persa	—	Irán (el más brillante, pero alto contenido de sales solubles)
Amarillo, de medio a oscuro	Siena	50-60 (1% MnO ₂)	Chipre Estados Unidos Italia	
Rojo / naranja	Siena tostado	—	Chipre, Estados Unidos	
Gris verdoso / café	Sombra natural	20-50 (con 5-20% de MnO ₂ + materia orgánica)	Chipre, Estados Unidos	
Café fuerte	Sombra tostada (500-800 °c)	—	Chipre, Estados Unidos	
Rojo / café púrpura oscuro	Café metálico (goetita o siderita calcinada)	98	Estados Unidos	
Gris	Óxido de hierro micáceo	85	Austria (mayor productor) España, Sudáfrica, Australia	
Negro	Magnetita	—	Estados Unidos, España	

El procesamiento que se les da a los pigmentos naturales de óxido de hierro depende de su composición. Por ejemplo, los sienas y las tierras de sombra se calcinan a fuego directo, con lo que el agua estructural es removida. El color de los

productos queda determinado por el tiempo de calcinación, la temperatura, y la composición de la materia prima.

Los pigmentos naturales de óxidos de hierro son usados principalmente como recubrimientos baratos para estructuras submarinas o en pinturas con una base de pegamento, aceite, o cal. También se emplean para colorar cemento, piedra artificial, y papel tapiz. Se usan pigmentos ocre y siena en la producción de barras de lápiz, de crayones, y gises para dibujo al pastel.

1.3.2. Pigmentos colorantes sintéticos

La importancia de los pigmentos sintéticos de óxido de hierro ha ido aumentando debido a que presentan pureza en su color y un alto poder tintóreo; en consecuencia, la de los naturales ha disminuido. Los pigmentos formados por un solo compuesto son principalmente los de color rojo, amarillo, naranja, y negro. Su composición corresponde a la de la hematita, la goetita, la lepidocrocita y la magnetita. Los pigmentos cafés normalmente consisten en mezclas de rojo, amarillo y negro. También se producen fases homogéneas de color café; por ejemplo, el óxido de hierro contaminado con manganeso ($[\text{Fe},\text{Mn}]_2\text{O}_3$) y la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), pero en cantidades pequeñas comparadas con los pigmentos de materiales mixtos. Asimismo, la maghemita ferrimagnética es de gran importancia para los materiales de grabación magnética.

Existen varios procesos para la producción de pigmentos de óxido de hierro de alta calidad con tamaño medio de partícula, distribución de tamaño de partícula, y forma de partícula controlados (véase Tabla 1.3):

- 1) Reacciones en estado sólido (rojo, negro, café)
- 2) Precipitación e hidrólisis de soluciones de sales de hierro (amarillo, rojo, naranja, negro)
- 3) Proceso de Laux que involucra la reducción con nitrobenzeno (negro, amarillo, rojo)

Las materias primas empleadas son principalmente subproductos de otras industrias: sobrantes del acero de fundición; sulfato de hierro(II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), que es un subproducto de la extracción del dióxido de titanio (TiO_2); y cloruro de hierro (FeCl_2), que resulta de la producción del acero.

1.3.2.1. Reacciones en estado sólido

Los óxidos de hierro de color negro pueden calcinarse en hornos con una atmósfera oxidante para producir una amplia gama de colores rojos dependiendo del material de partida. Posteriormente los pigmentos se muelen al tamaño de partícula deseado. También, la calcinación de óxido de hierro amarillo produce pigmentos de color rojo puro con un alto poder tintóreo.

Por otro lado, el *rojo de caparrosa*⁵ es un pigmento de alta calidad que se obtiene por la descomposición térmica del sulfato de hierro(II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) en un proceso de varias etapas (Fig. 1.1). Si durante la calcinación se incluye un óxido alcalinotérreo o un carbonato, el sulfato se puede reducir con compuestos que contengan carbono para producir dióxido de azufre, que se oxida con el aire para dar ácido sulfúrico. Sin embargo, los gases desechados y las impurezas disueltas que se lixivian en la fase final representan problemas ecológicos.

Tabla 1.3. Ecuaciones químicas que representan la producción de pigmentos de óxido de hierro

Color	Reacción	Proceso
Rojo	$6 \text{FeSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O} + 1\frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$	Proceso de caparrosa
	$2 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 2 \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 6 \text{SO}_3$	Calcinación
	$2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 3 \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Calcinación
	$2 \text{FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Calcinación
	$2 \text{FeCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{HCl}$	Proceso de Ruthner
	$2 \text{FeSO}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 4 \text{NaOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Precipitación
Amarillo	$2 \text{FeSO}_4 + 4 \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \alpha\text{-FeOOH} + 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Precipitación
	$2 \text{Fe} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{FeSO}_4 + 2 \text{H}_2$	Proceso de Penniman
	$2 \text{FeSO}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \alpha\text{-FeOOH} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$	Proceso de Penniman
	$2 \text{Fe} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \alpha\text{-FeOOH} + 2 \text{H}_2$	Proceso de Penniman
	$2 \text{Fe} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \alpha\text{-FeOOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Proceso de Laux
Naranja	$2 \text{FeSO}_4 + 4 \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2 \gamma\text{-FeOOH} + 2 \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Precipitación
Negro	$3 \text{FeSO}_4 + 6 \text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$	Precipitación en un paso
	$2 \text{FeOOH} + \text{FeSO}_4 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Precipitación en dos pasos
	$9 \text{Fe} + 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Proceso de Laux
	$3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Reducción
Café	$2 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 3 \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Calcinación
	$3 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow (\text{Fe}_{11}, \text{Mn})\text{O}_{18}$	Calcinación

⁵ *Caparrosa*, nombre común a varios sulfatos nativos del cobre, hierro o zinc. En este caso se refiere al sulfato ferroso.

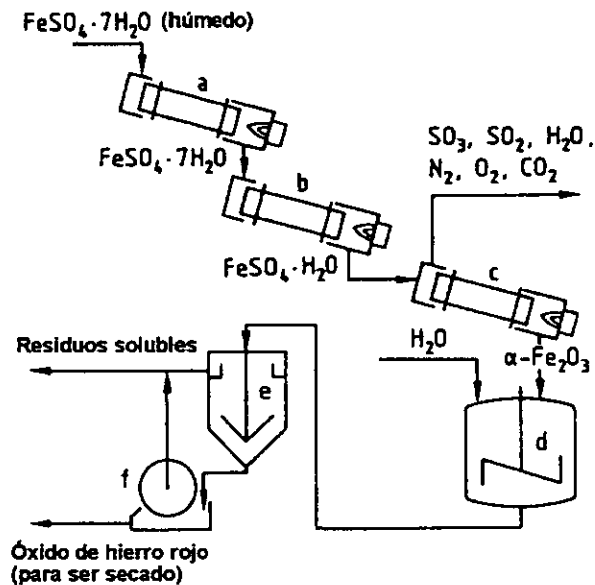


Figura 1.1. Producción de rojo de caparrosa
 a) Cámara de secado, b) horno rotatorio (deseccación),
 c) horno rotatorio, d) tanque, e) espesante, f) filtro

Existen otros procesos mediante los cuales se pueden obtener productos de más baja calidad. A manera de ejemplo, a continuación se describen algunos de ellos en forma breve.

La calcinación del sulfato de hierro(II) heptahidratado en una atmósfera oxidante produce pigmentos que tienen un poder tintóreo relativamente pobre y un matiz azulado.

La descomposición del cloruro de hierro(II) monohidratado en aire a temperaturas altas también produce un pigmento de óxido de hierro rojo de baja calidad.

Existe un nuevo proceso en el cual se obtiene óxido de hierro micáceo con un rendimiento alto. Esto se logra al hacer reaccionar cloruro de hierro(III) y hierro metálico a una temperatura entre 500 y 1000 °C en una atmósfera oxidante.

Se pueden preparar pigmentos negros de magnetita con un poder tintóreo alto al calcinar sales de hierro bajo condiciones de reducción. Este proceso no se utiliza industrialmente debido a los gases que se producen en el horno.

La oxidación controlada de la magnetita alrededor de 500 °C produce maghemita café de una sola fase con un matiz neutro.

La calcinación de la goetita con cantidades pequeñas de compuestos de manganeso da pigmentos homogéneos de color café cuya composición es $[\text{Fe,Mn}]_2\text{O}_3$.

La calcinación de compuestos de hierro y cromo que se descomponen a temperaturas elevadas da lugar a pigmentos con la siguiente composición $[\text{Fe,Cr}]_2\text{O}_3$.

1.3.2.2. Procesos de precipitación

En principio, se pueden preparar todas las fases de óxidos de hierro hidratados a partir de soluciones acuosas de sales de hierro (véase Tabla 1.3). Sin embargo, la precipitación con un álcali produce también sales neutras (p.ej. Na_2SO_4 , NaCl) como subproductos que entran en el agua residual, con lo cual el pigmento queda mezclado con otras sustancias, de tal forma que resulta difícil obtenerlo con un alto grado de pureza.

La precipitación es especialmente conveniente cuando se desea producir pigmentos con un color puro y brillante. Para la fabricación de goetita amarilla normalmente se lleva a cabo la adición de una base [NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$] en disoluciones de hierro(II) (p.ej., $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) que se oxidan muy fácilmente en el aire transformándose en óxido férrico hidratado. La cantidad de álcali utilizada debe ser tal que el pH debe permanecer ácido. El tiempo de reacción (10-100 h) depende de la temperatura (10 - 90 °C) y del tamaño de partícula que se desea en el pigmento. Es conveniente evitar la presencia de otros iones metálicos, ya que tienen un efecto adverso en el color de los pigmentos.

Si la precipitación se lleva a cabo alrededor de los 90 °C mientras se hace pasar aire por la mezcla a un pH mayor que 7, se obtienen pigmentos negros de óxido de hierro con una estructura de magnetita y un alto poder tintóreo, siempre y cuando la reacción sea detenida cuando se alcanza una proporción de uno a uno entre el óxido de hierro(II) [$\text{Fe}(\text{II})\text{O}$] y el óxido de hierro(III) [$\text{Fe}(\text{III})_2\text{O}_3$]. El proceso se puede acelerar si se realiza a 150 °C bajo presión; esta técnica también mejora la calidad del pigmento. El calentamiento rápido de una suspensión de óxido de hierro hidratado con la cantidad necesaria de hidróxido ferroso [$\text{Fe}(\text{OH})_2$] a aproximadamente 90 °C también produce óxido de hierro negro con una calidad suficiente para poder ser usado como pigmento.

El óxido de hierro de color naranja (lepidocrocita) puede ser obtenido de la siguiente manera. Se lleva a cabo una precipitación de disoluciones de sales de hierro(II) con hidróxido de sodio u otros álcalis hasta casi neutralizar la disolución.

Luego la suspensión obtenida se calienta por un período corto y se enfría rápidamente para posteriormente llevar a cabo una oxidación.

Por otro lado, es posible obtener pigmento de color rojo puro si se prepara inicialmente hematita, y posteriormente se van agregando de manera continua soluciones de sales de hierro(II) bajo una atmósfera oxidante a 80 °C. Los iones de hidrógeno que son liberados se neutralizan adicionando álcali y manteniendo el pH constante.

El proceso de Penniman es probablemente el método de producción más ampliamente usado para la obtención de pigmentos amarillos de óxido de hierro. Este método reduce considerablemente la cantidad de sales neutras que se forman como subproductos. Las materias primas son sulfato de hierro(II), una solución de hidróxido de sodio, y hierro. Si el sulfato contiene cantidades apreciables de impurezas salinas, éstas deben ser removidas por precipitación parcial. El hierro no debe contener componentes de aleación. El proceso normalmente consiste de dos fases:

En la primera fase, los precursores son preparados por precipitación de sulfato de hierro(II) con álcali (p.ej., una solución de hidróxido de sodio) a una temperatura entre 20 y 50°C con aeración. Dependiendo de las condiciones se pueden obtener precursores de pigmento amarillo, naranja o rojo. La suspensión con estos precursores se bombea hacia recipientes con una carga de hierro y se diluyen con agua. En este punto, el proceso se completa mediante la reacción del hierro con los precursores. El sulfato de hierro(II) residual presente en la suspensión se oxida para formar sulfato de hierro(III) mediante aeración a una temperatura entre 75 y 90 °C. Luego el sulfato de hierro(III) se hidroliza para formar goetita y hematita. El ácido sulfúrico liberado reacciona con el hierro para formar sulfato de hierro(II), que también se oxida con aire. El tiempo de reacción puede variar de dos días a varias semanas, dependiendo de las condiciones escogidas y del pigmento deseado. Al final de la reacción, las impurezas metálicas y otras partículas no deseadas se remueven con cedazos o hidrociclones; las sales solubles en agua se remueven mediante lavados. El secado se lleva a cabo con aire a presión y el pigmento es molido al tamaño deseado. La ventaja principal de este proceso, con respecto al proceso de precipitación, radica en que se utilizan cantidades pequeñas de álcali y de sulfato de hierro(II). Las bases sólo se utilizan para formar los precursores y el sulfato de hierro(II), que se requiere inicialmente, se va renovando continuamente mediante la disolución de hierro en el ácido sulfúrico que es liberado de la reacción de hidrólisis. De esta forma, el proceso se considera poco nocivo para el medio ambiente. Los pigmentos de óxido de hierro producidos por el proceso de Penniman presentan una baja tendencia a la floculación.

1.3.2.3. Proceso de Laux

La reacción de Béchamp (es decir, la reducción de compuestos nitro aromáticos con antimonio o hierro), la cual se conoce desde 1854, normalmente da lugar a óxido de hierro de color negro grisáceo, el cual no presenta propiedades adecuadas para ser usado como pigmento. Laux modificó este proceso al adicionar soluciones de cloruro de hierro(II) o de cloruro de aluminio, ácido sulfúrico y ácido fosfórico con el fin de obtener pigmentos de óxido de hierro de alta calidad. Se pueden obtener muchos tipos de pigmentos al variar las condiciones de la reacción. La gama se extiende del amarillo al café (goetita, hematita y magnetita mezcladas en diferentes proporciones) y del rojo al negro. Si por ejemplo, en la reacción de Laux se emplea cloruro de hierro (II), se puede producir un pigmento negro con un alto poder tintóreo. Sin embargo, si se lleva a cabo la reducción de nitrocompuestos en presencia de cloruro de aluminio se obtienen pigmentos amarillos de alta calidad. La adición de ácido fosfórico da lugar a la formación de pigmentos de color café claro a café oscuro y con un alto poder tintóreo. La calcinación de estos productos da lugar a pigmentos que van desde el rojo claro hasta el violeta oscuro. Los procesos se ilustran en la Figura 1.2.

El hierro y el nitrocompuesto se adicionan gradualmente mediante un dispositivo dosificador a un tanque con agitación (a)⁶ en el que se encuentran los otros reactivos (p.ej., cloruro de hierro(II), cloruro de aluminio, ácido sulfúrico y ácido fosfórico). El sistema se calienta rápidamente hasta una temperatura aproximada de 100°C y permanece así durante el transcurso de la reacción. El nitrocompuesto se reduce para formar una amina (p.ej., anilina si se parte de nitrobenceno), la cual se remueve por destilación. El hierro que no reacciona también se remueve (c). El pigmento crudo se diluye con agua y se deposita en tanques (d), entonces se llevan a cabo lavados para remover las sales y luego se filtra (e). Después se lleva a cabo el secado para así obtener pigmentos amarillos o negros, o bien, se puede llevar a cabo la calcinación (h) en una atmósfera oxidante para dar lugar a los pigmentos rojo o café. La calcinación en una atmósfera no oxidante a temperaturas entre 500 y 700 °C mejora el poder tintóreo. Finalmente, los pigmentos se muelen hasta conseguir el tamaño de partícula deseado.

El proceso de Laux es un método muy importante para la obtención de óxidos de hierro debido a que de forma simultánea también se produce anilina; además de que los subproductos que se generan no son dañinos para el medio ambiente.

El tipo y la calidad del pigmento se determinan no sólo por la naturaleza y concentración de los aditivos, sino también por la rapidez de la reacción. La rapidez depende de la calidad del hierro usado, de su tamaño de partícula, de la rapidez de adición del hierro y del nitrobenceno (u otro nitrocompuesto), y del valor del pH.

⁶ Véase la Figura 1.2 que se encuentra en la siguiente página.

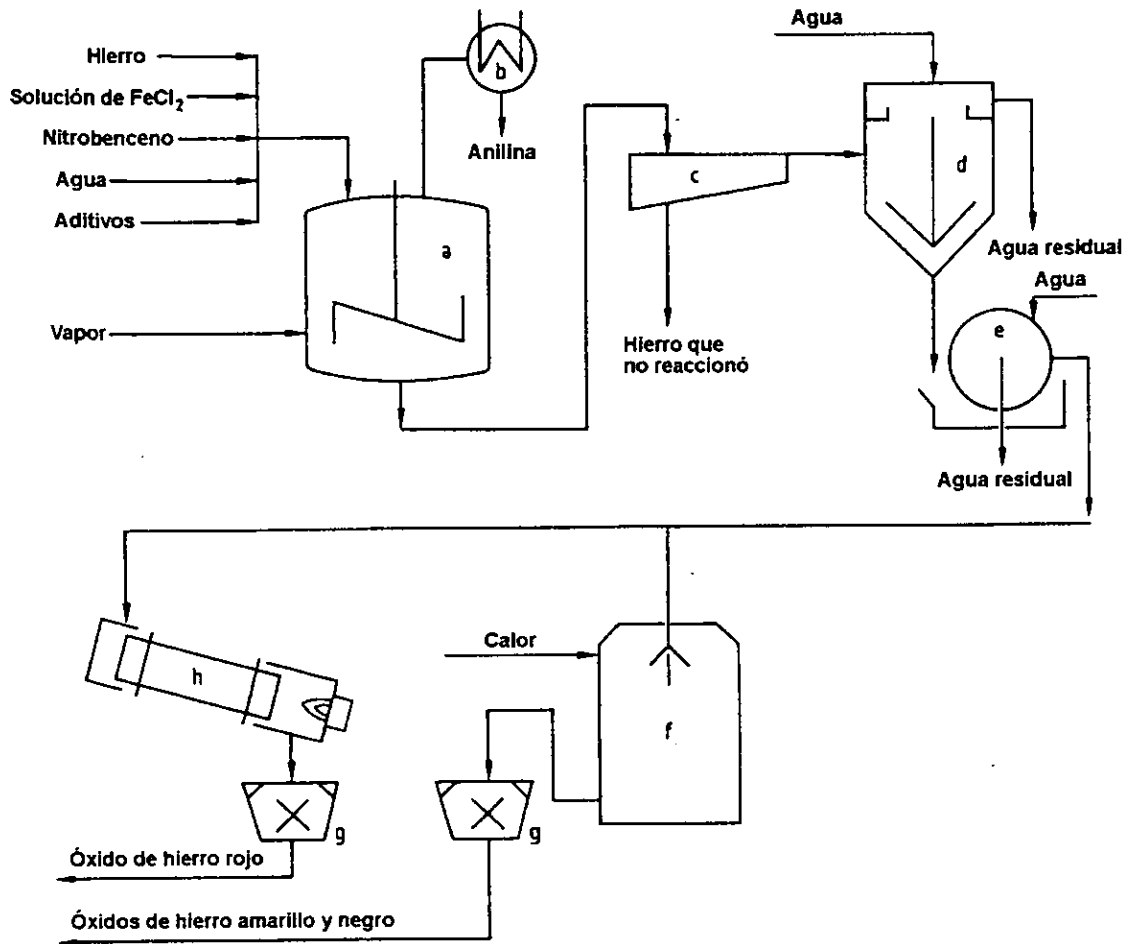


Figura 1.2. Producción de pigmento de óxido de hierro por el proceso de laux
 a) Reactor, b) condensador, c) clasificador, d) espesante,
 e) filtro, f) cámara de secado, g) molino, h) horno rotatorio

1.3.3. Pigmentos magnéticos

Los pigmentos de óxidos de hierro ferrimagnéticos se usan en sistemas magnéticos de almacenamiento de información, tales como cintas de audio y video, discos flexibles y discos duros. Los pigmentos de óxido de hierro(III) se han usado desde los inicios de la tecnología de la cinta magnética. Actualmente, la maghemita y la magnetita (éste último en muy pequeñas cantidades) se usan principalmente en la producción de cintas de audio de alta fidelidad.

La forma de la partícula de pigmento es sumamente importante para asegurar buenas propiedades magnéticas. Desde 1947, se han preparado pigmentos de maghemita con forma de aguja, con una variación en la proporción entre su longitud y su ancho que va de 5:1 a 20:1 y una longitud de cristal de 0.1-1 μm

Dependiendo del campo de aplicación, se ocupan pigmentos con diferentes propiedades magnéticas y morfológicas. El nivel de ruido de las cintas magnéticas disminuye al disminuir el tamaño de partícula. Por lo tanto, se ha incrementado el uso de pigmentos finos para mejorar la calidad de las cintas magnetofónicas. Las propiedades magnéticas se pueden determinar por medio de la medición de las curvas de histéresis.

La mayor parte de los pigmentos magnéticos producidos hoy día (aproximadamente el 60% del total) son maghemita con cobalto. En muchos casos se usan en sustitución del dióxido del cromo para la producción de cintas de video y audio de alta fidelidad, y discos flexibles alta densidad.

Los pigmentos de maghemita pueden ser contaminados o recubiertos con cobalto. Aquellos que son contaminados contienen de 1 a 5% de cobalto uniformemente distribuido entre las partículas del pigmento. Las partículas recubiertas con cobalto (de 2 a 4 % en peso de cobalto) consisten de un núcleo de maghemita y de una cubierta de 1 a 2 nm de ferrita de cobalto. Los pigmentos recubiertos presentan una estabilidad magnética superior a la de los pigmentos contaminados.

Aunque la magnetita tiene una magnetización más alta que la maghemita, es menos útil debido a la inestabilidad de su orientación magnética.

1.4. Referencias y obras consultadas⁷

Referencias

- [1.1] ISO 4618-1:1998, Terms and definitions for coating materials, Part 1: General terms
- [1.2] DIN 55943:1999, Farbmittel – Begriffe
- [1.3] Bimson, M. (1980), British Museum Iraq 42(1):75-77.
- [1.4] Buxbaum, G., *Industrial inorganic pigments*, VCH, Weinheim, 1993, p.86.

Obras consultadas

- Schwertmann, U., *Iron Oxides in the laboratory, Preparation and Characterization*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991.
- Doerner, M., *Los materiales de pintura y su empleo en el arte*, Reverté, Barcelona, 1978.
- Patton, T., *Pigment Handbook*, Wiley, New York, 1973.
- *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Eds. Elvers, B. [et al.], VCH, Weinheim, 1993

⁷ Las referencias [1.1] y [1.2] corresponden a normas industriales de calidad publicadas por la Organización Internacional de Estandarización (International Organization for Standardization, ISO) y por el Instituto Alemán de Normas (Deutsches Institut für Normung, DIN), respectivamente. Dichas normas no son fácilmente localizables en bibliotecas de institutos de investigación, facultades o universidades, generalmente se les puede encontrar en bibliotecas de industrias privadas o a través de Internet mediante un pago previo de derechos por consulta.

2. ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Las estructuras de los distintos pigmentos estudiados en el presente trabajo, se pueden determinar por difracción de rayos X o difracción de neutrones, con información suplementaria proveniente de la espectroscopía infrarroja, la difracción de electrones y la microscopía electrónica de alta resolución. Pocos años después de la primera aplicación exitosa de la difracción de rayos X en la determinación de una estructura cristalina, se usó esta técnica con el fin de conocer las características principales de las estructuras de la magnetita y la hematita.

La Tabla 2.1 muestra los compuestos isoestructurales a los óxidos de hierro aquí estudiados y la Tabla 2.2 muestra un resumen de los datos cristalográficos de estas sustancias. Actualmente se ocupan dos diferentes sistemas de nomenclatura con el fin de describir los grupos espaciales. Éstos son: el sistema internacional o sistema Hermann-Mauguin, que es utilizado en cristales; y el sistema Schoenflies, que se ocupa más comúnmente en moléculas. Ambos sistemas son utilizados para describir a los óxidos de hierro aunque el sistema Schoenflies es menos preciso y está cayendo en desuso.

Tabla 2.1. Tipos de estructuras de los pigmentos de óxidos de hierro

<i>Tipo de estructura</i>	<i>Pigmento</i>	<i>Compuestos isoestructurales</i>
Diásporo	Goetita	Diásporo (α -AlOOH) Grutita (α -MnOOH) Ramsdellita (α -MnO ₂) Montroseita (VOOH) Bracewellita (α -CrOOH) ScOOH, GaOOH, CoOOH
Bohemita	Lepidocrocita	Bohemita (γ -AlOOH)
Corindón	Hematita	Corindón (α -Al ₂ O ₃) Ilmenita (FeTiO ₃)
Espinela invertida	Magnetita	Jacobsita (MnFe ₂ O ₄) Magnesioferrita (MgFe ₂ O ₄) Ulvoespinela (Fe ₂ TiO ₄)
Espinela degenerada	Maghemita	

Tales pigmentos están formados por arreglos de iones de Fe, O²⁻ y OH⁻. Como los aniones son más grandes que los cationes¹, el arreglo de aniones es el que

¹ El radio iónico del O²⁻ es de 0.14 nm, mientras que para el Fe^{III} y el Fe^{II} son de 0.065 y 0.082 nm, respectivamente.

gobierna la estructura cristalina. La Tabla 2.3 muestra las coordenadas atómicas de estos óxidos de hierro.

Tabla 2.2. Datos cristalográficos²

Compuesto	Sistema cristalográfico	Grupo espacial	Arreglo de los aniones	Dimensiones de la celda unitaria (nm)			Z
				A	b	c	
Goetita	Ortorrómbico	$D_{2h}^{16} - Pbnm$	ABAB[100]	0.4608	0.9956	0.3021	4
Lepidocrocita	Ortorrómbico	$D_{2h}^{17} - Cmcm$	ABCABC[150]	0.338	1.253	0.307	4
Hematita	Hexagonal (romboédrico)	$D_{2h}^{16} - R\bar{3}c$	ABAB[001]	0.5034		1.3752	6
Magnetita	Cúbico	$O_h^7 - Fd\bar{3}m$	ABCABC[111]	0.8396			8
Maghemita	Cúbico o tetragonal	$O_h^7 - Fd\bar{3}m$ $P4_32_1$	ABCABC[111]	0.835			8

Tabla 2.3. Coordenadas atómicas

Pigmento		Coordenadas atómicas		
		x	y	z
Goetita	Fe	0.145	¼	-0.045
	O ₁	-0.199	¼	0.288
	O ₂	-0.053	¼	-0.198
	H	-0.08	¼	-0.38
Lepidocrocita	Fe	0	0.3137	¼
	O ₁	0	0.2842	¼
	O ₂	0	0.0724	¼
	H	0	0.514	0.366
Hematita	Fe	0	0	0.3553
	O	0.3059	0	0.25
Magnetita	Fe ₁	0.125	0.125	0.125
Maghemita	Fe ₂	0.5	0.5	0.5
	O	0.25468	0.25468	0.25468

² La letra Z, en la última columna de la tabla, representa el número de unidades del compuesto por celda unitaria.

Hay dos formas de representar los arreglos cristalinos de los óxidos, ya sea en términos del empaquetamiento aniónico, o como estructuras de octaedros y tetraedros formados por un catión central y sus vecinos aniónicos más cercanos.

En la representación de octaedros y tetraedros, se tiene que las unidades básicas en los compuestos de óxido de hierro son los octaedros formados por $\text{Fe}(\text{O})_6$ ó por $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ y los tetraedros formados por $\text{Fe}(\text{O})_4$. Estas entidades pueden estar unidas unas con otras a través de sus esquinas, sus aristas o sus caras o por combinaciones de estas uniones (véase Figura 2.1.).

