



---

---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

Síntesis de nanopartículas de maghemita  
( $\gamma$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
QUÍMICO  
P R E S E N T A

**ÁNGEL SÁNCHEZ SÁNCHEZ**

MÉXICO, D.F.

2006





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.

## JURADO ASIGNADO

<b>Presidente</b>	Prof. María Asunción Castellanos Román
<b>Vocal</b>	Prof. Margarita Chavez Martínez
<b>Secretario</b>	María del Pilar Gutierrez Amador
<b>1er. Suplente</b>	María Elena Villafuerte y Castrejon
<b>2º. Suplente</b>	Gustavo Tavizón Alvarado

## SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

Laboratorio de Rayos X  
Departamento de Química Analítica  
División e Estudios de Posgrado, Facultad de Química  
Universida Nacional Autónoma de México

**Asesor del tema:** M. en C. María Asunción Castellanos Román

---

**Sustentante:** Ángel Sánchez Sánchez

---

## AGRADECIMIENTOS

Hace tiempo me preguntaba cual era el motivo que me había llevado a recorrer el camino de la ciencia, esta entre otras dudas y temores se desvanecieron con la realización de este trabajo. Hoy recuerdo el porque de mi decisión,; ese porque consiste en el hecho de cuan capaz puede llegar a ser el ser humano para consatruir una abstracción a través de la imaginación y la motivación que causa cada fascinación que nos da la vida. E esta vida donde los imposibles son imposibles.

Antes que nada quiero agradecerle a DioS por darme esta linda oportunidad, por ponerme a prueba cada instante. Gracias a mi familia por mostrarme el valor del trabajo, por los dulces y agrios momentos que nos han tocado vivir. Gracias papá y mamá, por los consejos, su preocupación, su ejemplo constante y todas esas cosas que sólo nosotros conocemos. A mis hermanas que las quiero tanto les agradezco su compañía, las bromas, las risas y las lágrimas, he aprendido mucho con ustedes. Gracias a mis abuelitos por la experiencia que me han compartido en cada platica, las emociones que me hacen sentir cada que compartimos un momento juntos, porque me han enseñado a defender mi alegría. A todos mis tios gracias por pensar en mi. Un agradecimiento especial a mi TiO EpifaniO que nunca se borrara de mi, y a mi TiO Miguel por mantener siempre en mi la imaginación inocente y sin prejuicios. A mi TiO Alfredo, que aunque nos separe la distancia siempre esta conmigo. A mi TiO Gerardo y mi TiO Raúl que los quiero tanto, muchas gracias. A mi TiA ErnE que siempre esta al tanto de mi, la quiero mucho. A toda la bola mopris y primos que me han acompañado en instantes muy bonitos. A LulÚ, JohanA, AleX y HugO por la infancia compartida, no saben como extraño esos tiempos. A mis mopris Ricardo, Jorge, Edgar, Ivonne, Cesar, Fer, Cuahutli, las Alejandras y Angelica, gracias por las diversión, los chistes y las anécdotas. A mis primos Gus y EduardO, por aquellos días de mercado de donde aprendí tanto. A Karina y Julio por compartir nuestra pasión por el futbol. A Ismael, Jimena, Cecilia, Diego, Uriel, Alejandra y los demas chamaquillos siempre los llevo en mi corazón, me divierto mucho. A mis sobrinos los Edwins y el ricardin, que tanto me hacen reir. Aca podría yo escribir mucha cosas sobre mi familia pero eso ya lo sabe cada quien de nuevo gracias, además las palabras nunca alcanzan.

Gracias a toda la gente que me ha brindado su amistad. Irazema agradezco mucho a DioS haberte conocido para vivir tanto amor. GerardO, gracias por todo lo que hemos recorrido mi amigo de la LuZ. Franz, en ti he encontrado un colega, un amigo y un hermano, gracias por todo lo compartido aunque nunca hubo fantasmas, extraterrestres ni viajes a otras diemnsiones. Elisa sabes que te quiero mucho. Hilda tu amistad no la cambio por nada gracias. Alma tus ojos albergan letras. Ale PotS, gracias por los abrazos y todas las sonrisas. Jannú, que buen saber que hay gente como tú, gracias or tu compañía valedor. Lau, te quiero mucho eres una persona muy importante en mi vida, gracias por escucharme y abrazarme cuando lo necesito. Ross, gracias. Areli, mi aprecio por ti no lo imaginas, gracias. Carmen, te quiero porque nunca dejas de sonreir y me contagias, no lo dejes nunca. Ariel, mi hermano de letras, gracias, por que hay amores que nunca se olvidan. César, es muy bueno saber que uno puede contar con amigos como tú, gracias. A mi amigo Lagarto, CuchO, Esteban, Juan, RobertO y Arizmendi mis carnales de toda la vida un fuerte abrazo, muchas gracias. Jesús, yo te admiro, gracias amigo. Marina, Paola, Ana y Martha, es todo un placer tener su amistad y compartir tantos momentos felices. A mis amigos Miguel, Hugo, Javier, Paco, César, Juan por las tardes de entretenimiento en la cnacha y fuera de ella. Alfredo, América, Haruka Marlene, Mario, Paulina Quiroz, bueno toda la banda de prepa 8 que días tan felices me han hecho pasar. A toda la bola de químicos Paola, Pau, Daniel, Esteban, la güera, el Jorge, Fer, Sandrita, Daniel Inge, Rebeca, Licon, Belmont, Ponchito, Alonso, Manuel, Roberto Carlos y muchos, muchos más, gracias. Agradecimientos especiales al Pato, Joice, Rockdrigo, Pochaco, Edgar, Van, Lety, Luz Ma, y los que se me estan olvidando, mi banda de primer semestre, que siempre me alivianaba las tardes. A mis amigos QFBs Nat, Lupe, Oskar, Nely, John, Gustavo, Rosita, Arlette y ustedes sap quienes más. A todos mis amigos del laboratorio y anexos, Julian gracias por tanta música, Mónica tu participación en mi vida es muy importante, Marlene, Diana, Bere, Rosalba, Manuel, Marina, Dr. Huanosta, Cecilia Salcedo, el Chino, Oliver, Adriana, Melissa y bueno toda la gente que estoy olvidando...

Para finalizar quiero agradecer a la Maestra MarY por toda su confianza, paciencia, profesionalismo, enseñanza, consejos; usted me le ha dado un toque muy especial a mi vida, gracias estelares. A la Dr. Pilar Gutierrez Amador y la M. En C. Margarita Chavez, por el apoyo para el mejoramiento de este trabajo, y también por su amistad. Al Dr. Jaime Santoyo y Carlos Flores por su ayuda para la obtención de los resultados de microscopía de fuerza atómica y transmisión de electrones, pero sobre todo por su amistad. Al M. En C. Manuel Aguilar y Q.I. María Cecilia Salcedo Luna por su ayuda para la obtención de los resultados de difracción de rayos X. Agradecimientos al apoyo brindado por el proyecto de investigación PAPIIT clave IN116703-3 UNAM y el subprograma 127 Formación Básica para la Investigación.

*CON AMOR a mis PadreS,  
HermanaS, AbuelitoS, mi Tio  
Miguel y mi Tio EpifaniO...*



**LL**ueve en el **MAR** con murmullo  
**l**ento,  
la **briSa** gime **taNto** **quE** da pena,  
el elemento duerme el sueño pesado de la  
arena...

llueve, la lluvia lánguida **trasCiende**  
Su olor de flor **heladA** y **desabRida**,  
llueve, y **unO** **comprende**  
**quE** la **muerTe** **Es** así, que así es la vida...

Sigue **llovieNdo**, **El** día es **tRiStE** y largo  
en **Fl Remoto** **gris sE** abisma el ser,  
llueve, y **uNo** **quTsiEra** sin **embArgo**,  
que no acabara nunca de **llover...**

Leopoldo LugoneS

# Índice general

2.1 Química acuosa del hierro (II).....	14
2.2 Química acuosa del hierro (III).....	15
2.3 Óxidos de hierro.....	16
2.3.1 Estructura cristalina.....	20
2.3.2 Morfología y tamaño de cristal.....	21
2.3.3 Crecimiento de cristal.....	21
2.3.4 Morfología de un cristal.....	22
2.3.5.1 Propiedades magnéticas.....	23
2.3.5.2 Comportamiento magnético de los óxidos de hierro.....	27
2.3.5.3 Anisotropía magnética, coercitividad, magnetización de saturación y tipo de dominio.....	28
2.3.5.3 Maghemita.....	30
3.1 Métodos de preparación por precipitación a partir de una disolución.....	32
3.1.1 Coprecipitación.....	33
3.1.2 Microemulsiones.....	34
3.1.3 Polialcoholes.....	34
3.1.4 Descomposición a alta temperatura de precursores orgánicos.....	35
3.1.5 Métodos por aerosol/ vapor.....	35
3.1.6 Otros métodos.....	38
4.1 Introducción.....	41
4.2 Preparación de nanopartículas.....	42

4.2.1 Formas de los nanomateriales creados sonoquímicamente.....	45
4.3 Sitio de reacción sonoquímico en un medio homogéneo.....	45
4.4 Parámetros experimentales que influyen en la sonoquímica.....	49
4.5 Sonólisis del agua.....	54
4.5.1 Sonoquímica de gases en agua.....	55
4.5.2 Sonoquímica de compuestos inorgánicos en agua.....	57
4.5.3 Sonoquímica de compuestos orgánicos en agua.....	58
4.6 Sonoquímica heterogénea.....	60
4.6.1 Aplicaciones industriales.....	61
4.6.2 La sonoquímica heterogénea y su interés sintético.....	63
4.6.3 Factores que influyen en la sonoquímica heterogénea.....	63
5.1 Difracción de rayos X por la técnica de polvos.....	66
5.1.1 Análisis cualitativo de fases.....	68
5.1.2 Tamaño de cristalito.....	68
5.2 Difracción de electrones.....	69
5.3 Espectroscopia de infrarrojo.....	69
5.4 Microscopía.....	73
5.4.1 Microscopio de Exploración por Barrido.....	73
5.4.1.2 Microscopía de Fuerza Magnética.....	79
5.5 Mediciones magnéticas.....	80
5.5.1 Magnetometría.....	80
6.1 Diseño del método de síntesis de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	82
6.2 Materiales y equipos.....	84
6.3 Metodología.....	86

6.3.1 Procedimiento experimental.....	87
7.1 Difracción de rayos X.....	98
7.2 Espectroscopia de Infrarrojo.....	99
7.3 Determinación por vía húmeda de Fe (II).....	99
7.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM) .....	99
7.5 Microscopía de transmisión de electrones.....	99
8.1 Observaciones experimentales.....	101
8.2 Análisis macroscópico y determinación por vía húmeda de Fe (II).....	113
8.2 Difracción de rayos X.....	104
8.4 Espectroscopia de Infrarrojo.....	116
8.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM) .....	122
8.6 Microscopía de transmisión de electrones (TEM) .....	127
8.7 Caracterización cristalográfica.....	128
8.7 Determinación de tamaño de partícula.....	136
8.8 Mediciones magnéticas.....	139
Apéndice A.....	
Propiedades magnéticas.....	147
<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>10</b>
<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>14</b>
<b>CAPÍTULO 3.....</b>	
Métodos de preparación de nanopartículas magnéticas.....	32
<b>Capítulo 4.....</b>	
Sonoquímica.....	41
<b>Capítulo 5.....</b>	
Técnicas de análisis.....	66
<b>CAPÍTULO 6.....</b>	

Desarrollo experimental.....	82
<b>Capítulo 7.....</b>	<b>.....</b>
Caracterización de los productos.....	98
<b>CAPÍTULO 8.....</b>	<b>.....</b>
Resultados.....	101
<b>Capítulo 9.....</b>	<b>.....</b>
Conclusiones.....	142

# Capítulo 1

## Introducción.

Los materiales nanométricos -partículas con tamaños menores a 100 nm<sup>[5]</sup>- han sido motivo de intensas investigaciones, debido a que las propiedades físicas y químicas de estos materiales son muy interesantes y diferentes a aquellas que presentan en bulto. El rápido desarrollo de avances tecnológicos en el área de la microelectrónica y en las ciencias de la vida demanda rutas de síntesis de partículas ultra finas con propiedades físicas y cristaloquímicas uniformes.

Las aplicaciones industriales de nanopartículas magnéticas cubren un amplio campo, tales como sellos magnéticos, tintas magnéticas para cheques de bancos, medios de grabación magnética y en aplicaciones biomédicas<sup>[6],[22],[40]</sup> como medio de contraste para la obtención de imágenes de resonancia magnética, agentes terapéuticos en el tratamiento de cáncer, entrega controlada de medicamentos, además de sensores. Cada aplicación potencial requiere que las nanopartículas magnéticas tengan diferentes propiedades físicas y químicas.

Existen quince óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos de hierro<sup>[42]</sup> conocidos a la fecha, tabla 1.1. Todos ellos están constituidos de iones de Fe, O e OH. Sólo difieren en su composición, el estado de valencia del Fe y en su estructura cristalina.

La mayoría de ellos tienen importancia en el ámbito tecnológico y teórico, por ser compuestos ferromagnéticos, ferrimagnéticos, y antiferromagnéticos. Dentro de éstos, los óxidos  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemita) y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) son los más ampliamente estudiados por sus innumerables aplicaciones en la industria y principalmente en el campo de la biomedicina.

Tabla 1.1 Oxihidróxidos, hidróxidos e óxidos de hierro.

Oxihidróxidos e hidroxidos		Óxidos	
Fórmula	Mineral	Fórmula	Mineral
$\alpha$ -FeOOH	Goethita	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita
$\gamma$ -FeOOH	Lepidocrocita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetita
$\beta$ -FeOOH	Akaganeita	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Maghemita
$\delta$ -FeOOH	Sintético	$\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sintético
$\delta'$ -FeOOH	Feroxihita	$\epsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
$\delta$ -FeOOH	Alta presión	FeO	Wustite
Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> - 4H <sub>2</sub> O	Ferrihidrita		
Fe(OH) <sub>3</sub>	Bernalita		
Fe(OH) <sub>2</sub>	Sintético		

Las muestras de óxidos de hierro frecuentemente presentan un amplio intervalo en el tamaño de partícula, debido a la nucleación y crecimiento simultáneo de los cristales en el seno de la reacción. En la actualidad, se ha centrado un gran interés en la síntesis de óxidos con forma y tamaños uniformes de geometría específica, llamados productos *monodispersos*. Esto sucede por el hecho de que las propiedades magnéticas, ópticas, electrónicas y catalíticas están estrechamente relacionadas con el tamaño y la forma de la partícula. Estos sistemas monodispersos de óxidos de Fe son ideales para la investigación de sus propiedades; aplicaciones tecnológicas y procesos de adsorción-disolución.

Todas las propiedades magnéticas relevantes de las nanopartículas de la maghemita (coercitividad, magnetización de saturación y campo remanente) están siendo ampliamente estudiadas para su uso potencial en aplicaciones como dispositivos de grabación magnética, dispositivos magnético-óptico, refrigeración magnética y entrega controlada de medicinas. Ciertas morfologías son deseables para aplicaciones industriales, por ejemplo la maghemita acicular se requiere para cintas magnéticas porque puede ser orientada en un campo magnético fuerte durante el proceso de manufacturación, reduciendo el ruido durante la grabación. A esto se debe la importancia de poder desarrollar una síntesis con la cual se puedan sintetizar productos químicamente puros con un hábito cristalino bien definido, de tamaños y formas uniformes.

Generalmente las nanopartículas magnéticas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , son producidas por métodos de coprecipitación y microemulsiones de una mezcla de sales metálicas en una solución básica. Además de la descomposición a alta temperatura de precursores orgánicos y oxidación de nanopartículas de magnetita.

Este trabajo trata sobre la implementación y la comprobación de un nuevo método de síntesis, mediante sonoquímica, para obtener nanopartículas magnéticas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  químicamente puras, de tamaño de partícula nanométrico y cristalografía uniformes.

El siguiente capítulo contiene información sobre la química del hierro, propiedades químicas y físicas de las 15 especies existentes entre óxidos, hidróxidos y óxihidróxidos de hierro (tabla 1) conocidos hasta la fecha tanto en el laboratorio como en la naturaleza. En el capítulo 3 se hace una reseña de todos los principales métodos reportados en la literatura para obtener nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro, incluyendo sus ventajas y desventajas. El capítulo 4 presenta conceptos sobre sonoquímica, necesarios para entender el mecanismo a través del cual transcurre la reacción propuesta en este trabajo.

El capítulo 5 contiene una breve información sobre las técnicas de análisis empleadas para la caracterización de los productos obtenidos durante el desarrollo de esta síntesis. La descripción de la ruta de síntesis propuesta, el desarrollo experimental que se empleó en este trabajo y la información de los reactivos y equipos utilizados se encuentran en el capítulo 6. El capítulo 7 contiene una descripción del método de preparación de las muestras para su caracterización según las técnicas mencionadas en el capítulo 5.

Finalmente en el capítulo 8 se reportan las observaciones experimentales durante el desarrollo de la reacción; resultados obtenidos de la cuantificación de  $\text{Fe(II)}$ , absorción de infrarrojo, los resultados de la identificación de fases de cada uno de los productos obtenidos mediante difracción de rayos como el tamaño promedio estimado de los difractogramas de difracción de rayos X mediante la ecuación de Debye – Scherrer. Las observaciones mediante microscopía óptica y electrones, para los productos más relevantes. Además se presentan los datos obtenidos de tamaño de partícula a partir de las imágenes obtenidas por TEM y AFM. Finalmente se describen algunas propiedades magnéticas como los dominios magnéticos obtenidos por microscopía de fuerza magnética (Magnetic

Force Microscopy, MFM) y las curvas de histéresis para nanopartículas de maghemita y magnetita químicamente puras.

En el capítulo 9 se aborda la discusión de los resultados reportados en el capítulo 8 y finalmente el capítulo 10 contiene las conclusiones.

## Capítulo 2

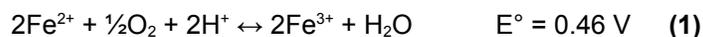
### Química del hierro.

#### 2.1 Química acuosa del hierro (II).

El hierro (II) forma sales con la mayoría de los aniones estables en disoluciones acuosas, en general estas sustancias son cristalinas de color verde. Muchos compuestos ferrosos son más o menos susceptibles a la oxidación superficial por el aire y a la pérdida del agua de cristalización, lo que les hace inapropiados como materiales de referencia para llevar a cabo una valoración.

El carbonato, el hidróxido y el sulfuro de hierro (II) se pueden precipitar de soluciones acuosas de sales ferrosas. Tanto el hidróxido como el carbonato son blancos, pero se oscurecen rápidamente en presencia del aire debido a la oxidación. El  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  se disuelve fácilmente en ácidos, pero también en sosa concentrada; en estado sólido forma un compuesto cristalino que tiene una estructura tipo brucita  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ .

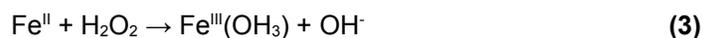
El potencial del par redox  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$ , tiene un valor de 0.771 V, lo que permite que, conforme el pH de la disolución aumenta, se vea favorecido el proceso de oxidación del ion ferroso en férrico debido a la presencia de oxígeno molecular disuelto en la disolución acuosa. La reacción 1 y la reacción 2 muestran los equilibrios oxidación-reducción de hierro (II) presentes en una disolución ácida y en una disolución básica respectivamente, además de indicar los valores de potencial de cada reacción<sup>[8]</sup>.



Las disoluciones neutras y ácidas del ion ferroso se oxidan más lentamente con el aumento de la acidez (a pesar de que el potencial de la reacción de oxidación se hace más positivo). Esto se debe a que el hierro (III) está realmente

presente en la forma de complejos hidroxido, excepto en soluciones extremadamente ácidas, donde puede atribuirse a razones de tipo cinético.

La oxidación del Fe<sup>II</sup> a Fe<sup>III</sup> en soluciones neutras, por acción del oxígeno molecular, ha sido sometida a muchas especulaciones y quizá haya una reacción entre el FeOH<sup>+</sup> y el O<sub>2</sub>OH<sup>-</sup>. Un problema semejante es la oxidación del Fe<sup>2+</sup> por el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en el Reactivo de Fenton, utilizado en la generación de radicales por la reacción que se presenta en la reacción (1).

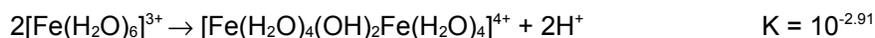
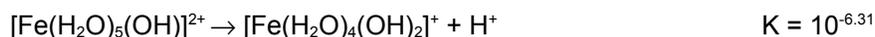
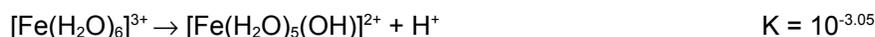


Los complejos ferrosos se pueden normalmente oxidar a complejos férricos. En un sistema acuoso Fe<sup>II</sup>-Fe<sup>III</sup> suministra un buen efecto de los ligantes complejantes sobre las relativas estabilidades de los estados de oxidación.

Los amino complejos son inestables en agua, se estabilizan en soluciones acuosas saturadas de amoníaco. Con los ligantes quelatos de amina, se conoce la existencia de muchos complejos estables en solución acuosa.

## 2.2 Química acuosa del hierro (III).

Una de las características más notables del hierro férrico en solución acuosa es su tendencia a hidrolizarse y formar complejos. Se ha establecido que la hidrólisis (equivalente en la primera etapa a la disociación ácida del ion acuoso) está controlada en sus etapas iniciales por las siguientes constantes de equilibrio.



Se discute recientemente si el dímero anterior en su formulación contiene dos grupos μ-OH o más probablemente según estudios recientes un puente lineal Fe-O-Fe. Aún para valores de pH de 2 a 3, el grado de hidrólisis es muy grande; para tener soluciones que contengan Fe<sup>III</sup> (digamos ~99.9%) principalmente en la forma del ion hexacuoso, para ello se necesita tener un pH de alrededor de cero. Conforme aumente el pH por arriba de 2 a 3, se forman

especies más altamente condensadas que la especie dinuclear, llegando lentamente a un equilibrio donde se forman geles coloidales. Finalmente se precipita el óxido férrico hidratado como una masa gelatinosa color café rojizo.

En soluciones muy básicas los equilibrios se alcanzan muy lentamente y los precipitados son a menudo sales básicas tales como  $\text{Fe}(\text{OH})_{2.7}\text{Cl}_{0.3}$ . La forma más correcta de escribir los precipitados diferentes a los hidróxidos es  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  a pesar de que  $\text{FeO}(\text{OH})$  pudiera ser a veces un componente.

Las soluciones acuosas de sales férricas, aún con aniones como complejantes, son amarillas a menos que sean fuertemente ácidas. Varias especies hidrozoo, como el complejo catiónico pentaacuohidroxiferroso  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ . El óxido hidratado de hierro (III) es muy soluble en ácidos y poco soluble en bases fuertes. Se pueden mantener en soluciones fuertemente básicas, concentraciones moderadas de lo que se supone sea el ion  $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{3-}$ .

El ión férrico en solución se reduce con bastante facilidad por muchos agentes reductores, tales como el ión yoduro,  $\text{I}^-$ . La adición de carbonato o bicarbonato a una solución de hierro (III) precipita el óxido hidratado.

La afinidad del hierro (III) por los ligantes de aminas es muy baja. No existe ningún complejo simple de amina en solución acuosa; la adición de amoníaco acuoso sólo precipita el óxido hidratado. Las aminas quelantes, como el EDTA, sí forman complejos definidos, como el ion heptacoordinado  $[\text{Fe}(\text{EDTA})\text{H}_2\text{O}]^-$ .

Existe una mayor afinidad del hierro (III) por los ligantes coordinados por oxígeno, iones fosfato, polifosfatos y polioles, como el glicerol y los azúcares. Se forma con el oxalato el complejo trisoxalato  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  y con las  $\beta$ -dicetonas, se forman los complejos neutros  $[\text{Fe}(\text{dice})_3]$ .

### 2.3 Óxidos de hierro.

Como se mencionó en el primer capítulo existen 15 especies entre óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de hierro (tabla 1) conocidos hasta la fecha tanto en el laboratorio como en la naturaleza.

Los óxidos metálicos mixtos que contienen  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , están compuestos casi invariablemente por ordenaciones compactas de átomos de oxígeno, con  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en los intersticios. En la mayoría de los casos el hierro se encuentra en estado trivalente. Estos compuestos consisten en empaquetamientos compactos de arreglos de aniones, donde el empaquetamiento hexagonal compacto, hcp, por sus siglas en inglés (hexagonal close packing); y el empaquetamiento cúbico compacto, ccp, por sus siglas en inglés (cubic close packing), son los más frecuentes. Generalmente en sus estructuras cristalinas se forman vacancias octaédricas y tetraédricas que parcialmente se encuentran ocupadas por Fe trivalente o divalente. Varios de estos compuestos difieren principalmente en la forma en la cual las unidades estructurales básicas son acomodadas en el espacio.

Los oxihidróxidos fácilmente son deshidroxilados para formar su contraparte óxido. Esto ocurre debido a la similitud entre la estructura del anión los cuales garantizan el rearrreglo de los cationes. Otras características de estos compuestos incluye la baja solubilidad de los óxidos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , los colores brillantes, el reemplazo parcial de Fe por otros cationes dentro de su estructura y su capacidad catalítica. En la tabla 2.3.1 se muestran varias características importantes de estos compuestos.

*Gohetita  $\alpha\text{-FeOOH}$ .* Se encuentra abundantemente en varios ecosistemas del planeta. Es uno de los compuestos de hierro más estables termodinámicamente a temperatura ambiente, por lo cual es la primera forma y también el último miembro de muchas transformaciones. En agregados cristalinos masivos, presenta un color café oscuro o negro, mientras que el polvo es amarillo y es responsable del color de las rocas, suelos y depósitos ocre. Industrialmente es un pigmento importante.

*Lepidocrocita  $\gamma\text{-FeOOH}$ .* Se encuentra en la naturaleza, por ejemplo en suelos, biota y herrumbre, como un producto de oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$ .

*Akaganeita  $\beta\text{-FeOOH}$ .* Raramente se encuentra en la naturaleza; se encuentra en ambientes ricos en Cl. A diferencia de los otros polimorfos de  $\text{FeOOH}$ , tiene una estructura basada en un empaquetamiento cúbico compacto centrado en el cuerpo y contiene bajos niveles de iones cloruros o fluoruros. En un compuesto relacionado, conocido como schwertmannita, los iones cloruros han sido reemplazados por iones sulfato.

$\delta$ -FeOOH (sintético), feroxihita,  $\delta'$ -FeOOH. Ambos son materiales ferrimagnéticos. La forma  $\delta$ -FeOOH es pobremente cristalina y sólo se ha obtenido en el laboratorio. Mientras la feroxihita raramente ocurre en la superficie.

Tabla 1.3.1 Propiedades generales de los principales compuestos de hierro.

	Gohetita	Lepidocrocita	Akaganetita	Feroxihita	Ferrihidrita	Hematita	Magnetita	Maghemita	Wüstita
Sistema cristalino	Ortorrombico	Ortorrombico	Tetragonal (monoclinico)	Hexagonal	Hexagonal	Trigonal	Cúbico	Cúbico o tetragonal	Cúbico
Dimensiones de celda (nm)	a=0.4608 b=0.9956 c=0.30215	a=0.388 b=1.254 c=0.307	a=1.000 b=0.3023 c=1.0513	a=0.293 b=0.460	a=0.508 b=0.9460	a=0.50340 b=1.3752	a=0.839	a=0.834	a=0.4302 - 0.4275
Unidades fórmula por celda unitaria, Z	4	4	8	2	4	6	8	8	4
Densidad (g cm <sup>-3</sup> )	4.26	4.09	3.56	4.20	3.96	5.26	5.18	4.87	5.9 - 5.99
Vacancias octaédricas ocupadas	1/2	1/2	1/2	1/2	<2/3	2/3	-	-	-
Color	Amarillo café	Naranja	Amarillo café	Rojo café	Rojo café	Rojo	Negro	Rojizo café	Negro
Tipo de magnetismo	Antiferromag.	Antiferromag.	Antiferromag.	Ferrimag.	Esperomag.	Débilmente Ferromag. o antiferromag.	Ferrimag.	Ferrimag.	Antiferromag.
Néel (curie) temperatura (K)	400	77	290	440 - 460	25 - 225 <sup>a)</sup>	956	850	820 - 986	230 - 211
Energía libre estandar de formación $\Delta G_f^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-488.6	-477.7	-752.7	No conocido	-699	-742.7	-1012.6	-711.1	-251
Producto de solubilidad (pFe + 3 pOH)	40 - 44	42	38.4 <sup>b)</sup>	No conocido	38.0 - 39.5	42.2 - 43.3	35.7 <sup>c)</sup>	40.4	No conocido

a) Temperatura de bloqueo.

b) pFe + 2.7 pOH

c)  $\log (Fe^{2+})^3 / (H)^6 \cdot (e^-)^2$

**Ferrihidrita.** Éste es un óxido pobremente ordenado y menos estable, se transforman en compuestos más estables.

Recientemente la ferrihidrita se menciona como un material amorfo.

**Bernalita, Fe(OH)<sub>3</sub>.** Recientemente identificado, óxido de hierro verdoso que a la fecha, sólo ha sido encontrada como una muestra mineral en un museo.

$Fe(OH)_2$ . No existe como mineral y en su forma pura es un compuesto blanco. La estructura es similar a la de una brucita y se basa en un empaquetamiento aniónico hcp con el catión en estado divalente. Sin embargo rápidamente se oxida por aire y aun por agua, después de lo cual se observa un producto azul verdoso llamado herrumbre verde (sales hidróxi de  $Fe^{II} - Fe^{III}$ ) o si la oxidación continúa se obtiene magnetita.

*Hematita*,  $\alpha-Fe_2O_3$ . Es el mineral de Fe más antiguo conocido y ampliamente distribuido en suelos y rocas. Su color es rojo, se encuentra finamente dividido y negro o gris reluciente, si es un producto toscamente cristalino. La hematita tiene una estructura tipo corindum la cual se basa en un empaquetamiento aniónico hcp. Como la gohetita, la hematita es extremadamente estable y es frecuentemente el miembro final de transformaciones de otros óxidos. Este es un importante pigmento, un valioso mineral y un importante constituyente de las rutas de transformación del hierro.

*Magnetita*,  $Fe_3O_4$ . Mineral ferrimagnético que contiene tanto  $Fe^{II}$  como  $Fe^{III}$ , dentro de su estructura cristalina. Presenta una estructura tipo espinela inversa.

*Maghemita*,  $\gamma-Fe_2O_3$ . Material ferrimagnético, isoestructural a la magnetita, pero con deficiencia de sitios catiónicos. Este compuesto se produce en suelos como resultado de la erosión de magnetita y como el producto del calentamiento de otros óxidos de hierro en la presencia de materia orgánica.

$\beta-Fe_2O_3$  y  $\epsilon-Fe_2O_3$ . Son compuestos raros que sólo se han sintetizado en el laboratorio. El primero ha sido obtenido por dehidroxilación de  $\beta-FeOOH$  a 170 °C bajo alto vacío y el segundo por reacción de una disolución alcalina de ferrocianuro de potasio con hipoclorito de sodio. *FeOOH de alta presión* es otro compuesto raro, sintetizado en el laboratorio que ha sido preparado por conversión hidrotermal de hematita en NaOH a 500 °C y una presión de 80 a 90 kb.

*Wüstita*,  $FeO$ . Óxido de hierro negro, que contiene sólo Fe divalente. Con una estructura similar a la sal de roca y esta basada en un arreglo aniónico ccp. Este compuesto es un importante intermediario en la reducción de minerales de hierro.

A continuación se proporciona información más a detalle de algunos aspectos estructurales y de transformación química, para algunos compuestos importantes de este trabajo. Esto con el objetivo de dar un mayor fundamento a los aspectos teóricos que se discutirán más adelante; necesarios para desarrollar un procedimiento experimental de síntesis adecuado.

### **2.3.1 Estructura cristalina.**

Casi todos los óxidos de hierro. Hidróxidos y oxihidróxidos existen en forma cristalina. El grado de orden estructural y el tamaño del cristal depende de las condiciones bajo las cuales los cristales fueron formados.

Todos estos compuestos consisten en arreglos de iones de Fe y  $O^{2-}$  o  $OH^-$ . Como los aniones son mucho más grandes que los cationes (el radio de el ion  $O^{2-}$  es 0.14 nm, mientras que para  $Fe^{III}$  y  $Fe^{II}$  son 0.065 y 0.082 nm, respectivamente), la posición de los aniones gobierna la estructura del cristal y facilita la interconversión topológica entre diferentes óxidos de hierro.

Hay dos maneras básicas de representar las estructuras cristalinas de estos compuestos ya sea en términos del arreglo de los aniones (empaquetamiento) o mediante el enlace de octaedro y tetraedro formado a partir de un catión central y sus aniones vecinos (ligandos).

Las estructuras de goethita, hematita y  $Fe(OH)_2$  están todas basadas en un apilamiento aniónico hcp con diferente orden en la posición de los cationes. Las celdas unitarias de la goethita y la hematita se relacionan a la celda unitaria hexagonal simple de  $Fe(OH)_2$  y puede considerarse como el producto de ordenar los cationes en diferentes maneras en el armazón del oxígeno. Un armazón aniónico común permite cambios topológicos que toman lugar con relativa facilidad.

La maghemita y la magnetita tienen una estructura cúbica donde 1/3 de los intersticios son tetraédricamente coordinados con oxígeno y 2/3 son octaédricamente coordinados, figura 2.3.1.1. En la magnetita ambas posiciones están llenas con iones de Fe. La magnetita es una espínela invertida, esto quiere decir, que posee posiciones tetraedrales completamente ocupadas con  $Fe^{3+}$ , y algunas octaédricas por iguales cantidades de  $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2+}$ , en esta

misma estructura, en la maghemita sólo 5/6 de los sitios totales disponibles se encuentran ocupados por  $\text{Fe}^{3+}$  únicamente, lo sitios restantes están vacantes<sup>[42]</sup>.

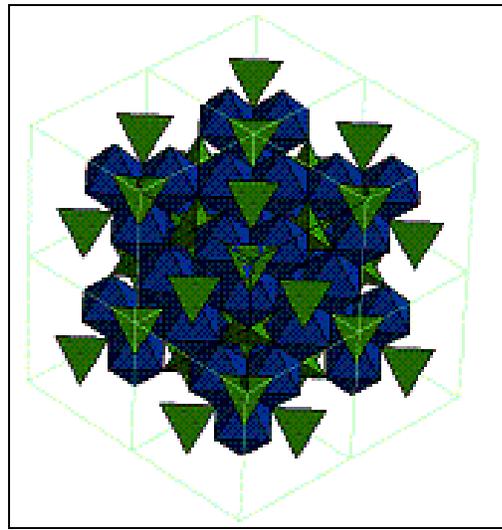


Figura 2.3.1.1. Modelo estructural de magnetita/maghemita.

### 2.3.2 Morfología y tamaño de cristal.

Las propiedades de los óxidos de hierro tales como el espectro de IR y el comportamiento magnético y de disolución, -por mencionar algunas-, pueden ser fuertemente influenciadas por la morfología del cristal (forma de crecimiento) y tamaño del cristal. El intervalo de formas y tamaños presentados por estos óxidos refleja el ambiente de crecimiento.

### 2.3.3 Crecimiento de cristal.

El crecimiento de un cristal a partir de una disolución envuelve varios pasos los cuales se muestran a continuación:

- Difusión del bulto de los iones o moléculas solvatados a la superficie del cristal.
- Adsorción y difusión sobre la superficie del cristal.
- Parcial o total deshidratación, deshidroxilación y descarga de los iones en la superficie.
- Integración de los iones dentro la estructura.
- Contradifusión de liberación del disolvente a partir del cristal.

La velocidad total de crecimiento depende del paso más lento de esta secuencia. El crecimiento puede ser controlado ya sea por el proceso de transporte o por la reacción química en la superficie.

Bajo condiciones de baja supersaturación el crecimiento por nucleación crecimiento procede vía dislocación (Burton-Cabrera-Frank, mecanismo BCF). Con supersaturación moderada el crecimiento resulta a partir de una nucleación bidimensional y un mecanismo de expansión. A altos niveles de supersaturación, hay abundante nucleación sobre la superficie del cristal y la velocidad de crecimiento es limitada por la velocidad de difusión del nuevo material a la superficie del cristal. Estas condiciones se muestran en la figura 2.3.3.1.

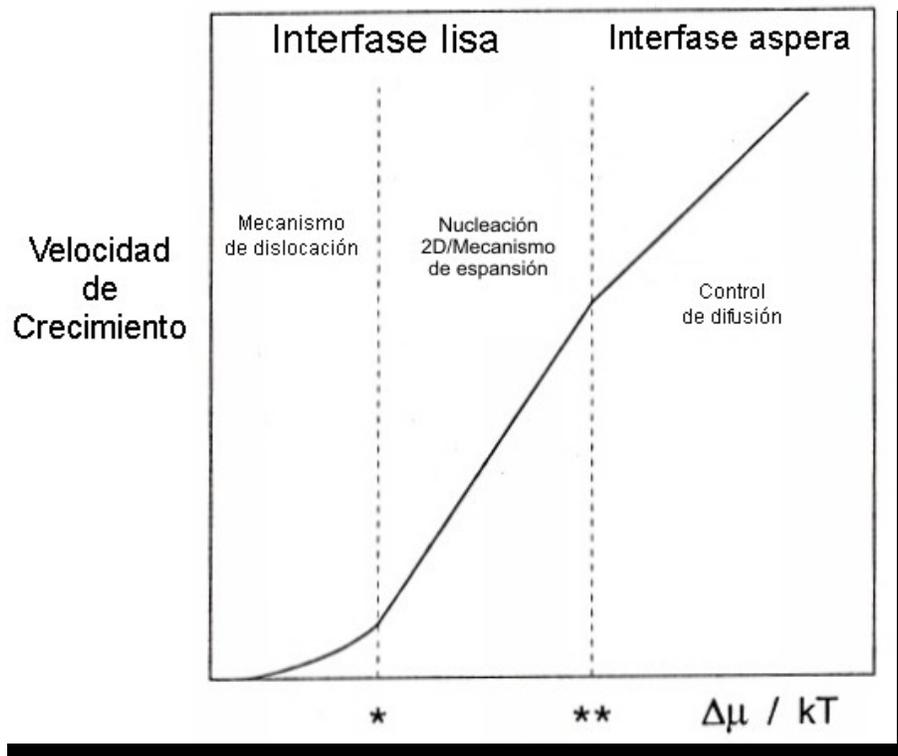


Figura 2.3.3.1 Diagrama esquemático que muestra la relación entre velocidad de crecimiento, mecanismo de crecimiento y supersaturación, con respecto al potencial químico ( $\Delta\mu$ ) a temperatura constante (T).

### 2.3.4 Morfología de un cristal.

El habito cristalino o morfología es la forma externa del cristal. Las caras que encierran un cristal y a éste su hábito característico pueden ser agrupados en formas, por ejemplo en colecciones de caras del cristal las cuales se

caracterizan por iones y átomos en la misma relación geométrica. En la tabla 2.3.4.1 se muestran los principales hábitos cristalinos de los óxidos de hierro sintetizados en el laboratorio.

Tabla 2.2.4.1. Hábitos cristalinos de algunos compuestos de hierro.

<b>Compuesto</b>	<b>Hábitos principales</b>	<b>Otros hábitos</b>
Goethita	Acicular	Estrellas (maclas) hexágonos, cubos, barras.
Lepidocrocita	Listones	tabletas, diamante, cubos
Feroxihita	Placas	Agujas
Ferrihidrita	Esferas	Barras, Pernos, elipsoides,
Hematita	placas hexagonales, romboedros	cubos, discos, esferas, elipsoides dobles, estrellas, bipirámides. Intercrecimiento octaédrico
Magnetita	Octaédrico	(maclas), romboédrico, dodecaédrico, cubos, esferas.
Maghemita	Listones o cubos.	Placas, pernos.
FeO	Cubos	Piezas irregulares.
Fe(OH) <sub>2</sub>	placas hexagonales.	