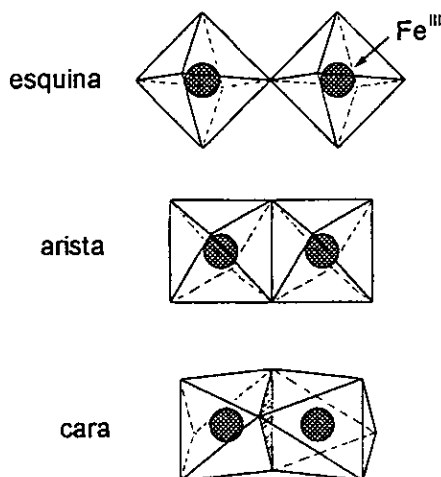


Figura 2.1. Diferentes uniones de octaedros en óxidos de hierro(III)

2.1. Goetita

La goetita³ ($\alpha\text{-FeOOH}$) es un compuesto isoestructural al diásporo y a algunos otros óxidos metálicos (véase Tabla 2.1). Tiene una celda unitaria ortorrómbica con $a = 0.4608$ nm, $b = 0.9956$ nm y $c = 0.3021$ nm [2.1], [2.2]. Además de los planos de reflexión, la celda unitaria contiene los planos de deslizamiento b^4 y n^5 . El eje a es sensible a desórdenes en el interior del cristal y, conforme el desorden aumenta, su longitud se va incrementando de 0.460 nm a 0.463 nm [2.3]-[2.5]. Caben cuatro unidades de este compuesto por celda unitaria.

³ Llamada así en honor a J. W. von Goethe, el famoso poeta alemán (1749-1832)

⁴ Con componente de deslizamiento $b/2$.

⁵ Con componente de deslizamiento $\frac{\bar{a} + \bar{c}}{2}$.

La estructura de la goetita consiste de un arreglo hexagonal compacto (hcp) de aniones (O^{2-} y OH^-) acomodados a lo largo de la dirección $[100]$ con los iones de Fe^{III} ocupando la mitad de los intersticios octaédricos dentro de un plano. Los iones de hierro están acomodados en filas dobles, separadas por filas dobles de sitios vacíos (Fig. 2.2); en las superficies del cristal, los sitios vacíos parecen ranuras (Fig. 2.3a).

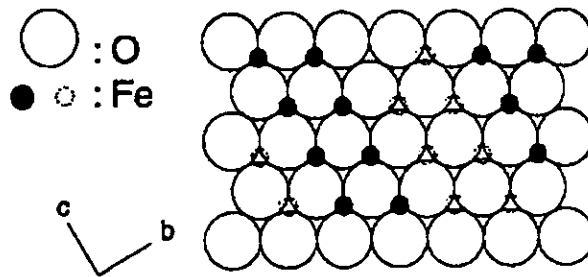


Figura 2.2. Proyección sobre la dirección $[100]$. Los círculos sombreados representan átomos de hierro que se encuentran en la capa próxima inferior.

Cada ion Fe se encuentra rodeado por tres iones O^{2-} y tres OH^- con lo que se tienen octaedros formados por $FeO_3(OH)_3$. Generalmente se describe a esta estructura en términos de los octaedros. Las cadenas dobles de octaedros, que se encuentran unidos por una de sus aristas, corren paralelas a la dirección $[001]$ (Fig. 2.3a). Estas cadenas están unidas a otras cadenas dobles adyacentes mediante una cadena con la que comparten las esquinas y que se encuentra desplazada $c/2$ con respecto a sus vecinos. Así, la estructura consiste de cadenas dobles de octaedros que se alternan con cadenas dobles de sitios vacantes; aunque éstos últimos parecen *túneles* en el modelo de la Figura 2.3a, es posible ver, del arreglo compacto de aniones (Fig. 2.2), que no hay tales túneles.

La estructura de la goetita contiene dos tipos de átomos de oxígeno, designados como O_I y O_{II} (Fig. 2.3b) En el sitio O_I , el átomo de oxígeno es compartido por octaedros de dos diferentes cadenas dobles, mientras que los átomos O_{II} son compartidos por octaedros de la misma cadena y se encuentran ligados a un protón. A través de dispersión de neutrones se ha demostrado que la distancia $O_{II}-O_{II}$ es menor que cualquier otra ligadura $O-O$ en la estructura. Como resultado de esto, las cadenas dobles de octaedros están un poco torcidas una con respecto de la otra (Fig. 2.3a,b).

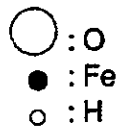
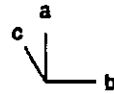
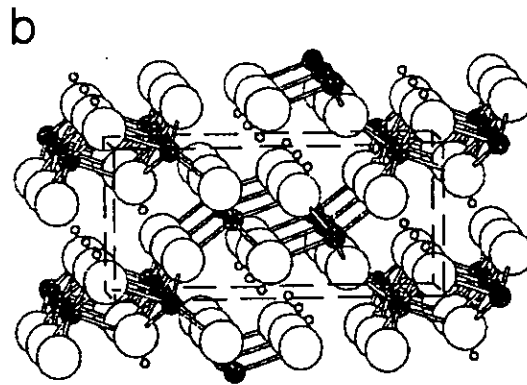
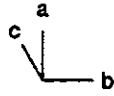
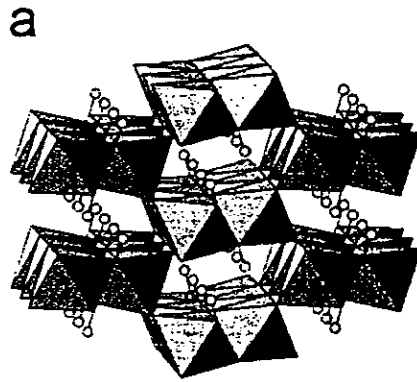


Figura 2.3. Estructura de la goetita

Hay enlaces de hidrógeno que cruzan de forma diagonal a lo largo de los sitios catiónicos vacíos. Estos enlaces ayudan a mantener ligadas las cadenas de octaedros; los enlaces de hidrógeno unen un O_{II} de un octaedro con un O_I de otro octaedro de una cadena diagonalmente opuesta. El átomo de hidrógeno no se encuentra sobre la recta que une los átomos O_I y O_{II} , sino que los tres átomos forman un ángulo de 11.6° con respecto a ésta. Ya que el átomo de hidrógeno se localiza más cerca del átomo O_{II} , se puede considerar que se tiene un grupo OH. La distancia (OH)-O es de 0.276 nm y la distancia O_{II} -H es de 0.099 nm. Todos los enlaces de hidrógeno son estructuralmente equivalentes pero apuntan en dos direcciones diferentes.

La goetita sintetizada a partir de soluciones alcalinas a temperaturas de 4 a 40 °C presenta una longitud en la arista a significativamente mayor ($a = 0.462$ nm), y presumiblemente tiene más defectos internos que la goetita sintetizada a temperaturas entre 50 y 90 °C ($a = 0.461$ nm) [2.4].

2.2. Lepidocrocita

La lepidocrocita⁶ (γ -FeOOH) es isoestructural a la bohemita (Tabla 2.1). A diferencia de la goetita que tiene una *estructura de filas dobles intercaladas*, la lepidocrocita es un compuesto de *capas*. La celda unitaria es ortorrómbica y caben en ella cuatro unidades de este compuesto. Las longitudes de sus aristas son $a = 0.388$ nm, $b = 1.254$ nm y $c = 0.307$ nm [2.6].

La estructura consiste de arreglos cúbicos compactos (ccp) de aniones (O^{2-}/OH^-) acomodados a lo largo de la dirección [051] con iones de Fe^{III} ocupando los intersticios octaédricos (Fig. 2.4). La dirección [051] de la celda unitaria ortorrómbica corresponde a la dirección [111] de una celda cúbica deformada y esta relación facilita la deshidroxilación a la fase de espinela.

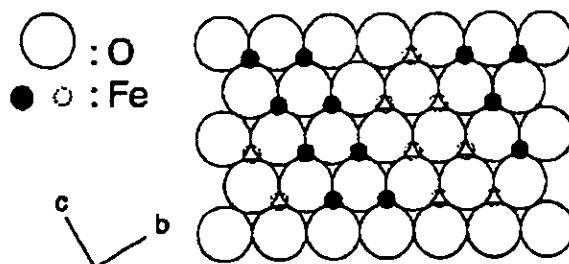
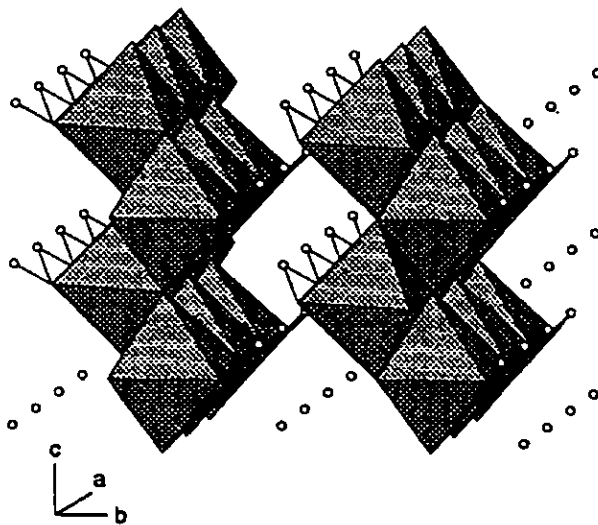


Figura 2.4. Proyección del empaquetamiento de aniones sobre el plano (001). Los círculos sombreados representan átomos de hierro que se encuentran en la capa próxima inferior.

⁶ Del griego *lepidos* que significa *escama, laminilla* y *krokoeis* que significa *con color de azafrán*.

a



b

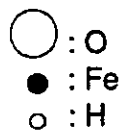
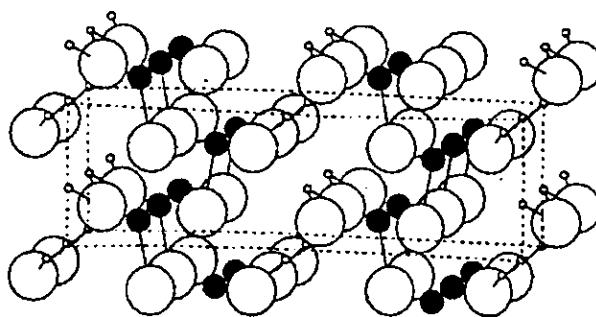


Figura 2.5. Estructura de la lepidocrocita.

Así como la goetita, la lepidocrocita consiste de cadenas dobles de octaedros de $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ que corren paralelas al eje c . Las cadenas dobles comparten sus aristas con las cadenas dobles adyacentes y cada cadena se encuentra desplazada un medio de la longitud de sus eslabones (o estructuras repetitivas) con respecto a las cadenas vecinas, con lo que se forman láminas corrugadas de octaedros (Fig. 2.5a). Estas láminas se encuentran acomodadas de forma perpendicular con respecto a la dirección $[010]$ y están separadas por filas dobles de sitios octaédricos vacíos. Las láminas se encuentran unidas únicamente por enlaces de hidrógeno (Fig. 2.5a,b).

Los protones de los átomos de hidrógeno se encuentran sobre las líneas que unen a parejas de átomos O_{\parallel} (Fig. 2.5b). Estudios hechos con difracción de neutrones [2.6] sugieren que el protón está más cercano a uno de los átomos de oxígeno que al otro: la longitud del enlace $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ es de 0.268 nm, de los cuales 0.093 nm corresponden a $\text{O}-\text{H}$ y 0.175 nm a $\text{H}\cdots\text{O}$.

2.3. Hematita

La hematita⁷ ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es isoestructural al corindón. La celda unitaria es hexagonal, con $a = 0.5034$ nm y $c = 1.3752$ nm [2.7], [2.8]. Caben seis unidades de este compuesto por celda unitaria⁸.

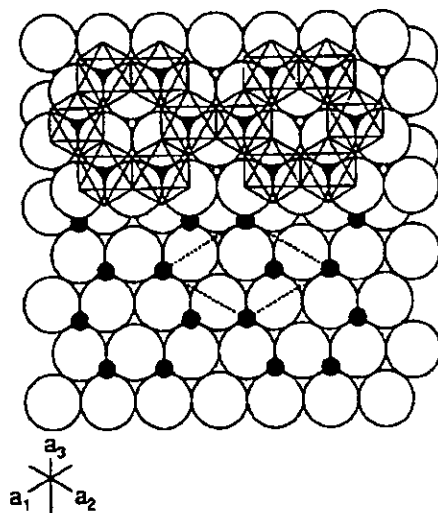


Figura 2.6. Proyección a lo largo del eje c , en donde se muestra la distribución de los iones de hierro sobre una capa de átomos de oxígeno y el arreglo hexagonal de los octaedros (nótese que los octaedros comparten sus caras)

⁷ Del griego *haima* que significa *sangre*.

⁸ La hematita también puede ser indexada en el sistema romboédrico. Para la celda unitaria romboédrica, $a_r = 0.5427$ nm y $\alpha = 55.3^\circ$; en este caso, caben dos unidades del compuesto por celda unitaria.

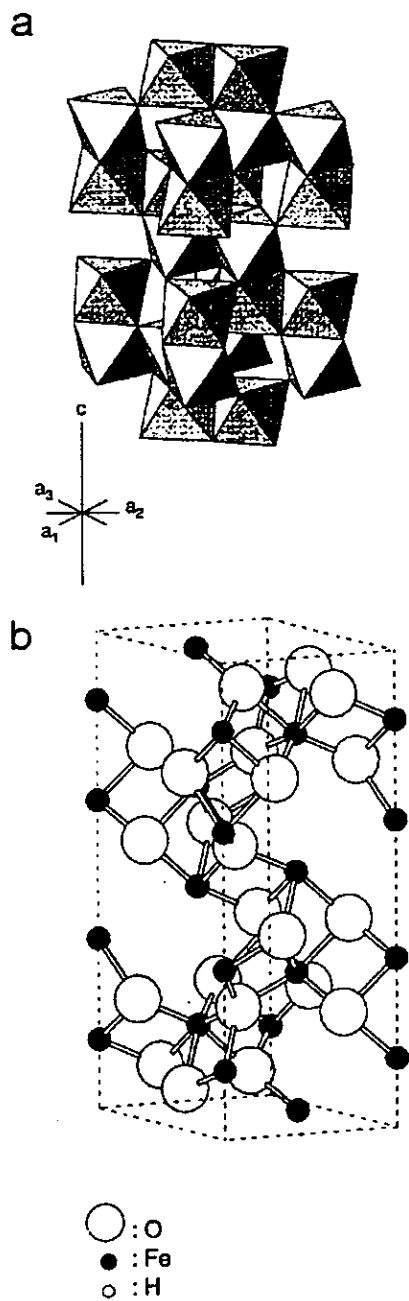


Figura 2.7. Estructura de la hematita.

La estructura de la hematita consiste de arreglos hexagonales compactos de iones de oxígeno acomodados a lo largo de la dirección [001]; es decir, los planos de los aniones son paralelos al plano (001). Dos tercios de los sitios están ocupados por iones de Fe^{III} , que se encuentran acomodados de forma regular en el plano (001), y un tercio de los sitios están vacantes, formando anillos hexagonales (Fig. 2.6).

La forma en que están arreglados los cationes genera pares de octaedros de $\text{Fe}(\text{O})_6$. Cada octaedro comparte sus aristas con tres octaedros vecinos dentro del mismo plano y una de sus caras con un octaedro del plano adyacente (Fig. 2.7a). Las caras son compartidas a lo largo del eje c. El hecho de compartir las caras de los octaedros trae como consecuencia que la subestructura de los cationes no se encuentre empaquetada de forma ideal; los átomos de hierro dentro de los octaedros que comparten sus caras se repelen en la dirección normal al plano (001), causando que los cationes se acerquen a las caras no compartidas. Las distancias O-O a lo largo de las aristas de la cara compartida de un octaedro son más cortas (0.2669 nm) que las distancias O-O a lo largo de las aristas no compartidas (0.3035 nm), por lo tanto el octaedro se deforma trigonalmente (Fig. 2.7b). El arreglo de átomos de oxígeno y hierro alrededor de una cara compartida forma una estructura triple de $\text{Fe-O}_3\text{-Fe}$; ésta contribuye a las propiedades magnéticas del material.

En la hematita, al igual que la goetita, la temperatura de síntesis afecta los parámetros de la celda unitaria [2.9]. Existe un incremento en el parámetro a de 0.5033 a 0.542 nm conforme la temperatura de síntesis decrece de 100 a 25 °C. Se cree que el desorden estructural y la incorporación de grupos OH son los causantes de este efecto.

2.4. Magnetita

Los rasgos principales de la estructura de la magnetita (Fe_3O_4) fueron establecidos en 1915; ésta fue una de las primeras estructuras minerales a las cuales se les aplicó la difracción de rayos X. Su estructura corresponde a la de una espinela invertida. La celda unitaria de la magnetita es cúbica centrada en las caras, contiene 32 iones O^{2-} que presentan un empaquetamiento cúbico compacto a lo largo de la dirección [111]. Cada arista de la celda unitaria mide $a = 0.839$ nm. Caben ocho fórmulas por celda unitaria.

La magnetita difiere de la mayoría de los óxidos de hierro en que contiene hierro divalente y trivalente. Su fórmula se puede escribir como $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}]\text{O}_4$, en donde los corchetes denotan sitios octaédricos. La estructura consiste de capas de octaedros y capas mezcladas de octaedros con tetraedros que se acomodan a lo largo de la dirección [111] (Fig. 2.8a). La Figura 2.8b muestra la secuencia de capas de Fe y O y en la Figura 2.8c se muestra el detalle de esta estructura con tres octaedros y dos tetraedros.

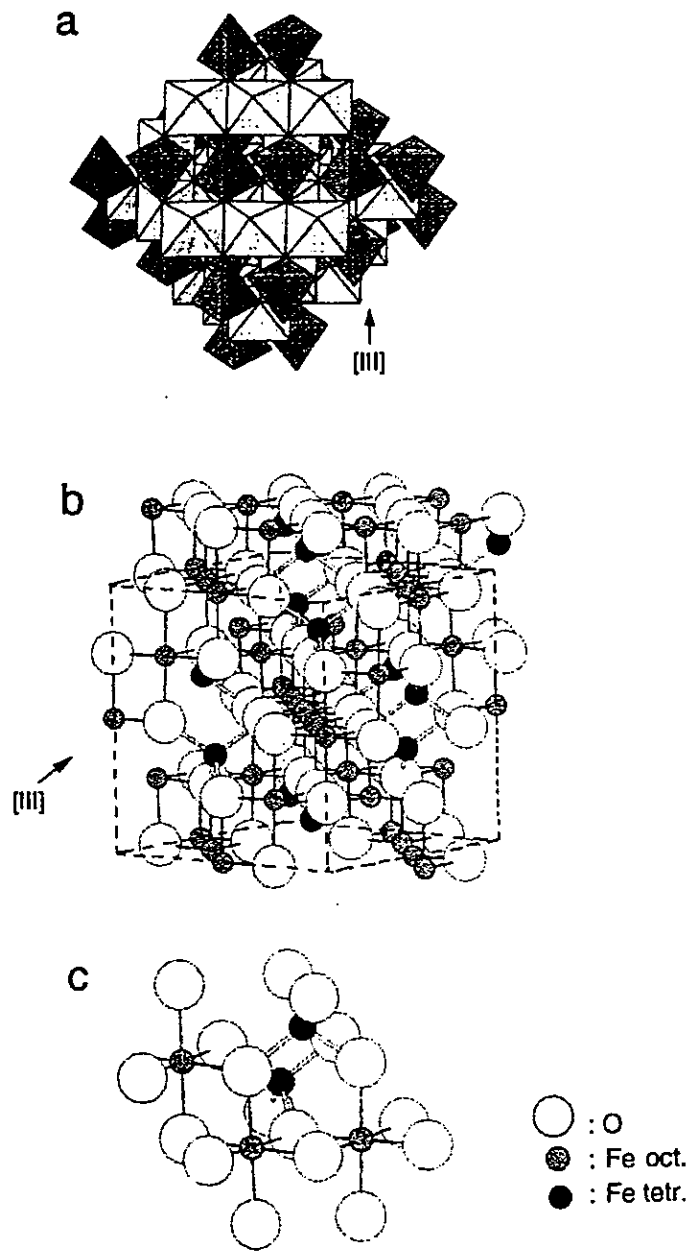


Figura 2.8. Estructura de la magnetita.

La magnetita frecuentemente no es estequiométrica, en cuyo caso presenta una subestructura con deficiencia del catión Fe^{III} . En la magnetita estequiométrica ($\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}} = 0.5$) el hierro divalente puede ser parcial o totalmente reemplazado por iones divalentes. El acomodamiento de estos iones es facilitado por la estructura formada por los átomos de oxígeno, la cual que se puede expandir o contraer para recibir cationes de distinto tamaño que el Fe^{II} . La sustitución de cationes da lugar a cambios en el tamaño de la celda unitaria.

2.5. Maghemita

La maghemita⁹ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) tiene una estructura similar a la de la magnetita (razón por la cual no se muestra la figura que representa su estructura), pero difiere de ésta en que todos los átomos de hierro se encuentran en estado trivalente. Los sitios catiónicos vacantes compensan la oxidación del Fe^{II} .

La maghemita tiene una celda unitaria cúbica con parámetro $a = 0.834$ nm. Este parámetro puede variar de 0.8338 a 0.8389 nm, lo que probablemente es resultado de la existencia de una solución sólida continua entre la magnetita y la maghemita [2.9]. Cada celda contiene 32 iones de oxígeno, $21\frac{1}{2}$ iones de Fe^{III} y $2\frac{2}{3}$ sitios vacantes. Los cationes están distribuidos sin orden aparente entre los 8 sitios tetraédricos y los 16 sitios octaédricos, mientras que las vacancias (que tampoco presentan un orden aparente) sólo se presentan en los sitios octaédricos.

La maghemita sintética frecuentemente muestra una forma superestructural que resulta de un ordenamiento en la disposición de los cationes y las vacancias. Este ordenamiento causa una reducción en la simetría de cúbica a tetragonal. La celda unitaria tetragonal tiene los siguientes parámetros $a = 0.833$ nm y $c = 2.501$ nm (es decir, $c = 3a$).

La maghemita sintética que se utiliza en dispositivos de grabación, tiene una celda unitaria tetragonal. Este material se obtiene a través de una transformación de fase vía magnetita mediante una oxidación topotáctica¹⁰ de grandes cristales de Fe_3O_4 . Estos cristales son tan grandes (200 nm) que no permiten un ordenamiento total de las vacancias.

Varios autores han reportado que la maghemita contiene aproximadamente 2% de agua (como protones en los sitios octaédricos vacantes). Se ha propuesto que la fórmula debería escribirse como HFe_5O_8 . David y Welch [2.10] han sugerido que la presencia de agua podría tener un efecto estabilizador debido al gran número de sitios catiónicos vacantes.

⁹ El nombre es una combinación de las palabras *magnetita* y *hematita*.

¹⁰ Una reacción *topotáctica* se define como un proceso mediante el cual una fase cristalina se transforma en otra, manteniendo la orientación estructural original. Esta orientación debe ser observada desde el inicio hasta el final de la reacción.

3. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopía infrarroja tiene poco más de un siglo de existencia. El primer espectro de vibraciones moleculares fue observado en 1881 por Abney y Festing [3.1], quienes prepararon emulsiones fotográficas sensibles al infrarrojo cercano y fotografiaron el espectro de absorción de 48 líquidos orgánicos. Abney y Festing encontraron bandas características en estos espectros las cuales asociaron a la presencia de hidrógeno en las moléculas estudiadas. En 1892, Julius [3.1] obtuvo el espectro infrarrojo de 20 compuestos orgánicos, encontrando que todos los compuestos que contienen metilo (CH_3) exhiben una banda de absorción de $3.45\mu\text{m}$ y llegó a la conclusión de que la absorción de 'ondas caloríficas' se debe a movimientos intramoleculares; en otras palabras, la estructura interna de la molécula determina el tipo de absorción. También encontró que el efecto no es 'aditivo'; es decir, que no se puede predecir el espectro de absorción de un compuesto a partir del conocimiento de los espectros de los átomos constituyentes.

Los espectrómetros infrarrojos son una de las herramientas más importantes para observar espectros vibracionales. Las características más relevantes de esta espectroscopía son las siguientes:

1. Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
2. Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.
3. Los espectros muestran bandas (asociadas con características) que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos
4. Las estructuras moleculares pueden ser obtenidas de estos espectros, con la ayuda de cálculos basados en modelos.
5. Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varias componentes.
6. Es posible, mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados, obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopía como una herramienta de análisis no destructiva.
7. El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo es del orden de minutos.

3.1. Modos normales de vibración

Los átomos que constituyen a una molécula están unidos entre sí por fuerzas de origen electrostático, que semejan uniones elásticas y, en consecuencia, sus movimientos son periódicos o cuasiperiódicos. Todos los movimientos relativos de los átomos en una molécula son en realidad la superposición de los llamados *modos normales de vibración*, en los cuales todos los átomos se encuentran vibrando con la misma fase y *frecuencia normal*. El número de modos normales de vibración define el espectro vibracional de cada molécula. Estos espectros también dependen de las masas de los átomos involucrados, su arreglo geométrico dentro de la molécula, y la elasticidad de los enlaces químicos.

Consideremos una molécula formada por N átomos. Si asignamos coordenadas x , y , z para describir la posición de cada átomo en el espacio, tendremos que toda la molécula queda descrita por $3N$ coordenadas. Debido a que la molécula puede presentar movimiento traslacional, rotacional y vibracional las $3N$ coordenadas para describir al sistema pueden asociarse a cada tipo de movimiento de la siguiente manera:

Movimiento	Grados de libertad ¹ requeridos para describir el movimiento
Traslación (centro de masas)	3
Rotación (en torno al centro de masas)	2 (para moléculas lineales) 3 (para moléculas no lineales)
Vibración	$3N-5$ (para moléculas lineales) $3N-6$ (para moléculas no lineales)

Tabla 3.1. Grados de libertad requeridos para describir los movimientos de una molécula.

Los movimientos vibracionales de una molécula poliatómica pueden parecer complejos e irregulares. Sin embargo existen vibraciones básicas que llevan a la molécula a oscilaciones periódicas en las cuales todos sus núcleos se mueven en fase, es decir, todos ellos pasan por su posición de equilibrio (y también por su posición de máximo desplazamiento) al mismo tiempo. Estas oscilaciones periódicas son llamadas *modos normales de vibración*. Cualquier vibración arbitraria de la molécula puede ser descrita por una superposición de los modos normales.

¹ El número de grados de libertad de una molécula es el número de coordenadas requeridas para describir de forma completa la posición de los núcleos.

3.2. Análisis de los modos normales

La energía potencial V de una molécula puede ser descrita en la forma de una serie de Taylor

$$V = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots, \quad (3.1)$$

en donde q_i, q_j, \dots son las coordenadas de los núcleos y el subíndice cero indica el estado de equilibrio de la molécula. V_0 es una constante, ya que es la energía potencial correspondiente al estado de equilibrio, y de forma arbitraria podemos considerarla igual a cero. El término $(\partial V / \partial q_i)_0$ corresponde al mínimo de la curva de la energía potencial y por lo tanto también es cero. Ignorando todos los términos distintos de cero, excepto el primero², tenemos que

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j b_{ij} q_i q_j, \quad (3.2)$$

en donde

$$b_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \quad (3.3)$$

De forma similar la energía cinética T de la molécula, puede ser escrita como una serie,

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j a_{ij} \dot{q}_i \dot{q}_j, \quad (3.4)$$

en donde las a_{ij} son funciones de las masas de los átomos.