La morfología del cristal es gobernada por las velocidades a las cuales las distintas caras crecen y depende de varios factores, como son el arreglo de los iones en el cristal, la fuerza de conducción o diferencia de potencial químico en el proceso de cristalización; el cual está relacionado con el nivel de supersaturación del sistema. Otro factor importante es el ambiente de crecimiento que incluye corrientes locales en la disolución, cambios en la naturaleza del disolvente y la presencia de iones ajenos.

### 2.3.5.1 Propiedades magnéticas.

Las propiedades magnéticas (apéndice A) de un átomo se deben al resultado de las interacciones entre el momento magnético de espín ( $\mu_s$ ) y el momento magnético orbital (L) de sus electrones; donde la contribución de este último es de menor importancia. La magnitud del momento magnético de espín depende del número de electrones desapareados en un átomo y el momento angular orbital depende del orbital que ocupen los electrones desapareados para el ión o átomo correspondiente. La magnitud total del momento magnético, resulta como:

$$\mu_{s+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \quad (4)$$

Donde S representa la suma de los números cuánticos del espín, a la cual cada electrón contribuye con  $\pm\frac{1}{2}$  y L representa el número cuántico del momento angular orbital.

Los tipos de magnetismo que pueden presentar los compuestos de hierro son los siguientes:

*Diamagnetismo.* Es una propiedad básica de toda sustancia que involucra la ligera repulsión de un campo magnético. La susceptibilidad magnética,  $\chi_M$ , de una sustancia *diamagnética*, es pequeña ( $-10^{-6}$ ), negativa e independiente de la temperatura.

*Paramagnético.* Las sustancias presentan atracción hacia el campo magnético, esto se debe a que poseen espines desapareados con una orientación aleatoria. La aplicación de un campo magnético causa un alineamiento parcial de los iones o moléculas, paralelo al campo. La susceptibilidad al campo es positiva y pequeña: 0 a 0.01. La  $\chi_M$  varía con respecto a la temperatura, y su comportamiento se describe por la ley de Curie Weiss.

$$\chi_M = \frac{C_M}{T - T_c} \quad (5)$$

Donde  $C_M$  y  $T_c$  son las constantes de Curie y la temperatura de Curie respectivamente y, T es la temperatura.

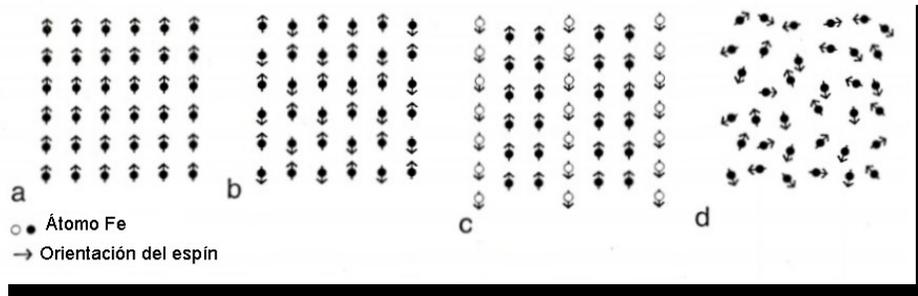


Figura 2.3.5.1. Esquema ilustrativo de las principales variedades de orden magnético: a)ferromagnetismo, b)antiferromagnetismo, c)ferrimagnetismo y d)espermagnetismo.

*Material ferromagnético.* Los espines electrónicos se encuentran alineados paralelamente; figura 2.3.5.1a. Cada sustancia tiene en general un momento magnético neto, una alta susceptibilidad positiva ( $0.01-10^6$ ) y una gran permeabilidad magnética. Conforme la temperatura se incrementa, el arreglo de los espines decrece debido a las fluctuaciones térmicas de los momentos magnéticos individuales y la susceptibilidad cae rápidamente. La dependencia de la susceptibilidad con respecto a la temperatura no se ajusta a la ley de Curie Weiss.

*Material antiferromagnético.* Los espines electrónicos son del mismo momento magnético y se encuentran alineados paralelamente; figura 2.3.5.1b. El momento magnético neto de estas sustancias es cero, presentan una permeabilidad positiva y una susceptibilidad positiva pequeña ( $0-0.1$ ). Al aumentar la temperatura usualmente la susceptibilidad se incrementa porque el orden antiparalelo se desorganiza.

*Material ferrimagnético.* Material similar al antiferromagnético, de al menos dos subredes interpenetradas con un alineamiento de espines antiparalelo. Sin embargo cada espin cuenta con distinto momento magnético, por lo cual cada material tiene un momento magnético neto; figura 2.3.5.1c.

Las sustancias ferromagnéticas, antiferromagnéticas, y ferrimagnéticas exhiben dominios estructurales. Sólo las partículas con tamaños entre 50 a 500 nm, consisten de un sólo dominio. Los espines dentro de un dominio son paralelos o antiparalelos, pero los diferentes dominios tienen diferentes orientaciones de espín. Para eliminar los dominios en una sustancia ferromagnética o antiferromagnética se aplica un campo magnético lo suficientemente grande; conforme el campo magnético aplicado aumente, los espines de los dominios alineados comienzan a

incrementarse. A cierta magnitud del campo magnético aplicado, se alcanza una *magnetización de saturación*, donde los espines de todos los dominios estén paralelos.

Una curva de magnetización contra campo magnético aplicado presenta una curva de histéresis, de la cual una de las dos ramas corresponde el proceso de magnetización y otra al proceso de desmagnetización. La magnitud del campo inverso requerido para la desmagnetización de una sustancia ferromagnética o ferrimagnética se conoce como *coercitividad*. La *magnetización remanente* es la magnetización que permanece después de que el campo aplicado se apaga. Los materiales empleados para dispositivos de grabación magnética presentan coercitividades con intervalos de entre 5.0 a 18.65 Am<sup>-1</sup>.

*Superparamagnetismo*. Es el resultado de la *anisotropía magnética*, esto es la existencia de direcciones cristalográficas preferentes, a través de las cuales los espines electrónicos se deben alinear con más facilidad y la sustancia se debe alinear más fácilmente.

Como la aparición de un efecto superparamagnético depende del tamaño de partícula y de la constante de anisotropía ( $K_{eff}$ ), este comportamiento frecuentemente se presenta a temperatura ambiente para los óxidos de hierro con un tamaño < 10 nm. Las partículas superparamagnéticas usualmente se ordenarán por debajo de una temperatura de bloqueo ( $T_B$ ), la cual se expresa así:

$$T_B = \frac{K_{eff} \cdot V}{25k} \quad (6)$$

Donde V es el volumen de partícula, k es la constante de Boltzman y  $K_{eff}$  la constante anisotrópica de la muestra.

*Esperomagnetismo*. Es la propiedad que presentan algunos materiales amorfos o pobremente ordenados que contienen enlaces metal-O-metal los cuales, si el metal experimenta un momento magnético, puede sostener interacciones de superintercambio; figura 2.3.5.1d.

### 2.3.5.2 Comportamiento magnético de los óxidos de hierro.

El principal tipo de interacción magnética entre iones Fe sobre sitios adyacentes en un sólido es la interacción electrostática de intercambio; esto tiende a causar alineamientos paralelos o antiparalelos de los espines. En los óxidos de hierro, los iones de Fe<sup>2+</sup> o los iones de Fe<sup>3+</sup> que están rodeados por iones de O<sup>2-</sup> o OH<sup>-</sup>, experimentan interacciones de intercambio mediante la intervención del ligante. Este proceso se conoce como superintercambio. Las interacciones de superintercambio en óxidos de Fe muestran una dependencia en la distancia y ángulo del enlace Fe-O.

La caracterización de las propiedades magnéticas de los óxidos de hierro se realiza por las técnicas de espectroscopia Mössbauer, difracción de neutrones y magnetometría. Los parámetros característicos a determinar son la susceptibilidad magnética, la permeabilidad y el momento magnético; tabla 2.3.5.2.1. El tipo, fuerza y dirección de la magnetización remanente son las propiedades más importantes de estos compuestos. Estas propiedades se emplean para identificar el tipo de dominio magnético de las partículas, el cual puede ser multidominio (MD), monodominio (single domain, SD), pseudomonodominio (PSD) y superparamagnético (SP); usualmente el tamaño de partícula decrece en este orden.

Tabla 2.3.5.2.1. Propiedades magnéticas de los diferentes compuestos de hierro.

Sustancia	Temperatura	Estructura magnética	Magnetización	Constante anisotrópica K <sub>eff</sub> Jm <sup>-3</sup>	Constante	Campo	
	de		de Saturación		de	magnético	
	transición <sup>a</sup>		σ <sub>s</sub> a 300 K		Magneto-	hiperfino	
	K		Am <sup>2</sup> kg <sup>-1</sup> <sup>b</sup>		restricción	B <sub>hf</sub> /T	
				λ <sub>s</sub>	295 K	4 K	
Goethita	400 T <sub>N</sub>	Antiferro.	0.01 - 1	10 <sup>3</sup>	-	38.2	50.6
Lepidocrocita	70 T <sub>N</sub>	Antiferro.	-	-	-	-	46
Akaganeita	290 T <sub>N</sub>	Antiferro.	-	-	-	-	48.2
δ-FeOOH	440 – 460 T <sub>N</sub>	Ferrimag.	7 – 20	-	-		
Feroxihiita	"	Ferrimag.			-	59	
FeOOH							
alta presión	470 T <sub>N</sub>	Antiferro.		-			
Ferrihidrita	-	Esperomag		10 <sup>5</sup>	-	-	47 - 50

Hematita	956 T <sub>C</sub>	Débilmente ferromagné tico	0.3	1 - 6·10 <sup>4</sup>	8·10 <sup>-6</sup>	51.8	54.2
	260 T <sub>M</sub>	Antiferroma gnético					
Magnetita	850 TC 120						
	transición Verwery	Ferrimag.	92 - 100	10 <sup>4</sup> - 10 <sup>5</sup>	35·10 <sup>-6</sup>		
Maghemita	820 - 986 T <sub>C</sub>	Ferrimag.	60 - 80	10 <sup>5</sup>	35·10 <sup>-6</sup>	50	52.6
ε-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1026 T <sub>C</sub>	Antiferro. Antiferro.	-	-	-		-
Fe(OH) <sub>2</sub>	34 T <sub>N</sub>	plano	-	-	-		
Wustite	203 -211 T <sub>N</sub>	Antiferro.					

a)  $T_N$ , temperatura de Néel;  $T_C$ , temperatura de Curie;  $T_M$ , temperatura de transición de Morin.

b)  $Am^2kg^{-1}$  es idéntico a  $JT^{-1}kg^{-1}$ .

### 2.3.5.3 Anisotropía magnética, coercitividad, magnetización de saturación y tipo de dominio.

La aplicación de grandes campos sobre una muestra mueve las *paredes de Bloch*, -regiones donde la orientación del espín cambia gradualmente o abruptamente, entre cada dominio-; también puede modificar las direcciones de magnetización hasta que se alcanza un máximo de magnetización. La cantidad de energía (fuerza coercitiva) necesaria para alcanzar estos cambios está relacionada con tres tipos de anisotropía magnética.

El primer tipo es la anisotropía del cristal la cual es responsable por la dependencia de las curvas de magnetización sobre la orientación del cristal en el campo magnético. El segundo tipo de anisotropía resulta de la influencia de la morfología y la forma de la partícula sobre la fuerza coercitiva. Partículas con una morfología redondeada (por ejemplo esferas) y forma equidimensional tienen usualmente una fuerza de coercitividad menor que las partículas aciculares o muy alargadas. Un tercer tipo es a partir de la contracción relativa o dilatación entre el estado no magnetizado y el totalmente magnetizado. Esto induce tensión y un tipo de anisotropía llamada *magnetostricción*. Ésta es adimensional y presenta valores entre 10<sup>-5</sup> y 10<sup>-4</sup>.

Para los tres tipos de anisotropía la coercitividad puede ser calculada para la transición de un sólo dominio a un tipo pseudomonodominio, tabla 2.3.3.3.1.

Tabla 2.3.5.3.1. Fuerza coercitiva máxima para fases monodominio de diferentes tipos de anisotropía y su diámetro crítico,  $d_{crit}$ .

Mineral	Máxima fuerza coercitiva			$d_{crit}/\mu\text{m}$
	Forma	$H_c / \text{mT}$		
		Esfuerzo	Cristal	
Gohetita	0.5	250	1250	10 - 50
Hematita	1	600	500	10 - 30
Magnetita	150	12	30	0.03 - 0.1
Maghemita	125	15	30	0.03 - 0.1

La magnetización de saturación de magnetita y maghemita es  $80 - 100 \text{ Am}^2 \text{ kg}^{-1}$ , dos órdenes de magnitud más alta que para hematita o gohetita.

A partir de la forma de la curva de histéresis de una fase se puede determinar que tipo de dominio prevalece. En partículas con MD las paredes de Bloch pueden moverse debido a menores energías que las direcciones de magnetización de partículas con SD. Por lo tanto las curvas de histéresis de este material serán mucho más estrechas que para las partículas con SD; figura 2.3.5.3.1.

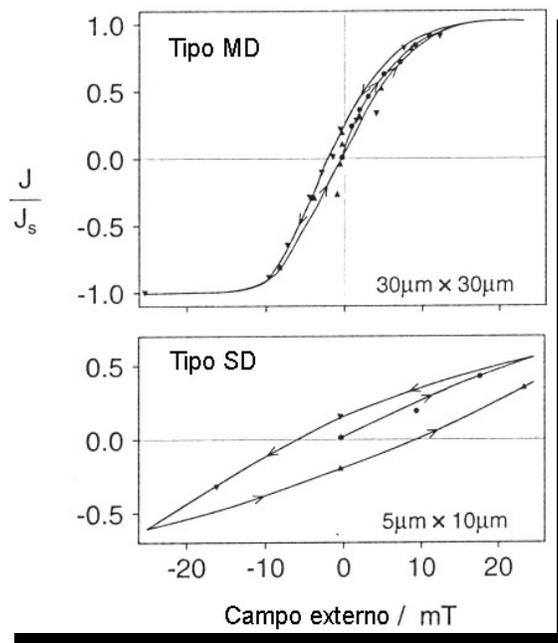


Figura 2.3.5.3.1. Curvas de histéresis de magnetita tipo MD y SD.

Para las fases ferrimagnéticas las razones  $J_r/J_s$  y  $H_{cr}/H_c$  pueden emplearse para distinguir entre partículas SD, PSD y MD; figura 2.3.5.3.2. Pero debe tenerse en mente que la coercitividad dependerá también de la morfología de la partícula.

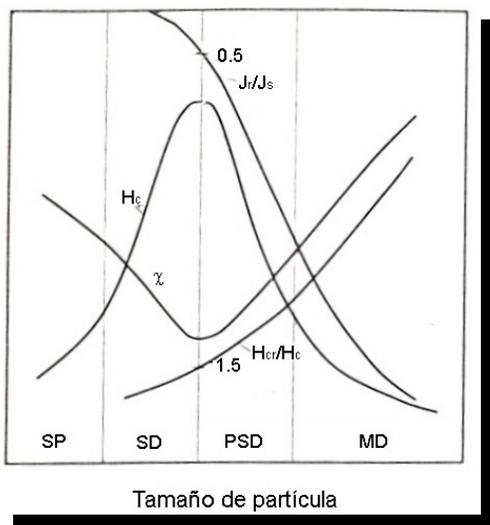


Figura 2.3.5.3.2. Propiedades magnéticas de partículas pequeña:  $H_c$  fuerza coercitiva,  $\chi$  susceptibilidad,  $J_r/J_s$  y  $H_{cr}/H_c$ .

### 2.3.5.3 Maghemita.

A temperatura ambiente la maghemita es un compuesto ferrimagnético. La medición de  $T_c$  – temperatura de Curie – es difícil porque la maghemita se transforma a hematita a temperaturas sobre 713 K. Esta temperatura se ha estimado en cerca de 820 K y 986 K<sup>[10]</sup>.

La estructura magnética de la maghemita consiste de dos subarreglos que corresponden a Fe localizado sobre sitios tetraédricos (A) y sobre sitios octaédricos (B)<sup>[34]</sup>. Los momentos atómicos dentro de cada subarreglo son paralelos, pero los dos arreglos son antiparalelos. Partículas con tamaños mayores a 10 nm son completamente ordenadas a temperatura ambiente, mientras que partículas más pequeñas presentan superparamagnetismo. La agregación de partículas ultrafinas puede dar lugar al acoplamiento magnético entre partículas, esto es el ordenamiento del momento magnético, que se conoce como *superferromagnetismo*.

Los efectos interfaciales de superficie influyen en las propiedades magnéticas de las partículas ultrafinas de maghemita. Una coordinación incompleta de los átomos en la superficie conduce a configuraciones de espín no colineales las cuales reducen la magnetización de partículas pequeñas. La magnetización de saturación específica decrece linealmente con el incremento del área específica de superficie y está también influenciada por la morfología de la partícula.

## Capítulo 3

### Métodos de preparación de nanopartículas magnéticas.

Una de las últimas tendencias en ciencia de materiales consiste en obtener productos con propiedades controladas para usos especiales. Particularmente los métodos de preparación que permiten la síntesis de partículas magnéticas de tamaños nanométricos uniformes y geometría específica, llamados productos monodispersos. Esta meta puede alcanzarse por precipitación a partir de disoluciones homogéneas bajo condiciones controladas o crecimiento controlado de partícula.

#### 3.1 Métodos de preparación por precipitación a partir de una disolución.

Estos métodos permiten la preparación de nanopartículas magnéticas con un control riguroso en el tamaño y forma de una manera simple. Usualmente la preparación se realiza vía una reacción homogénea de precipitación, donde es posible controlar los procesos de nucleación y crecimiento de partícula.

En una *precipitación*, la nucleación ocurre de forma repentina cuando la concentración de las especies constituyentes alcanzan una supersaturación crítica. Entonces, el núcleo formado comienza a crecer debido a un fenómeno de difusión de los solutos de la disolución a la superficie del núcleo, hasta el tamaño final. Éste es el modelo clásico propuesto por LaMer y Denegar<sup>[25]</sup> para explicar la formación de sulfuros coloidales y algún otro número limitado de casos; figura 3.1.1, curva 1. También debido a eventos múltiples de nucleación se obtienen partículas uniformes. La uniformidad del producto final en este caso será alcanzada a través de un proceso de crecimiento de auto moldeado, conocido como maduración de Ostwald<sup>[10]</sup>; figura 3.1.1, curva 2. Otro mecanismo consiste en la agregación de muchas subunidades pequeñas en vez de un crecimiento continuo por difusión,<sup>[50],[34],[31]</sup> figura 3.1.1, curva 3. A continuación se describen los métodos más importantes para la obtención de nanopartículas de hierro en solución.

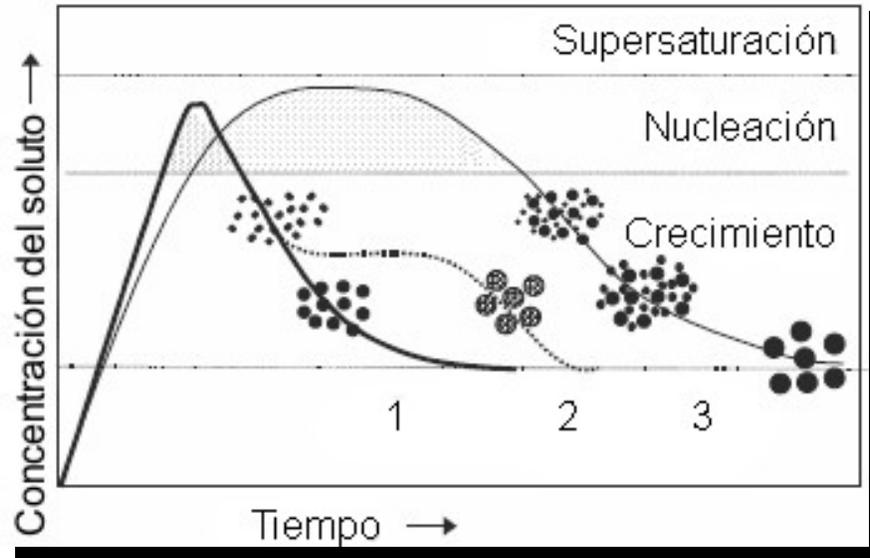


Figura 3.1.1. Mecanismo de formación de partículas uniformes en solución: curva 1) nucleación y crecimiento uniforme por difusión (modelo clásico de LAMer y Dinegar), curva 2) nucleación, crecimiento y agregación de pequeñas subunidades; curva 3) eventos de nucleación múltiple y crecimiento de maduración Ostwald.