Las ecuaciones (3.2) y (3.4) pueden ser usadas para construir el hamiltoniano del sistema, pero los productos cruzados $q_i q_j$ y $\dot{q}_i \dot{q}_j$ impiden la separación de variables necesaria para resolver la ecuación de Schrödinger. Este problema puede ser solucionado si se utilizan coordenadas normales Q , de tal forma que

² Esto constituye una aproximación de oscilador armónico. Al ignorar los siguientes términos se están ignorando los efectos anarmónicos, que sólo son importantes para estados altamente excitados.

$$\begin{aligned}
q_1 &= C_{11}Q_1 + C_{12}Q_2 + C_{13}Q_3 + \dots \\
q_2 &= C_{21}Q_1 + C_{22}Q_2 + C_{23}Q_3 + \dots \\
&\dots \\
q_i &= C_{i1}Q_1 + C_{i2}Q_2 + C_{i3}Q_3 + \dots
\end{aligned}
\tag{3.5}$$

Si los coeficientes c_{ik} de esta transformación lineal se escogen de manera apropiada, es posible escribir T y V en términos de las nuevas coordenadas de la manera siguiente:

$$T = \frac{1}{2}(\dot{Q}_1^2 + \dot{Q}_2^2 + \dots + \dot{Q}_{3N}^2) = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 \tag{3.6}$$

y

$$V = \frac{1}{2}(\lambda_1 Q_1^2 + \lambda_2 Q_2^2 + \dots + \lambda_{3N} Q_{3N}^2) = \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2. \tag{3.7}$$

La ecuación de Schrödinger del sistema es entonces

$$H\psi(Q_1, \dots, Q_{3N}) = \frac{1}{2} \sum_i \dot{Q}_i^2 \psi(Q_1, \dots, Q_{3N}) + \frac{1}{2} \sum_i \lambda_i Q_i^2 \psi(Q_1, \dots, Q_{3N}) = E\psi(Q_1, \dots, Q_{3N}), \tag{3.8}$$

y proponiendo que $\psi(Q_1, \dots, Q_{3N}) = \psi_1(Q_1) \dots \psi_{3N}(Q_{3N})$, esta ecuación se puede separar en 3N ecuaciones del tipo

$$\frac{1}{2} \dot{Q}_i^2 \psi(Q_i) + \frac{\lambda_i}{2} Q_i^2 \psi(Q_i) = E_i \psi(Q_i), \tag{3.9}$$

en donde

$$\dot{Q}_i = i\hbar \frac{\partial}{\partial Q_i}, \tag{3.10}$$

entonces la expresión (3.9) puede escribirse como

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2 \psi(Q_i)}{\partial Q_i^2} + \frac{\lambda_i}{2} Q_i^2 \psi(Q_i) = E_i \psi(Q_i). \tag{3.11}$$

Cada una de estas ecuaciones corresponde a la ecuación de Schrödinger de un oscilador armónico y la suma de la energía vibracional total está dada por

$$E_{vib} = E_1 + E_2 + \dots + E_{3N-5,6} = \sum_{i=1}^{3N-5,6} E_i, \tag{3.12}$$

donde

$$E_i = \left(n + \frac{1}{2} \right) h \nu_i. \quad (3.13)$$

La función de onda total está dada por

$$\psi_{vib} = \psi_n(Q_1) \psi_n(Q_2) \dots \psi_n(Q_{3N-5,6}) = \prod_{i=1}^{3N-5,6} \psi_n(Q_i), \quad (3.14)$$

en donde el subíndice n denota el nivel de energía de la vibración y la i el modo particular de vibración.

La función de onda, que es solución de la ecuación (3.11), está dada por

$$\psi_n(Q_i) = N_n e^{-(\alpha_i/2)Q_i^2} H_n(\sqrt{\alpha_i} Q_i), \quad (3.15)$$

en donde N_n es una constante de normalización dada por $N_n = (2^n n! \sqrt{\pi})^{-1/2}$, $\alpha_i = \frac{4\pi^2 i}{h} = \frac{2\pi \nu_i}{h}$ y $H_n(\sqrt{\alpha_i} Q_i)$ es el polinomio de Hermite de orden n . El número n es el número cuántico vibracional, el cual es cero para el estado básico, uno para el primer estado excitado, etc..

De esta forma, al suponer el modelo del oscilador armónico simple, se ha separado el movimiento vibracional de la molécula en 3N-5 ó 3N-6 osciladores armónicos simples en las coordenadas normales Q_i .

3.3. Absorción y emisión de radiación

En la figura 3.1 se encuentran representados dos estados estacionarios m y n de una molécula; para nuestros propósitos supondremos que estos estados son vibracionales. A continuación se describen tres procesos que pueden ocurrir cuando este sistema de dos estados es perturbado por radiación de frecuencia ν correspondiente a la energía ΔE , en donde

$$\Delta E = E_n - E_m = h \nu \quad (3.16)$$

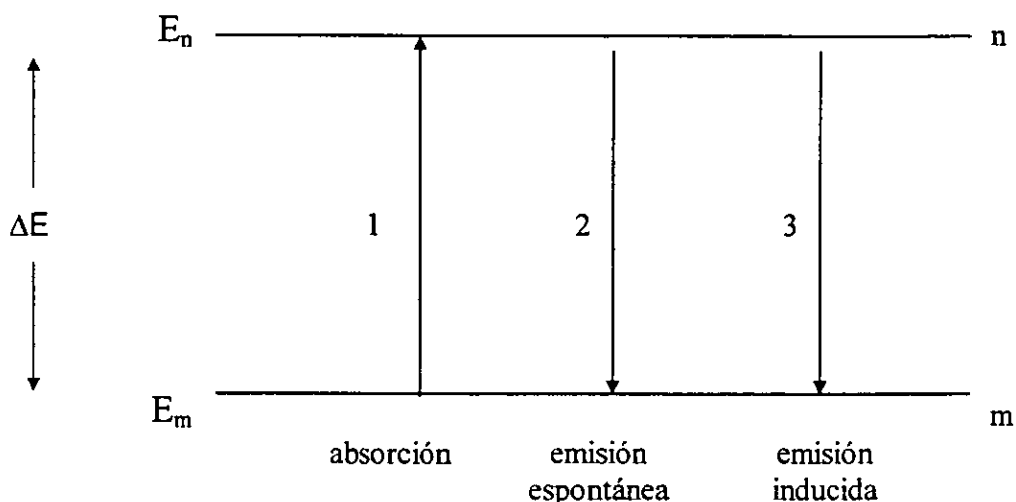


Figura 3.1. Absorción y emisión entre dos estados m y n .

Estos procesos son:

- 1) *Absorción*: La molécula M absorbe un cuanto de luz y es excitada del estado m al n .

$$E_m + h\nu \rightarrow E_n. \quad (3.17)$$

- 2) *Emisión espontánea*: La molécula en el estado n emite espontáneamente un cuanto de radiación.

$$E_n \rightarrow E_m + h\nu. \quad (3.18)$$

- 3) *Emisión inducida*: Este es un proceso de emisión diferente al anterior. En este caso se requiere de un cuanto de frecuencia ν para inducir un cambio del estado n al m .

$$E_n + h\nu \rightarrow E_m + 2h\nu. \quad (3.19)$$

Si esta molécula, estando en su estado m , se irradia con una fuente que emita un espectro continuo de radiación infrarroja, absorberá cuantos de luz correspondientes a la energía ΔE . El espectro así obtenido mostrará una banda de absorción en la frecuencia ν .

3.4. El espectro infrarrojo

La interacción de la radiación infrarroja con los estados vibracionales de una molécula sólo es posible si el vector eléctrico de la radiación incidente oscila con la misma frecuencia que el momento dipolar molecular. Una vibración es infrarroja activa únicamente si el momento dipolar molecular puede ser modulado por la vibración normal,

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_0 \neq 0, \quad (3.20)$$

en donde μ es el momento dipolar molecular y q representa la coordenada normal que describe el movimiento de los átomos durante una vibración normal.

Si la condición de la ecuación (3.20) se cumple (lo cual tiene que ver con la simetría de la molécula), entonces se dice que la vibración es *permitida* o *activa* en el espectro infrarrojo; si esta ecuación no se cumple, se dice que la vibración es *prohibida* o *inactiva*.

Como ya se mencionó, si una molécula presenta un dipolo eléctrico permanente cuando sus núcleos se encuentran en la posición de equilibrio, entonces su momento variará periódicamente durante la vibración. Nótese que de acuerdo a las leyes clásicas, la molécula debería emitir radiación electromagnética.

Si una molécula diatómica presenta un movimiento oscilatorio, de acuerdo con las leyes de selección de la mecánica cuántica

$$\Delta v = \pm 1. \quad (3.21)$$

Ya que los niveles de energía son equidistantes, sólo se observará una línea en el espectro infrarrojo. Si el potencial de la molécula no corresponde exactamente al de un oscilador armónico, entonces pueden presentarse transiciones con $\Delta v = \pm 2$, $\Delta v = \pm 3$, etc. Estas transiciones, las cuales son generalmente muy débiles, son llamadas 'sobreamónicos'.

3.5. El ancho de los picos

Los picos que aparecen en un espectrograma jamás son infinitamente delgados, aún si pudiéramos disponer de un espectrómetro con una resolución perfecta. A continuación se considerarán tres factores que contribuyen al ensanchamiento de los picos, así como a su forma.

3.5.1. Ensanchamiento natural

Si el estado n de la figura 3.1 se encuentra sobrepoblado, entonces las moléculas excitadas decaerán al estado m hasta que se alcance nuevamente la distribución de Boltzman. El proceso de decaimiento puede ser descrito, a primer orden, como:

$$-\frac{dN_n}{dt} = kN_n, \quad (3.22)$$

en donde k es la constante de cambio a primer orden y

$$\frac{1}{k} = \tau. \quad (3.22)$$

τ es el tiempo necesario para que N_n decaiga a $\frac{1}{e}$ de su valor inicial (τ es la vida media del estado n).

El principio de incertidumbre de Heisenberg,

$$\tau\Delta E \approx \hbar, \quad (3.23)$$

relaciona la vida media del estado n con la energía. Esta ecuación muestra que el estado n tendría una energía exacta sólo si τ fuera infinita, pero, ya que esto nunca sucede, los niveles de energía abarcan una banda, resultando en un ensanchamiento (del orden de \hbar/τ) del pico observado en el espectrograma.

3.5.2. Ensanchamiento Doppler

La frecuencia de radiación emitida por una molécula depende de la velocidad de ésta relativa al detector. Si un átomo o molécula se están acercando con una velocidad V_a , entonces la frecuencia ν_a a la cual se observa la transición está relacionada con la frecuencia ν que se observaría si la molécula estuviera en reposo de acuerdo a la siguiente ecuación

$$\nu_a = \nu \left(1 - \frac{V_a}{c}\right)^{-1}, \quad (3.24)$$

en donde c es la velocidad de la luz. De acuerdo a la distribución de Maxwell existe una dispersión en los valores de V_a y en consecuencia un ensanchamiento en los picos observados. Cuando la distribución de las velocidades moleculares es de Maxwell-Boltzman, este ensanchamiento está dado por [3.2]

$$\Delta\nu = \frac{\nu}{c} \left(\frac{2kT \ln 2}{m} \right)^{1/2}, \quad (3.25)$$

en donde m es la masa del átomo o molécula. Este ensanchamiento se manifiesta en el espectrograma en la forma de una curva gaussiana.

3.5.3. Ensanchamiento por presión

Cuando existen colisiones entre átomos o moléculas que se encuentran en la fase gaseosa existe un intercambio de energía, el cual tiene como consecuencia un ensanchamiento en los niveles de energía. Si τ es el tiempo de recorrido libre entre colisiones y por cada colisión hay una transición entre dos estados, entonces habrá un ensanchamiento $\Delta\nu$ de la transición correspondiente a

$$\Delta\nu = (2\pi\tau)^{-1}. \quad (3.26)$$

Esta última ecuación se deriva a partir del principio de incertidumbre expresado en la ecuación (3.23).

Los espectros de sustancias sólidas no presentan ensanchamiento Doppler, ni tampoco ensanchamiento por presión; tal es el caso de las muestras estudiadas en el presente trabajo.

3.6. Dispositivos y técnicas experimentales

A continuación se hace una descripción del y los arreglos experimentales utilizados para recabar los espectrogramas infrarrojos que se han analizado en este trabajo.

3.6.1. El espectrómetro infrarrojo

Existen dos tipos de espectrómetros infrarrojos, los dispersivos y los de transformada de Fourier. A continuación se hará la descripción de estos últimos, ya que éste es el tipo de aparato que fue utilizado en el presente trabajo.

Un espectrómetro por transformada de Fourier consta de tres elementos básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector.

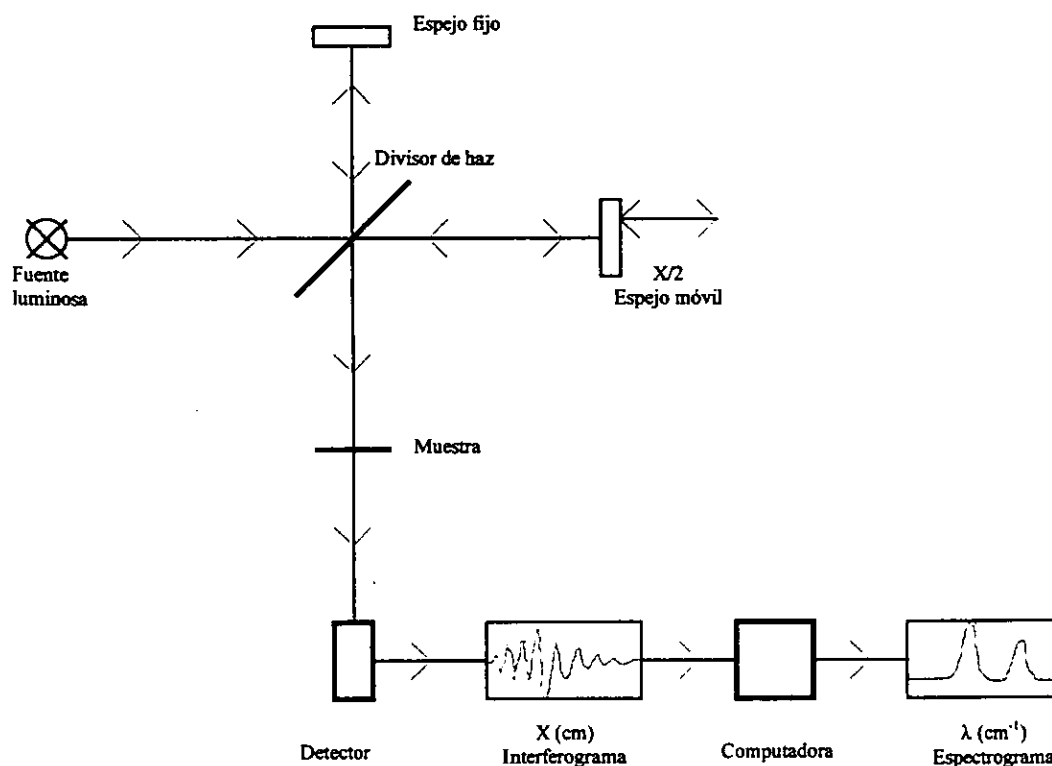


Figura 3.2. Diagrama simplificado de un espectrómetro por transformada de Fourier.

Su funcionamiento es el siguiente: un haz colimado, proveniente de una fuente que emite en toda la banda infrarroja, incide sobre un divisor de haz³. El haz incidente se divide en dos ramas de igual energía. El 50% de la luz, la que es transmitida a través de la película, incide sobre el espejo móvil. La luz restante es reflejada por la película e incide sobre el espejo fijo. Los haces son reflejados por los espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto del espejo fijo. El haz resultante pasa a través de la muestra, en donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda y, finalmente, llega al detector.

Inicialmente el espejo móvil se encontrará en la posición en la que la diferencia de camino óptico de los dos haces es cero. Si el espejo se desplaza una distancia $\frac{\lambda}{2}$, entonces la intensidad registrada por el detector será

³ En este caso, el divisor de haz consiste de una película muy delgada de germanio. Cabe señalar que el tipo de divisor utilizado depende de la región del infrarrojo que se quiera detectar, en el presente trabajo se trata del infrarrojo medio.

$$I(x) = I_0 \cos^2(\phi/2), \text{ en donde } \phi = \frac{2\pi x}{\lambda} = \frac{2\pi}{c} x\nu. \quad (3.27)$$

Si el espectro de la muestra está dado por la función $B(\nu)$, entonces

$$I(x) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos^2\left(\frac{\pi}{c} x\nu\right) d\nu = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} B(\nu) \left(1 + \cos\left(\frac{2\pi}{c} x\nu\right)\right) d\nu \quad (3.28)$$

La parte de esta expresión que depende de x es llamada interferograma,

$$J(x) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} B(\nu) \cos\left(\frac{2\pi}{c} x\nu\right) d\nu. \quad (3.29)$$

El espectro $B(\nu)$ puede ser calculado a partir del interferograma $J(x)$ como la *transformada coseno de Fourier*

$$B(\nu) \propto \int_0^{\infty} J(x) \cos\left(\frac{2\pi}{c} x\nu\right) dx. \quad (3.30)$$

La información recabada por el detector se utiliza para obtener el interferograma, el cual es digitalizado. Una computadora desarrolla el cálculo aproximado de la transformada de Fourier del interferograma, debido a que después de digitalizar la información ya no se puede trabajar con variables continuas. Es decir, la distancia x y la frecuencia ν pasan a ser variables discretas $n\Delta x$ y $k\Delta \nu$:

$$B(k\Delta \nu) = \sum_{n=0}^{N-1} J(n\Delta x) \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{c} n\Delta x \cdot k\Delta \nu\right). \quad (3.31)$$

La gráfica de $B(k\Delta \nu)$ contra $k\Delta \nu$ corresponde al espectrograma digitalizado, y es desplegada en la pantalla de una computadora.

Los espectrómetros por transformada de Fourier poseen ciertas ventajas con respecto a los espectrómetros dispersivos:

- a) El tiempo requerido para obtener un espectrograma es muy corto comparado con los espectrómetros dispersivos. La señal del interferograma se conoce como señal "multiplex" porque el detector hace una lectura de todas las frecuencias de manera simultánea. Como resultado de esto se pueden lograr espectrogramas, de una resolución aceptable, en tiempos del orden de segundos; mientras que los espectrómetros dispersivos requieren de diez a quince minutos.

- b) No se necesitan rendijas que limitan la cantidad de energía que llega al detector. En los espectrómetros dispersivos éstas son necesarias para dar mayor resolución. Así que, en los espectrómetros por transformada de Fourier, llega al detector una cantidad mayor de radiación, lo cual resulta en una mayor sensibilidad del mismo.
- c) La muestra no se encuentra inmediatamente después de la fuente, por lo cual se calienta mucho menos que en los espectrómetros de dispersión.
- d) En el espectrograma no aparecen las contribuciones por emisión de la muestra. En un espectrómetro por transformada de Fourier, el detector responde a las frecuencias que son moduladas al pasar por el interferómetro. La muestra, casi siempre, se encuentra después del interferómetro y antes del detector. Por lo tanto la radiación que podría ser emitida por la muestra no es modulada y, en consecuencia, no es detectada. Como resultado, no aparecen bandas de emisión en el espectrograma. Tampoco se detecta luz parásita, de tal forma que no es necesario trabajar con condiciones de iluminación especiales.

Algunas características adicionales del espectrómetro utilizado

El aparato utilizado para recabar los datos experimentales es un espectrómetro por transformada de Fourier, marca *Nicolet (System 800)*, cuya resolución normal es de 4cm^{-1} , aunque se puede trabajar, bajo ciertas condiciones, con una resolución máxima de 0.09 cm^{-1} [3.3] En la figura 3.4 se presenta un diagrama óptico detallado del mismo.

La fuente utilizada por el espectrómetro es llamada *global* (glow bar). Consiste en un cilindro de SiC de 6 a 8 mm de diámetro, el cual es conductor a temperatura ambiente. El global se calienta mediante una corriente eléctrica elevada. Su emisión corresponde a alrededor del 75 % de la de un cuerpo negro a 1400 K [3.4]. Esto significa, de acuerdo a la ley de desplazamiento de Wien ($\lambda T = 2.8978 \times 10^{-3}\text{ mK}$), que la densidad de energía monocromática $E(\lambda)$ es máxima en $\lambda = 2.1\ \mu\text{m}$ ($\lambda^{-1} = 4800\text{ cm}^{-1}$), que corresponde al infrarrojo cercano.

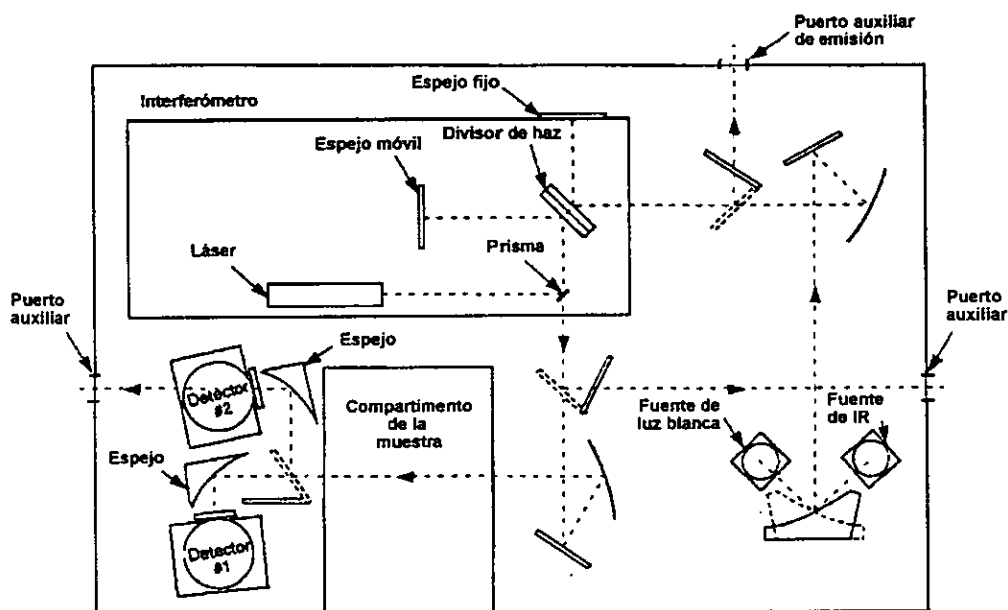


Figura 3.3. Diagrama óptico detallado del espectrómetro utilizado

3.6.2. Técnicas de transmisión

Los materiales sólidos generalmente presentan una absorción demasiado grande como para permitir la transmisión directa. Sólo en algunos casos se pueden lograr películas muy delgadas del material que permitan, sin mezclarlo con otros, obtener un espectro por transmisión.

En los sólidos en forma de polvo, además del problema de absorción se presenta otro: gran parte de la radiación transmitida es dispersada. Como la dispersión es proporcional a la diferencia entre los índices de refracción, se obtiene alguna mejoría poniendo el sólido finamente pulverizado en un medio líquido cuyo índice de refracción coincida con el de la sustancia. El medio sirve al mismo tiempo como diluyente. Con frecuencia se usa para este fin aceite de hidrocarburo (nujol), o aceite de un polímero de fluorocarburo (fluorolube); ambos tienen sus propias bandas de absorción. Para preparar esta muestra *pulverizada en aceite*, se muelen unos miligramos del polvo en una gota de aceite hasta que se obtiene una

pasta muy fina, que entonces se extiende como una película delgada entre dos capas de cloruro de sodio (NaCl)⁴.

Otra técnica para preparar muestras sólidas diluidas es el método del comprimido de bromuro de potasio (KBr) y es la que ha sido utilizada en el presente trabajo. La muestra se muele con bromuro de potasio pulverizado y luego se comprime en un troquel, a una presión de 700 kg/cm² ($\sim 7 \times 10^7$ Pa), en una prensa hidráulica. El delgado disco así formado es suficientemente transparente y sólo muestra dispersión apreciable en longitudes de onda menores que 10 μm . Como el bromuro de potasio es higroscópico, y casi es imposible eliminar el agua atmosférica, en las muestras preparadas por este método se observa siempre la banda del OH. Se pueden utilizar otros materiales aparte del bromuro de potasio, a veces el polietileno en polvo ofrece ventajas.

Las técnicas de transmisión antes descritas son destructivas, en el sentido de que es necesario laminar o pulverizar el material que ha de ser analizado.

3.6.3. La técnica de reflectancia difusa

La técnica de espectroscopía por reflexión difusa muestra una serie de ventajas al ser comparada con la anteriormente descrita. El carbón, por ejemplo, es una sustancia muy difícil de analizar por la técnica de transmisión, pero se pueden obtener buenos espectros a través de la reflectancia difusa. Muchas sustancias en su estado natural (por ejemplo, polvos y sólidos con superficies rugosas) presentan reflexión difusa; es decir, la luz que incide sobre ellos es dispersada en todas las direcciones, en contraste con lo que sucede con la reflexión especular en donde el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión.

Existen diferentes accesorios que se acoplan al espectrómetro, generalmente en el lugar del portamuestras, y que permiten obtener espectros por reflexión difusa. El diagrama óptico del aditamento utilizado se muestra en la figura 3.4. Consta de dos espejos elipsoidales; uno de los elipsoides enfoca el haz incidente sobre la muestra, mientras que el segundo recoge la radiación que es reflejada de manera difusa.

⁴ El NaCl y el KBr son materiales transparentes a bandas muy amplias de radiación infrarroja.

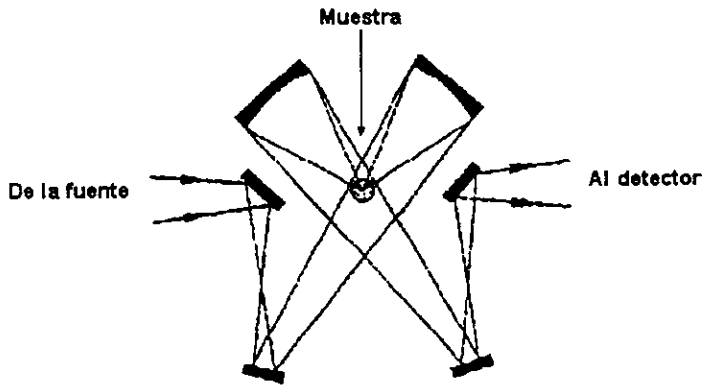


Figura 3.4. Esquema óptico del accesorio para reflectancia difusa utilizado.

La reflectancia difusa es una técnica que ha despertado gran interés, ya que muchas sustancias naturales se comportan como reflectores difusos y tienen superficies que presentan dificultades si se les quiere estudiar con otros métodos. Además los espectros de la mayoría de las muestras sólidas pueden medirse sin ningún tipo de preparación. Esto significa que al no tener que hacer modificaciones a la muestra, la espectroscopía por reflexión difusa es una técnica de análisis directa y *no destructiva*.

Normalmente no se requiere que el espesor de la muestra sea mayor que 3 mm, que es suficiente para eliminar cualquier posible efecto del portamuestras. Sustancias altamente absorbentes pueden tener espesores menores.

3.7. Referencias y obras consultadas

Referencias

- [3.1] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy*, VCH, New York, 1995 p.2 y ss.
- [3.2] R. Tolman, *The principles of statistical mechanics*, Dover, New York (1980).
- [3.3] Manual de operación del espectrómetro FT-Raman. Editado por Nicolet Analytical Instruments, 1990.
- [3.4] W. Brügel, *Zeitschrift für Physik*, 127:400 (1950).