### 3.1.1 Coprecipitación.

Este método es empleado para la obtención de partículas esféricas a escala nanométrica. Existen varios métodos; uno de ellos consiste en la oxidación parcial de suspensiones de hidróxido de ferroso con agentes oxidantes como iones nitrato. Otro método se basa en un envejecimiento estequiométrico de mezclas de hidróxidos ferrosos y férricos en medio acuoso, produciendo partículas esféricas con un tamaño homogéneo de partícula. Adicionalmente, se ha mostrado que ajustando el pH y la fuerza iónica del medio de precipitación, es posible controlar el tamaño de partícula en un orden de magnitud (de 15 a 2 nm). Conforme aumenta el pH y la fuerza iónica del medio el tamaño de partícula decrece. Ambos parámetros afectan la composición química de la superficie lo cual afecta la carga electrostática superficial. Bajo estas condiciones, se obtuvieron partículas de magnetita por agregación de partículas simples formadas en un gel de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Puede también añadirse poli-alcohol vinílico, PVA, a las sales de hierro para producir partículas pequeñas, modificaciones de este método en presencia de dextran o cualquier otra sustancia que vuelvan las nanopartículas magnéticas biocompatibles hacen este método especial para aplicaciones *in vivo*, como agentes contrastantes de imágenes obtenidas por resonancia magnética nuclear. Por ejemplo, partículas magnéticas de tamaño nanométrico son obtenidas al transferir una solución ácida de sales de hierro (II) y hierro (III) en

carbonato de hierro (II,III), mientras se añaden cantidades equivalentes de carbonato alcalino, seguida de una oxidación termal<sup>[2]</sup>. El tamaño de las partículas puede controlarse modificando la velocidad de la reacción térmica y la concentración de las sales de hierro; obteniéndose partículas con diámetros entre 20 a 100 nm

### 3.1.2 Microemulsiones.

Las microemulsiones son transparentes, isotrópicas, termodinámicamente estables en medio acuoso. En estos sistemas, microgotas finas de una fase acuosa son atrapadas dentro de moléculas de surfactante dispersadas en una fase aceitosa continua. Las microcavidades estabilizadas por el surfactante (de un diámetro cercano a 10 nm) ofrecen un confinamiento que limita la nucleación, crecimiento y aglomeración. Las microemulsiones tipo agua/aceite muestran ser un método adecuado, versátil y simple para preparar partículas de tamaños nanométricos; estas características hacen este método útil para aplicaciones *in vivo* e *in vitro*.

Pileni y colaboradores<sup>[35]</sup> prepararon partículas magnéticas de tamaño nanométrico con un tamaño promedio de 4 a 12 nm y una desviación estándar de 0.2 a 0.3 empleando microemulsiones. Una solución micelar de dodecil sulfato ferroso,  $\text{Fe}(\text{DS})_2$ , se empleó para obtener partículas magnéticas nanométricas para las cuales se controló el tamaño de partícula mediante la concentración del surfactante y la temperatura. Nanopartículas de magnetita con un diámetro alrededor de 4 nm se prepararon por una hidrólisis controlada con hidróxido de amonio de soluciones acuosas de  $\text{FeCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$ , dentro de nanocavidades de micelas inversas usando AOT (bis [2-etilhexil] sulfosuccinato de sodio) como surfactante y heptano como fase orgánica continua.

### 3.1.3 Polialcoholes.

Esta es una técnica muy prometedora para la preparación de nanopartículas uniformes para aplicaciones biomédicas. En el proceso de polioles, el poliol líquido actúa como el disolvente de los precursores metálicos, el agente reductor y en algunos casos como un agente complejante para cationes metálicos. Los precursores metálicos pueden ser solubles o ligeramente solubles en el poliol. La solución es agitada y calentada hasta una temperatura cercana al punto de ebullición del polialcohol para metales menos reducidos. Controlando la cinética de la precipitación, partículas metálicas no aglomeradas con una forma y un tamaño definido se pueden obtener. Un mejor control en el promedio del tamaño de las partículas metálicas puede obtenerse sembrando el medio de reacción con

partículas extrañas (nucleación heterogénea). De esta manera, los pasos de nucleación y crecimiento pueden separarse completamente y resulta en partículas uniformes.

Partículas de hierro de alrededor de 100 nm pueden obtenerse por desprotonación del hidróxido ferroso en un medio orgánico<sup>[13]</sup>. Cloruro ferroso e hidróxido de sodio reaccionan con etilenglicol o polietilén glicol y la precipitación ocurre en un intervalo de temperatura de 80 a 100 °C. Además, aleaciones de hierro pueden obtenerse por coprecipitación de Fe, Ni y Co en etilenglicol y polietilén glicol. Partículas metálicas monodispersas de forma cuasiesférica y no aglomeradas con un tamaño de alrededor 100 nm pueden obtenerse mediante una nucleación homogénea, mientras partículas entre 50 y 100 nm pueden obtenerse usando Pt como agente de nucleación (nucleación heterogénea).

#### 3.1.4 Descomposición a alta temperatura de precursores orgánicos.

La descomposición de precursores de hierro en presencia de surfactantes orgánicos calientes produce muestras con buen control de tamaño, una distribución de tamaño estrecha y buena cristalinidad individual por cada nanopartícula magnética de óxido de hierro. Hyeon y colaboradores<sup>[22]</sup> prepararon nanopartículas monodispersas de maghemita por un método sintético no hidrolítico. Para la preparación de nanopartículas de 13 nm, se inyectó  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  en una disolución con surfactantes y un oxidante suave como el óxido de trimetil amina. Recientemente Sun y Zeng<sup>[49]</sup> prepararon productos monodispersos de nanopartículas de magnetita con tamaños de 3 a 20 nm, mediante una reacción a una temperatura de 265 °C de acetilacetato hierro (III) en fenil éter en presencia de etanol, ácido oléico y oleilamina. Las nanopartículas de alrededor de 4 nm se obtuvieron por descomposición térmica de los precursores de hierro, pero para obtener partículas de hasta 20 nm se utilizó un método de crecimiento mediante una semilla.

#### 3.1.5 Métodos por aerosol/ vapor.

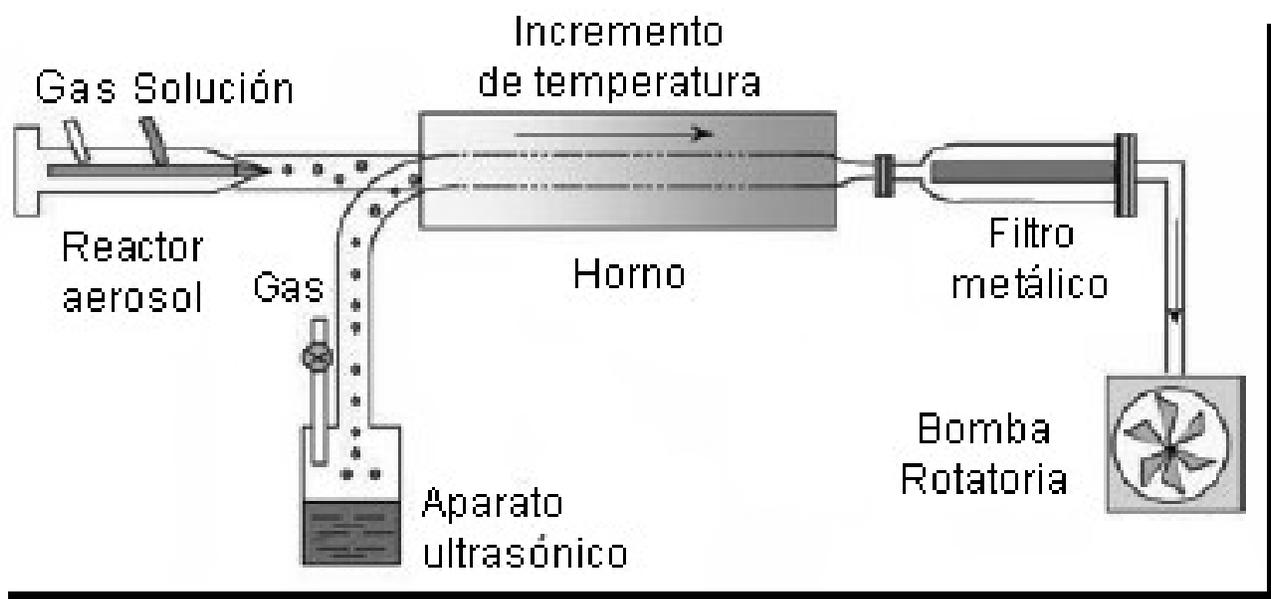
La técnica de pirólisis por rociado o por láser mostró ser excelente método para la producción continua de nanopartículas bien definidas bajo un control exhaustivo de las condiciones experimentales. Su gran velocidad de producción hace que este método sea prometedor para la producción de grandes cantidades de nanopartículas magnéticas utilizables en aplicaciones *in vivo* e *in vitro*. La diferencia principal entre estas dos técnicas es el estado final de las partículas ultrafinas. En la pirólisis por rociado, las partículas ultrafinas usualmente se aglomeran en partículas más grandes, mientras las partículas ultrafinas de una pirólisis láser se agregan menos debido a un tiempo de reacción más corto.

La pirólisis por aspersión es un proceso en el cual un sólido es obtenido por la presurización de una disolución en una serie de reactores donde las gotas de aerosol experimentan evaporación del disolvente y condensación del soluto dentro de la gota, seguido de un secado y una termólisis a alta temperatura de la partícula precipitada<sup>[29]</sup>. Este procedimiento da origen a sólidos microporosos, los cuales finalmente se sinterizan para formar partículas densas.

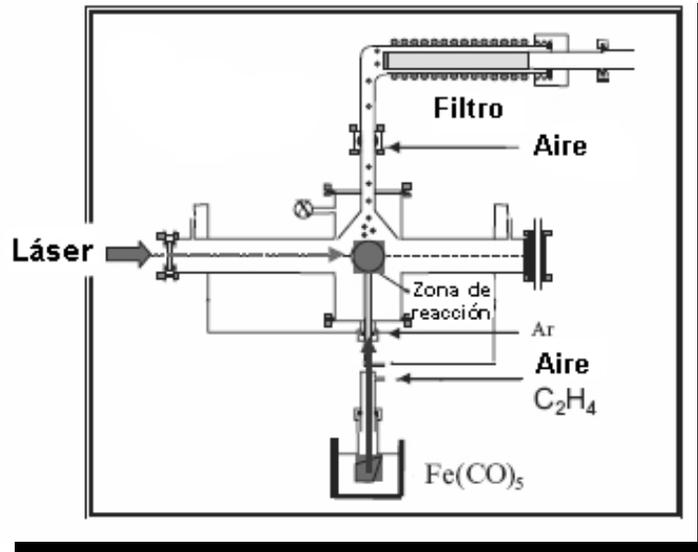
Este método representa un procedimiento conveniente para la obtención de partículas finamente dispersadas de forma predecible, de tamaño y composición variable. Generalmente los productos obtenidos tienen forma esférica, donde el diámetro final depende de las gotas originales. El método tiene ventajas sobre otras técnicas más comunes (como la precipitación a partir de una solución homogénea) además de que es simple, rápido y continuo. La mayoría de los procesos basados en pirólisis empleados para producir nanopartículas compuestas de maghemita se realizan con una sal de  $\text{Fe}^{3+}$  y algunos compuestos orgánicos que actúan como agentes reductores. En este procedimiento el  $\text{Fe}^{3+}$  total se reduce parcialmente por la presencia de un compuesto orgánico, para producir una mezcla de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , la cual forma magnetita, que posteriormente se oxida para obtener la maghemita. La representación esquemática del mecanismo<sup>[18]</sup> empleado se muestra en la figura 3.1.5.1 el cual consiste en un aspersor generador de gotas (atomizador, ultrasonido, etc.), un horno y un sistema recolector de partículas. Las disoluciones alcohólicas, permiten la preparación de partículas uniformes con una amplia variedad de morfologías y tamaños, de 5 a 60 nm, dependiendo de la sal precursora de hierro<sup>[18]</sup>. Algunas disoluciones empleadas en este método son el nitrato férrico y el cloruro férrico, con estos reactivos se reportaron agregados densos compuestos de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  con subunidades de un diámetro de 6 y 60 nm. Por otro lado, usando disoluciones de acetilacetato se reportaron partículas monodispersas de cerca de 5 nm de diámetro.

El método de la pirólisis láser involucra el calentamiento de una corriente de mezcla de gases con una onda continua de dióxido de carbono láser, el cual inicia y sustenta una reacción química. Por encima de cierta presión y un poder del láser, una concentración crítica de núcleo se alcanza en la zona de reacción, en la cual ocurre una nucleación homogénea de partículas que son transportadas a un filtro usando un gas inerte. Este método es útil para la síntesis de partículas pequeñas, con una distribución pequeña de tamaño de partícula y una casi ausencia de aglomerados. Muestras puras de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  bien cristalizadas y uniformes, con un tamaño de partícula de 3.5 a 5 nm se lograron sintetizar usando el método de pirólisis empleando un láser de dióxido de carbono, bajo distintas condiciones

experimentales. En la figura 3.1.5.2, se representa un esquema del mecanismo empleado para la preparación de nanocristales magnéticos, en el que se observa una pequeña zona de reacción que define el encuentro entre la corriente de gas reactante en forma vertical y el haz del láser en una posición horizontal. La zona de reacción se encuentra asegurada por unas paredes que delimitan una cámara, por lo que este diseño provee un ambiente ideal para la nucleación de pequeñas partículas en un intervalo nanométrico, con menor contaminación y una distribución más pequeña de partícula que aquellas preparadas por un método térmico convencional. Debe enfatizarse de este método tres características: el tamaño pequeño de partícula, una distribución pequeña de tamaño de partícula y una casi ausencia de agregados.



**Figura 3.1.5.1.** Representación esquemática de un mecanismo de pirólisis por aspersión usado para la preparación de nanopartículas de maghemita.



**Figura 3.1.5.2.** Representación esquemática de un mecanismo de pirólisis láser usado para la preparación de nanopartículas de maghemita con un tamaño de alrededor 5 nm.

Una característica importante que deben cumplir los precursores a usarse en este método, es la de no absorber radiación a la longitud de onda del láser ( $10.60 \pm 0.05 \mu\text{m}$ ). Para la obtención de nanopartículas de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , se empleó pentacarbonilo de hierro  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  como precursor y etileno como absorbente así bien como móvil acarreador del vapor de carbonilo a la zona de reacción. El etileno no descompone a la densidad de energía que se utilizó durante el experimento ( $652 \text{ Wcm}^{-2}$ ), pero absorbe la radiación del láser que calienta el pentacarbonilo de hierro, el cual se descompone en hierro y monóxido de carbono. Con el objetivo de obtener el óxido de hierro, se introdujo aire dentro del sistema, o en ocasiones una mezcla con argón.

### 3.1.6 Otros métodos.

En la naturaleza se encuentra una gran variedad de proteínas que tienen la función de almacenar o acarrear componentes metálicos. Dentro de estos sistemas encontramos la *ferritina* como una proteína capaz de almacenar hierro, la cual ha sido ampliamente estudiada y entendida. La ferritina consiste en un centro de óxido de hierro (III) hidratado, encapsulado en varias subunidades. Debido a su diámetro interno puede ser usada como nanoreactor. Mann y colaboradores<sup>[28]</sup> prepararon nanopartículas compuestas de magnetita y otras compuestas de magnetita/maghemita con un diámetro de entre 6 a 7 nm. Estas partículas fueron obtenidas por una oxidación de la

apoferritina (ferritina vacía) con óxido de N-trimetilamina trimethylamino-*N*-oxide el cual fue recargado con varias cantidades de iones hierro (II).

Resulta de especial interés el uso de *dendrimeros* –polimero compuesto de muchas subunidades pequeñas unidas una con otra en forma ramificada- como molde huésped para la producción de nanopartículas magnéticas. En particular se buscan dendrímeros que posibiliten preparar en un solo paso nanopartículas magnéticas biocompatibles para utilizarse en aplicaciones *in vivo*. Recientemente se utilizó como molde huésped dendrímeros de poli(amidoamina) carboxilada (PANAM, generación 4.5) para la síntesis y estabilización de nanopartículas de óxido de hierro ferrimagnético. La oxidación de Fe(II) a un pH y una temperatura ligeramente elevados resultó en la formación de nanocompositos de óxido de hierro altamente solubles y dendrímeros estables en un amplio intervalo de temperaturas y distintos valores de pH.

Síntesis ayudadas por *métodos sonoquímicos* reportan<sup>[41],[47],[48]</sup> un adecuado método para la producción de nanopartículas de magnetita y maghemita, pero no han sido objeto de estudio importante. La síntesis de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por *métodos electroquímicos* se realizó en un medio orgánico. Con un control directo de tamaño por una imposición de densidad de corriente, resultando en partículas estabilizadas en una suspensión coloidal por medio de surfactante catiónicos. La distribución del tamaño de las partículas fue estrecha, con una variación promedio de tamaño de 3 a 8 nm. En la tabla 3.1.6.1 se muestra una comparación de las diferentes propiedades de las nanopartículas compuestas de óxido de hierro obtenidas a través de los métodos más importantes antes mencionados .



Tabla 3.1.6.1. Comparación de diferentes características de la producción de nanopartículas de óxidos de hierro a través de diferentes métodos.

Método de síntesis de nanopartículas de hierro:

Depositación de gas	Disolución en bulto	Sol-gel	Microemulsión	Polialcoholes orgánicos	Descomposición a alta temperatura de precursores
estrecha Entre 5 a 50 nm, con una distribución	Entre 10 a 50 nm con una distribución amplia	Entre 20 a 200 nm con una distribución de tamaño amplia	estrecho Entre 4 a 15 nm con un tamaño de distribución muy	tamaño estrecha Entre 50 a 100 nm con una distribución de	Entre 3 a 20 nm con una distribución de tamaño estrecha
Esférica	Grandes agregados de partículas esféricas	Esférica con gran porosidad	Cúbico o esférica (no agregados)	(no aglomerados) Cuasiesféricas	Esférica
Útil para recubrimiento y depositación de una capa	Se pueden sintetizar grandes cantidades	híbridas Se pueden sintetizar partículas con forma y dimensiones deseadas, útil para producir nanopartículas	Propiedades uniformes, se puede modular el tamaño de partícula	Control de tamaño de partícula,	Útil para aplicaciones biomédicas como imágenes de resonancia magnética
Se requieren altas temperaturas	Oxidación de magnetita a maghemita incontrolable, contribución diamagnética	El producto usualmente contiene componentes de la matriz que suele tratarse de surfactantes	Los surfactantes son difíciles de remover. Sólo se puede sintetizar una pequeña cantidad de óxido de hierro	Tamaño de partícula grande	Altas temperaturas, residuos difíciles de remover de la superficie

---

Características  
del óxido de  
hierro.

Tamaño y  
distribución de  
tamaño

Morfología

Ventajas

Desventajas

## Capítulo 4

### Sonoquímica.

#### 4.1 Introducción

Debido a que esta no es un área en que muchos químicos se desenvuelvan, debemos aclarar algunos términos poco familiares empleados para la descripción del fenómeno sonoquímico. Comenzaremos por definir la *cavitación*, la cual consiste en la formación de burbujas o cavidades en un fluido y que ocurre cuando la presión dentro de las gotas del fluido es suficientemente más pequeña que la presión de vapor del líquido. Este fenómeno puede ser causado por corrientes turbulentas, calentamiento láser, descargas eléctricas, radiólisis o irradiaciones acústicas. En el caso de este trabajo de investigación nos centraremos en la cavitación acústica. La importancia de la cavitación acústica se extiende más allá de los efectos químicos que pueda provocar, pues se extiende su uso a estudios de transporte de calor, fuerza de cohesión, supercalentamiento y fenómenos de ebullición.

Se emplea el término *sonólisis* para referirse al proceso de ruptura de enlaces químicos por una irradiación ultrasónica. En el presente trabajo se emplea el siguiente símbolo “)))” para indicar cuando una reacción se somete a radiación ultrasónica.

Hablar de *ondas ultrasónicas* indica ondas de sonido con frecuencias por encima de los límites audibles del ser humano, alrededor de 16,000 a 18,000 ciclos por segundo, 16-18 kHz; figura 4.1.1. Existen dos intervalos de ultrasonido identificados para su uso en química: 1) para mediciones físicas y 2) que influyan en la reactividad química. La forma en que se generan estas ondas se lleva a cabo mediante un dispositivo que convierte una forma de energía en otra conocido como *transductor*. Los equipos empleados comercialmente utilizan transductores que se basan principalmente en piezoeléctricos. Esta propiedad se encuentra en materiales cristalinos como el cuarzo y consiste en la producción de una diferencia de potencial a través de caras opuestas cuando son sometidos a una presión dada, este efecto se puede presentar también a la inversa. El principio de los transductores modernos emplea el efecto inverso, sometiendo el material a un potencial de rápida alternancia a través de las caras de un piezoeléctrico generando cambios de dimensión, convirtiendo la energía eléctrica en vibratoria (sonido).

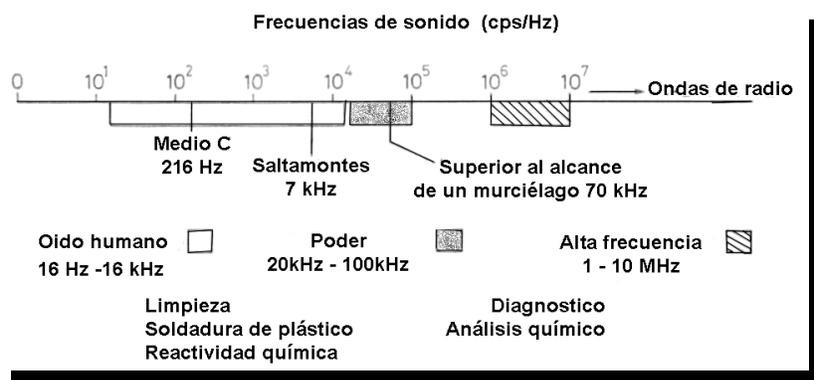


Figura 4.1.1. Intervalo de las frecuencias de las ondas de sonido.

#### 4.2 Preparación de nanopartículas.

La sonoquímica es una de las técnicas más recientes, usadas para la preparación de productos con tamaño nanométrico, la cual se encuentra en constante expansión dentro de esta área. Esto comenzó con dos publicaciones en 1991, dos en 1995 hasta llegar a 59 publicaciones en 2002. En 1991 Suslick<sup>[24]</sup> junto con sus colaboradores presentaron un trabajo que comprende, la sonificación de una disolución de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  reportando nanopartículas amorfas de hierro con tamaños de entre 10 a 20 nm.

Este método consiste en la reacción química de moléculas debido a la aplicación de una potente radiación ultrasónica. El fenómeno físico responsable de un proceso sonoquímico es la cavitación acústica y el colapso implosivo de una burbuja en un líquido irradiado. A lo largo de este tiempo se han desarrollado algunas teorías para explicar como una radiación sónica de 20kHz hasta de 1kHz es suficiente para romper un enlace químico, pero aún no se establece una teoría adecuada.

Al fenómeno de la formación y la subsecuente dinámica de vida de las burbujas en líquidos se le conoce como *cavitación*. La etapa que conduce al crecimiento de la burbuja ocurre a través de un proceso de difusión de soluto en forma de vapor o gas dentro de la burbuja. La cavitación puede ocurrir en agua, solventes orgánicos, fluidos biológicos, helio líquido y metales fundidos así como en otros fluidos. Este fenómeno puede ser de origen hidrodinámico, térmico o acústico. La cavitación se puede clasificar en dos tipos: pasajera o estable. La primera involucra variaciones a larga escala en el tamaño de la burbuja (relativo a su tamaño de equilibrio) sobre una escala

de tiempo de menos de un ciclo acústico, y este rápido crecimiento usualmente termina en un colapso violento. La cavitación estable usualmente involucra oscilaciones de amplitudes pequeñas (comparado con el radio de la burbuja) cerca de un radio de equilibrio.

En términos de las propiedades de un líquido, la cavitación puede ocurrir por una nucleación homogénea o heterogénea. *La nucleación homogénea* se refiere a la formación de burbujas en un líquido libre de cualquier falta de homogeneidad tales como partículas sólidas o micelas orgánicas. *La nucleación heterogénea* se refiere al crecimiento de una bolsa de gas preexistente o microburbujas dentro de una burbuja macroscópicamente observable. En un sólido la falta de homogeneidad se asume como una dislocación, una fronteras de grano, etc., los cuales actúan como sitios iniciales en planos cristalinos deslizables. Si las imperfecciones son removidas, pueden alcanzarse fuerzas de cohesión extremadamente grandes, aunque en algunos casos las imperfecciones en un sólido incrementan las fuerzas de cohesión.

En teoría, el *umbral de cavitación* es el valor de la amplitud de la presión acústica necesaria para que el núcleo sea inestable. En la práctica el umbral de cavitación es el valor de la amplitud de la presión acústica a la cual el líquido es expuesto cuando un evento de cavitación es detectado. Cuando la burbuja alcanza su tamaño máximo, ésta se colapsa, produciendo temperaturas de entre 5000 a 25,000 K, de acuerdo a la teoría de mecanismo de foco caliente. A partir del momento en que ocurre el colapso en menos de un nanosegundo, se presentan velocidades de enfriamiento muy altas de  $10^{11}$ K/s. Esta velocidad impide la organización y cristalización de los productos, por esta razón en los casos en que se utilizan precursores volátiles la reacción ocurre en estado gaseoso predominantemente, produciendo nanopartículas amorfas.

La explicación para estos productos es más sencilla, pero la forma de entender como se obtienen productos nanoestructurados aun no es claro. Una explicación es que la velocidad de la cinética sólo permite la formación de los núcleos, pero la etapa de crecimiento de los mismos es limitada. Si el precursor es un compuesto no volátil, la reacción ocurre en un anillo de 200 nm alrededor del colapso de la burbuja. En este caso la reacción ocurre en fase líquida. De acuerdo a la temperatura en el anillo donde la reacción se lleve a cabo, los productos son nanoamorfos o nanocristalinos. La temperatura alrededor del colapso de la burbuja es menor que en el interior, pero mucho mayor que la temperatura del bulto. Suslick estimó que la temperatura dentro de la región del anillo es de 1900 °C. En la

mayoría de las reacciones sonoquímicas que conducen a productos inorgánicos, se obtuvieron nanomateriales, con variedad en tamaños, forma, estructura y su fase sólida ya sea amorfa o cristalina, pero siempre en dimensiones nanométricas. A pesar de estos inconvenientes, existen cuatro puntos relacionados con ciencia de materiales y nanotecnología en los cuales el método sonoquímico aventaja a otras técnicas, éstos son:

(1) *Preparación de productos amorfos.* Aunque los metales amorfos pueden ser obtenidos por enfriamiento en frío de metales en bulto, cuando éste es prolongado a óxidos metálicos la velocidad de enfriamiento requerida para muchos óxidos esta más allá de la cual puede ser obtenida usando el método de enfriamiento en frío. Éste es el porqué de añadir aditivos a la mezcla para formar productos amorfos. Cuando se emplea la sonoquímica para la síntesis de óxidos metálicos amorfos no hay necesidad de añadir ningún aditivo y como bono extra se obtienen productos nanométricos.

(2) *Inserción de nanomateriales en materiales mesoporosos.* Las ondas ultrasónicas son usadas para la inserción de catalizadores amorfos de tamaño nanométrico en sólidos mesoporosos. Un estudio detallado demuestra que las nanopartículas son depositadas como una capa uniforme sobre las paredes mesoporosas internas, sin bloquearlas. Al comparar con otros métodos como impregnación o dispersión térmica, muestran mejores propiedades.

(3) *Deposición de nanopartículas sobre superficies cerámicas y poliméricas.* Usando un método sonoquímico para el depósito de nanomateriales como metales, óxidos metálicos, semiconductores, entre otros; se logra una capa fina homogénea y uniforme sobre superficies cerámicas. Las nanopartículas son asentadas en la superficie por la formación de enlaces o interacciones de tipo químico, con el substrato y no son removidas por lavado.

(4) *Formación de micro proteináceas y nanoesferas.* Se encuentran reportes que demuestran que cualquier proteína puede ser convertida en una esfera por sonificación, además de la capacidad de encapsulamiento de medicinas, tales como la tetraciclina, dentro de una esfera. El proceso de esferización sonoquímica tarda sólo 3 min, más rápido que cualquier otro proceso.

#### **4.2.1 Formas de los nanomateriales creados sonoquímicamente.**

La mayoría de los productos obtenidos por métodos sonoquímicos presentan un tamaño nanométrico. Los cuales parecen ser amorfos en el caso de solutos volátiles o cristalinos cuando los solutos que experimentan sonoquímica son no volátiles, aunque esto no ocurre en todos los casos. También difieren en su morfología, que abunda principalmente en una estructura esférica o en estructuras cercanas a ésta. Por ello es importante entender el cómo y el porqué tales productos resultan a partir de una radiación ultrasónica.

En la literatura se reporta la síntesis de nanobarras compuestas de magnetita, obtenidas por una oxidación sonoquímica de una disolución acuosa de acetato de hierro (II) en presencia de  $\beta$ -ciclodextrina como molde, sometiendo la reacción a ondas ultrasónicas<sup>[36]</sup>.

#### **4.3 Sitio de reacción sonoquímico en un medio homogéneo.**

De acuerdo a cómo ocurre el fenómeno de cavitación, lo que prosigue es explicar cuál es el mecanismo responsable de las reacciones sonoquímicas en un medio homogéneo. Existen dos propuestas históricas, la pirólisis de “foco caliente” y la de descarga eléctrica. El colapso de una burbuja produce un calentamiento en condiciones adiabáticas de su contenido, estimándose condiciones inducidas de miles de grados y miles de atmósferas de presión.

Las propuestas de descarga eléctrica durante la cavitación no se han desarrollado del todo bien, a un nivel molecular y recientemente han sido rechazadas por inconsistencias con reactividades sonoquímicas y comportamientos sonoluminiscentes observados. Existe nueva propuesta hecha por Margulis<sup>[26]</sup> para explicar el mecanismo de descarga eléctrica, aplicable a cavitaciones inducidas a bajas frecuencias (<100 Hz); este mecanismo consiste en la separación de pequeñas burbujas fragmentadas de una deformación local de la superficie de una burbuja más grande, bajo estas condiciones se propone que ésta es la fuente de muy intensos campos eléctricos locales que llevan a su descarga.

Las altas temperaturas y presiones creadas durante la cavitación fugaz son difíciles de calcular y determinar experimentalmente. Los simples modelos de colapso, los cuales olvidan el transporte de calor y los efectos del vapor condensado, predicen un máximo de temperatura y presión tan alto como 10,000K y 10,000 atm respectivamente. Se

ha propuesto también una hipótesis más detallada que considera la difusión y distribución espacial de los radicales producidos y la cercanía al colapso de la cavidad.

Sin embargo, hay pocas determinaciones experimentales de la naturaleza del sitio de reacción sonoquímica o la condición de cavitación han sido hechas.

Investigadores como Verral y Sehga<sup>[46]</sup> han usado la sonoluminiscencia para estimar las condiciones locales en el sitio de reacción. Esto aun no está bien establecido, pero se ha observado que mientras la sonoluminiscencia aumenta en un mismo lugar así también la sonoquímica, por ejemplo una emisión producto de un estado excitado de Na, por sonicación de una disolución acuosa de NaCl, no se puede generar en una fase gaseosa de una burbuja colapsada, por que el Na<sup>+</sup> virtualmente no posee presión de vapor.

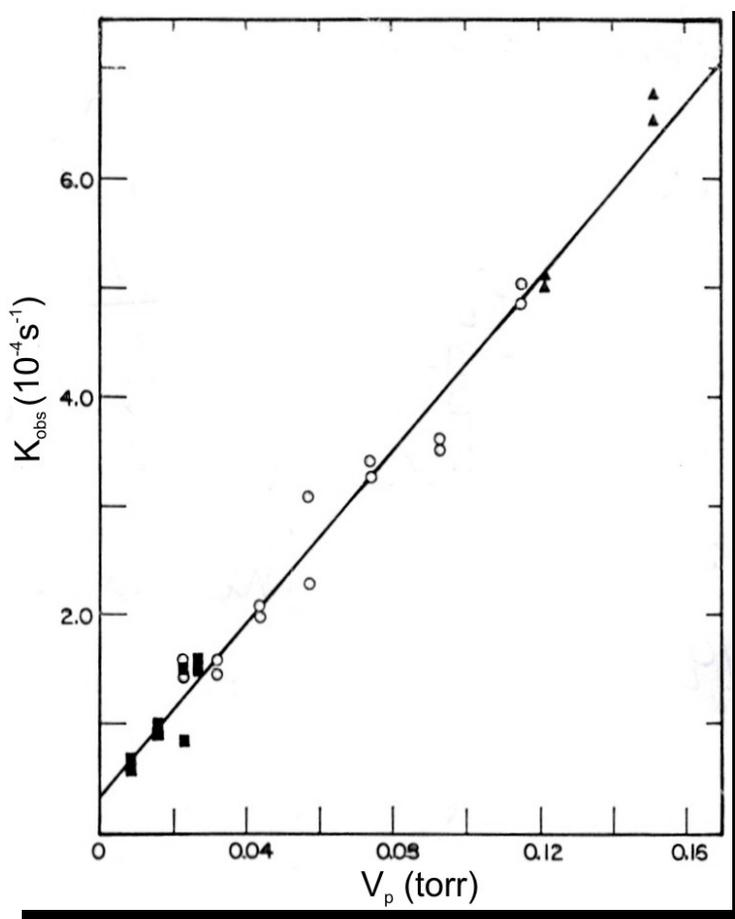


Figura 4.3.1. Coeficientes de velocidad de primer orden,  $k$  con unidades de  $s^{-1}$ , de la sustitución sonoquímica de los ligantes como una función de la presión de vapor del carbonilo metálico,  $Fe(CO)_5$ , expresada en unidades de torr.

Una investigación relevante para determinar la naturaleza del sitio de reacción sonoquímica realizada por Suslick<sup>[53],[54]</sup>, consistió en el uso de carbonilos metálicos volátiles como dosímetros de la cavitación acústica. Para determinar si la reacción sonoquímica se realizaba en la fase gaseosa o en la fase líquida del evento de cavitación, se midieron los coeficientes de velocidad de primer orden de la sustitución sonoquímica de los ligantes como una función de la presión de vapor del carbonilo metálico. Se esperaba que si la reacción sonoquímica tomaba lugar en sólo la fase gaseosa, entonces la curva del coeficiente de velocidad interceptaría en cero; mientras que si ocurría en la fase líquida solamente, entonces la curva no interceptaría en cero con una pendiente de valor cero. Esto se explica porque los valores del coeficiente de velocidad serían independientes de la presión de vapor dosificada.

Se realizaron sustituciones sonoquímicas a varias temperaturas en disoluciones de dos n-alcános que se mezclaron para mantener la presión de vapor del sistema constante (0.5 torr). En todos los casos se observó un incremento lineal del coeficiente de velocidad, con aumento de la presión de vapor dosificada y una intercepción diferente de cero, como se muestra en la figura 4.3.1. La dependencia lineal observada corresponde a reacciones que ocurren en fase gaseosa. Como la presión de vapor se incrementó, su concentración en fase gaseosa durante la cavitación aumenta linealmente, por lo tanto incrementa el coeficiente de velocidad sonoquímica observado. La intercepción indica que hay un componente con presión de vapor independiente de la velocidad total. Esto entonces se debe a una reacción adicional en la fase líquida que rodea la cavidad.

Con estos datos también se pudo estimar las temperaturas efectivas alcanzadas en cada sitio. Considera que el coeficiente de velocidad de la reacción química sigue un comportamiento tipo Arrhenius:

$$K = Ae^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (7)$$

Donde A es el factor de frecuencia,  $E_a$  es la energía de activación y R es la constante de los gases, por lo tanto el gráfico de  $\ln(k/A_i)$  contra  $E_{ai}$  para una de reacción  $i$  dada, tendrá una pendiente  $1/RT_{ef}$ , donde  $T_{ef}$  es el valor de la temperatura efectiva. Usando los datos cinéticos para la sustitución de carbonilos metálicos, en combinación con los parámetros de activación ( $A$  y  $E_a$ ) determinados para la pirólisis láser a altas temperaturas en fase gaseosa. Las temperaturas de ambos sitios de reacción pudieron ser estimados experimentalmente por Suslick y sus

colaboradores<sup>[51],[52]</sup> empleando el tratamiento matemático antes expuesto. La temperatura efectiva en la zona de reacción en fase gaseosa calculada corresponde a  $5200 \pm 650\text{K}$ , y la temperatura efectiva de la fase líquida es de  $\approx 1900\text{K}$ . Usando un modelo simple de conducción térmica, la zona de reacción líquida estimada es de  $\approx 200\text{ nm}$  de espesor y se midió una vida media de menos de  $2\ \mu\text{s}$  como se muestra en la figura 4.3.2.

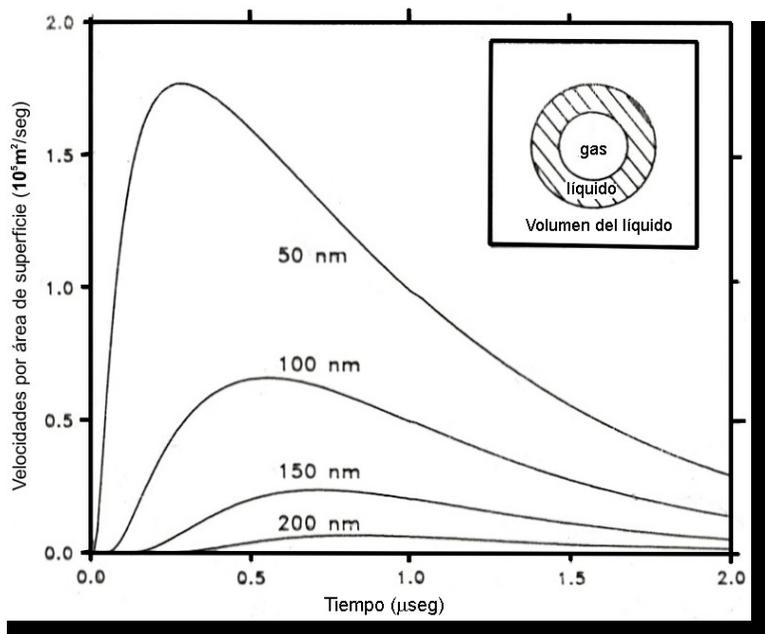


Figura 4.3.2. Evolución temporal y espacial de las velocidades de reacción en la zona de reacción de la fase líquida. Las velocidades fueron calculadas como una función del tiempo y distancia a partir de la superficie de la burbuja asumiendo solo transporte de calor conductivo de una esfera con radio de  $150\ \mu\text{m}$  a  $5200\ \text{K}$ , dentro de una matriz infinita a  $300\text{K}$ .

Estos estimados de la temperatura de cavitación en la superficie de la burbuja son comparables con los determinados para sonoluminiscencia. Lo cual puede indicar que el sitio de sonoluminiscencia (al menos para iones metálicos alcalinos) se lleva a cabo en el armazón líquido que rodea la burbuja colapsada. Dadas las diferencias en las condiciones de radiación usadas en estos estudios, aún no es posible proponer esto más que como una hipótesis de trabajo. Sin embargo, lo que queda claro es que el colapso cavitacional genera focos calientes con temperatura efectiva de varios miles de grados.