Obras consultadas

- N. Alpert, *IR-Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, Plenum/Roseta, New York (1983).
- R. Chang, *Basic principles of Spectroscopy*, Mc-Graw-Hill, New York (1971).
- A. Cross, *Practical infrared spectroscopy*, 3a edición, Butterworths, Londres (1969).
- G. Herzberg, *Infrared and Raman spectra*, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1945).
- M. Hollas, *Modern Spectroscopy*, 3a edición, Wiley, New York (1996).
- B. Schrader, *Practical Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Academic Press (1990).
- S. Svanberg, *Atomic and Molecular Spectroscopy: Basic aspects and practical applications*, 2a edición, Springer (1992).
- K. Nakanishi, *Infrared absorption spectroscopy*, Nankodo Company Limited, Tokyo (1962).
- J. Steinfeld, *Molecules and radiation: An introduction to modern molecular spectroscopy*, 2a edición, MIT Press, Londres (1989).

4. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

En 1953, el físico alemán Rudolf Mössbauer comenzó a investigar la absorción de los rayos gamma por la materia, y en 1957 observó por vez primera el fenómeno conocido actualmente como efecto Mössbauer [4.1]: Por esta observación ganó en 1961 el Premio Nobel de Física.

Cuando un átomo radiactivo emite un rayo gamma, habitualmente se produce un efecto de retroceso. Mössbauer descubrió que en ciertas sustancias radiactivas en las que los átomos se encuentran en una estructura cristalina, no se produce el retroceso. Si un rayo gamma incide en un átomo del mismo elemento contenido en una estructura cristalina semejante, el rayo gamma es absorbido, para ser reemitido poco tiempo después con exactamente la misma frecuencia, aunque en una dirección generalmente distinta.

4.1. Absorción resonante

La ley de conservación de momento establece que cuando un núcleo libre emite un fotón gamma, con momento E_0/c , éste adquiere un momento de igual magnitud pero en dirección opuesta. Por lo tanto, si la radiación se emite en la dirección x , se tiene que

$$Mv_f = M(v_i + \Delta v) + \frac{E_0}{c}, \quad (4.1)$$

en donde M es la masa del núcleo atómico, v_i es la componente de la velocidad del núcleo en la dirección x , antes de que se produjera la emisión, $\Delta v = v_f - v_i$ es el cambio en la velocidad como resultado de la emisión y E_0 es la energía de la radiación.

En ausencia de fuerzas externas, es posible escoger un marco de referencia en el que $v_i = 0$. Es decir, $\Delta v = v_f$, con lo que la ecuación (4.1) se podría simplificar como

$$v_f = -\frac{E_0}{Mc}, \quad (4.2)$$

y de aquí se sigue que el cambio en la energía cinética del núcleo (energía de retroceso) es de

$$E_r = \frac{E_0^2}{2Mc^2}. \quad (4.3)$$

Por lo tanto, la energía de los fotones radiados decrece en E_r .

Cuando un núcleo libre, en vez de emitir, absorbe radiación de momento E_0/c ; éste, de manera similar, experimenta un cambio E_r en su energía cinética. De esta manera, las líneas de absorción y de emisión presentan un corrimiento de $2E_r$.

Por otra parte, las líneas espectrales de emisión y absorción presentan un *ensanchamiento natural*, que puede ser calculado a partir del principio de incertidumbre de Heisenberg, tal y como ya se explicó en el capítulo anterior. Recordemos que el ancho natural (ΔE que en este caso representaremos como Γ) depende del tiempo de vida (τ) del estado excitado de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\Gamma \tau \approx \hbar. \quad (4.4)$$

Dado lo anterior, sería posible que a pesar del retroceso E_r de los núcleos emisor y receptor, existiera absorción resonante, tal y como se muestra en la figura 4.1.

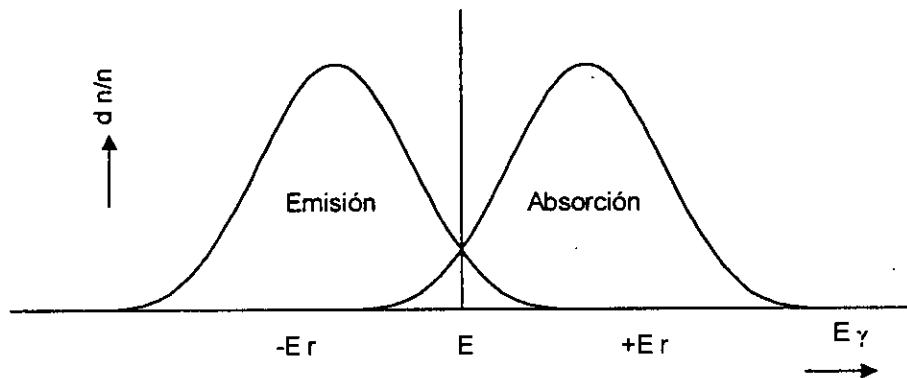


Figura 4.1. Corrimiento entre la línea de emisión y de absorción, por la energía de retroceso E_r de los núcleos. La zona de traslape es en la que ocurre la resonancia.

Sin embargo, en el caso de los núcleos libres, este corrimiento sería mayor que el ancho natural de la línea correspondiente a la transición nuclear con lo cual se perdería totalmente la "sintonía" en el proceso resonante, ya que no habría traslape.

Para que se presente el efecto Mössbauer, es decir, la posibilidad de transferencia de energía sin transferencia de momento; es necesario que los núcleos involucrados se encuentren dentro de una estructura cristalina. La mecánica cuántica explica este fenómeno: De acuerdo al modelo de Einstein, una red cristalina sólo puede tener energías con valores de $0, \hbar\omega_E, 2\hbar\omega_E, 3\hbar\omega_E \dots$. De esta manera, si E_r es menor que $\hbar\omega_E$, la red no puede absorber la energía de retroceso y entonces el rayo gamma se emite con energía $E_1 = E_0 + E_r$, en donde E_0 es la energía de emisión del núcleo libre. La fracción de eventos que ocurren sin

emisión fonónica (tanto en la emisión como en la absorción del gamma) se conoce como la fracción Mössbauer y viene dada por [4.2, 4.3]:

$$f = \exp\left(-\frac{E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{\hbar^2 c^2}\right), \quad (4.5)$$

donde $\langle x^2 \rangle$ es la amplitud vibracional cuadrática media del núcleo en la dirección de la radiación y E_γ la energía del rayo gamma. Obviamente, la expresión para $\langle x^2 \rangle$ depende de las propiedades vibracionales de la red cristalina y en sólidos reales puede ser muy compleja, pero siempre es posible idealizar el cristal y aplicar el modelo de Debye. En este caso, la expresión que se obtiene [4.3] para la fracción Mössbauer es:

$$f = \exp\left\{-\frac{6E_r}{k\theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right]\right\}, \quad (4.6)$$

con E_r la energía de retroceso del núcleo, k la constante de Boltzmann y θ_D la temperatura de Debye del cristal. De la ecuación anterior, es claro que f es grande cuando θ_D es grande (es decir, una red con enlaces cristalinos fuertes) y cuando la temperatura T es pequeña. En el límite, cuando $T \rightarrow 0$, la ecuación (4.6) se transforma en:

$$f_{T \rightarrow 0} = \exp\left\{-\frac{3E_r}{2k\theta_D}\right\}. \quad (4.7)$$

Es decir, la absorción ó emisión resonante sin retroceso se optimiza si el núcleo está fuertemente ligado a una red cristalina a baja temperatura.

4.2. Forma de la línea de absorción

Para obtener un espectro Mössbauer se utiliza, como fuente de rayos gamma, al núcleo emisor en su estado excitado, embebido en una matriz sólida. La radiación emitida es absorbida por los núcleos del sistema bajo estudio. Sin embargo, durante la obtención de un espectro Mössbauer frecuentemente sucede que los núcleos que se encuentran en el emisor y en el absorbedor están sujetos a interacciones diferentes (p.ej. se encuentran en ambientes químicos distintos). En este caso, la energía necesaria para que se dé una excitación en los núcleos del absorbedor será distinta de la energía que será radiada por los núcleos en el emisor. Bajo estas circunstancias, la siguiente ecuación será casi siempre válida:

$$\Delta E_s - \Delta E_a > \Gamma_s + \Gamma_a, \quad (4.8)$$

en donde ΔE representa la energía necesaria para que se dé una emisión o una absorción, los subíndices s y a se refieren al emisor y al absorbedor, respectivamente, y Γ , como ya se había dicho, representa el ensanchamiento natural de las líneas espectrales como consecuencia del principio de incertidumbre de Heisenberg. Se puede ver que en los casos en los que la expresión (4.8) se cumple, no habrá traslape entre las líneas de emisión y de absorción, o éste será prácticamente despreciable.

A pesar de esto, aún es posible lograr una absorción resonante valiéndose del efecto Doppler al poner en movimiento, mediante un servomecanismo, al emisor o al absorbedor (generalmente se prefiere, por razones prácticas, poner en movimiento al emisor). Si la velocidad relativa (v) entre el emisor y el absorbedor es tal que se satisface la siguiente expresión:

$$\frac{v}{c} E = \Delta E_s - \Delta E_a, \quad (4.9)$$

entonces habrá un máximo en la absorción resonante. A velocidades mayores o menores, la resonancia disminuirá hasta que sea cero. La forma de un espectro Mössbauer, es una gráfica de transmisión versus la velocidad relativa entre la fuente y el absorbedor, es decir, versus la energía efectiva del rayo gamma (ver figura 4.2).

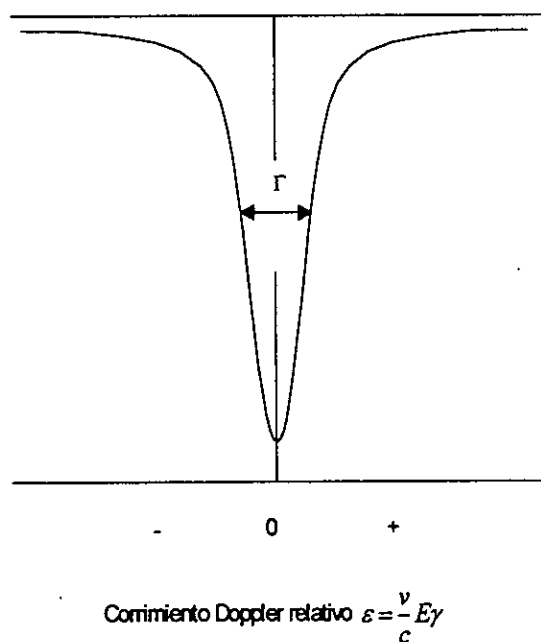


Figura 4.2. Espectro Mössbauer de transmisión en función del corrimiento Doppler.

La forma de la línea de absorción es fácilmente derivable. Si la probabilidad de emisión sin retroceso de la fuente es f_f y la radiación tiene un ancho de línea Γ , la distribución de energías en torno a la energía de los fotones emitidos E_γ , viene dada por la fórmula de Breit-Wigner [4.4], que nos conduce a una distribución Lorentziana; esto es:

$$N(E)dE = \frac{f_f \Gamma}{2\pi} \frac{dE}{(E - E_\gamma)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (4.10)$$

con $N(E)$ el número de transiciones con una energía entre E y $E+dE$. Análogamente, la probabilidad de absorción resonante tiene un perfil determinado por:

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_\gamma)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (4.11)$$

donde σ_0 es una constante nuclear llamada la sección transversal de absorción y viene dada por:

$$\sigma_0 = 2\pi \left(\frac{\hbar c}{E_\gamma} \right)^2 \frac{2I_e + 1}{2I_b + 1} \cdot \frac{1}{1 + \alpha} \quad (4.12)$$

donde I_b e I_e son, respectivamente, el espín nuclear del estado básico y del estado excitado y α es la constante de conversión interna. En consecuencia, la línea experimental será la convolución de dos expresiones, que también es una Lorentziana.

4.3. Isótopos Mössbauer

Para observar el efecto Mössbauer se deben cumplir varios requisitos:

1. La energía del rayo gamma debe estar en el intervalo entre 10 y 150 keV, de preferencia menor que 50 keV, ya que tanto la fracción Mössbauer f como la sección transversal resonante σ_0 decrecen cuando E_γ crece.
2. La vida media del primer estado excitado del núcleo, la cual determina el ancho de línea (Γ), debe estar entre 1 y 100 ns, ya que si ésta es más grande, Γ es muy estrecha, y cualquier vibración mecánica puede destruir la resonancia; si es más pequeña, la línea es tan ancha que puede ocultar las interacciones hiperfinas.

3. Para que una fuente tenga utilidad práctica, debe existir un precursor que tenga una vida media larga que pueble el estado excitado.
4. El isótopo en su estado básico debe ser muy abundante.

En la primera observación del efecto Mössbauer se utilizó ^{191}Ir . Medio siglo después, este efecto se ha detectado en más de un ciento de isótopos. Sin embargo, en las aplicaciones prácticas de la espectroscopía Mössbauer, se emplean un número mucho menor de isótopos, en los cuales las condiciones para observar el efecto y obtener información útil son particularmente favorables. En la figura 4.3 se muestra una tabla periódica, en donde se distinguen los elementos que presentan isótopos Mössbauer.

1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8	1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	0		
H 1															He 2		
Li 3	Be 4									B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10		
Na 11	Mg 12									Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18		
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88	Ac 89	Rf 104	Ha 105	?? 106												
Lantánidos	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71			
Actínidos	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103			

Figura 4.3. Tabla periódica en la que se distinguen los elementos que presentan isótopos Mössbauer. Se muestran rayados verticalmente los elementos en donde es más fácil observar el efecto y que son los que han sido más ampliamente estudiados, mientras que aquellos en los que es más difícil observar el efecto se muestran rayados diagonalmente.

Ya que el isótopo ^{57}Fe presenta muchas ventajas que hacen factible su utilización en la espectroscopía Mössbauer, en la gran mayoría de los experimentos se emplea este elemento para investigar sistemas que contienen hierro¹.

De esta manera, la resonancia más usada corresponde a la transición de 14.4 keV del ^{57}Fe , cuyo precursor es el ^{57}Co , el cual decae, por captura electrónica, al segundo nivel excitado del ^{57}Fe de (136.4 keV), que a su vez puebla el primer estado excitado ($I_e = 3/2$), el cual decae al estado básico ($I_b = 1/2$) emitiendo un fotón de 14.4 keV (ver figura 4.4). El tiempo de vida de este estado es de $\tau = 97.7$ ns, así que el ancho de línea, calculado a partir de las relaciones de indeterminación de Heisenberg, es de $\Gamma_H = 4.67 \times 10^{-9}$ eV (0.096 mm/s). Puesto que las líneas de emisión y de absorción se superponen, hay que convolucionar las curvas y, en ausencia de factores que puedan producir ensanchamientos, el ancho experimental (Γ) de la línea de ^{57}Fe es $2\Gamma_H$, que en términos de la velocidad Doppler ($v/c = \Gamma / E_\gamma$) es de 0.192 mm/s. Podemos pensar que un corrimiento en la línea Mössbauer, de la mitad del ancho experimental, ya es detectable, de forma que:

$$\frac{\Delta E}{E_\gamma} = \frac{\Gamma}{E_\gamma} = \frac{4.67 \times 10^{-9} (\text{eV})}{14.4 \times 10^3 (\text{eV})} = 3.2 \times 10^{-13} \quad (4.13)$$

De lo anterior vale la pena resaltar la precisión intrínseca de esta técnica experimental, que es capaz de detectar cambios fraccionales de energía del orden de 10^{-13} .

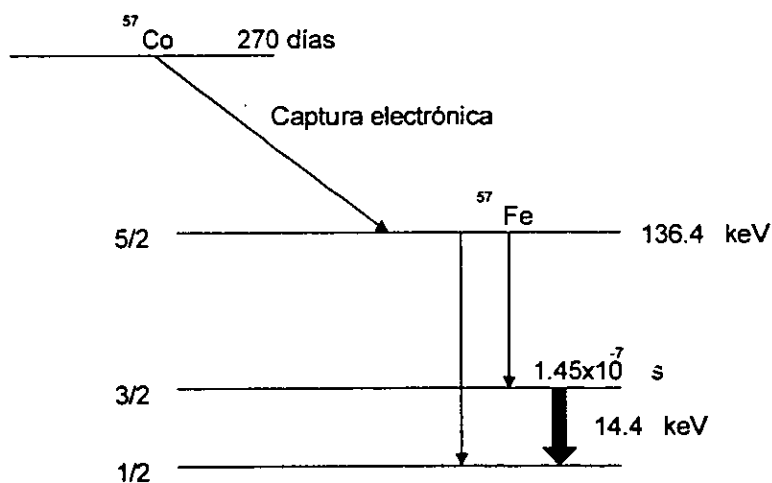


Figura 4.4. Esquema de desintegración del ^{57}Co .

¹ Entre 1953 y 1982 [6] se publicaron alrededor de cien artículos concernientes a los isótopos que se muestran rayados diagonalmente en la figura 3.3, mientras que en ese mismo período se publicaron más de 10 000 artículos concernientes a estudios realizados con el isótopo ^{57}Fe .

Uno de los aspectos experimentales más importantes es la matriz en la que se monta el núcleo emisor, ya que debe tener una fracción Mössbauer grande y una sola línea de emisión o, lo que es lo mismo, que la línea no se desdoble por las interacciones hiperfinas. Por lo general se escoge una matriz con estructura cúbica de paladio, platino ó rodio y el ^{57}Co se difunde en el metal.

4.4. Interacciones hiperfinas

Ya que la mitad del ancho de una línea espectral Mössbauer es pequeña (4.67×10^{-9} eV para el caso del hierro), el espectro es muy sensible a pequeños cambios en los niveles energéticos debidos a interacciones del núcleo con sus alrededores (p. ej, la interacción del núcleo con la nube electrónica o con otros átomos del cristal). De esta manera es posible estudiar

1. La interacción coulombiana entre la carga electrónica y la carga nuclear. Este efecto produce un corrimiento en los niveles nucleares que se traduce en un corrimiento de la línea de absorción respecto al cero de la velocidad relativa y es conocido como el corrimiento isomérico (δ).
2. La interacción cuadrupolar eléctrica entre el momento cuadrupolar nuclear y el tensor gradiente de campo eléctrico, generado por los alrededores en el núcleo. Este efecto produce un rompimiento parcial de la degeneración energética de los niveles nucleares que se traduce, en el caso del ^{57}Fe , en un desdoblamiento de la línea de resonancia.
3. La interacción dipolar magnética entre el momento magnético del núcleo y un campo magnético, que puede ser interno ó externo. En este caso hay un rompimiento total de la degeneración y los espectros, en el caso del ^{57}Fe , constan de seis líneas de absorción.

4.4.1. Corrimiento isomérico

El corrimiento isomérico es el resultado de la interacción coulombiana de la carga nuclear con la carga electrónica. En muchos casos es conveniente considerar la interacción coulombiana entre los electrones y el núcleo con un modelo de cargas puntuales, que predice que no hay cambio en la energía de interacción coulombiana, cuando un núcleo decae de su estado excitado a su estado básico. Sin embargo, el núcleo tiene un tamaño finito y la función de onda de los electrones s y $p_{1/2}$ (estos últimos si se toma en cuenta el caso relativista) es

diferente de cero en el origen nuclear. Por lo tanto, puede existir un cambio fraccional en la energía durante la transición.

La energía coulombiana para un electrón de carga $-e$, moviéndose en el campo de fuerza de un núcleo de carga $+Ze$, viene dada por:

$$E_0 = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty |\Psi(r)|^2 \frac{d\tau}{r} \quad (4.14)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, r la distancia radial y $-e |\Psi(r)|^2$ es la densidad de carga en el volumen $d\tau$. Si el núcleo tiene forma esférica con un radio R , la ecuación (4.14) sólo es válida para $r > R$; pero si $r < R$, hay que hacer una corrección a la energía (W), suponiendo un modelo para la densidad de carga del protón dentro del núcleo [4.5, 4.6]. Si ésta se toma como uniforme tenemos que

$$W = \frac{1}{10\epsilon_0} Ze^2 R^2 |\Psi_s(0)|^2, \quad (4.15)$$

donde $|\Psi_s(0)|^2$ es la función de onda electrónica en el origen nuclear.

Si el radio nuclear sufre un pequeño cambio ΔR , durante la transición del estado excitado al básico, habrá simultáneamente un cambio en la energía electrostática dado por:

$$\Delta W = \frac{1}{5\epsilon_0} Ze^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} |\Psi_s(0)|^2. \quad (4.16)$$

El valor $\Delta R/R$ es característico para cada transición y es del orden de 10^{-4} . Puesto que la espectroscopía Mössbauer compara la diferencia energética de las transiciones nucleares entre la fuente y el absorbedor, el corrimiento isomérico (también llamado químico) observado, viene dado por:

$$\delta = \frac{1}{5\epsilon_0} Ze^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \left(|\Psi_s(0)_A|^2 - |\Psi_s(0)_f|^2 \right) \quad (4.17)$$

donde $|\Psi_s(0)_A|^2$ y $|\Psi_s(0)_f|^2$ son las densidades electrónicas de los electrones s (y $p_{1/2}$) en el origen nuclear de la fuente y el absorbedor, respectivamente.

4.4.2. Interacción cuadripolar eléctrica

Cualquier núcleo con un espín mayor que $\frac{1}{2}$ tiene una distribución de carga asimétrica. El momento cuadripolar de esta distribución se representa como Q y viene dado por:

$$eQ = \int \rho r^2 (3\cos^2\theta - 1) d\tau \quad (4.18)$$

donde e es la carga del protón y ρ la densidad de carga nuclear en el elemento de volumen $d\tau$, que está localizada a una distancia r desde el centro del núcleo y formando un ángulo θ con el eje de cuantización del espín nuclear.

El hamiltoniano que describe la interacción del momento cuadripolar nuclear con la distribución de carga electrónica puede escribirse como [4.7]:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{6} eQ \cdot \nabla E, \quad (4.19)$$

donde ∇E es un tensor llamado gradiente de campo eléctrico

$$\nabla E = -V_{ij} = -\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \quad (4.20)$$

Escogiendo un sistema de ejes principales, para que el tensor sea diagonal, y en forma tal que el eje z esté en la dirección de la máxima componente del gradiente de campo eléctrico ($V_{zz} = eq$) y tal que $|V_{zz}| > |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$, la ecuación (4.19) se transforma en (tomando en cuenta la ecuación de Laplace ($V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$)):

$$\mathcal{H} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} [V_{xx} I_x^2 + V_{yy} I_y^2 + V_{zz} I_z^2] = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)] \quad (4.21)$$

donde I^2 , I_x , I_y e I_z son los operadores del espín nuclear y $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$ es el llamado parámetro de asimetría. Si η es cero, los niveles energéticos vienen dados por:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m_z^2 - I(I+1)] \quad (4.22)$$

donde m_z es el número cuántico de espín y puede tomar los valores de $I, I-1, \dots, -I$. En el caso del ^{57}Fe , el estado excitado ($I_e = 3/2$) se desdobra en dos subniveles, rompiéndose parcialmente la degeneración: uno para $m_z = \pm 3/2$ y una energía $+e^2 q Q/4$ y el otro para $m_z = \pm 1/2$ y una energía $-e^2 q Q/4$, mientras que en el

estado básico ($I_b = 1/2$) no se rompe la degeneración y, por lo tanto, no sufre desdoblamiento alguno.

En el caso que η sea mayor que cero, sólo existe solución exacta para $I=3/2$ y ésta es:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m_z^2 - I(I+1)] (1 + \eta^2 / 3)^{1/2}, \quad (4.23)$$

En el caso del ^{57}Fe , el espectro resultante es un doblete (ver figura 4.5) con una separación

$$\Delta Q = (e^2 q Q / 2) (1 + \eta^2 / 3), \quad (4.24)$$

que es el llamado desdoblamiento cuadripolar.

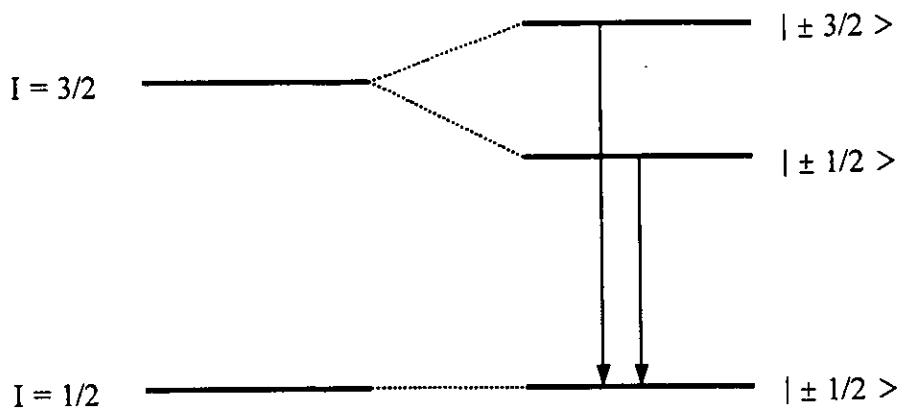


Figura 4.5. Desdoblamiento cuadripolar para la transición del estado $I_a = 3/2$ al estado $I_b = 1/2$.

4.4.3. Interacciones magnéticas

La segunda de las interacciones hiperfinas es el efecto Zeeman nuclear, que se produce cuando existe un campo magnético en el núcleo. Este campo magnético puede ser producido por la red cristalina, vía interacciones de intercambio, o bien por un campo externo aplicado.

El hamiltoniano que describe la interacción dipolar magnética viene dado por:

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -g\mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{H}, \quad (4.25)$$

en donde $\boldsymbol{\mu}$ es el momento magnético nuclear, \mathbf{I} es el espín nuclear, g el factor de Landé nuclear ($g = \mu/I\mu_N$) y μ_N el magnetón nuclear de Bohr. Suponiendo que \mathbf{H} está sobre el eje z , los valores propios del hamiltoniano vienen dados por:

$$E_m = -\frac{\mu H m_z}{I} = -g\mu_N H m_z, \quad (4.26)$$

donde m_z es el valor propio de I_z ($m_z = I, I-1, \dots, -I$); es decir, la interacción rompe totalmente la degeneración y desdobra un nivel con espín nuclear I en $2I+1$ subniveles. Las reglas de selección en el caso de transiciones dipolares magnéticas ($\Delta m_z = 0, \pm 1$), determinan el número de líneas observadas. Por ejemplo, en el caso del ^{57}Fe (la transición Mössbauer es del estado $I_e = 3/2$ al $I_b = 1/2$) sólo pueden ocurrir seis de las ocho transiciones posibles (ver figura 4.6).

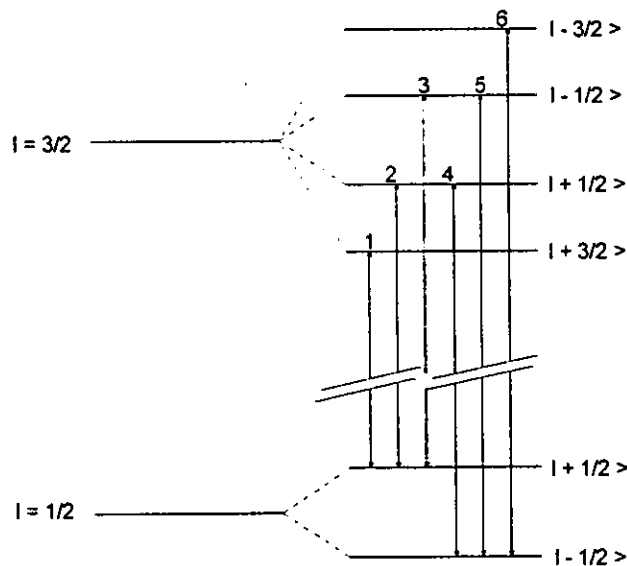


Figura 4.6. Desdoblamiento magnético para la transición del estado $I_e=3/2$ al estado $I_b=1/2$.

4.4.4. Interacciones combinadas

Cuando están presentes tanto la interacción magnética como la cuadripolar, no es de sorprender que el espectro hiperfino se complique considerablemente, ya que ambas tienen que ver con la orientación del momento cuadripolar nuclear respecto de la dirección del gradiente de campo eléctrico y de la dirección del campo magnético y puesto que los ejes principales no son necesariamente colineales, el efecto resultante puede ser muy complejo.