#### 4.4 Parámetros experimentales que influyen en la sonoquímica.

La sonoquímica es fuertemente afectada por varios de parámetros externos, entre los más importantes están la frecuencia acústica, la intensidad acústica, la temperatura del bulto, la presión estática, el gas que ha de emplearse para la atmósfera de reacción y la elección del disolvente. Estos parámetros son importantes pues influyen en la reactividad química y son también fácilmente comprensibles en términos del mecanismo de foco caliente que describe el fenómeno de cavitación. La tabla 4.4.1 contiene un resumen de los efectos obtenidos al variar estos parámetros.

Tabla 4.4.1. Efectos de las variables extrínsecas sobre la sonoquímica.

<b>Variable extrínseca</b>	<b>Propiedad física</b>	<b>Efecto</b>
Frecuencia acústica.	Período de colapso.	Tamaño de resonancia de burbuja.
Intensidad acústica.	Tamaño de la zona de reacción.	Eventos de cavitación por volumen.
Temperatura de bulto.	Presión de vapor del líquido.	Contenido de la burbuja. Intensidad de colapso.
Presión estática.	Activación térmica.	Aumento de la velocidad de una reacción secundaria.
	Presión total aplicada.	Intensidad de colapso.
Atmósfera de reacción.	Solubilidad de un gas. Conductividad térmica.	Contenido de la burbuja. Intensidad de colapso.
	Reactividad química.	Sonoquímica primaria o secundaria.
	Solubilidad de un gas.	Contenido de burbuja.

Elección de líquido como medio de reacción.

Presión de vapor.

Intensidad de colapso.

Tensión superficial.

Umbral de cavitación transitorio.

Viscosidad.

Umbral de cavitación transitorio.

Reactividad química.

Sonoquímica primaria o secundaria.

---

La intensidad acústica tiene una influencia dramática sobre las velocidades observadas de las reacciones sonoquímicas. Abajo de los valores mínimos de cavitación, la amplitud del campo de sonido es demasiado pequeña para inducir nucleación o crecimiento de una burbuja. Por encima de estos valores mínimos, se incrementa la intensidad de irradiación aumentando el tamaño efectivo de la zona donde el líquido experimenta cavitación y por ello se incrementa la velocidad sonoquímica observada. Como la presión acústica se incrementa, el intervalo de los tamaños de burbuja que experimentan una cavitación pasajera también aumenta; lo cual también incrementa la velocidad sonoquímica observada. Esto se observa con frecuencia experimentalmente, no obstante, mientras se continua incrementando la amplitud acústica, eventualmente parecerá que las velocidades disminuyen otra vez. A altas intensidades, la cavitación del líquido cerca de la superficie irradiada llega a ser intensa ya que se produce una cubierta de burbujas que disminuye la penetración del sonido dentro del líquido. También a altas intensidades, el crecimiento de la burbuja puede llegar a ser tan rápido, que la burbuja crece más allá del intervalo de tamaño de la cavitación pasajera antes que el colapso implosivo pueda ocurrir.

El efecto de la temperatura en el volumen de la disolución influye primeramente en el contenido de la burbuja antes de colapsarse. Al aumentar la temperatura ambiente de una reacción sonoquímica, en general se disminuyen las velocidades de reacción. Uno de los factores que influye drásticamente en los eventos de cavitación es la presión de vapor, a tal punto, que las reacciones sonoquímicas aparentan tener energías de activación negativas. Entre mayor sea la presión de vapor dentro de la burbuja antes del colapso, menos efectivo es éste. Para poder cuantificar esta

relación podemos tomar tres diferentes derivaciones a partir de tres diferentes aproximaciones y diferentes suposiciones que predice un pico efectivo de temperatura generado durante el colapso cavitacional, el cual será inversamente proporcional a la presión de vapor del sistema ( $P_v$ ). Si se asume un comportamiento tipo Arrhenius (ecuación 7), se espera que el coeficiente de velocidad sonoquímica ( $k_{obs}$ ) debe expresarse como en la ecuación 8:

$$\ln k_{obs} = C_0 \ln A - (E_a/C_1)P_v/T_0 \quad (8)$$

Donde  $T_0$  es la temperatura ambiente del líquido;  $C_0$  y  $C_1$  contienen varias constantes, incluyendo el número de eventos de cavitación por unidad de volumen, por unidad de tiempo y los parámetros que determinan la eficiencia del colapso cavitacional. Éstas son sólo burdas aproximaciones de algo aun más complejo, pero que sirven para explicar una correlación lineal entre el  $\ln k_{obs}$  y  $P_v$  que se observa experimentalmente, para muchos de los sistemas sonoquímicas en distintos disolventes. Este factor de temperatura es importante cuando pueden ocurrir reacciones secundarias, en el sistema en cuestión, como por ejemplo una corrosión química después de una erosión acústica; debido a que la temperatura interviene de manera normal en la cinética de una reacción química.

Algunos investigadores<sup>[3],[55]</sup> reportan que al incrementar el parámetro de la presión estática la sonoquímica aumenta, decrece, se incrementa y en algún punto entonces decrece. Dada una intensidad acústica fija, la generación de núcleos de las cavidades puede que no ocurra sobre cierta presión aplicada; esto por que el campo acústico debe superar la fuerza de cohesión del líquido y la presión ambiente para la obtención de núcleos. Ahora, si la presión se reduce eventualmente, esto provoca una desactivación de espacios llenos de gas que sirven como sitios de nucleación y por lo tanto también se reduce la sonoquímica observada. Por lo tanto las dificultades experimentales ocurren cuando se intenta mantener la presión dentro de un sistema a temperatura constante mientras hay una irradiación ultrasónica.

¿Pero qué ocurre cuando las reacciones se llevan a cabo directamente en un ambiente gaseoso específico? ¿Qué papel juega en el proceso sonoquímico? Este parámetro tiene un mayor impacto en la reactividad sonoquímica. La temperatura máxima a la cual llega durante la cavitación depende fuertemente del *radio proliétrico*,  $C_p/C_v$  ( $C_p$ , capacidad calorífica a presión constante y  $C_v$ , capacidad calorífica a volumen constante) del gas ambiental, al cual define la cantidad de calor liberado durante la compresión adiabática de un gas. Por ejemplo, si tenemos todos los

otros factores iguales pero hay un sistema en presencia de xenón ( $C_p/C_v=1.67$ ) y otro en presencia de freón ( $C_p/C_v\approx 1.1$ ), esto producirá una relación de temperatura máxima de siete veces. Las velocidades sonoquímicas son influenciadas significativamente por la conductividad térmica del gas, incluso se sabe que los gases nobles afectan la cavitación de diferente manera. El papel del transporte térmico durante el colapso de las cavitaciones (figura 4.4.1) es una evidencia a favor de el mecanismo de foco caliente para explicar los fenómenos sonoquímicos. Cálculos recientes señalan su efecto sobre las condiciones generadas durante el colapso de las cavitaciones. Además las reacciones sonoquímicas frecuentemente involucran la presencia de gases en el evento de cavitación. Por ejemplo,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  y  $CO_2$  no son inertes durante la cavitación y experimentan una variedad de reacciones de tipo redox y de formación de radicales. Otro parámetro relevante, es la solubilidad de un gas, el cual afecta la concentración de los núcleos de cavitación, modificando los niveles mínimos de cavitación observados. Además de la influencia de la presión de vapor, otras propiedades tales como tensión superficial y viscosidad, alteran los niveles mínimos de cavitación, pero en menor manera. Otro aspecto importante a considerar es la reactividad del disolvente. Como se mencionó anteriormente la presencia de reacciones secundarias ocurre en muchos sistemas, la más importante es la sonólisis del vapor de agua, que genera radicales  $OH\cdot$  y  $H\cdot$ , en la zona de cavitación. Ningún disolvente es inerte bajo condiciones altas de temperatura de la cavitación, incluso alcanos lineales experimentan pirólisis a intensidades fuerte de sonificación<sup>[52]</sup>. Este inconveniente puede ser mínimo si se emplean disolventes pesados, como algunos halocarburos, los cuales tiene presión de vapor baja para reducir su concentración en la fase gaseosa de la cavitación.

De acuerdo a la influencia de cada uno de los parámetros sobre las reacciones sonoquímicas, uno puede regular las condiciones energéticas de cavitación al modificar estas variables ejerciendo un control sobre la velocidad y la ruta de la reacción, asociado a la química de cada sistema.

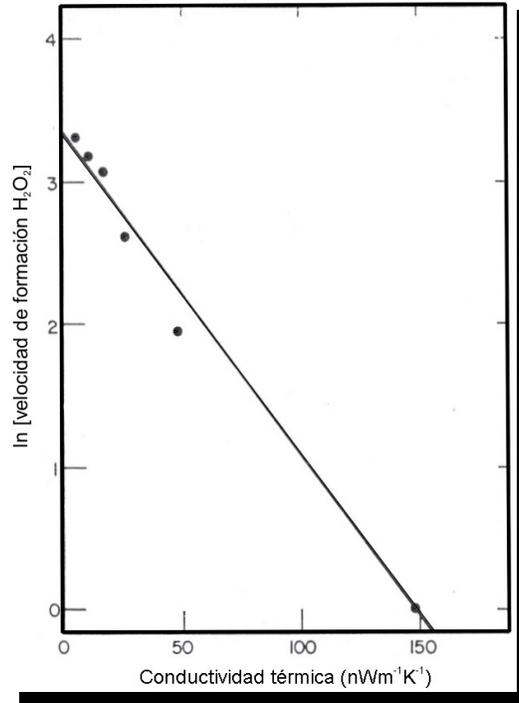


Figura 4.4.1. Velocidades de la reacción sonoquímica de la formación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como función de la conductividad térmica, en unidades de mWm<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>.

#### 4.5 Sonólisis del agua.

En un inicio la sonoquímica se centró esencialmente en soluciones acuosas, después de 1980<sup>[11],[26]</sup> comienza una nueva etapa en el estudio de sistemas orgánicos. Schmitt en 1929 reportó<sup>[43]</sup> la generación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> debido a una reacción de sonólisis del agua. Un gran número de investigadores dentro de los que destacan Weissler<sup>[56],[57]</sup> y Griffing<sup>[20],[21]</sup>, se dedicaron a realizar varias investigaciones para delinear los parámetros experimentales que influyen los procesos sonoquímicos. Muchas reacciones oxidativas de compuestos orgánicos empleando aniones tales como I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> y S<sup>2-</sup>, fueron observadas y estudiadas por varios investigadores. Así también se han registrado reacciones químicas de reducción, por ejemplo la reducción sonoquímica de cloruro de mercurio por una disolución acuosa de oxalato<sup>[44]</sup>. La reacción de N<sub>2</sub> en disoluciones acuosas produce ácido nítrico y ácido nitroso, según lo reportado por Schultes y Gohr<sup>[45]</sup> en 1936. Todo esto ocurría de forma paralela a la observación de fenómenos sonoluminiscentes en 1935 por Frenzel y Schultes<sup>[16]</sup>. Los primeros estudios de sonoquímica para moléculas orgánicas en medio acuoso fueron realizados por Schmitt y colaboradores<sup>[44]</sup>. En 1942 Miyagawa<sup>[30]</sup> reportó el uso de ultrasonido para incrementar la velocidad de hidrólisis de acetatos y el proceso de saponificación.

Los productos principales que se obtienen a partir del proceso de sonólisis de agua por radiación ultrasónica son  $H_2O_2$  y  $H_2$ . Además de que varios datos experimentales soportan la hipótesis de radicales hidroxilos como intermediarios y átomos de hidrógeno (reacción 1):



Una amplia variedad de reacciones de reducción y oxidación que pueden ocurrir debido a la sonoquímica acuosa, se deben frecuentemente a reacciones secundarias de estos intermediarios altamente energéticos.

Una variedad de fuentes de ultrasonido fueron investigadas por Riesz y colaboradores<sup>[38]</sup>. Con especial interés en realizar una adecuada caracterización acústica de fuentes comparables a aquellas usadas en aplicaciones clínicas humanas. Por ejemplo, una disolución acuosa saturada de argón expuesta a un ultrasonido de 25 kHz, empleado como equipo de material dental, el cual produce radicales hidrófilicos y átomos de hidrógeno.

#### 4.5.1 Sonoquímica de gases en agua.

Estudios realizados por DeIDuca y colaboradores<sup>[9]</sup> de disoluciones acuosas en presencia de  $O_2$ , identificado isotópicamente, presentaron cantidades significativas de derivados peróxido a partir de  $O_2$ , sin ruptura del enlace O–O, el cual probablemente involucre la reducción de  $O_2$  con  $H\cdot$ . Otro trabajo realizado por Anbar y Pecht<sup>[1]</sup> demuestra un cambio rápido isotópico de  $^{18}O$  de agua marcada a  $O_2$ . Un trabajo posterior examinó de nuevo este hecho para la sonólisis de agua en la presencia de  $O_2$  o  $D_2$ . Las primeras interconversiones<sup>[14]</sup> parecen involucrar las siguientes reacciones:



Henglain también demostró que los primeros productos de la cavitación  $OH\cdot$  y  $H\cdot$ , pueden ser atrapados por  $D_2$  para formar HDO y HD, respectivamente<sup>[15]</sup>. Conforme se incrementan las cantidades de  $D_2$  en atmósfera de argón, la

producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> rápidamente decreció y la producción de HD se incrementó a un máximo cercano al 60% D<sub>2</sub>/Ar. Cuanto más D<sub>2</sub> este presente, la temperatura en las burbujas debido a la cavitación, decrece sustancialmente porque el transporte térmico mejora; bajo estas condiciones, la sonoquímica disminuye. Estos investigadores estimaron que en la ausencia de D<sub>2</sub>, bajo atmósfera de argón, aproximadamente 80% de los átomos de H y radicales de OH, producidos inicialmente durante la irradiación ultrasónica de agua, se recombinan.

El primer estudio reportado sobre la disolución de N<sub>2</sub> bajo irradiación ultrasónica de agua fue realizado por Schultes y Gohr. Los cuales reportan la formación de HNO<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub> como los productos principales después de la sonificación de agua bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, otros productos en menor cantidad son NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub>O. Para esta reacción también se ha reportado un intercambio rápido isotópico entre <sup>14</sup>N<sub>2</sub>/<sup>15</sup>N<sub>2</sub> para esta reacción. Existen dos mecanismos propuestos para este hecho, el primero defendido por Margulis<sup>[27]</sup> que asume una ruptura directa del enlace de N<sub>2</sub>, pero esta suposición no cuenta con evidencias que afirmen este suceso. En contraste, Hengleim<sup>[21]</sup> propone que el cambio rápido ocurre no vía sonólisis directa de N<sub>2</sub>, si no a través de un ataque de los átomos de O sobre el N<sub>2</sub> para dar NO y átomos de N, como se muestra a continuación, las reacciones mostradas se conocen a partir de estudios de combustión y estudios de descarga de tubo:



La irradiación de agua en mezclas de H<sub>2</sub> y CO producen formaldehído; la irradiación de N<sub>2</sub> con CO, CH<sub>4</sub> o HCHO produce una variedad de aminoácidos en bajos rendimientos. Esto sugiere que la cavitación inducida por corrientes turbulentas en las olas del océano pueden significar una fuente de compuestos orgánicos prebióticos en la “sopa primordial”. Un resumen de la sonoquímica acuosa de gases se presenta en la tabla 4.5.1.

Tabla 4.5.1. Sonoquímica acuosa de gases.

Substrato presente.	Productos principales.
HD	H <sub>2</sub> , D <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> + CO	HCHO
<sup>14</sup> N <sub>2</sub> + <sup>15</sup> N <sub>2</sub>	<sup>14,15</sup> N <sub>2</sub>
N <sub>2</sub>	HNO <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub> , NH <sub>2</sub> OH, N <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub>
N <sub>2</sub> + (CO, CH <sub>4</sub> o HCHO)	Amino ácidos.
<sup>18</sup> O <sub>2</sub> + <sup>16</sup> O <sub>2</sub>	<sup>16,18</sup> O <sub>2</sub> , <sup>16</sup> O <sub>2</sub>
N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>
O <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>

#### 4.5.2 Sonoquímica de compuestos inorgánicos en agua.

Debido a que la ruptura homolítica del agua se lleva a cabo fácilmente durante la irradiación ultrasónica, se ha observado una variedad amplia de reacciones sonoquímicas secundarias en disoluciones acuosas.

Dentro de las cuales destaca la oxidación de hierro (II) por O<sub>2</sub>, la cual se acelera de forma importante al realizarse bajo sonificación.

En la tabla 4.5.2.1 se citan algunas reacciones sonoquímicas en las cuales los productos han sido bien caracterizados; en algunos casos otros productos en cantidades de trazas se reportaron en adición a los productos con mayor rendimiento mostrados en la tabla.

Tabla 4.5.2.1. Sonoquímica acuosa de compuestos inorgánicos.

Substrato presente.	Producto principal.
Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>
Ce <sup>4+</sup>	Ce <sup>3+</sup>
[Co(NH <sub>3</sub> )N <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup> + N <sub>3</sub>
Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
[Fe(III)(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	Fe <sup>2+</sup>
H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> + S <sub>8</sub>
I <sup>-</sup>	I <sub>3</sub>
[MnO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	MnO <sub>2</sub>
[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[NO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
OsO <sub>4</sub>	OsO <sub>2</sub>
[PO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <sup>-</sup>	[PO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Tl <sup>+</sup>	Tl <sup>3+</sup>

#### 4.5.3 Sonoquímica de compuestos orgánicos en agua.

Una amplia variedad de compuestos orgánicos sometidos a sonificación como disoluciones acuosas o como suspensiones, generalmente sufren reacciones de degradación. De acuerdo a la naturaleza de los eventos de cavitación, la alta presión de vapor del agua (relativo a algunas especies inorgánicas o a compuestos orgánicos diluidos) hace que la sonoquímica acuosa sea dominada por reacciones químicas secundarias no relacionadas con el proceso directo de disolver sustratos que parece ocurrir, encontrándose una mayor cantidad de especies en el colapso de la burbuja. Varios de estos productos se identificaron principalmente como productos obtenidos de reacciones secundarias de OH<sup>•</sup> y H<sup>•</sup>. Por ejemplo, la irradiación de suspensiones acuosas de tioésteres da como productos principalmente sulfóxidos y ácidos sulfónicos; de aldehídos se obtienen ácidos carboxílicos; de ácidos carboxílicos CO, CO<sub>2</sub> e hidrocarburos; y de aminas aldehídos, otras aminas, N-óxidos, alcoholes e hidrocarburos.

Tabla 4.5.3.1. Sonoquímica acuosa de compuestos orgánicos.

<b>Sustrato</b>	<b>Productos principales</b>
CCl <sub>4</sub>	Cl <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , HCl, C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> , HOCl
CH <sub>3</sub> I	CH <sub>4</sub> , I <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH, HI, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
R <sub>2</sub> CHCl	R <sub>2</sub> CHOH, HCl
Cl <sub>3</sub> CCH(OH) <sub>2</sub>	HCl
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	Br <sup>-</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
Acido maleico + Br <sub>2</sub>	Ácido Fumarico
CS <sub>2</sub>	S, H <sub>2</sub> S
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> S	Polimero de (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> S
[RCN(=O)S] <sup>-</sup> + R'Cl	RCN(=O)SR'
RCHO	CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> , RCO <sub>2</sub> H
[HCO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N	HCN, H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> C <sub>4</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH)(CO <sub>2</sub> H)
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
RCO <sub>2</sub> H	CO, CH <sub>4</sub>
ClH <sub>2</sub> COO <sub>2</sub> H	H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>
RCO <sub>2</sub> R'	RCO <sub>2</sub> H, R'OH
RCH <sub>2</sub> NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> , RCHO, RCH <sub>2</sub> OH
(CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
Tiamina	Productos hidroxilados
Uracilo	Productos hidroxilados
Cisteina	Cistina
Otros amino ácidos	H <sub>2</sub> , CO, NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> , HCHO

Otro uso interesante del ultrasonido, consiste en la iniciación de una cadena radical para el proceso de isomerización, el cual se reportó en 1965 por El'piner<sup>[11]</sup>. Otro ejemplo de una reacción de isomerización, es la que ocurre al sonicar una disolución concentrada de ácido maleico en agua con trazas de Br<sub>2</sub> presente. El mecanismo por

el cual se realiza dicha reacción parece ser análogo al de la isomerización fotoquímica e implica una sonólisis de Br<sub>2</sub> para producir Br·. En la tabla 4.5.3.1 se muestran algunas reacciones sonoquímicas en medio acuoso de compuestos orgánicos.