El hamiltoniano, que es la suma de las dos interacciones, no tiene solución general; sólo existen soluciones particulares, por ejemplo, para la transición $1/2 \rightarrow 3/2$, cuando la interacción cuadripolar es mucho más débil que la magnética y puede ser tratada como una perturbación a esta última. En este caso, los niveles energéticos vienen dados por:

$$E_{QM} = -g\mu_N H m_z + (-1)^{|m_z|+1/2} \frac{e^2 q Q}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (4.27)$$

en donde θ es el ángulo entre la dirección del campo magnético y el eje z del tensor gradiente de campo eléctrico. Todas las líneas magnéticas hiperfinas están corridas una cantidad

$$|\epsilon| = \frac{e^2 q Q}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right), \quad (4.28)$$

pero el ángulo θ y el valor $e^2 q Q$ no pueden ser determinados separadamente a partir de la posición de las líneas. La presencia de una pequeña perturbación cuadripolar es fácilmente visible porque el espectro ya no es simétrico con respecto al centro. Si por azar $\cos^2 \theta = 1/3$, entonces el segundo término de la ecuación (4.27) se hace cero y el espectro parece ser el de un desdoblamiento magnético hiperfino no perturbado. El signo de $e^2 q Q$ y la magnitud de η no pueden ser determinadas a partir del desdoblamiento cuadripolar de la transición de $1/2$ a $3/2$ en un absorbedor policristalino, porque el espectro es simétrico. Un medio para obtener esta información es remedir el espectro en un campo magnético grande aplicado externamente con una densidad de flujo magnético de 30-50 T. Es una costumbre aplicar el campo paralela o perpendicularmente al haz de los rayos gamma. El espectro resultante es de forma compleja, reflejando la orientación aleatoria del tensor gradiente del campo eléctrico con respecto al campo aplicado, pero no es simétrico, así que el signo de $e^2 q Q$ queda determinado. La forma del espectro puede ser calculada sumando numéricamente los espectros calculados individualmente para un número grande de orientaciones del tensor gradiente del campo eléctrico [4.8].

La resonancia del ^{57}Fe constituye uno de los mejores ejemplos de este método. El campo aplicado desdobra la componente $\pm 3/2$ del espectro cuadrupolar en un doblete aparente, y la componente $\pm 1/2$ en un triplete aparente.

4.5. Dispositivo experimental

El diseño experimental de un espectrómetro Mössbauer se muestra en la figura 4.7.

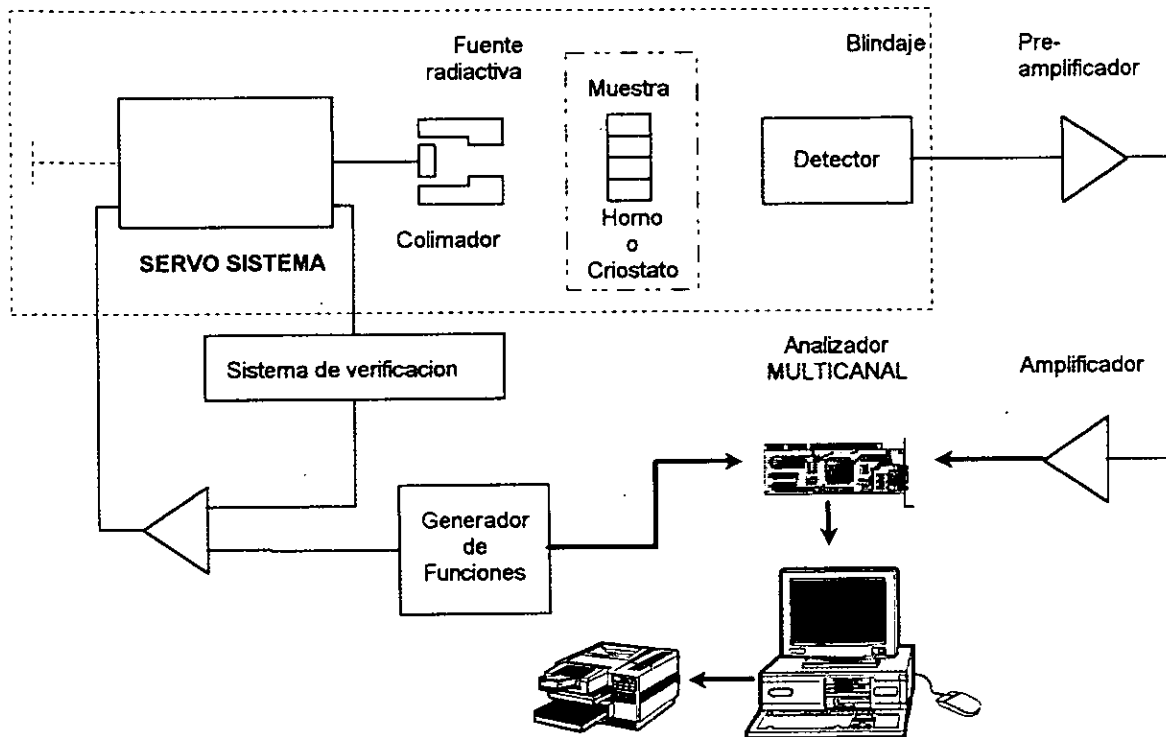


Figura 4.7. Diagrama en bloques de un espectrómetro Mössbauer.

La observación de un espectro Mössbauer requiere de una comparación entre la intensidad transmitida por el absorbedor, en y fuera de resonancia. Para lograr esto, es necesario que exista un movimiento relativo entre la fuente y el absorbedor. Una manera de lograrlo es moviendo la fuente radiactiva con aceleración constante en sincronía con el barrido de los canales de un multicanal, de tal forma que con cada canal se pueda asociar esencialmente una velocidad.

La fuente está fija en el eje de un motor y se cubre con un blindaje de plomo, de tal manera que solamente hay una abertura (colimador) que permite el paso de la radiación al absorbedor y de éste al detector.

El absorbedor puede colocarse en un crióstato o en un horno para variar su temperatura, ya que la variación con la temperatura de las diferentes cantidades medidas, puede relacionarse con procesos físicos importantes, como transiciones magnéticas, transiciones estructurales, etc.²

La radiación transmitida a través del absorbedor es recibida por un detector, que es un contador proporcional, y la señal se preamplifica y amplifica. Estos pulsos pasan a la tarjeta multicanal (la cual puede operar en forma de análisis de altura de pulsos o bien como multiescalador) que está instalada en una computadora, en la cual se hace la discriminación de la radiación, operándola como analizador de altura de pulsos; con ello se pueden eliminar los pulsos de energías mayores y menores que la de 14.4 keV. Hecho lo anterior, la tarjeta se opera en forma de multiescalador y los datos se registran y almacenan en la computadora.

² Sin embargo, en el presente trabajo no se ha hecho uso del crióstato, ya que el propósito del mismo es sentar las bases de una metodología de identificación de pigmentos que pueda ser utilizada *in situ*; obviamente, el uso de altas temperaturas para el estudio de pigmentos ya aplicados a diversas piezas puede provocar un daño térmico en las obras.

4.6. Referencias y obras consultadas

Referencias

- [4.1] R. Mössbauer (1958) Z. Physik, **151**, 124.
- [4.2] J. Petzolt (1961) Z. Physik, **163**, 71.
- [4.3] H. Fraunfelder, *The Mössbauer Effect*, W.A. Benjamin Inc., New York, 1962.
- [4.4] G. Breit and E. Wigner (1936) Phys. Rev. **49**, 519
- [4.5] G. Breit (1958), Rev. Mod. Phys. **30**, 507.
- [4.6] G. Long, ed. *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. I, Plenum Press, New York, 1984.
- [4.7] R. Wangsness, *Campos electromagnéticos*, Ed. Limusa, México, 1995, p. 163 y ss.
- [4.8] T. C. Gibb, *Principles of Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall, London, 1976, p. 36.

Obras consultadas

- V.I. Goldanskii and R.H. Herber, *Chemical Applications of Mössbauer Effect*, Academic Press, New York, 1968.
- H. Fraunfelder, *The Mössbauer Effect*, W.A. Benjamin Inc., New York, 1962.
- N.N. Greenwood and T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd., London, 1971.
- T.C. Gibb, *Principles of Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd, London, 1976.
- L. May, *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy*, Plenum Press, 1968.
- J.M. Blatt and V.F. Weisskopf, *Theoretical Nuclear Physics*, John Wiley and Sons, 1952.
- G.K. Wertheim, *Mössbauer Effect: Principles and Applications*, Academic Press, 1964.
- C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, Editorial Reverté, 1981.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

PRIMERA PARTE:

ESPECTROS INFRARROJOS

5.1 Información preliminar

Bandas ajenas a los compuestos estudiados

Cuando se interpreta un espectrograma infrarrojo, es conveniente tener en cuenta que pueden aparecer bandas de absorción que no estén asociadas con la sustancia estudiada, sino con el aire atmosférico circundante a la muestra, con impurezas presentes en la muestra (especialmente en su superficie) y que no necesariamente se deben a un mal manejo de la misma.

Como ya se mencionó anteriormente, para la obtención de los espectros infrarrojos por transmisión se utilizó el método del comprimido, en el cual se forma una pastilla de bromuro de potasio con una pequeña concentración de la sustancia que se desea estudiar. Aunque el bromuro de potasio no presenta por sí mismo excitaciones en la región del infrarrojo mediano, es posible observar bandas de absorción debido a la presencia de humedad, ya que este compuesto es higroscópico.

En la siguiente página se muestran dos espectrogramas¹ del bromuro de potasio empleado en la elaboración de las pastillas que se usaron para la obtención de los espectros por transmisión. En el primero de ellos (figura 5.1.) se aprecian las bandas de absorción del agua [5.1] localizadas² entre 3650 y 3200 cm^{-1} y entre 1680 y 1580 cm^{-1} , así como una estructura de bandas más, localizada en torno a 1114 cm^{-1} . Asimismo se aprecian dos pequeñas bandas debidas a la presencia de dióxido de carbono atmosférico localizadas en 2368 y 2340 cm^{-1} y una banda más localizada en 665 cm^{-1} . También existe otra zona de absorción compuesta por delgadas bandas, que se extiende de 1440 hasta 1384 cm^{-1} , teniendo su absorción más intensa en una de sus orillas (1384 cm^{-1}). Esta zona puede ser asignada a impurezas de carbonato inorgánico [5.2] presentes en la sal de bromuro de potasio. Se ha descartado la posibilidad de que la presencia de carbonatos se deba a contaminación consecuencia de mal manejo o almacenamiento de esta sustancia, ya que un segundo espectrograma (no mostrado aquí), de la misma sal, pero de una muestra proporcionada por otro laboratorio nos arrojó esta misma zona de absorción.

¹ En lo sucesivo, todos los espectrogramas presentados incluirán la abreviación (T) o (RD) junto al título con el fin de denotar si han sido obtenidos por medio de la técnica de transmisión o de reflectancia difusa.

² Es importante señalar que todos los espectrogramas infrarrojos que se muestran en este capítulo fueron recabados a una resolución de 4 cm^{-1} ; razón por la cual, esta cantidad debe ser considerada como una incertidumbre asociada a las mediciones aquí presentadas.

Figura 5.1. Bromuro de potasio (T)

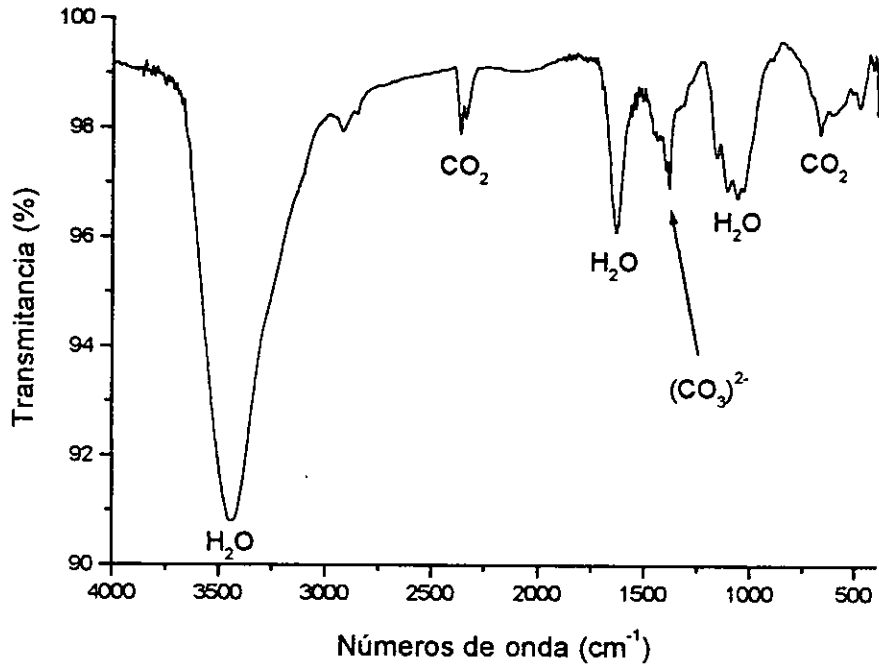
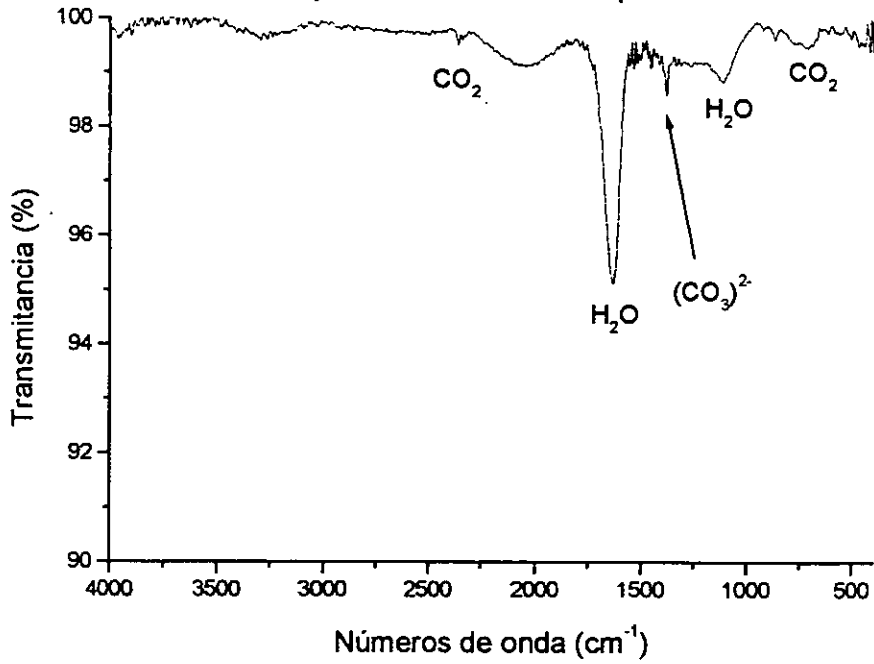


Figura 5.2. Bromuro de potasio (T)
después de ser calentado por 2 horas a 90°C



En la figura 5.2 se aprecia como, tras dos horas de calentamiento, la banda de absorción del agua localizada entre 1680 y 1580 cm^{-1} ha desaparecido³. Esto nos lleva a la conclusión de que esta banda se debía a humedad presente en la muestra. Por otro lado la estructura de bandas localizada en torno a 1114 cm^{-1} ha disminuido su amplitud en forma considerable. Sin embargo el pico que se localiza entre 1680 y 1580 cm^{-1} casi no ha disminuido su amplitud⁴ lo cual es indicativo de la presencia de agua estructural incorporada al bromuro de potasio.

Como se puede apreciar, las dos pequeñas bandas debidas a la presencia de dióxido de carbono localizadas en 2368 y 2340 cm^{-1} y en 665 cm^{-1} se mantienen presentes, aunque su amplitud ha disminuido. También la zona de absorción correspondiente a vibraciones del ion carbonato ha disminuido en amplitud, lo que sugiere que parte de estas impurezas se han dissociado o volatilizado debido al calentamiento⁵.

En la tabla 5.1 se listan las posiciones de algunas bandas espurias y las razones por las cuales pueden llegar a aparecer.

Es importante señalar que para recabar todos los espectros por transmisión mostrados en este capítulo (con excepción de la magnetita), se prepararon muestras pulverizadas del material a estudiar mezcladas con bromuro de potasio, teniendo una concentración en peso con respecto al bromuro de potasio de alrededor del 1%. Las pastillas formadas con esta mezcla tienen unas dimensiones aproximadas de 7mm de diámetro por 1 mm de espesor.

Aunque el bromuro de potasio que se utilizó para las pastillas se calentó con el fin de deshidratarlo, se observó que las bandas de humedad que se aprecian en su espectro infrarrojo se volvían a intensificar después de varios minutos, e incluso podían variar en magnitud de día a día dependiendo de las condiciones de humedad ambiental. Por esta razón, no se consideró el espectro de este compuesto como una referencia de fondo (background).

³ En la gráfica de la figura 5.2 se ha mantenido la misma escala que en la gráfica anterior a fin de que se facilite la comparación entre las amplitudes de las bandas en una y otra figura.

⁴ En la figura 5.1 el pico localizado en 1638 cm^{-1} (y cuyo ancho se extiende de 1680 a 1586) cm^{-1} tiene una transmitancia de 96.1%, mientras que en la figura 5.2 ese mismo pico tienen una transmitancia de 95.1%.

⁵ En particular, el bicarbonato de potasio (KHCO_3) se volatiliza a los 100 °C.

Tabla 5.1. Lista de bandas espurias que pueden aparecer en algunos espectrogramas

Posición aproximada (cm ⁻¹)	Origen
3700-3600	Pequeños rastros de humedad en un solvente inorgánico. Corresponde a vibraciones de O-H.
~3650	El agua incluida en la muestra da lugar a una banda muy estrecha.
3450-3300	Las muestras sólidas que contienen agua muestran una banda en esta región.
~3000	Contaminación debida al uso de recipientes de plástico. También se pueden observar bandas a 1450 y 1380 cm ⁻¹ . La contaminación de polietileno y polipropileno da lugar a una banda alrededor de los 725 cm ⁻¹ . La contaminación de poliestireno produce una banda alrededor de los 665 cm ⁻¹ .
~2350	Esta banda se debe a dióxido de carbono atmosférico. También se presenta una banda alrededor de los 665 cm ⁻¹ .
~2325	Muestras que se han almacenado a bajas temperaturas pueden exhibir una banda debido a dióxido de carbono disuelto en ellas.
2000-1280	El vapor de agua presente en el aire muestra muchas bandas estrechas dentro de este intervalo. Asimismo, el vapor de agua exhibe una banda angosta alrededor de los 1760 cm ⁻¹ .
~1755	En algunos materiales poliméricos se utilizan ftalatos como plastificantes. Estas sustancias muchas veces se lixivian y contaminan las muestras dando lugar a una banda localizada en 1725 cm ⁻¹ . Los ftalato pueden convertirse mediante oxidación en anhídrido ftálico el cual muestra una banda en 1755 cm ⁻¹ .
~1650	El agua presente en muchos materiales puede dar lugar a una banda ancha. Puede resultar muy difícil remover en su totalidad el agua presente en las muestras.
1450-1340	Nitrato que se forma por doble descomposición. Esta banda se observa en algunas ocasiones cuando se utilizan discos de bromuro de potasio para observar nitratos inorgánicos. Se debe a una reacción de doble descomposición del bromuro de potasio con el nitrato para dar lugar a nitrato de potasio.
~1430	Impurezas de carbonatos inorgánicos que se presentan en sales tales como el bromuro de potasio.
~1100	Presencia de sílice. Esto es muy frecuente en muestras provenientes de yacimientos naturales.
1100-1050	Contaminación de la muestra por pequeñas cantidades de vidrio pulverizado.
~1000	Esta banda se observa en ocasiones cuando se utilizan discos de bromuro de potasio para el estudio sulfatos inorgánicos. Se debe a una reacción de doble descomposición del bromuro de potasio con el sulfato para dar lugar a sulfato de potasio. También se puede presentar una banda en la región comprendida entre los 670 y los 580 cm ⁻¹ .
~825	De la misma forma que en el recuadro anterior, las muestras que contienen nitratos inorgánicos pueden reaccionar con los discos de bromuro de potasio.
730-720	Actualmente se ocupan de manera amplia recipientes de polietileno y polipropileno en los laboratorios, con lo cual resulta fácil que las muestras se contaminen con estas sustancias.
~670	Bandas debidas al estireno.
670-580	Presencia de sulfato de potasio como resultado de una reacción de doble descomposición
540-440	En esta región puede aparecer una banda debido a enlaces Si-O.
~475	Presencia de sílice.

5.2 Goetita

Se muestran dos espectros distintos de goetita: uno por transmisión y otro por reflectancia difusa. Es importante señalar que en ambas técnicas las bandas asociadas a cada vibración no cambian de posición, aunque las amplitudes sí pueden variar de forma muy significativa [5.3]. Lo anterior resulta particularmente importante cuando se desea aplicar la espectroscopía infrarroja por reflectancia difusa como una técnica de identificación no destructiva, ya que es posible emplear tablas de asignación de frecuencias hechas mediante la técnica de transmisión en la interpretación de los espectros. Sin embargo, aunque las bandas no cambian de posición, es posible que al cambiar de una técnica a otra, absorciones que antes no era posible distinguir aparezcan de forma notoria, mientras que algunas queden ocultas al haberse intensificado otras.

Las bandas de absorción de la goetita son el resultado de vibraciones de los enlaces Fe-O, Fe-O-H y O-H. De acuerdo al análisis de grupos, existen 36 vibraciones posibles del tipo Fe-O y 12 vibraciones posibles del grupo hidroxilo. De entre todas éstas, sólo 12 vibraciones tipo Fe-O y 5 vibraciones correspondientes al grupo hidroxilo son infrarrojas activas, aunque no todas ellas se han llegado a observar experimentalmente [5.4].

En la figura 5.3 observamos el espectro por transmisión de la goetita. De izquierda a derecha apreciamos primeramente dos bandas producidas por la presencia de agua estructural en la muestra. Las dos corresponden a vibraciones de estiramiento del enlace OH.

En tercer lugar apreciamos una amplia banda centrada en 3450 cm^{-1} . Ésta corresponde a humedad presente en el bromuro de potasio utilizado en la preparación de la muestra. Lo anterior se puede constatar al comparar el presente espectrograma con aquel mostrado en la figura 5.1. Adicionalmente, nótese que esta banda no aparece en el espectro por reflectancia representado en la figura 5.4 (en donde no se usó el bromuro de potasio).

Existe una cuarta banda debida a excitaciones del enlace OH que se localiza en los 3102 cm^{-1} . Esta banda también se aprecia en el espectro por reflectancia (figura 5.4) y es debida a agua estructural.

La quinta banda muestra una estructura de dos picos y se localiza en torno a los 2340 cm^{-1} . Se debe a la presencia de dióxido de carbono atmosférico. En el espectro por reflectancia (figura 5.4) se aprecia esta misma banda, pero con menor detalle. Nótese que en las figuras 5.1, 5.3 y 5.4 la amplitud de esta banda es la misma.

Las siguientes tres bandas que se han marcado en la figura 5.3 corresponden a la presencia de vapor de agua atmosférico. Igualmente se aprecian en la figura 5.4.

Figura 5.3. Goetita (T)

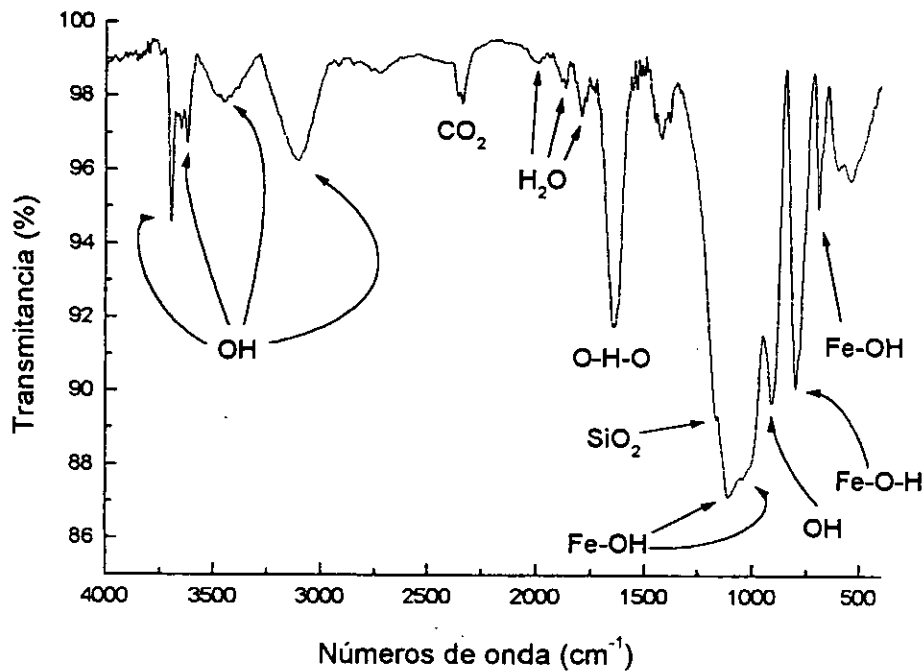
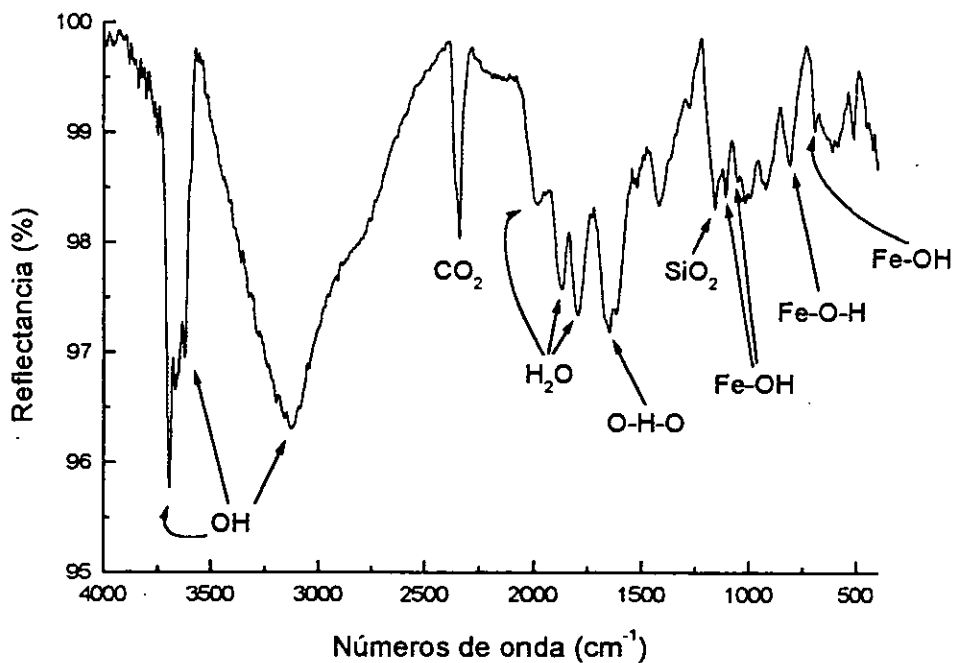


Figura 5.4. Goetita (RD)



Luego aparece una banda intensa producida por vibraciones de deformación de los enlaces O-H-O correspondiente a humedad en la muestra; esta banda es muy difícil de eliminar y en estos compuestos es particularmente notable. Continuando hacia la derecha de la figura, encontramos que en los 1170 cm^{-1} aparecen rastros de impurezas de sílice. Es importante mencionar que la muestra analizada corresponde al pigmento *amarillo ocre* que es vendido por la firma *Winsor & Newton*. Este tipo de pigmentos para artistas rara vez son sintéticos, lo que significa que muy probablemente contendrán algunas impurezas. En especial, las impurezas de sílice son difíciles de extraer de los óxidos de hierro naturales, ya que éste se adhiere a la superficie de los granos. Obsérvese que la intensidad de esta absorción es mucho menor en el espectro por reflectancia (figura 5.4). Lo mismo sucede con el resto de las bandas de absorción. Este fenómeno, que se presenta en las frecuencias más bajas del espectro podría explicarse mediante la teoría de dispersión de luz de Mie [5.5]. De acuerdo a esta teoría, la dispersión de luz por medios granulados será menor para longitudes de onda pequeñas en comparación con el tamaño de grano⁶ y para longitudes de onda más grandes será mayor. Asimismo, para longitudes de onda grandes la reflexión especular será dominante, mientras que para longitudes de onda pequeñas ésta tenderá a desaparecer. En la técnica de reflectancia difusa, la dispersión de radiación es un efecto esencial (por eso la muestra debe ser inhomogénea o granulada). Cuando la dispersión de luz decae también lo hace la respuesta del espectrómetro

Las siguientes dos bandas de absorción corresponden a vibraciones de estiramiento del enlace F-OH y se ubican en los 1108 y 1031 cm^{-1} . Posteriormente aparece en torno a 908 cm^{-1} una banda debida a una vibración del enlace OH. Se ha observado que esta banda tiende a ensancharse cuando la cristalinidad decrece. En los 796 cm^{-1} encontramos una vibración de tijera de los enlaces F-O-H. De la misma manera que en la banda anterior, el ancho de la absorción es indicativo de la cristalinidad de la muestra estudiada. Finalmente, en los 692 cm^{-1} aparece una vibración de estiramiento del enlace Fe-O.

5.3 Lepidocrocita

En el caso de la lepidocrocita, se estudiaron dos muestras. Una de ellas fue adquirida a través de un distribuidor de la firma Sigma-Aldrich; se trata de un compuesto de alta pureza (grado catalítico). La segunda muestra la sintetice personalmente conforme al siguiente procedimiento⁷:

⁶ El tamaño de grano del polvo de goetita estudiado es de alrededor de $2.5\ \mu\text{m}$.

⁷ La idea original era caracterizar lepidocrocita comercial de alta pureza, pero debido a la dificultad que tuve en conseguirla decidí sintetizarla (esto mismo sucedió con la maghemita). Sin embargo, posteriormente a haber hecho la síntesis, pude conseguir una muestra comercial, por lo que he presentado la caracterización de ambas muestras en este trabajo.

Figura 5.5. Lepidocrocita (T)

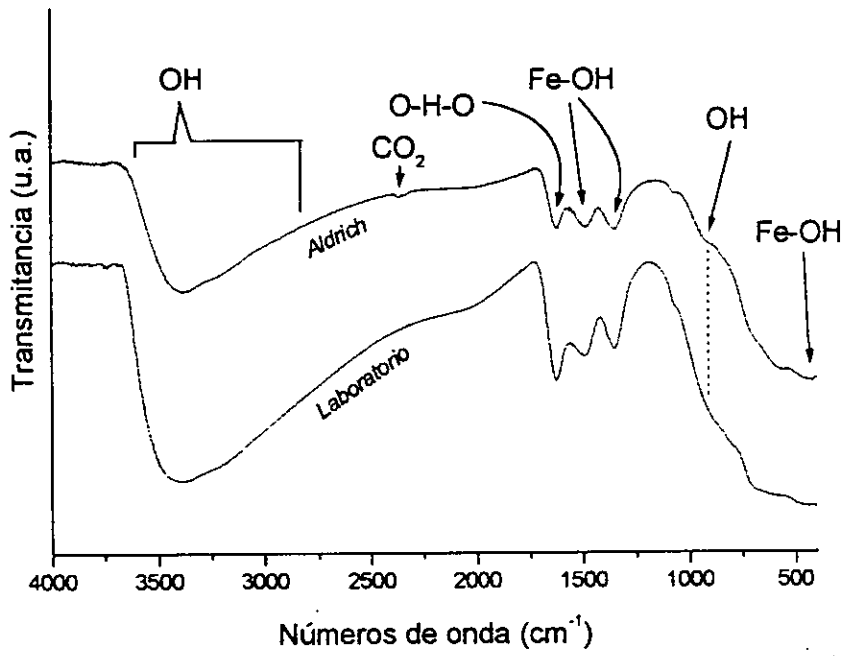
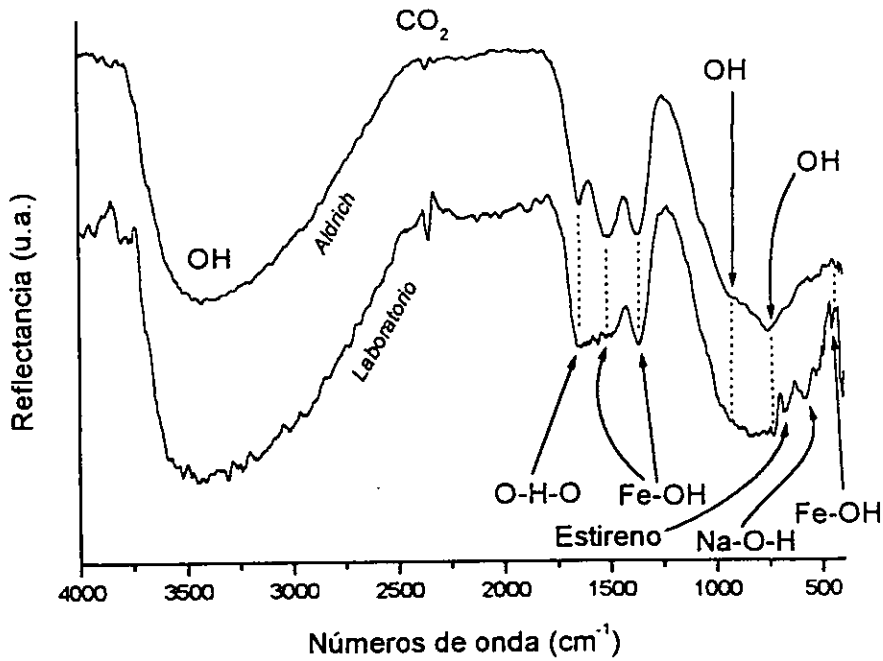


Figura 5.6. Lepidocrocita (RD)



Se precipitó una solución de cloruro de hierro (FeCl_2) a una concentración de 0.06 molar con hidróxido de sodio (NaOH) hasta alcanzar un pH de siete y se oxidó haciendo pasar aire a través de la solución manteniendo un flujo de aproximadamente $200 \text{ ml}/\text{min}$. Durante las tres horas que duró la reacción se adicionaron pequeñas cantidades de hidróxido de sodio con el fin de que el valor del pH se mantuviera constante. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y una vez terminada se procedió a lavar y secar el precipitado.

En la figura 5.5 se muestran los espectrogramas de transmisión de las dos muestras de lepidocrocita estudiadas y en la figura 5.6 los correspondientes a la reflectancia difusa⁸. Al observar la figura 5.5, podemos apreciar que la primera banda que aparece en ambos espectrogramas, de izquierda a derecha, es bastante amplia y alcanza un máximo de absorción en los 3337 cm^{-1} . Al igual que en la goetita, esta banda corresponde a vibraciones del grupo OH por presencia de humedad en la muestra o en el bromuro de potasio utilizado y por presencia de agua estructural en la muestra. El hecho de que esta banda sea tan ancha es indicativo de una pobre cristalinidad en las muestras. De hecho es muy difícil lograr una alta cristalinidad al sintetizar este compuesto mediante la reacción anteriormente descrita, ya que si el pH no se mantiene constante en 7 se obtendrán muestras poco ordenadas. Aun más, si el valor del pH llegase a estar por debajo de 5 se obtendrá goetita y si sobrepasa el valor de 8 se obtendrá una mezcla de magnetita con maghemita.

La siguiente banda corresponde al dióxido de carbono y apenas es perceptible en los espectrogramas de la figura 5.5. Posteriormente se aprecia la banda de 1638 cm^{-1} correspondiente a una vibración de tijera de los enlaces O-H-O y que se debe a la presencia de humedad en la muestra. Las siguientes dos bandas se localizan en los 1482 y 1349 cm^{-1} y se deben a excitaciones del enlace Fe-OH. En los 912 cm^{-1} se ha señalado lo que pudiera ser una vibración de un enlace O-H (nótese la claridad con la que aparece esta misma excitación en el espectro de transmisión de la goetita). Sin embargo la baja cristalinidad de la muestra propicia el ensanchamiento de las bandas con lo que se dificulta su reconocimiento. Finalmente, en los 420 cm^{-1} se ha señalado algo que parece ser una banda de absorción correspondiente al enlace Fe-OH. Es interesante notar que en la figura 5.6 (reflectancia), en el espectrograma correspondiente a la muestra que fue sintetizada en mi laboratorio (espectrograma inferior) se vuelve notoria la absorción antes mencionada.

De la misma manera, en el espectrograma inferior de la figura 5.6 se aprecian a 674 y 576 cm^{-1} rastros de dos impurezas presentes en la muestra. La primera de estas excitaciones corresponde al grupo estireno que muy probablemente proviene por contaminación con el envase en el que se almacenó la muestra y el segundo corresponde a una excitación de tijera de los enlaces Na-O-H del

⁸ En estas figuras (así como en la mayoría de las que se presentarán en adelante) la abreviación a.u. que aparece al margen del eje vertical significa *unidades arbitrarias*. La razón por la que se ha decidido presentar en un solo recuadro dos o más espectrogramas es que esto facilita su comparación.

hidróxido de sodio. Nótese que estas dos pequeñas bandas no se aprecian en el espectrograma superior que corresponde a la muestra que fue comprada a Aldrich. La presencia del hidróxido de sodio en el compuesto sintetizado en este trabajo se debe evidentemente a que el lavado que se llevó a cabo al finalizar la reacción no es de la misma calidad que el que realiza Aldrich en sus laboratorios.

Asimismo, en la figura 5.6 se aprecian evidencias de una más baja cristalinidad en el compuesto sintetizado en mi laboratorio, ya que las bandas localizadas a 1638 y 1482 cm^{-1} son más anchas en el espectrograma inferior. De la misma manera, se aprecia mayor nivel de ruido en el espectrograma inferior.

5.4 Hematita

La muestra de hematita analizada fue obtenida a través de la firma Sigma-Aldrich. La medición de su espectro mediante la técnica de transmisión no presentó problema alguno. Sin embargo, cuando se quiso hacer lo mismo a través de la técnica de reflectancia difusa se obtuvo una señal muy pobre. En la figura 5.7 se muestran los dos espectrogramas dentro del mismo recuadro, sin modificar su escala. Sólo hay que tener en cuenta que en el caso de uno de los espectrogramas hablamos de porcentaje de transmitancia, mientras que en el otro hablamos de un porcentaje de reflectancia. De cualquier manera, en ambos casos (transmitancia o reflectancia) lo que se toma en cuenta es la razón entre la luz que llega al detector cuando no hay muestra y la que llega cuando sí la hay, por lo tanto no existe ningún problema en comparar ambos espectrogramas manteniendo sus escalas originales.

Figura 5.7. Hematita (T y RD)

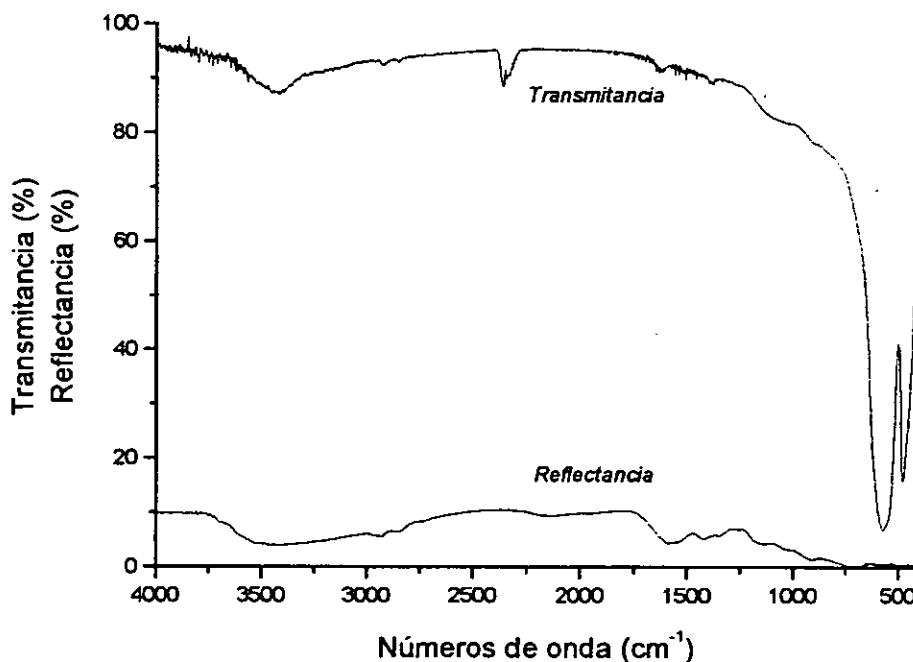


Figura 5.8. Hematita (T)

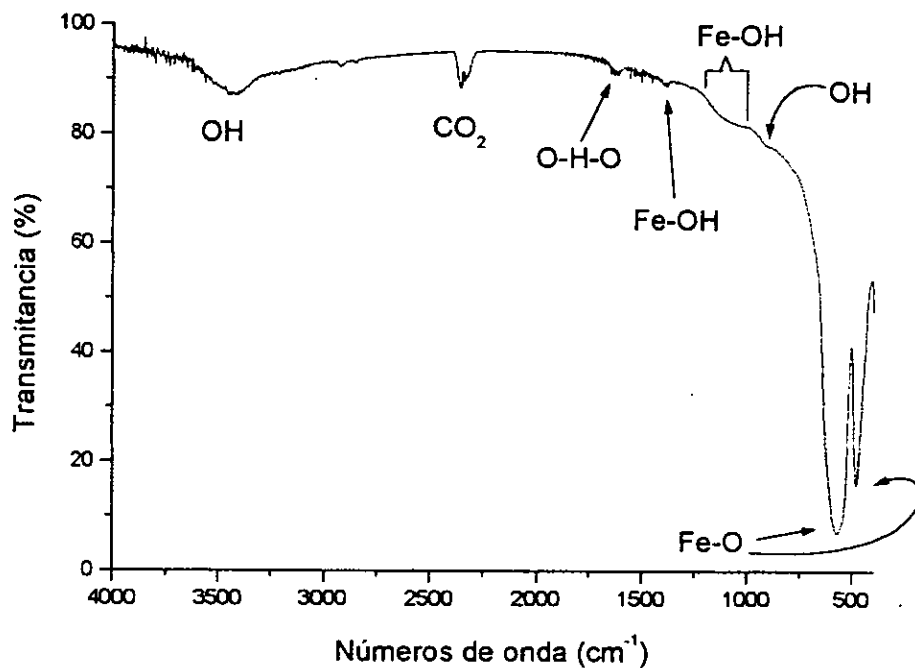
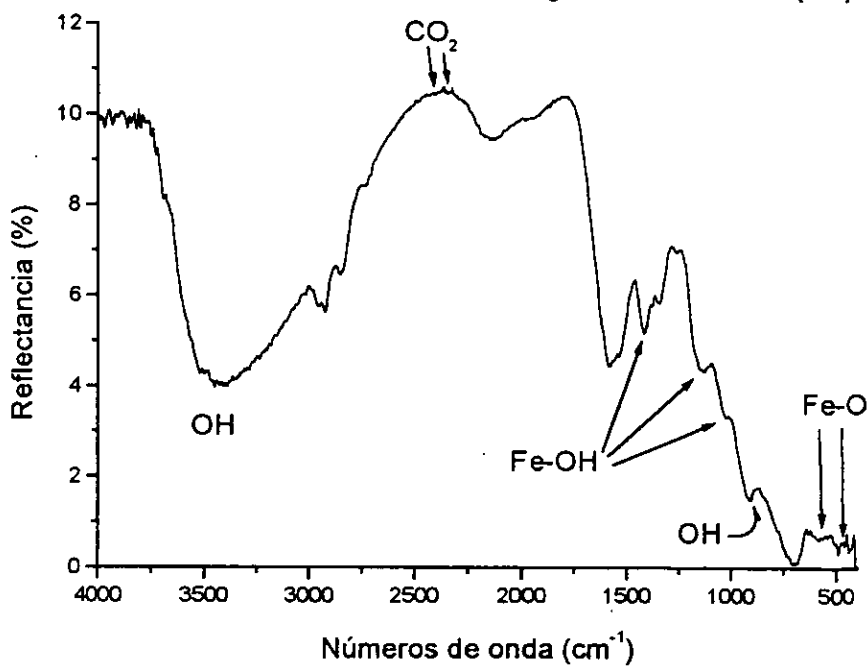


Figura 5.9. Hematita (RD)



Como se puede apreciar de la figura 5.7, la transmitancia de la hematita diluída en bromuro de potasio es casi del 100% en una zona muy amplia del infrarrojo medio. Esto quiere decir que cuando se está recabando el espectro del comprimido de bromuro de potasio con hematita, la radiación que es reflejada por la muestra es casi cero. Por otra parte, en la figura (curva inferior) también se aprecia la poca reflexión difusa que presenta la hematita. De tal forma que la mayor parte de la radiación infrarroja que incide sobre la hematita debe ser transmitida, o bien reflejada de forma especular; aunque a juzgar por el tamaño de grano, seguramente se está transmitiendo.⁹

Aunque la señal es muy baja en el caso del espectrograma de reflectancia difusa, se ha querido hacer el análisis correspondiente ya que pese al ruido presente se han observado resultados interesantes. Primero se analizará el espectrograma de la figura 5.8 correspondiente a la técnica de transmisión para luego establecer las comparaciones con el espectrograma de reflectancia difusa de la figura 5.9.

En la figura 5.8, además de las bandas de humedad (vibraciones de OH) y la banda de dióxido de carbono atmosférico, se puede observar que existe una excitación de los enlaces O-H-O que se localiza en 1637 cm^{-1} , corresponde a una vibración de tijera de las moléculas de agua presentes en el polvo de hematita en forma de humedad ambiental.

Posteriormente observamos una vibración de Fe-OH que se localiza en 1396 cm^{-1} . Como es sabido, la fórmula química de la hematita está dada por Fe_2O_3 , por lo cual no se debería esperar una vibración de este tipo. Por otro lado, si se toma en cuenta que esta banda apenas se percibe en el espectrograma, se podría llegar a la conclusión de que se trata de una impureza presente en la muestra debido a un mal manejo o almacenamiento de la misma. Sin embargo, lo que se observa no es una contaminación, sino un fenómeno de química de superficies. Las caras de los cristales de hematita se encuentran cubiertos por grupos hidroxilo [5.6] y las vibraciones correspondientes apenas se alcanzan a apreciar en el espectro de transmisión.

Sin embargo, en el espectrograma de reflectancia difusa de la figura 5.9 se aprecia claramente¹⁰ la excitación en 1396 cm^{-1} del enlace Fe-OH. Además se alcanzan a distinguir, aunque de manera tenue, otras dos bandas que se localizan en 1345 y 1024 cm^{-1} . Mientras que en la figura 5.8 estas mismas dos excitaciones apenas se aprecian en la forma de una sola banda de absorción (demasiado tenue) que va de los 1137 a los 1020 cm^{-1} . Rochester (1971) [5.7] reportó haber detectado 11 de estas bandas.

Asimismo, en la figura 5.9, en los 912 cm^{-1} se aprecia una absorción del enlace OH. En la figura 5.8 (espectro de transmisión), se ha señalado el lugar

⁹ El tamaño de grano del polvo de hematita estudiado es de alrededor de $0.1\text{ }\mu\text{m}$.

¹⁰ Hay que tomar en cuenta que el fenómeno de reflexión difusa es eminentemente un fenómeno de superficie.

correspondiente a los 912 cm^{-1} con una flecha. Si no fuera por esa flecha muy probablemente no distinguiríamos absolutamente nada en esa frecuencia.

Para finalizar, en la figura 5.8, nos encontramos claramente dos bandas correspondientes a vibraciones del enlace Fe-O, que están situadas en 566 y 478 cm^{-1} . Estas dos bandas apenas se perciben en el espectrograma de la figura 5.9. Hay que tomar en cuenta que las dos vibraciones antes mencionadas no tienen lugar en la superficie del cristal sino en su interior, lo que podría explicar la razón por la cual apenas se distinguen cuando se usa la técnica de reflectancia difusa. También es necesario señalar que la última banda del espectrograma de reflectancia no aparece exactamente en los 478 cm^{-1} sino en los 489 cm^{-1} . Este aparente corrimiento se debe si duda a alguna a que la razón señal ruido en esta zona es ya muy baja. Si se mira la escala vertical (figura 5.9.) se podrá constatar que en esta zona, las reflectancias son del orden de décimas de punto porcentual, lo que nos lleva a concluir que la técnica de reflectancia difusa tiene una sensibilidad extraordinaria, especialmente cuando se trata de identificar excitaciones localizadas en la superficie de algún material.

5.5 Magnetita

En el caso de la magnetita estudiada, la muestra también fue adquirida a través de Aldrich. Se muestran dos espectros, uno por transmisión y otro por reflectancia difusa. En ambos casos las señales obtenidas fueron bajas, ya que la magnetita resultó ser muy opaca en el infrarrojo mediano. Se han reportado sólo dos bandas, ambas muy anchas, para este compuesto [5.8]: una en torno a los 580 cm^{-1} y otra en torno a los 397 cm^{-1} . De esta última banda sólo será posible apreciar una orilla, ya que los espectrogramas obtenidos sólo llegan hasta los 400 números de onda. Las figuras 5.10 y 5.11 muestran los espectrogramas por transmisión y por reflectancia, respectivamente. En el caso del espectrograma de transmisión, la pastilla de bromuro de potasio que se utilizó contenía solamente una concentración de 0.1% de magnetita en peso. Aun así, las transmitancias observadas en la gráfica no sobrepasan el 30%. El caso del espectrograma por reflectancia es similar, las reflectancias que se muestran se encuentran entre el 2.3 y 0.3%.

Figura 5.10. Magnetita (T)

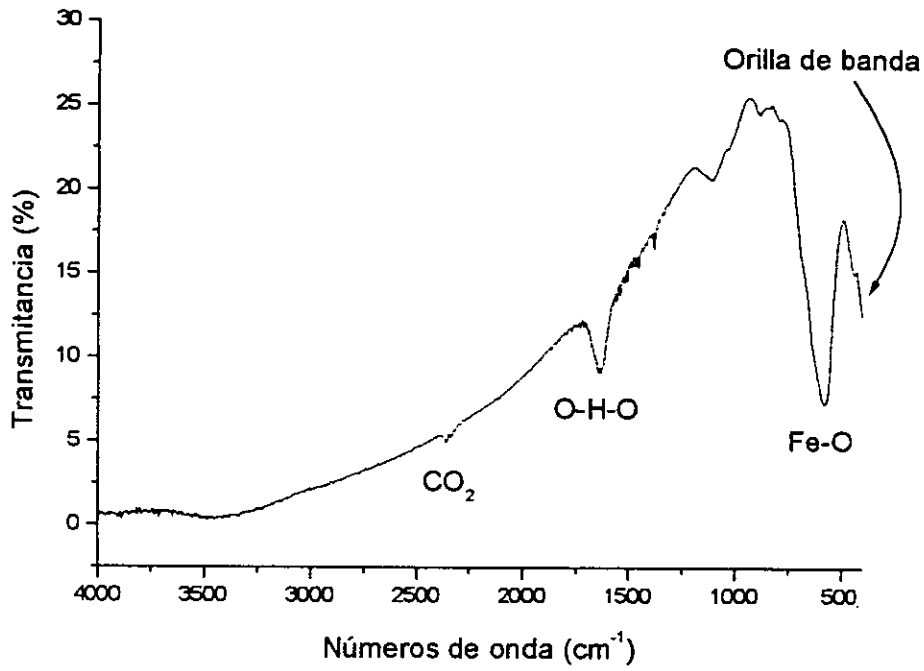
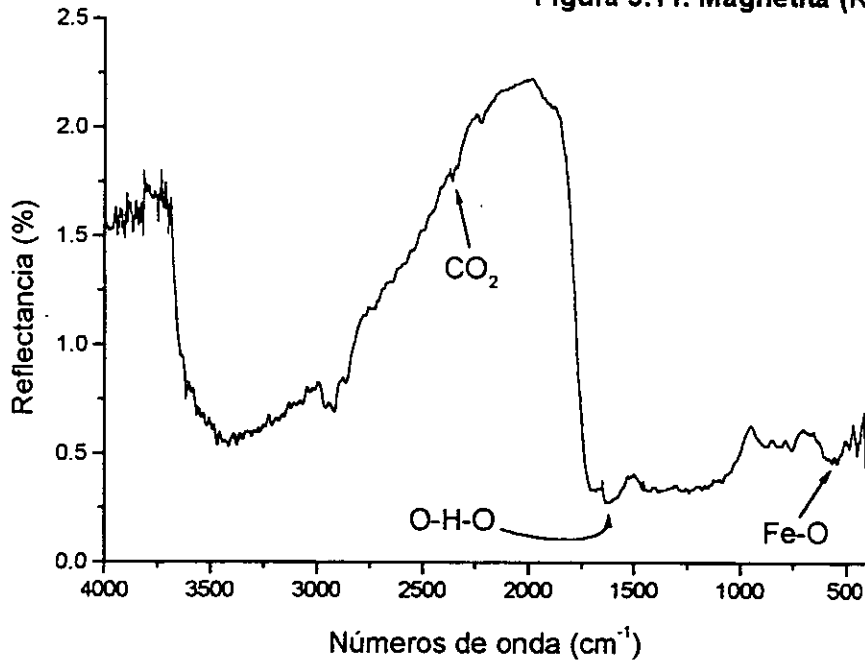


Figura 5.11. Magnetita (RD)



5.6 Maghemita

La maghemita utilizada la obtuve mediante la oxidación de la magnetita. Esto se logró mediante su calentamiento a 250 °C por dos horas con flujo de oxígeno. Los espectros recabados por las dos técnicas se muestran en las figuras 5.12 y 5.13. En ambos casos fueron identificadas las mismas bandas.

Observando los espectrogramas de izquierda a derecha encontramos primeramente las bandas correspondientes a vibraciones de OH por humedad, la banda del dióxido de carbono atmosférico y la banda producida por la excitación de los enlaces O-H-O a consecuencia de humedad presente en la muestra.

Posteriormente sólo se encuentran señaladas cuatro bandas. Dos correspondientes a vibraciones del enlace Fe-OH (ya que la maghemita presenta un fenómeno de superficie similar al de la hematita) localizadas en 1106 y 977 cm^{-1} . Las otras dos bandas corresponden a enlaces Fe-O que se encuentran localizados en 870 y 580 cm^{-1} . Esta última excitación se da exactamente en la misma frecuencia que en el caso de la magnetita.