#### 4.6 Sonoquímica heterogénea.

El primer estudio en realizar un análisis de los efectos físicos y químicos que pudieran sufrir sistemas simples (punto de ebullición de algunos líquidos, la atomización de líquidos y sólidos, entre otros) al ser expuestos a ondas de sonido de alta frecuencia se realizó en 1927 por Richard y Loomis<sup>[37]</sup>, en su obra titulada "Preliminar Survey". Sus observaciones y técnicas experimentales abrieron el interés de científicos e ingenieros, para experimentar en nuevas fronteras que se expanden día con día.

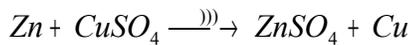
Richard y Loomis<sup>[37]</sup> emplearon cristales de cuarzo de 6 a 12 mm de ancho y con un diámetro de 5 a 80 mm, sostenidos entre dos electrodos bajo aceite, para producir ondas ultrasónicas de alta intensidad a una frecuencia de más de 100,000 cps. Con niveles de poder de aproximadamente 2kW y frecuencias de aproximadamente 280 kHz, fue posible la investigación de los efectos de las ondas de ultrasonido en sistemas químicos como los mencionados antes.

En años posteriores comenzaron a aparecer publicaciones sobre estos temas, dentro de las que destaca una realizada por Sata y Watanabe sobre la producción permanente de hidróxido de hierro a partir de la reacción de cloruro ferroso en hidróxido de amonio, en la ausencia de un agente peptizante mientras la mezcla de reacción es irradiada con frecuencia de 450 kHz<sup>[41]</sup>.

Otra observación importante deriva del estudio de reacciones de ácidos fuertes, las cuales mejoraron al ser irradiadas por ondas de ultrasonido. Por ejemplo la consumación de zinc por ácido clorhídrico que mostró una aceleración en la velocidad de reacción:



También cabe mencionar la reducción de sulfato de cobre por zinc para producir cobre coloidal:



(11)

Se reportan también la producción de coloides a partir de polvos finamente divididos de metales cuando son sonificados en agua.

Empleando una celda en la cual el cátodo y el electrolito fueron irradiados con ondas ultrasónicas durante la reducción de sales metálicas, Claus pudo producir dispersiones finas de hierro, plata y platino<sup>[7]</sup>. Sin embargo, las condiciones pueden alterar la producción de películas de alta calidad resultado de una electro deposición de algún metal.

#### 4.6.1 Aplicaciones industriales.

Las aplicaciones comerciales más comunes del ultrasonido, datan desde hace más de 30 años, las cuales se basan en acciones de limpieza y emulsificación por ondas ultrasónicas. Uno de los efectos del uso del ultrasonido, que jugaron un papel importante en el interés de investigadores de la comunidad industrial, fue el efecto coagulante de las ondas ultrasónicas sobre el organismo *Parmecium*.

Aunque existían algunas limitaciones sobre aspectos fundamentales de las ondas de ultrasonido; la limitación primaria es el resultado del pequeño tamaño e inestabilidad térmica de los cristales disponibles para fabricar estos dispositivos. Pero estas limitaciones fueron minimizadas al paso del tiempo con la síntesis de nuevos materiales cerámicos cristalinos y policristalinos, tales como el titanato zirconato de plomo PZT, así también como el desarrollo de diferentes métodos de producción de ondas ultrasónicas.

Actualmente una de las aplicaciones importantes de las ondas de ultrasonido, cae en la industria de los alimentos, donde es usado para la emulsificación de ingredientes en procesos del queso, salsas, sopas, comida para bebe, para pasteurización, así también para homogeneizar jugos de fruta. En otros campos más se emplea el ultrasonido para taladrar, soldar, fatigar, detectar desperfectos, limpieza de maquinaria compleja y procesos químicos como coagulación, extracción, secado, deformación y cristalización<sup>[19]</sup>.

En procesos de síntesis se emplea ultrasonido a baja frecuencia, para promover reacciones de metales, ya que se induce la cavitación, la cual continuamente limpia, y por lo tanto activa la superficie de algún metal dado. Ahora si se considera una frecuencia óptima y la habilidad de concentrar haces de sonido a sitios específicos de reacción, por ejemplo para lograr enlaces selectivos sobre una superficie.

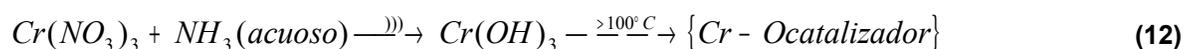
Las ondas de ultrasonido han sido usadas para incrementar la velocidad de cristalización de metales superenfriados, produciendo cristales pequeños y con una distribución uniforme de tamaño, ofreciendo mejores resultados que los obtenidos por técnicas tradicionales. La acción de las ondas de ultrasonido sobre disoluciones supersaturadas aun no se entienden completamente, aunque muchos investigadores creen que la cavitación incrementa el numero de centros de nucleación. Esto acompañado de una interrupción de los núcleos en las etapas cercanas de formación y dispersión de fragmentos dentro del líquido, provoca que las velocidades de cristalización se incrementen y los tamaños de los cristales disminuyan conforme se incrementa la intensidad del ultrasonido.

La cavitación de metales fundidos producto del uso de bajas frecuencias (10 a 50 kHz), una intensidad alta de las ondas ultrasónicas, produce metales con estructuras uniformes y de grano refinado. Una cavitación intensa también promueve una eficiente dispersión de los productos, lo cual se ha aprovechado para la preparación de aleaciones.

El poder dispersante de las ondas de ultrasonido se ha aprovechado para producir mezclas más uniformes de polvos, que resulta en aleaciones y precerámicos de buena calidad.

El efecto de las ondas ultrasónicas sobre sistemas catalizados se ha investigado extensamente, pero la mayoría de los trabajos presentados caen en sólo dos categorías, los efectos de las ondas ultrasónicas sobre la actividad de catálisis como resultado de sonificación durante la preparación los catalizadores, y los efectos del ultrasonido sobre la reacción catalizada sin un tratamiento previo de el catalizador.

Kowalska reportó que la irradiación de una disolución de amoniaco y nitrato de cromo conduce finalmente a un catalizador más activo:



El ultrasonido incrementa el área específica de el catalizador y disminuye la energía de activación hacia el peróxido. El uso de ultrasonido mejora la síntesis de un catalizador de óxido de hierro óxido de cromo para la oxidación de amoniaco<sup>[39]</sup>.

Mientras la mayoría de los usos industriales del ultrasonido tomen ventaja en los cambios de las propiedades físicas producidas por ondas ultrasónicas, mejorando reacciones químicas de valor comercial aumentará el interés por el uso de este método.

#### **4.6.2 La sonoquímica heterogénea y su interés sintético.**

En años recientes ha resurgido el interés de estudiar sistemas en reacciones sonoquímicas heterogéneas, pues éstas parecen presentar ventajas sintéticas sobre los sistemas homogéneos. Mucho de esta renovado curiosidad se centra sobre la aplicación del ultrasonido para acelerar reacciones muy usadas sintéticamente. Las ventajas clásicas del uso de ondas de ultrasonido son las rápidas velocidades de reacción, bajos requerimientos de temperatura y presión, altos rendimientos y una estrecha distribución de propiedades físicas del producto. Lo cual se refleja en recientes aplicaciones exitosas de ondas de ultrasonido en reacciones heterogéneas.

El uso de ondas ultrasónicas con metales de transición principalmente da lugar a la activación de catalizadores, mientras que sólo algunas nuevas aplicaciones se han desarrollado en los últimos años. Dentro de estas nuevas investigaciones destaca el estudio de los efectos de las ondas ultrasónicas sobre reacciones en las cuales los metales de transición son empleados en cantidades estequiométricas.

#### **4.6.3 Factores que influyen en la sonoquímica heterogénea.**

El fenómeno de cavitación inducida limpia y erosiona las superficies de metales, además de mejorar el transporte de masa vía una corriente acústica lo cual mejora los factores de contribución al aumentar la velocidad de la reacciones que involucran metales en líquidos. La remoción de impurezas de inhibición y la erosión de la superficie incrementa el número de sitios reactivos disponibles para los reactivos y el flujo acelerado del líquido de la corriente acústica en respuesta a la reducción local de reactivos en los sitios activos.

La contaminación superficial de los reactivos utilizados se clasifica de acuerdo a su habilidad para soportar los efectos cavitacionales, según las fuerzas de enlace sobre la superficie a ser limpiada, así como el modo de interacción con el disolvente. Los metales en las formas normalmente usadas en reacciones químicas (por ejemplo en polvos, dispersiones, y en forma de alambre) tienen inhibidores en la superficie como polvo, capas de grasa, de óxidos y productos de reacciones propias de un compuesto. La mayoría de las películas se rompen en un líquido por cavitación y una corriente acústica. Adicionalmente la vibración de las partículas causa estrés en algún recubrimiento lo que puede dar lugar a fracturas y remoción de películas.

Hay tres tipos de burbujas en un campo de sonido; las burbujas por cavitación pasajera con pulsaciones de gran amplitud que generan golpes de onda poderosos en el líquido; burbujas de cavitación estable caracterizadas por un gran tamaño, tiempos de vida amplios, y pequeñas vibraciones que dan origen a pulsos de presión pequeños, y grandes burbujas rellenas de gas que se encuentran adjuntas a una superficie.

Las burbujas a partir de una cavitación pasajera son las responsables de la acción de limpieza, esta acción es el resultado del impacto de un chorro líquido que es generado durante la división de burbujas muy inestables dentro de otras pequeñas sobre la superficie.

En algunos casos la promoción de reacciones químicas por ondas de ultrasonido deben ser consideradas como un mecanismo importante de limpieza. Por ejemplo películas de óxidos metálicos pueden ser susceptibles a disolventes acuosos dependiendo del pH del sistema. En disolventes orgánicos, las reacciones de radicales libres pueden promover la remoción de impurezas de óxidos, sulfuro o haluros. Oxidación o reducción por transferencia de electrones entre intermediarios formados durante el curso de una reacción química e impurezas superficiales es también factible para algunas de las reacciones.

La erosión por cavitación predominantemente es un proceso mecánico y tiene dos posibles fuentes; el impacto de la onda de una cavitación por una implosión aislada adjunta a la superficie y el impacto del chorro generado por un grupo de cavidades colapsando cerca de la superficie. La teoría más popular es que la erosión de los metales resulta de colapsos asimétricos de burbujas individuales adjuntas o muy cerca de la superficie, las cuales producen golpes de onda y chorros de líquido de suficiente fuerza para deformar la superficie del metal.



## Capítulo 5

### Técnicas de análisis.

#### 5.1 Difracción de rayos X por la técnica de polvos.

Se puede llegar a pensar que la principal aplicación de la difracción de rayos X consiste en conocer todas las posiciones atómicas en la celda elemental de un cristal, la cual se basa principalmente en la investigación de monocristales. Pero a partir de la aparición de nuevas técnicas de análisis que emplean el fenómeno de difracción de rayos X, así como el empleo de potentes sistemas de computación para el manejo de los datos recopilados; se han logrado nuevas aplicaciones, principalmente para el análisis de muestras policristalinas. Estas aplicaciones comprenden el análisis cualitativo y cuantitativo de las fases presentes en una muestra, mediciones precisas de parámetros reticulares, el análisis del tamaño, textura y en algunas ocasiones defectos estructurales de los componentes de una muestra policristalina.

Para la realización del presente trabajo se emplearon los datos obtenidos de la difracción de rayos X empleando la técnica de polvos para el análisis cuantitativo de fases y tamaño de partícula de nuestras muestras.

A continuación se da una breve descripción acerca de la obtención de un patrón por difracción de una muestra policristalina así como su interpretación cualitativa.

En la figura 5.1.1 se presenta un esquema de la óptica de un difractómetro de polvos. Donde la muestra se coloca en el centro del círculo del difractómetro. En la variante que se muestra, llamada geometría simétrica  $\theta - \theta$ , el generador de rayos X y el detector se mueven sincronizadamente por el círculo a partir de la posición  $\theta = 2\theta = 0^\circ$ , en que ambos dispositivos se encuentran al nivel de la horizontal definida por la muestra. Esta geometría permite que para cualquier ángulo de dispersión  $2\theta$ , los rayos X difractados por la muestra se enfoquen a la entrada del detector. La electrónica del equipo va registrando la dependencia de la intensidad difractada por la muestra como función del ángulo de dispersión, hasta casi toparse en  $2\theta \rightarrow 180^\circ$  el detector y el generador. Entonces el recorrido del generador y el

detector por un intervalo dado  $\theta - 2\theta$  da lugar a una colección de picos que son representados gráficamente en un difractograma.

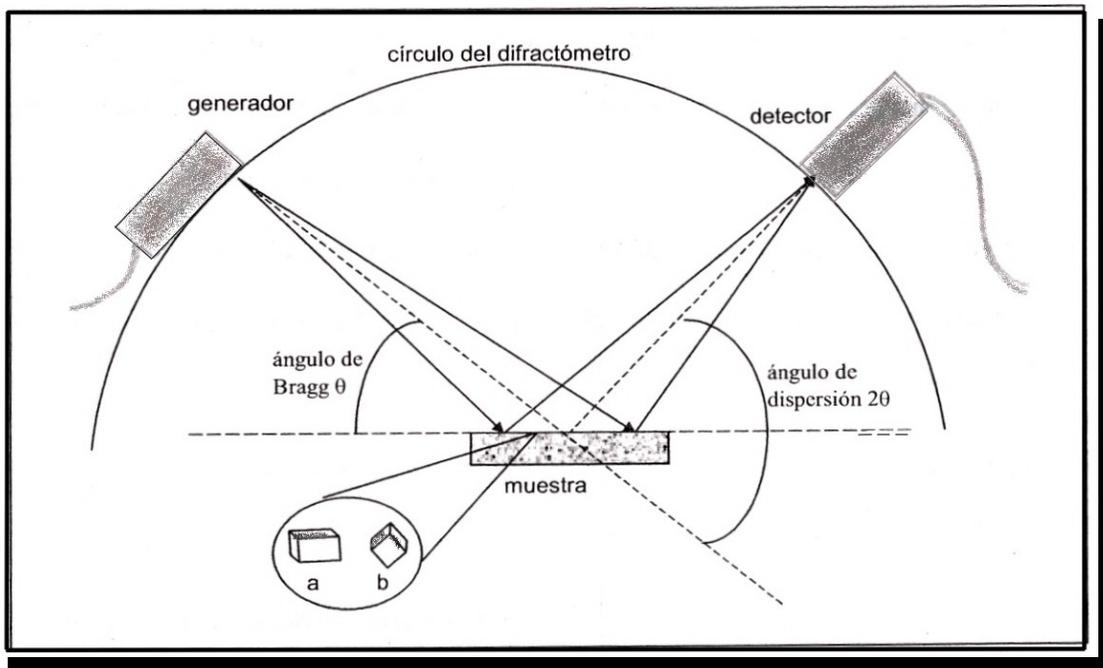


Figura 5.1.1. Esquema de un difractómetro de polvos con geometría simétrica  $\theta - \theta$ .

En la parte inferior de la Figura se muestran las orientaciones de dos pequeños cristales de la muestra (cristalitos), a los cuales se les ha sombreado la cara paralela a la familia  $(1\ 0\ 0)$ .

Si se efectúa un recorrido sistemático por los índices  $h\ k\ l$  podemos generar una lista de las diversas familias de planos y de las distancias interplanares respectivas de cada cristal en la muestra. De acuerdo a esto se aprecia que para  $\lambda$  fijo, cada combinación  $(h\ k\ l)$  da lugar a un pico de Bragg en un ángulo  $\theta_{hkl}$  determinado por la Ley de Bragg (ecuación 9).

$$2d \text{ sen}\theta_{hkl} = n\lambda \tag{9}$$

Suponiendo que el difractómetro se encuentra en la posición angular  $2\theta_{hkl}$ , digamos  $2\theta_{100}$ . El cristalito "a" posee planos  $(1\ 0\ 0)$  precisamente paralelos a la superficie de la muestra, entonces el ángulo de incidencia y el ángulo de

reflexión para este cristalito son los que exige la Ley de Bragg, contribuyendo efectivamente a un máximo que se observa experimentalmente. El cristalito “b” no tiene orientación adecuada para producir un máximo de difracción asociado a sus planos (1, 0, 0), de modo que él no participa en este pico, por lo menos no con esta familia de planos. Pues entre alguna de sus familias de planos, una de ellas será paralela a la superficie de la muestra, con lo cual se cumplirá la Ley de Bragg en relación con esta familia, dando una contribución al máximo de difracción asociado a los planos (1 0 0) en el difractograma. Por lo tanto cada pico  $h k l$  está formado por las contribuciones de los cristalitos que poseen planos ( $h k l$ ) paralelos a la superficie de la muestra.

### **5.1.1 Análisis cualitativo de fases.**

En un patrón de polvos de una fase cristalina la mayoría de las veces existe una relación biunívoca entre el patrón y sustancia, la cual puede ser aprovechada para su identificación. De aquí qué se haya sistematizado el conjunto de los patrones de las sustancias conocidas para su identificación. Esta tarea la lleva a cabo el Centro Internacional para Datos de Difracción (International Center for Diffraction Data®, ICDD®). La información se encuentra en forma de tarjetas escritas, en bandas magnéticas y en discos cd rom; la información para cada sustancia se encuentra recogida en el llamado Archivo de patrones de difracción de polvos, (Powder Diffraction File, PDF). Existen procedimientos manuales y actualmente un software (Match!®) potente para la identificación sistematizada de materiales, aprovechando la información de esta base de datos.

La limitación de este análisis está dado por la existencia de fases que poseen celdas elementales prácticamente iguales, ocupadas por átomos de número atómico similar; por ejemplo las espinelas de hierro. En casos como éste debe complementarse la investigación con otras técnicas, como la espectroscopia de infrarrojo, técnicas analíticas por vía húmeda para la identificación de iones, entre otras.

### **5.1.2 Tamaño de cristalito.**

Si los cristales de una muestra presentan un tamaño menor a  $1000 \text{ \AA}$ , no se observan picos afilados en los difractogramas, si no que se les atribuye un ensanchamiento. La llamada ecuación de Scherrer (10), relaciona este ensanchamiento  $b$  del pico (en radianes) con el tamaño medio ( $D_x$ ) de los cristalitos en  $\text{Å}$ , y el ensanchamiento por el efecto instrumental.

$$D_x = \frac{K \lambda}{b \cos \theta} \quad (10)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente de rayos X,  $b$  es el ancho del pico a la mitad de la altura y  $K$  es el factor de forma.

## 5.2 Difracción de electrones.

Este proceso implica la dispersión coherente de electrones, por los electrones y el núcleo de los átomos que conforman la muestra. El patrón de difracción de electrones puede relacionarse con la generación de una imagen del cristal, por lo que posibilita el poder investigar la composición de una región en partícula. Una ventaja de esta técnica sobre la dispersión de rayos X es que tiene una mayor eficiencia; por lo tanto, se requieren tiempos de exposición más cortos. En adición se necesitan muestras más pequeñas para que puedan ser examinadas y los electrones pueden ser enfocados con lentes magnéticos, permitiendo flexibilidad al momento de realizar un análisis. Por otro lado, los electrones solo pueden penetrar muestras con un espesor de entre 50 a 100 nm, para obtener un patrón de difracción.

## 5.3 Espectroscopia de infrarrojo.

La espectroscopia es el estudio de la interacción de la luz con la materia. En una espectroscopia de absorción, la luz con una frecuencia e intensidad conocida, pasa a través de una muestra y se mide la intensidad atenuada. El registro de la atenuación o absorción como función de la frecuencia o la longitud de onda se conoce como espectro. El término infrarrojo se refiere a la región del espectro con longitudes de onda por encima de 7500 Å. La energía absorbida por la muestra a estas frecuencias no es lo suficientemente fuerte para romper enlaces químicos o alterar configuraciones moleculares; pero sí para causar excitaciones moleculares que provoquen movimientos vibratorios de los átomos de un lado a otro de su posición de equilibrio. Un modelo fácil de entender y adecuado para explicar este fenómeno, puede describirse utilizando bolas de madera conectadas entre sí por resortes en un arreglo espacial. Cada una de las vibraciones de resonancia de este modelo es análoga al movimiento de las moléculas que absorben un cuanto de luz infrarroja. Las frecuencias a las cuales las resonancias ocurren en el modelo son análogas a las frecuencias características absorbidas por cada tipo de molécula, como se puede observar en un espectro.