Figura 5.12. Maghemita (T)

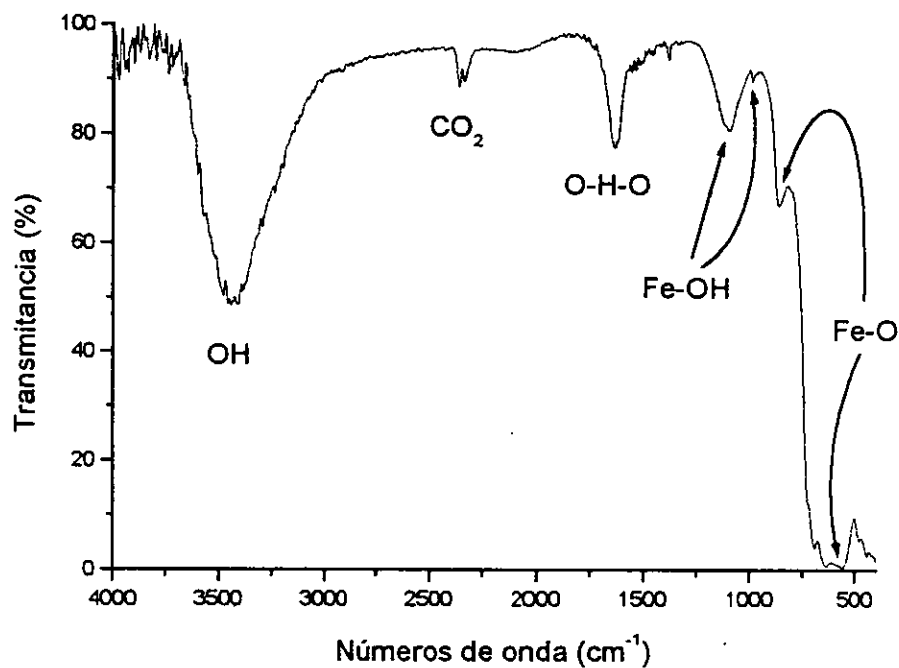
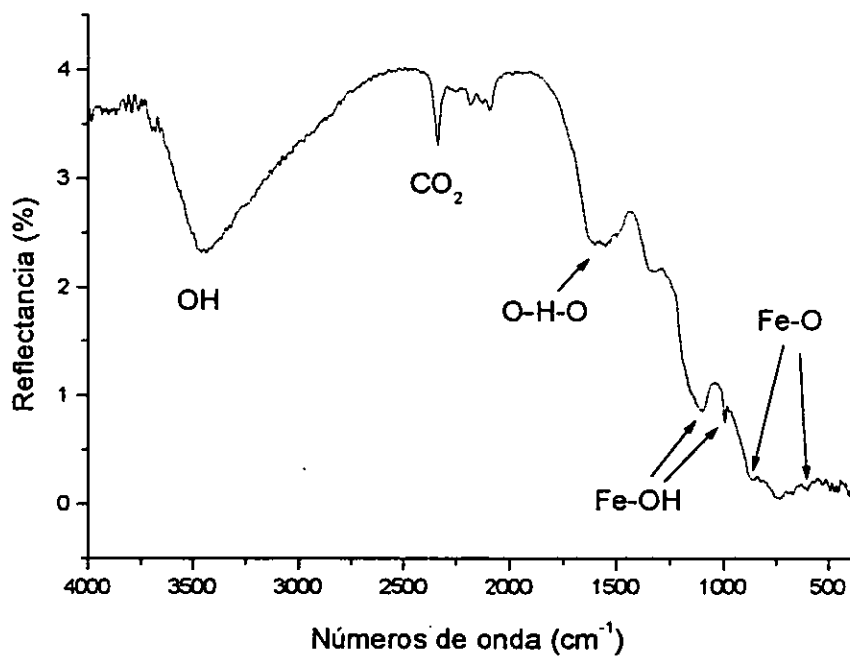


Figura 5.13. Maghemita (RD)



5.7 Referencias y obras consultadas

Referencias

- [5.1] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts*, Wiley, Chichester, 1994, p.223.
- [5.2] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts*, Wiley, Chichester, 1994, p.7.
- [5.3] V. Farmer, *The infrared spectra of minerals*, Min. Soc. London, 1974, p.539.
- [5.4] U. Schwertmann, *Iron Oxides in the Laboratory*, Wiley-VCH, New York, 2000, p.129.
- [5.5] P. Grosse (1990), *Applied Physics*, **A52**:138
- [5.6] U. Schwertmann, *Iron Oxides in the Laboratory*, Wiley-VCH, New York, 2000, capítulo 10.
- [5.7] C. Rochester (1979), *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.* **75**:872-882
- [5.8] G. Poling (1969), *J. Electrochem. Soc.* **116**:958

Obras consultadas

- K. Lawson, *Infrared absorption of inorganic substances*, Reinhold, New York, 1961.
- K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, Wiley, New York, 1963.
- A. Margareta, *Infrared spectroscopy: Applications to inorganic chemistry*, Wiley, New York, 1972.
- S. Ross, *Inorganic infrared and Raman spectra*, McGraw-Hill, New York, 1972.
- J. Gadsen, *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*, Butterworths, London, 1975.
- R. Nyquist, *Infrared and Raman Spectral Atlas of Inorganic Compounds and Organic Salts*, Academic Press, Boston, 1996.
- K. Clarence, *Infrared and Raman spectroscopy of lunar and terrestrial minerals*, Academic Press, New York, 1975.
- J. Salisbury, *Infrared (2.1-25 μm) Spectra of Minerals*, John Hopkins University Press, Baltimore, 1991.
- G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Wiley, Chichester, 1994.
- A. Cross, *Practical infra-red spectroscopy*, Butterworths, London, 1969.
- R. Cornell, *The Iron Oxides*, VCH, New York, 1996.
- U. Schwertmann, *Iron Oxides in the Laboratory*, Wiley-VCH, New York, 2000.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

SEGUNDA PARTE:

ESPECTROS MÖSSBAUER

6.1. Información preliminar

Todos los espectros Mössbauer que serán presentados fueron tomados a temperatura ambiente. Se utilizó una fuente emisora de 50 milicuries consistente en ^{57}Co embebido en una matriz de rodio. El ajuste de los mismos se realizó con un programa de mínimos cuadrados restringido. El tiempo requerido para recabar cada espectro fue de seis horas a dos días, dependiendo de cada muestra.

Los pigmentos fueron estudiados mediante la técnica de absorción, la cual requiere que se coloque la muestra en forma de una delgada capa de polvo frente a la fuente de radiación. En el caso de que se quisiera hacer un estudio mediante esta técnica de pigmentos ya aplicados a objetos (cerámica, pinturas, vidrio...) el método sería necesariamente destructivo. Sin embargo, es posible analizar este tipo de objetos, sin causarles daño alguno, mediante la técnica de emisión. Para ello se debe colocar la muestra de tal forma que ésta sea irradiada por la fuente y se debe situar el detector en un ángulo tal que reciba la mayor cantidad de radiación reemitida (no reflejada). Los espectros obtenidos por la técnica de emisión no variarán sustancialmente de los obtenidos por la técnica de absorción, por lo cual la caracterización que aquí se presenta será igualmente útil para ser empleada en el reconocimiento de pigmentos ya aplicados a objetos. Sin embargo la técnica de absorción requiere de mucho más tiempo: varios días o incluso semanas, de acuerdo a la concentración de pigmento en la superficie del objeto estudiado.

6.2. Goetita

El espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la goetita cristalina consiste de un sexteto con líneas de absorción muy estrechas y campo magnético de 384 kG. Sin embargo, cuando la cristalinidad decrece las líneas del sexteto se ensanchan y el campo magnético se hace más pequeño [6.1]. Si además de esto, existen sitios en donde el hierro ha sido parcialmente sustituido por aluminio, lo cual es muy frecuente en muestras provenientes de yacimientos naturales, podría aparecer un segundo sexteto de campo magnético aun menor [6.2]. Es decir, el espectro consistiría de dos sextetos, uno correspondiente a una fase en la cual no hay sustitución catiónica y otra fase en la cual hay una sustitución parcial. El espectro Mössbauer de la goetita es más sensible a sustituciones catiónicas que cualquiera otro de los óxidos de hierro aquí estudiados.

Figura 6.1. Goetita

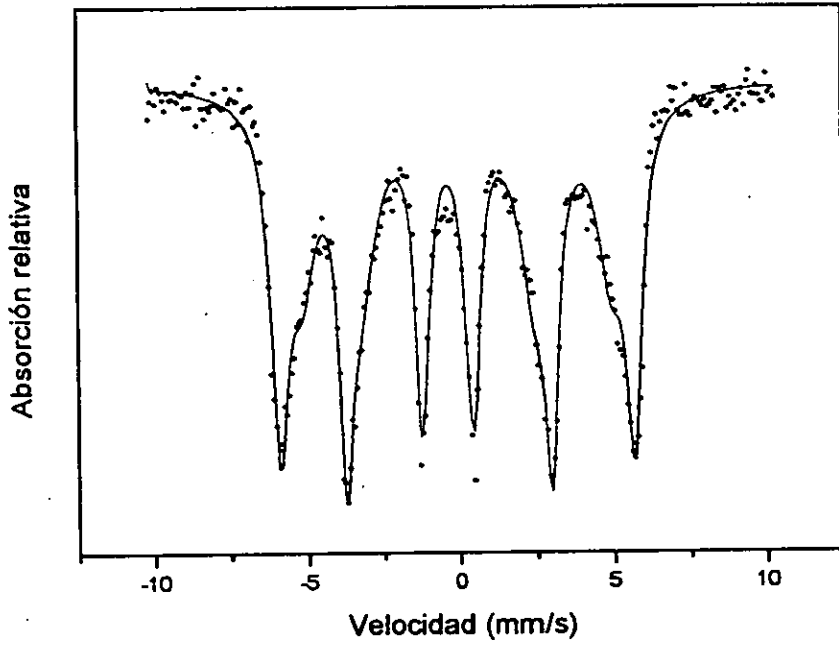
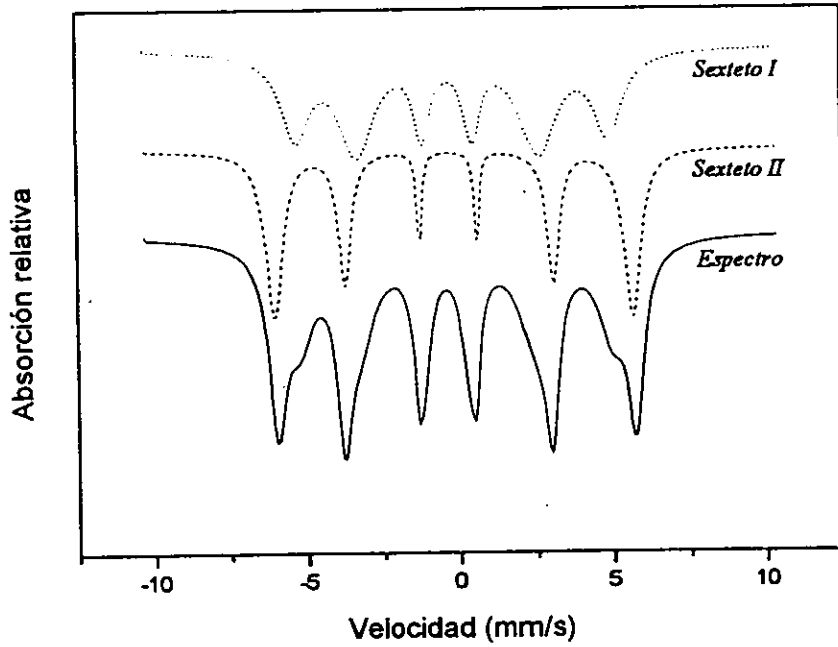


Figura 6.2. Goetita (componentes del espectro)



Dezsi y Fodor(1966) [6.3], después de estudiar cinco muestras, una de ellas sintética y cuatro provenientes de yacimientos naturales, llegaron a la conclusión de que la existencia de dos campos magnéticos distintos en dos de las muestras se debía a un 'exceso de agua' y que las muestras de goetita estequiométrica no daban evidencia de tener dos estructuras magnéticas diferentes.

En la figura 6.1 se muestra el espectro de la goetita que se analizó y su correspondiente ajuste, mientras que en la figura 6.2 aparece el desglose de dicho ajuste en sus dos componentes; se trata de dos sextetos. El primero de ellos (*sexteto I*) es el de menor intensidad y presenta un corrimiento isomérico, con respecto al hierro metálico, de -0.38 mm/s, un desdoblamiento cuadripolar de 0.13 mm/s y un campo magnético asociado de 318 kG. Sus líneas de absorción son anchas (0.64 mm/s), lo cual habla de una distribución de campos magnéticos cuyo valor de campo magnético promedio sería de 318 kG. Esta distribución de campos magnéticos se debe al desorden provocado por una sustitución catiónica parcial.

El segundo sexteto (*sexteto II*) muestra un corrimiento isomérico de -0.37 mm/s, un desdoblamiento cuadripolar igual al del primer sexteto y un campo magnético de 364 kG. Aunque el ancho de las líneas sigue siendo grande comparado con el ancho natural, su valor es aproximadamente la mitad que el obtenido para el *sexteto I*. Además la magnitud del campo magnético hiperfino es sólo 5.2% menor que el reportado para la goetita estequiométrica [6.4]. Estos valores indican que el *sexteto II* debe estar asociado con una fase más ordenada que aquella asociada con el *sexteto I*.

En la Tabla 6.1 se muestran los parámetros Mössbauer obtenidos para la muestra de goetita estudiada.

Tabla 6.1. Parámetros Mössbauer de la goetita estudiada

	δ (mm/s)	ΔQ (mm/s)	H (kG)	$\Gamma_{1,6}$ (mm/s)
<i>Sexteto I</i>	-0.381 ± 0.008	0.134 ± 0.004	318.4 ± 1.8	0.64
<i>Sexteto II</i>	-0.372 ± 0.004	0.132 ± 0.008	364.5 ± 0.4	1.11

6.3. Lepidocrocita

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, se estudiaron dos muestras. Una de ellas fue adquirida a través de un distribuidor de la firma Sigma-Aldrich y la otra sintetizada por mí.

Este compuesto tiene una temperatura de Néel muy baja (77 K), por lo cual a temperatura ambiente es paramagnético [6.5], tal y como se aprecia en las figuras 6.3 y 6.4.

Figura 6.3. Lepidocrocita (Aldrich)

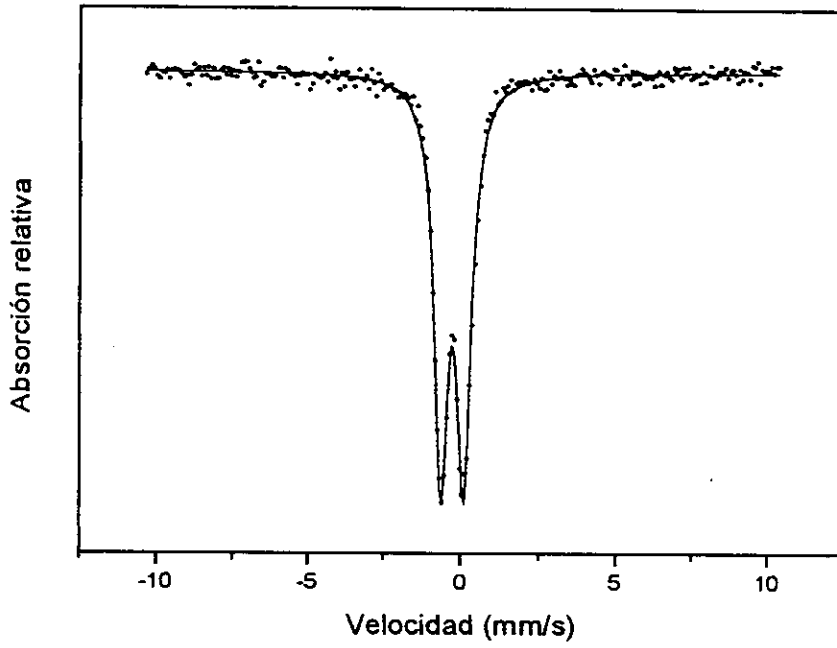
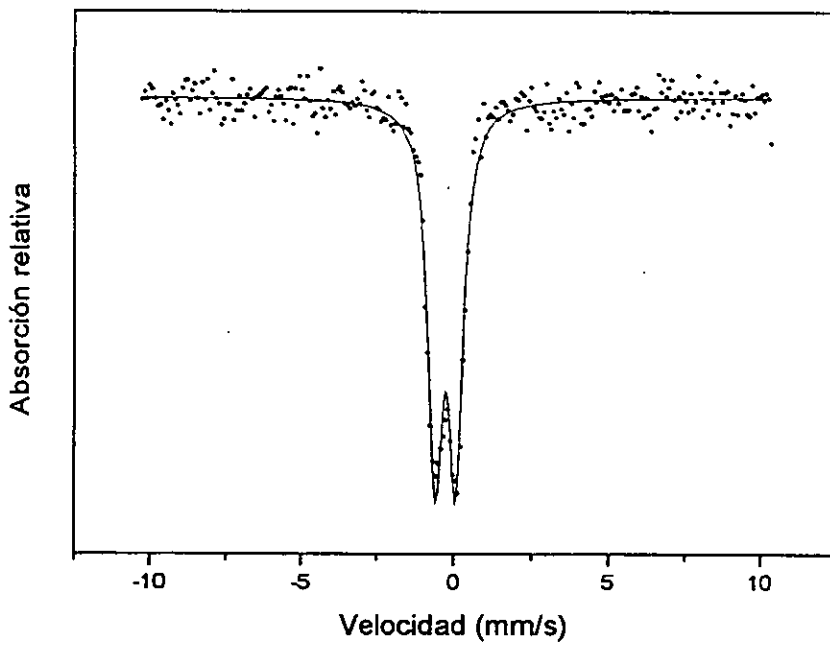


Figura 6.4. Lepidocrocita (laboratorio)



Como se puede observar, el segundo de los espectros muestra mayor nivel de ruido, cuyo origen probable es el tamaño de grano del polvo utilizado. Cuando éste es muy grande, el espectro Mössbauer decrece su razón señal a ruido debido a dispersiones no resonantes. Dadas las condiciones de síntesis de la lepidocrocita correspondiente al segundo espectrograma, es de esperarse que su tamaño de grano sea mayor que la del compuesto proporcionado por Aldrich. Si se quisiera reducir el nivel de ruido a la mitad sería necesario cuadruplicar el tiempo de recolección del espectro, lo cual resulta poco práctico si se considera que el ruido observado mantiene un nivel en el que sólo afecta a la zona correspondiente a la línea base.

Los parámetros encontrados en los dos espectrogramas son consistentes con los reportados por otras fuentes [6.5, 6.6] y se muestran en la tabla 6.2.

Tabla 6.2. Parámetros Mössbauer de las muestras de lepidocrocita estudiadas

	$\delta(\text{mm/s})$	$\Delta Q(\text{mm/s})$	$\Gamma_{1,2}(\text{mm/s})$
<i>Aldrich</i>	-0.369 ± 0.002	0.730 ± 0.003	0.55
<i>Laboratorio</i>	-0.371 ± 0.004	0.688 ± 0.007	0.57

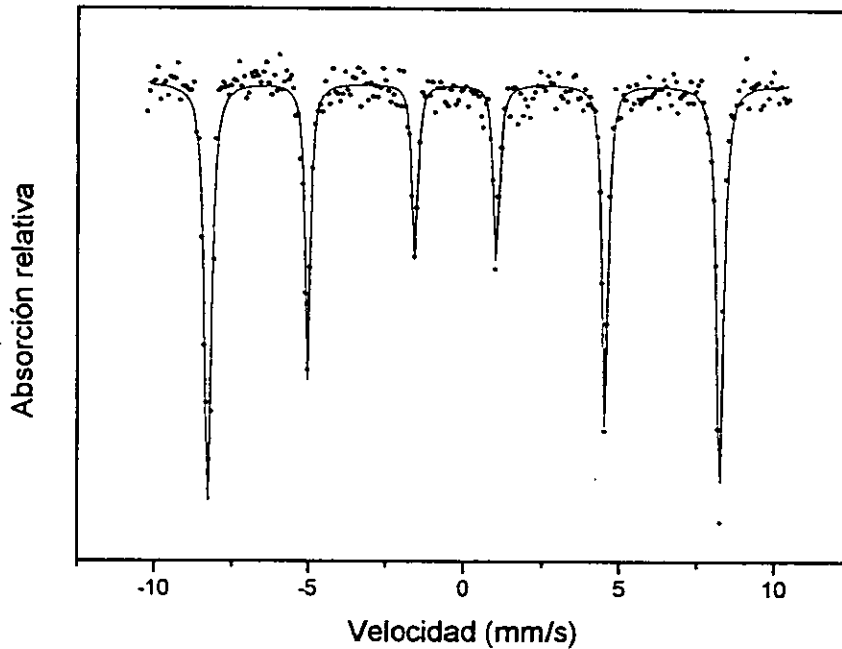
Como se observa de la tabla, existe una gran similitud entre los dos compuestos, aunque como ya se mencionó, el tamaño de grano es menor en el compuesto provisto por Aldrich.

6.4. Hematita

El primer espectro Mössbauer de la hematita fue reportado por Kistner y Sunyar (1960) [6.7], quienes también fueron los primeros en registrar, con esta técnica, corrimientos isoméricos e interacciones cuadrupolares eléctricas hiperfinas.

La hematita es un compuesto muy estable químicamente, de tal forma que los espectros obtenidos de muestras sintéticas no diferirán mucho de aquellas provenientes de yacimientos naturales. Éste es uno de los pigmentos de óxido de hierro más empleados (desde tiempos prehistóricos hasta la actualidad) y uno de los más fácilmente identificables tanto por infrarrojo como por espectroscopía Mössbauer. Su espectro es muy poco sensible a efectos de sustitución catiónica por aluminio y a baja cristalinidad [6.8]. Este compuesto presenta un comportamiento magnético poco usual: es antiferromagnético a bajas temperaturas, por encima de la llamada temperatura de Morin presenta un estado ferrimagnético débil, y finalmente a temperaturas más elevadas es paramagnético.

Figura 6.5. Hematita



La medición del espectro Mössbauer de la muestra de hematita estudiada no presentó problema alguno, ni en su registro, ni en su ajuste. En la figura 6.5 se muestra el espectrograma con su correspondiente ajuste. En ella observamos que la hematita presenta un sexteto de líneas de absorción muy finas y simétricas, y cuyas amplitudes (de los extremos al centro) están en la proporción 3:2:1. Los parámetros encontrados mediante el ajuste de mínimos cuadrados se reportan en la tabla 6.3 y son consistentes con los que han sido ampliamente reportados en otros trabajos. Éste es, sin duda, el óxido de hierro más estudiado y el más sencillo de caracterizar e identificar.

Tabla 6.3. Parámetros Mössbauer de la hematita estudiada

	$\delta(\text{mm/s})$	$\Delta Q(\text{mm/s})$	H (kG)	$\Gamma_{1,6}(\text{mm/s})$
Hematita	-0.337 ± 0.002	0.221 ± 0.003	514.2 ± 0.1	0.22

6.5. Magnetita

El espectro Mössbauer de la magnetita fue resuelto con dos sextetos. El primero (*sexteto I*) correspondiente a un campo magnético de 458 kG y el segundo (*sexteto II*) a un campo magnético de 492 kG. Como ya se mencionó en el capítulo dos, la magnetita es una ferrita con estructura de espinela cuya fórmula puede ser escrita como $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$. Su estructura tiene dos sitios inequivalentes igualmente abundantes para los átomos de hierro de valencia tres (sitios octaédricos y tetraédricos), mientras que los átomos de hierro con valencia dos se encuentran todos en sitios octaédricos. El campo magnético de 492 kG corresponde a iones Fe^{3+} que se encuentran tanto en los sitios octaédricos como tetraédricos [6.9], mientras que el campo magnético de 458 kG se debe a los iones de Fe^{2+} . Sin embargo, si se aplica un campo magnético externo [6.10, 6.11] se apreciará que el sexteto correspondiente al campo intrínseco de 492 kG se desdobra, ya que en realidad los iones de Fe^{3+} de los sitios inequivalentes no presentan campos magnéticos iguales sino muy parecidos, con lo cual el espectro de la magnetita quedará resuelto por tres sextetos. Sin embargo, sin la aplicación de un campo magnético externo, estos dos campos magnéticos asociados a los iones de Fe^{3+} son indistinguibles, por la cual se debe considerar la presencia de sólo dos sextetos, y no de tres, en el espectro de la magnetita.

En la figura 6.6 se muestra el espectro obtenido con su correspondiente ajuste, mientras que en la figura 6.7 se muestran por separado las componentes (sextetos) que dan lugar al ajuste.

A continuación se muestra la tabla 6.4 en la que aparecen los parámetros Mössbauer que fueron encontrados en la muestra de magnetita que se analizó.

Tabla 6.4. Parámetros Mössbauer de la magnetita estudiada¹

	$\delta(\text{mm/s})$	$\Delta Q(\text{mm/s})$	H (kG)	$\Gamma_{1,6}(\text{mm/s})$
<i>Sexteto I</i>	-0.661 ± 0.009	-----	458.7 ± 0.7	0.43
<i>Sexteto II</i>	-0.265 ± 0.004	-----	492.2 ± 0.4	0.47

Los valores encontrados para los corrimientos isoméricos son consistentes con los reportados en otros trabajos. Lo mismo se puede decir de los campos magnéticos asociados.

¹ Los desdoblamientos cuadrupolares son esencialmente cero y por ello no se reportan en la tabla.

Figura 6.6. Magnetita

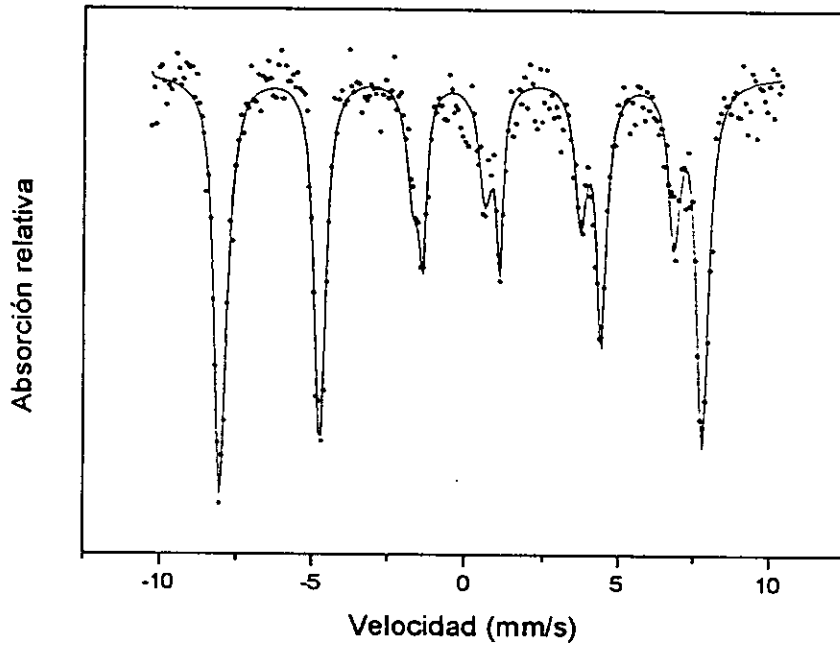
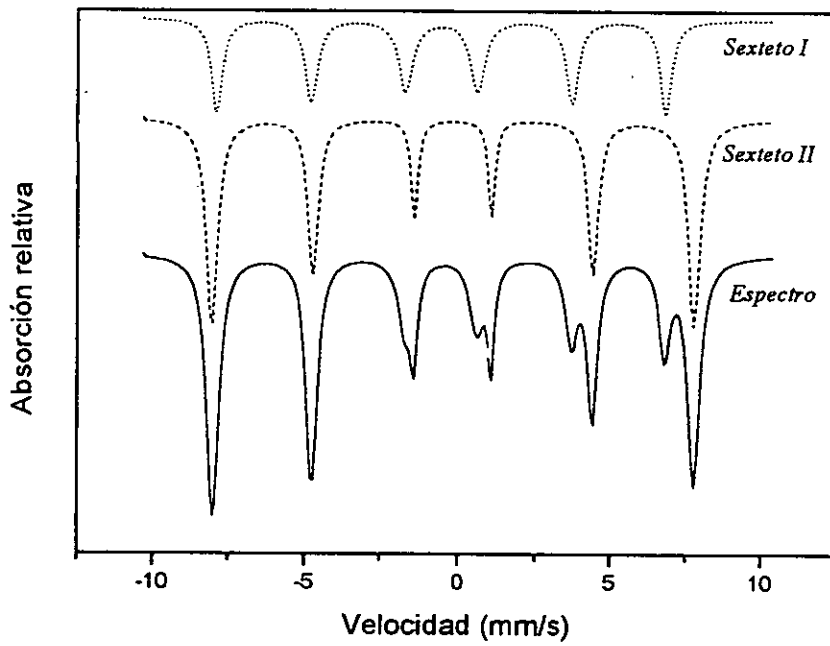


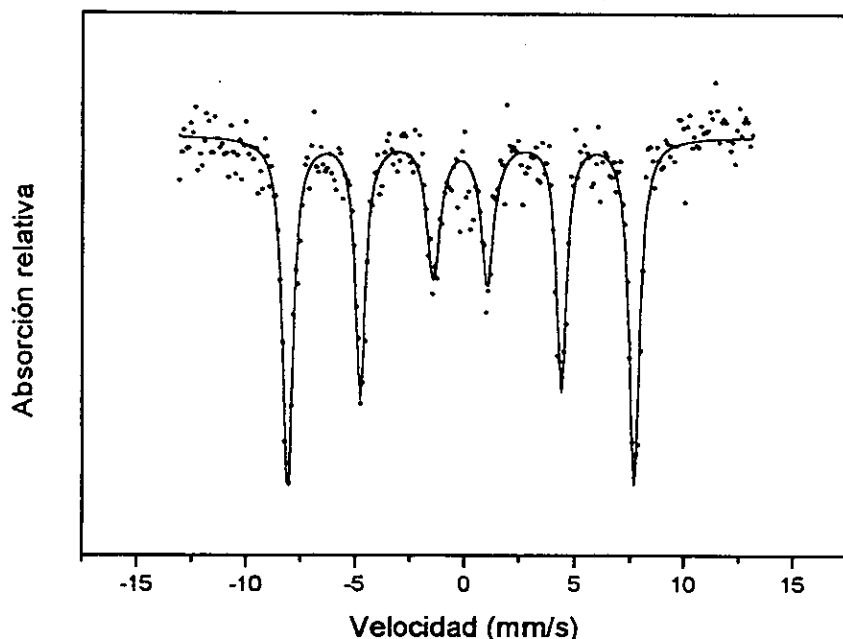
Figura 6.7. Magnetita (componentes del espectro)



6.6. Maghemita

A temperatura ambiente, la maghemita se encuentra magnéticamente ordenada y su espectro Mössbauer consiste de un sexteto. Éste, en ocasiones puede presentar líneas de absorción muy anchas como consecuencia de una baja cristalinidad y de que el material tiene una estructura con sitios de hierro inequivalentes (posiciones octaédricas y tetraédricas). Asimismo, su campo magnético hiperfino a temperatura ambiente puede variar de 450 a 520 kG [6.12]. La maghemita sintética que presenta alta cristalinidad y cuyas partículas consisten de granos aciculares presenta el máximo valor de campo magnético, el cual supera el campo magnético de la magnetita, y por esta razón se prefiere para la fabricación de diversos medios de almacenamiento de información, como, por ejemplo, las bandas de las tarjetas de crédito. Asimismo, una vez orientados los momentos magnéticos de ambos materiales, la maghemita presenta una mayor resistencia a la desalineación magnética causada por el calentamiento. Cabe mencionar que la maghemita que se estudió la obtuvo mediante la síntesis que ya fue descrita en el capítulo anterior.

Figura 6.8. Maghemita



En el presente estudio se encontró un campo magnético de 491 kG, con líneas de absorción relativamente anchas (0.57 mm/s). La combinación de estos parámetros es indicativa de un grado de desorden (cristalinidad) intermedio respecto a lo reportado en la literatura. En la figura 6.8 se muestra el espectrograma de la maghemita, así como su correspondiente ajuste. De la figura se observa que

existe un nivel de ruido más alto que en los espectros anteriores. Esto probablemente se deba, al igual que en la lepidocorcita, a que los granos obtenidos de la síntesis no son lo suficientemente pequeños. En la tabla 6.5 se muestran los parámetros Mössbauer que fueron obtenidos a partir del ajuste. Dichos datos son consistentes con los reportados por otros trabajos [6.10 a 6.12].

Tabla 6.5. Parámetros Mössbauer de la maghemita estudiada

	$\delta(\text{mm/s})$	$\Delta Q(\text{mm/s})$	H (kG)	$\Gamma_{1,6}(\text{mm/s})$
<i>Maghemita</i>	-0.181 ± 0.005	0.005 ± 0.010	491.4 ± 0.4	0.57

6.7 Referencias y obras consultadas

Referencias

- [6.1] M. Rssiter (1965), J. Inorg. Nuclear Chem. **27**, 63.
- [6.2] Z. Hryniewicz and D. Kulgawczuk (1965), Phys. Letters, **17**, 93.
- [6.3] Dezsi and Fodor (1966), Phys. Stat. Sol. **20**, 614.
- [6.4] J. Forsyth, G. Hedley and C. Johnson (1968), J. Phys. C, Ser. 2, **1**, 179.
- [6.5] C. Johnson (1969), J. Phys. C Ser. 2, **2**, 1996.
- [6.6] J. Murad, *Marine Minerals*, Min. Soc. Am, 1979 Vol. 6, pp. 47-49.
- [6.7] O. Kistner and A. Sunyar (1960), Phys. Rev. Letters, **4**, 412.
- [6.8] N. Amin and S. Arajs (1987), Phys. Rev. **B35**:4810-4811.
- [6.9] R. Bauminger et al. (1961), Phys. Rev. **122**, 80.
- [6.10] N. Greenwood and T. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd, London, 1987, p.252.
- [6.11] R. Armstrong et al. (1966), Phys. Letters **23**, 414.
- [6.12] R. Cornell and U. Schwertmann, *The iron Oxides*, VCH, New York, 1996, p.149.

Obras consultadas

- V.I. Goldanskii and R.H. Herber, *Chemical Applications of Mössbauer Effect*, Academic Press, New York, 1968.
- H. Fraunfelder, *The Mössbauer Effect*, W.A. Benjamin Inc., New York, 1962.
- N.N. Greenwood and T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd., London, 1971.
- T.C. Gibb, *Principles of Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd, London, 1976.
- L. May, *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1968.
- J.M. Blatt and V.F. Weisskopf, *Theoretical Nuclear Physics*, John Wiley and Sons, New York, 1952.
- G.K. Wertheim, *Mössbauer Effect: Principles and Applications*, Academic Press, New York, 1964.
- C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, Editorial Reverté, México 1981.

7. RESULTADOS Y ANÁLISIS

TERCERA PARTE:

IDENTIFICACIÓN DE UN PIGMENTO

7.1. Información preliminar

En este capítulo, y a manera de ejemplo, se ilustrará la forma en que las caracterizaciones antes presentadas (capítulos 5 y 6) pueden ser empleadas en la identificación de pigmentos.

Se tomó un pigmento de color ocre del cual se desconocía su composición y que presumiblemente podría contener óxidos de hierro. Una primera inspección hace sospechar que puede contener goetita, ya que su color es similar al de ésta, aunque de un tono un poco más oscuro. Sin embargo, hay que recordar que el color de la goetita cambia con el tamaño de grano y que la lepidocrocita y aún la maghemita presentan tonos ocres.

7.2. Identificación por medio de espectroscopía infrarroja

En las figuras 7.1 y 7.2 se presentan los espectrogramas que fueron obtenidos por las técnicas de transmisión y de reflectancia difusa, respectivamente. El primer paso ha sido seleccionar las bandas de absorción '*distintivas*' en ambos espectrogramas. Éstas han sido numeradas y en el caso del espectrograma de transmisión se han seleccionado nueve. Para el espectrograma de reflectancia se seleccionaron doce bandas.

Al observar la figura 7.1, podemos percibir sin mucho detenimiento, que los picos con los números 6 y 7 son muy similares a los del espectrograma de transmisión de la goetita que se caracterizó y que se presentó en el capítulo cinco (figura 5.3). Sin embargo esta observación no nos proporciona aun información concluyente, ni tampoco nos dice nada acerca de si existe más de un componente en el material estudiado.

De un análisis más detallado de cada una de las bandas, mediante la utilización de la información que ha sido presentada en el capítulo 5, se ha llegado a las conclusiones que se muestran en la tabla 7.1.

Figura 7.1. Pigmento a identificar (T)

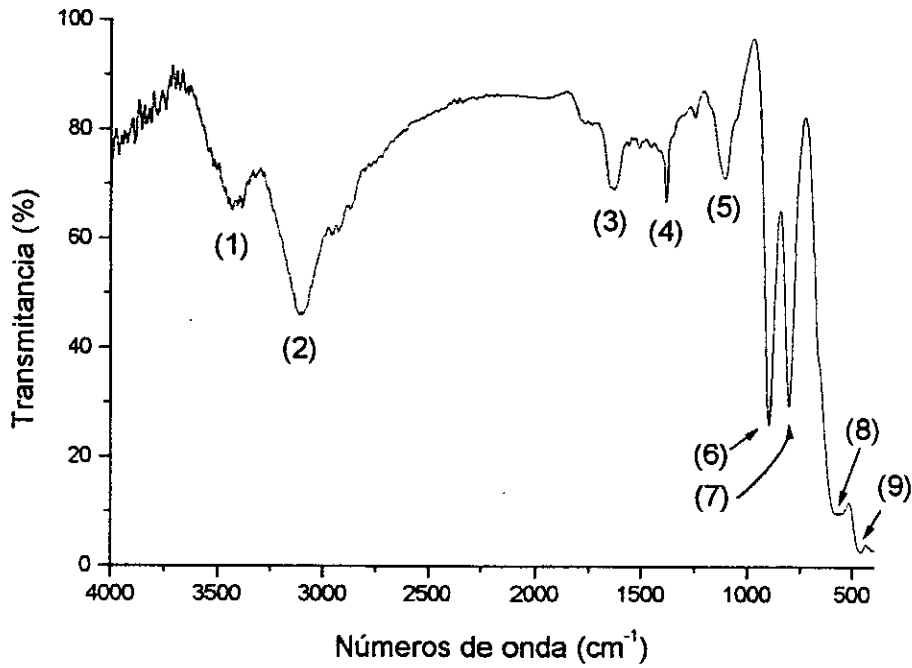


Figura 7.2. Pigmento a identificar (RD)

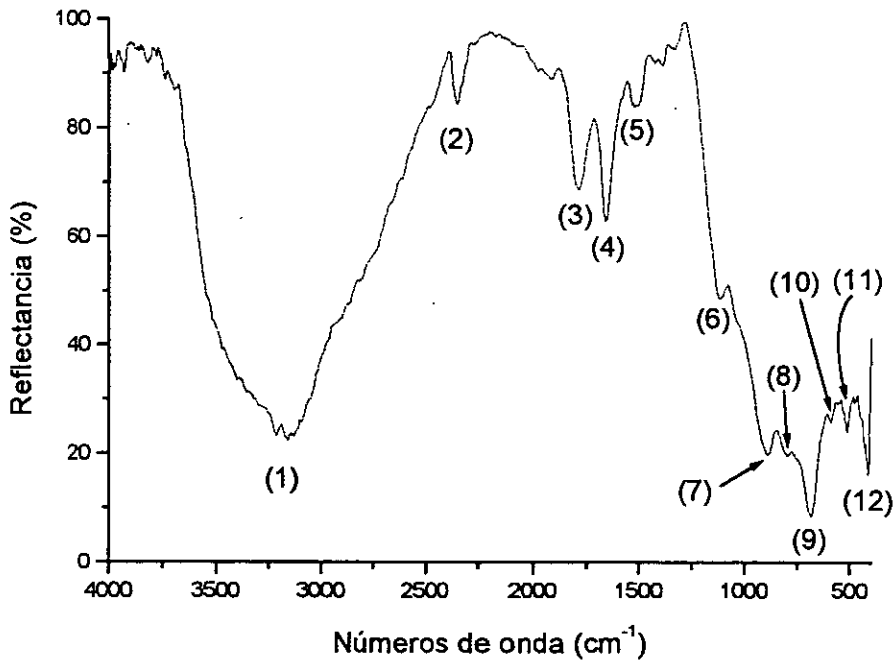


Tabla 7.1. Análisis de las bandas de absorción del espectrograma de transmisión del pigmento estudiado

No. de banda	Localización ¹ (cm ⁻¹)	Comentarios
(1)	3440	Como ya se comentó en el capítulo cinco, esta banda corresponde indudablemente a vibraciones del grupo OH. Todos los compuestos que se estudiaron presentan humedad, así que la presencia de esta banda no nos da información relevante.
(2)	3100	La aparición de esta banda corresponde a agua estructural. Si se observan los espectrogramas presentados en el capítulo cinco, se llegará a la conclusión de que esta banda, es una probable evidencia de la presencia de goetita en la muestra estudiada.
(3)	1641	Esta banda corresponde a una vibración de los enlaces O-H-O y es evidencia de la presencia de humedad en la muestra. Esta absorción aparece en todos los espectrogramas del capítulo cinco, con excepción de los correspondientes a la hematita.
(4)	1390	Esta es la misma posición de una banda correspondiente a una vibración del enlace Fe-OH que se identificó en el espectro de transmisión de la hematita y que aparece en la figura 5.8. Sin embargo, en dicha figura, esta banda apenas se apreciaba, mientras que en el espectrograma que se analiza en esta sección, la absorción aparece de forma muy definida.
(5)	1106	Esta es sin duda una absorción de la goetita (véase la figura 5.3) correspondiente a una vibración del enlace Fe-OH. Esta banda de absorción, no aparece en ninguno de los otros espectrogramas.
(6)	902	Corresponde sin lugar a dudas a una absorción del enlace O-H. Esta banda sólo parece en los espectros de la goetita. Además, al igual que en el espectro de la figura 5.3, se trata de una banda de absorción muy intensa y bastante localizada.

¹ Se debe tener en cuenta que, como ya se mencionó, los espectros fueron tomados con una resolución de 4 cm⁻¹, misma que debe ser considerada como la incertidumbre asociada a las localizaciones de las bandas de absorción que aquí se discuten.

Tabla 7.1. Análisis de las bandas de absorción del espectrograma de transmisión del pigmento estudiado (continuación)

No. de banda	Localización (cm ⁻¹)	Comentarios
(7)	802	Esta banda también corresponde sin lugar a dudas a la goetita. Se debe a una vibración de tijera de los enlaces Fe-O-H. Al igual que en la banda discutida anteriormente, ésta es bastante intensa y muy bien definida.
(8)	576-566	Aquí se aprecia una banda que va de los 576 a los 566 números de onda, aunque podría tratarse de dos bandas de absorción estrechas pero muy cercanas. Esta banda sólo podría deberse a una vibración del enlace Fe-O de la hematita o de la lepidocrocita.
(9)	470	Para esta última banda sólo se encontró un referente en el espectro por transmisión de la hematita y correspondería a una vibración del enlace Fe-O.

A partir de lo expuesto en la tabla 7.1 sólo se puede llegar a la conclusión de que el pigmento estudiado está formado, al menos en parte, de goetita. Con el fin de contar con información adicional, se analizará a continuación y de forma similar, el espectrograma por reflectancia de la figura 7.2. La tabla 7.2 muestra el análisis correspondiente al espectro por reflectancia.

Tabla 7.2. Análisis de las bandas de absorción del espectrograma de reflectancia del pigmento estudiado

No. de banda	Localización (cm ⁻¹)	Comentarios
(1)	~3170	Esta amplísima banda corresponde a vibraciones del grupo OH por presencia de humedad. Esta banda no aporta información relevante a nuestros propósitos.
(2)	2346	Se trata de una absorción debida al dióxido de carbono atmosférico.
(3)	1793	Esta banda corresponde a una vibración de los enlaces O-H-O y es evidencia de la presencia de vapor de agua atmosférico.
(4)	1646	La absorción corresponde a una vibración O-H-O y se debe a la presencia de humedad en la muestra.
(5)	1512	No se pudo identificar el origen de esta banda de absorción.
(6)	1108	Corresponde sin lugar a dudas a una absorción del enlace Fe-OH. Esta banda sólo parece en los espectros de la goetita.
(7)	902	Esta banda también corresponde sin lugar a dudas a la goetita. Se debe a una vibración de tijera de los enlaces Fe-O-H.
(8)	798	Se aprecia una banda que corresponde al espectro de la goetita. Se trata de un enlace Fe-OH.
(9)	690	Para esta última banda sólo se encontró un referente en el espectro por transmisión de la hematita y correspondería a una vibración del enlace Fe-O.
(10)	595	Esta banda no pudo ser identificada
(11)	511	Esta banda no pudo ser identificada
(12)	414	Esta banda no pudo ser identificada

Del análisis presentado en las tablas 7.1 y 7.2 lo único que se puede concluir es la presencia de goetita en la muestra estudiada. Sin embargo es muy posible que existan otros componentes, ya que los espectrogramas de las figuras 7.1 y 7.2 presentan algunos rasgos notoriamente distintos a los de los espectros de la goetita que se presentaron en el capítulo cinco (figuras 5.3 y 5.4). Algunos de esos rasgos son, por ejemplo, la variación tan notoria en las absorciones relativas de algunas bandas y el hecho de que algunos 'picos' de los espectrogramas de las figuras 7.1 y 7.2 parecen estar montados en bandas de absorción más anchas que podrían corresponder a la presencia de otros compuestos, no necesariamente óxidos de hierro.

7.3. Identificación por medio de espectroscopía Mössbauer

En la sección anterior se concluyó que el pigmento analizado contenía goetita y al menos un componente más. Se ignora si los componentes adicionales consisten en óxidos de hierro. En principio, el análisis por medio de espectroscopía Mössbauer debería confirmar la presencia de goetita. En segundo lugar, si es que hay presencia de algún otro óxido de hierro en el pigmento analizado, esta espectroscopía será capaz de evidenciarlo.

La figura 7.3 muestra el espectro del pigmento a identificar con su correspondiente ajuste y la figura 7.4 muestra el desglose por componentes del ajuste realizado.

Figura 7.3. Pigmento a identificar

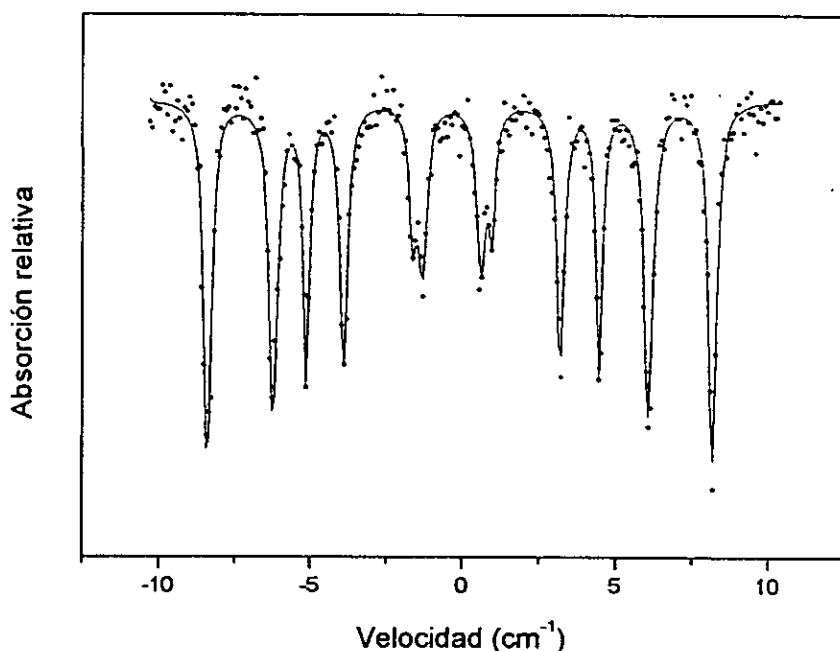
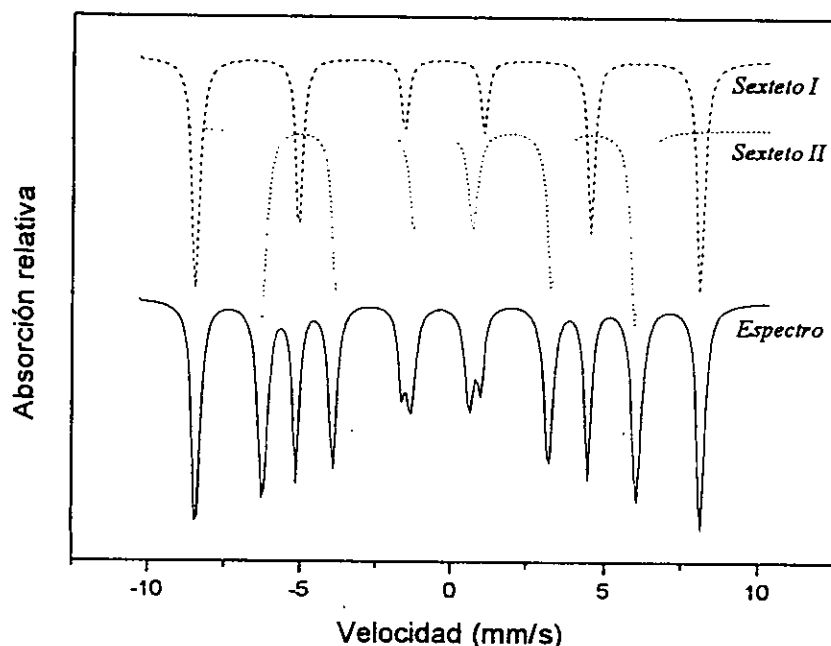


Figura 7.4. Pigmento a identificar (componentes)



Como se puede apreciar de las figuras, el ajuste consiste en la suma de dos sextetos. Los parámetros asociados a cada uno de ellos se muestran en la tabla 7.3.

Tabla 7.3. Parámetros Mössbauer del pigmento a identificar

	$\delta(\text{mm/s})$	$\Delta Q(\text{mm/s})$	H (kG)	$\Gamma_{1,6}(\text{mm/s})$
<i>Sexteto I</i>	-0.341 ± 0.003	0.108 ± 0.003	514.1 ± 0.2	0.26
<i>Sexteto II</i>	-0.340 ± 0.004	0.132 ± 0.003	382.2 ± 0.2	0.35

Los parámetros del primer sexteto, coinciden con los presentados en la tabla 6.3 y corresponden sin duda alguna a la hematita. Dado lo anterior, se confirma que existe al menos una segunda componente en el pigmento estudiado y que esta segunda componente es la hematita. Por simple eliminación, se presupone que el segundo sexteto debe corresponder a la goetita. Sin embargo los parámetros Mössbauer del segundo sexteto difieren de los presentados en la tabla 6.1. En este punto es conveniente recordar que la goetita que se estudió en el capítulo seis, correspondía a una muestra de baja cristalinidad. Asimismo, al inicio de la sección dedicada a la goetita (6.2), se mencionó que la goetita cristalina consiste de un campo magnético de 384 kG y de líneas de absorción estrechas. El campo magnético aquí reportado es de 382 kG y el ancho de las líneas de absorción es

de poco menos de la tercera parte; de tal forma que se concluye que la goetita presente en el pigmento aquí estudiado es de alta cristalinidad.

El análisis Mössbauer nos ha permitido confirmar la existencia de una segunda componente (la hematita) en el pigmento aquí analizado. Una comparación adicional de los espectros infrarrojos del pigmento estudiado contra los espectros de la goetita y la hematita, nos lleva a sospechar que podría existir una tercera componente sin contenido de hierro.

8. CONCLUSIONES

El primer propósito de este trabajo es sentar las bases de una metodología encaminada a la identificación no destructiva y preferentemente *in situ* de pigmentos de óxidos de hierro ya aplicados a objetos. Para ello era necesario aportar una biblioteca espectral con los pigmentos ya caracterizados.

De las tres técnicas espectroscópicas utilizadas en esta investigación, la espectroscopía infrarroja por transmisión y la espectroscopía Mössbauer de absorción se constituyen como una metodología destructiva para la identificación. Sin embargo son herramientas muy útiles en el trabajo de caracterización dada la alta relación señal a ruido que se aprecia en los espectros así obtenidos. Asimismo, la técnica de espectroscopía Mössbauer por absorción requiere de tiempos de recolección muy cortos (horas) en comparación con la técnica de emisión (varios días o semanas).

Por su parte, las técnicas de espectroscopía infrarroja por reflectancia difusa y Mössbauer por emisión, aunque presentan una relación señal a ruido más baja que sus contrapartes, representan la posibilidad de un análisis que no altere a la muestra, sino que además se haga *in situ*.

Como se observó de los análisis presentados en los últimos tres capítulos, la espectroscopía Mössbauer es, sin lugar a dudas, muy superior a la espectroscopía infrarroja en el sentido de poder identificar diversas componentes, así como obtener información acerca de su cristalinidad, dentro de una mezcla. Sin embargo, la espectroscopía Mössbauer no distingue la presencia de impurezas no ferrosas dentro de una mezcla, mientras que la espectroscopía infrarroja es muy sensible a dichas impurezas. Adicionalmente, la técnica infrarroja por reflectancia difusa aporta más información acerca de la superficie de las partículas de los pigmentos estudiados que la de transmisión. El poder saber qué hay en la superficie de un grano de pigmentos es particularmente importante para determinar su procedencia, ya que dependiendo del yacimiento de donde se haya extraído, éste puede presentar silicatos, carbonatos o alúmina en su superficie. En el caso de pigmentos sintéticos, es posible averiguar algo acerca de las rutas de síntesis juzgando por la presencia de impurezas que puede revelar la espectroscopía infrarroja por reflectancia.

Las caracterizaciones aquí presentadas se hicieron con los pigmentos puros, ya que se partió de la suposición que al mezclarlos con el aglutinante no sufren alteraciones. Aunque éste parece ser el caso para la mayoría de los pigmentos y aglutinantes comunes, sin duda se requiere de un estudio más extenso para poder garantizarlo.

En un caso real de identificación de pigmentos ya aplicados a un objeto, existirán factores que complicarán su reconocimiento, especialmente en el uso de espectroscopía infrarroja. Las dificultades para revelar la presencia de un

pigmento en un objeto están asociadas al hecho de que las señales producidas por los distintos materiales pueden ser, en determinadas ocasiones, varios órdenes de magnitud mayores que la señal de los pigmentos, ocultando a éstos últimos en el espectrograma completo. Esto es particularmente cierto cuando el espesor de la capa de pintura es pequeño ($<2\text{mm}$). Sin embargo, creemos que es posible desarrollar una metodología confiable, complementándola con técnicas de análisis semejantes. Tal desarrollo forma parte de un programa más ambicioso y está actualmente en investigación en el Laboratorio de Física Atómica y Molecular de la Facultad de Ciencias de la UNAM. Más aún, la caracterización de aglutinantes y sustratos podría ser de igual o mayor importancia que la de los pigmentos mismos.

Es importante mencionar que no sólo se ha caracterizado los cinco pigmentos colorantes más importantes de óxidos de hierro; sino que los espectros, así como la información obtenida a partir de ellos, han sido incorporados a una biblioteca electrónica que al momento cuenta con información referente a 29 pigmentos inorgánicos diferentes que son los más usados en la actualidad, o bien fueron de uso común en épocas pasadas. Se pretende seguir ampliando esta biblioteca espectral con información de pigmentos orgánicos y de diversos sustratos (arcillas, textiles, etc...), para los cuales será necesario explorar otras técnicas como, por ejemplo, la resonancia magnética nuclear o la espectroscopía Raman.

En cuanto al uso de la espectroscopía infrarroja por reflectancia difusa, hasta donde tengo conocimiento, no existe aun ningún trabajo publicado sobre identificación de pigmentos.