Existen diferentes modos vibratorios importantes dentro de la espectroscopia de absorción de luz infrarroja. Uno de ellos se conoce como el modo elástico asimétrico, que indica que la longitud de enlace cambia periódicamente de forma asimétrica, esto es que mientras un enlace se alarga otro se encoge. Otro es el modo vibratorio simétrico donde los dos enlaces se alargan y encogen al mismo tiempo. Además se puede mencionar el modo flexible y de tijera que se encuentran ilustrados en la figura 5.3.1. De acuerdo a la cantidad de modos vibratorios que experimente cada uno de los enlaces dentro de una molécula, será el número de señales que deban observarse. Por otra parte la frecuencia infrarroja característica absorbida para cada tipo de enlace, dependerá de la masa de los átomos, la rigidez de el enlace, su arreglo geométrico espacial y la capacidad de polarización de su enlace.

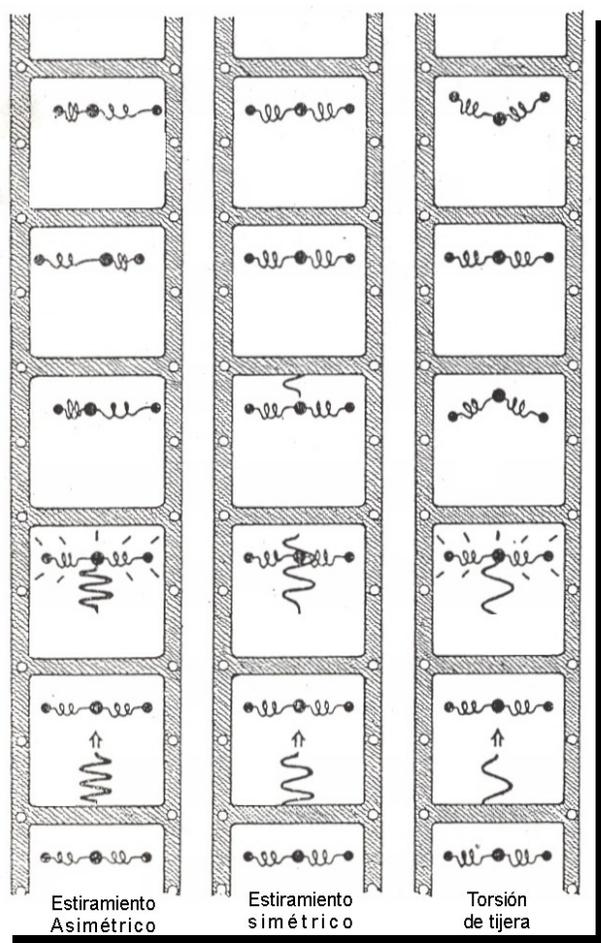


Figura 5.3.1. Diferentes modos vibratorios importantes dentro de la espectroscopia de absorción de luz infrarroja para una molécula.

Dentro de las aplicaciones de esta técnica en el área de la química, encontramos su importancia en el análisis cualitativo y cuantitativo, identificación de grupos funcionales, determinación cuantitativa de estructuras moleculares, evaluación de enlaces químicos, cálculo de propiedades termodinámicas, entre otras. Además de que es una técnica sencilla de realizar, que no requiere una gran cantidad de muestra y es económica.

Esta espectroscopia es muy usada para la identificación de óxidos de hierro. Puede proporcionar también información sobre su morfología cristalográfica, grado de cristalinidad y el grado de sustitución en algunos metales, (especialmente Al). Estos factores pueden inducir cambios en algunas bandas de absorción de IR. Esta técnica también es ampliamente usada para obtener información acerca de los estados vibracionales de las moléculas e investigar la naturaleza de los grupos hidroxilo y el agua adsorbida a la superficie. Los espectros típicos de IR para varios compuestos de hierro se muestran en la figura 5.3.2.

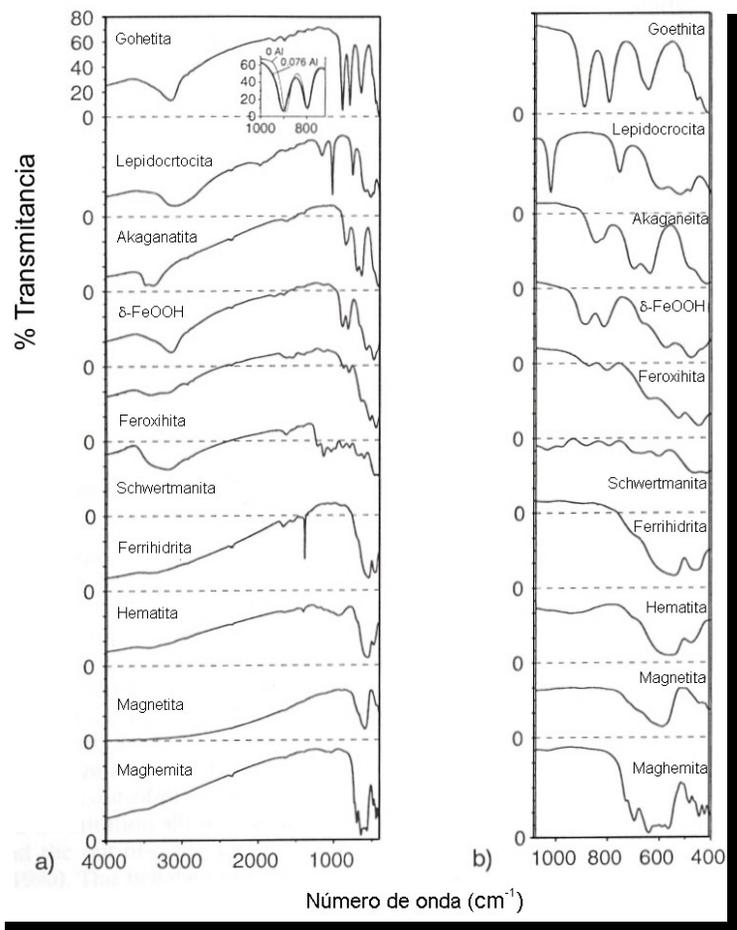


Figura 5.3.2. Espectros típicos de IR para varios compuestos de hierro.

Las bandas de infrarrojo para grupos OH en la superficie de maghemita se encuentran a  $3740$  y  $3725\text{ cm}^{-1}$  (ambas atribuidas a una sola coordinación del OH), una banda fuerte en  $3675$  y otra en  $3640\text{ cm}^{-1}$ . Para el enlace Fe-O, de maghemita con un grano fino, se observan bandas anchas a  $700$ ,  $640 - 660$ ,  $620$ ,  $580$ ,  $560$ ,  $460$ ,  $4309$ ,  $390$  y  $305\text{ cm}^{-1}$ . El espectro de magnetita tiene bandas anchas a  $580$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ . En la tabla 5.3.1 se muestran bandas de absorción de IR de gohetita y lepidocrocita.

Tabla 5.3.1. Bandas de absorción de infrarrojo para Goethita y Lepidocrocita.

Modo	Número de onda de las bandas		
	(cm <sup>-1</sup> )		Goethita
vibracional	Lepidocrocita		
	Barras	Placas	
OH superficie	3620, 3525		3660, 3484
Estiramiento vOH	3060	3160	3140

		2850	
Torsión en el plano	1150	1160	
			892
$\delta$ OH.	1018	1018	
Torsión fuera del			
plano $\gamma$ OH.	752	742	795
	510	510	630 <sup>a)</sup>
$\tau$ O	610	540	-495 <sup>b)</sup>
	478	480	449
	357	355	
$\tau$ OH	270	270	397
			263
	233	220	

<sup>a)</sup> Fe-O simétrico, estiramiento paralelo a a.

<sup>b)</sup> Hombro.

<sup>c)</sup> Fe-O antisimétrico, estiramiento paralelo a c.

Impurezas debido al método de preparación o a partir de la absorción de compuestos de la atmósfera pueden producir distintas bandas en el espectro de estos óxidos, como puede ser a 1700 cm<sup>-1</sup> (oxalato), 1400 cm<sup>-1</sup> (nitrato) y 1300 y 1500 cm<sup>-1</sup> (carbonato).

## 5.4 Microscopía.

En el laboratorio se pueden emplear microscopios ópticos, que permiten identificar en un nivel microscópico la contaminación de muestras por alguna impureza. En el caso de los compuestos de hierro, la característica de que cada compuesto presenta un color característico, permite que el trabajo de análisis sea más sencillo. Existen microscopios con mayor resolución como el microscopio de transmisión electrónica que permiten determinar la morfología del cristal, a través de una imagen en dos dimensiones. También en una forma más aproximada permite conocer las dimensiones de las partículas presentes en una región en particular de la muestra.

Por otra parte existe una técnica que ha despertado gran interés por sus potenciales usos, la microscopía de fuerza atómica. Con esta técnica se pueden revelar los detalles topográficos poco visibles con otras técnicas como el análisis por microscopía electrónica de barrido (scanning electronic microscopy, SEM).

### 5.4.1 Microscopio de Exploración por Barrido.

La aparición en la década de los 80 de los microscopios de exploración por barrido revolucionó al mundo con las primeras imágenes en espacio real de la superficie del silicio. Ahora, estos equipos son empleados en una amplia variedad de disciplinas, fundamentalmente en el análisis de superficies.

Esta es una técnica que además de que caracteriza el perfil en tercera dimensión de una superficie; permite en algunos casos medir propiedades físicas tales como conductividad de superficie, distribución de carga estática, campos magnéticos o módulos elásticos.

#### **5.4.1.1 Microscopia de Fuerza Atómica.**

A partir de la invención en 1986 del microscopio de fuerza atómica (atomic force microscopy, AFM) el estudio de las superficies a nivel nanométrico se ha revolucionado. La técnica emplea una punta con un radio aproximado de 10nm, que se monta en un cantilever (palanca resorte). El microscopio se basa en las fuerzas –electrostáticas, magnéticas, etc.- entre la punta y la superficie de la muestra lo que causa que el cantilever se doble o se salga de su trayectoria. Un detector mide las deformaciones del cantilever conforme la punta barre sobre la muestra, o la muestra es barrida bajo la punta. Estos datos son procesados en una computadora que genera un mapa topográfico de la superficie de la muestra.

Muchas son las fuerzas que contribuyen al doblamiento del cantilever, pero la más importante son las interacciones de tipo van der Waals. Éstas dependerán de la distancia entre la punta y la muestra, como se ilustra en la figura 5.4.1.1.1.

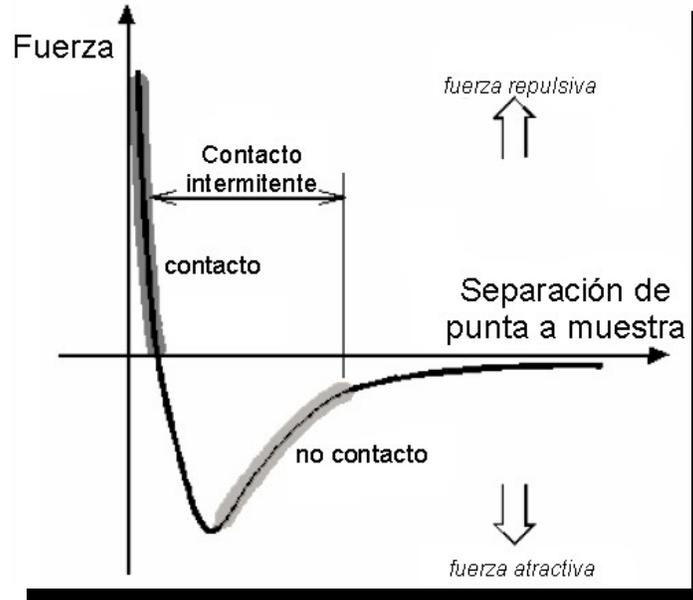


Figura 5.4.1.1.1. Curva de fuerza interatómica en función de la distancia.

En la gráfica se pueden observar dos regímenes de distancia, el primero se conoce como régimen de contacto (línea en negro) y el segundo como régimen de no contacto (línea en gris). El régimen de contacto, indica que el cantilever se encuentra sostenido unos pocos angstroms sobre la superficie y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es tipo repulsiva. En el régimen de no contacto, el cantilever se encuentra sostenido en el orden una decena a centenares de angstroms de la superficie de la muestra, y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es atractiva (como resultado de las interacciones de van der Waals). De aquí se derivan dos técnicas para generar imágenes.

**Modo de contacto.** Es conocido también como modo repulsivo, en esta modalidad la punta del AFM hace un contacto físico leve con la muestra. Al final del cantilever se une una punta con una constante de resorte más baja que la constante de resorte efectiva que sostienen a los átomos de la muestra juntos. Conforme el escáner traza cuidadosamente la punta a través de la muestra o la muestra debajo de la punta, las fuerzas de contacto causan que el cantilever se doble y se acomode de acuerdo a los cambios de la topografía.

Conforme los átomos se acercan gradualmente más, experimentan una leve atracción entre cada uno. Esta atracción se incrementa hasta que los átomos están tan cerca que sus nubes electrónicas comienza a repelerse

electrostáticamente unas a otras. Esta repulsión debilita la fuerza de atracción conforme la separación interatómica continua decreciendo. La fuerza será cero cuando la distancia entre los átomos sea de cerca de un par de angstroms. Cuando los átomos están en contacto, el total de las fuerza de van der Waals es positiva indicando una repulsión, por que los átomos están en contacto.

En adición a las fuerzas de tipo van der Waals, se encuentran dos fuerzas más durante la operación en AFM contacto, la fuerza capilar ejercida por una capa delgada de agua frecuentemente presente en el ambiente, y la ejercida por el cantilever mismo.

La forma más común para detectar la posición del cantilever se realiza mediante técnicas ópticas. En la figura 5.4.1.1.2 se ilustra un esquema del dispositivo empleado, donde un haz de láser es reflejado sobre la parte anterior al cantilever sobre una posición sensible de un fotodetector sensible a la posición. Conforme el cantilever se dobla, la posición del haz del láser sobre el detector cambia. La razón de la longitud de trayectoria entre el cantilever y la distancia del detector a el cantilever produce amplificaciones mecánicas. Como resultado, el sistema puede detectar movimientos verticales de angstroms de la punta.

Una vez que el equipo de AFM detecta la desviación del cantilever, se pueden generar los datos topográficos operando en dos modos. El modo de altura constante, donde la variación espacial del desvío del cantilever puede ser usado directamente para generar los datos topográficos, fijando la altura de el escáner. El segundo modo es el de fuerza constante, donde el desvío del cantilever puede ser usado como entrada al circuito de retroalimentación que mueve el escáner arriba y abajo del eje z, respondiendo a la topografía manteniendo el desvio del cantilever constante. En este caso la imagen se genera por el movimiento del escáner. Al mantener el desvio del cantilever constante el total de la fuerza aplicada es constante.

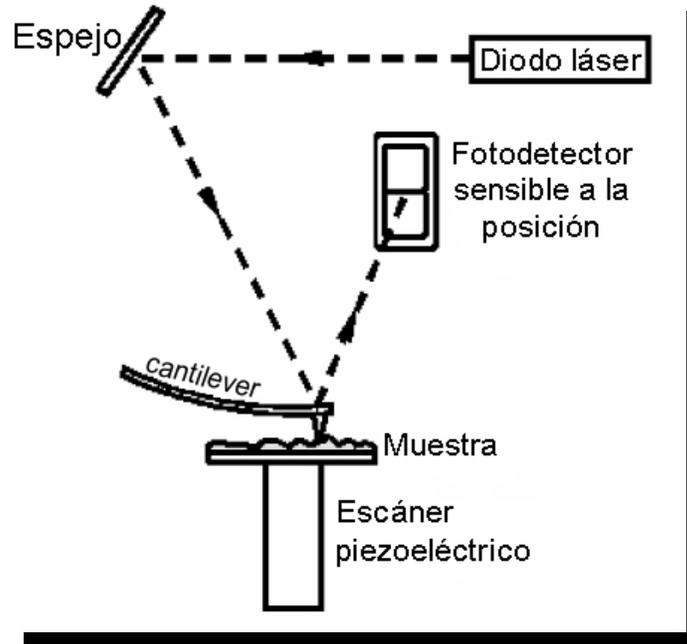


Figura 5.4.1.1.2. Esquema de detección del láser reflejado sobre el cantilever.

**Modo de no contacto.** En este modo se hace vibrar el cantilever cerca de la superficie de la muestra, con una separación del orden de decenas a centenas de angstroms entre la punta y la muestra, de acuerdo a la curva (línea en gris) mostrada en la figura 5.4.1.1.1.

En el modo sin contacto, el sistema hace vibrar un cantilever rígido cerca de su frecuencia de resonancia (entre 100 a 400 kHz) con una amplitud de unos cuantos angstroms. Entonces este sistema detecta cambios en la frecuencia de resonancia o en la amplitud de vibración dependiendo que tan cerca se encuentre la punta de la muestra. La sensibilidad de detección del esquema entrega una resolución vertical por debajo de angstroms en la imagen, como en el modo de contacto.

Las relaciones entre la frecuencia de resonancia del cantilever varían con el cuadrado de su constante de resorte, además de que esta constante varía con el gradiente de la fuerza experimentado por el cantilever. Este gradiente, se deriva de la curva de fuerza contra distancia de la la figura 5.4.1.1.1., que cambia de acuerdo a la separación entre punta y superficie. Por lo tanto, el cambio de la frecuencia de resonancia del cantilever puede relacionarse para

medir los cambios del gradiente de fuerza, los cuales reflejan las variaciones en la topografía de una muestra. Como en el modo de contacto, el movimiento del escáner es empleado para obtener los datos que generen la imagen.

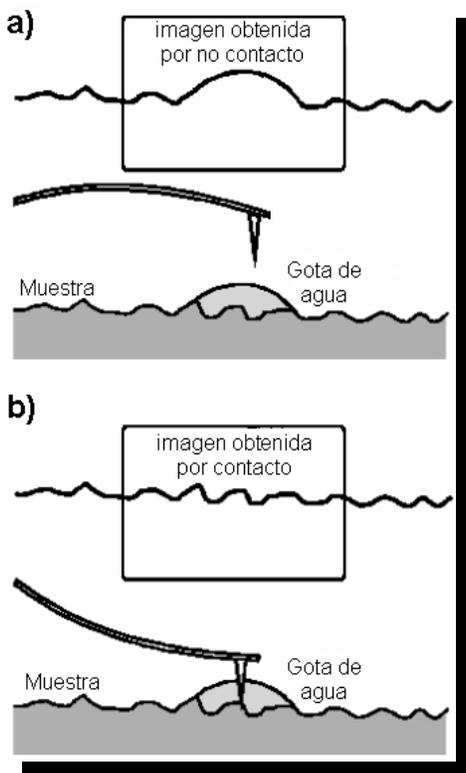


Figura 5.4.1.1.3. Imágenes de AFM de una superficie con una gota de agua: a) modo no contacto y b) modo contacto.

En el modo de no contacto no se sufren efectos de degradación de la muestra o la punta, que algunas veces se observan después numerosos barridos con el modo de contacto. El modo de no contacto es preferido a el modo de contacto para la medición de muestras blandas. En el caso de muestras rígidas, las imágenes por ambos modos parecen ser las mismas. Sin embargo, si en la superficie de la muestra de material rígido existen unas pocas monocapas de agua condensada, en ocasiones las imágenes pueden ser diferentes. Un microscopio operando en modo de contacto penetrará la capa del líquido dando un delineado de la superficie, mientras en modo no contacto trazará la superficie de la capa del líquido; figura 5.4.1.1.3.

**Modo de contacto intermitente.** En casos donde la muestra se puede dañar por el arrastre de la punta a través de su superficie, el microscopio puede operar en el modo intermitente de contacto. Este modo es similar al modo de no

contacto, excepto que la vibración del cantilever y la punta es tan cercano a la muestra que entonces a lo largo de su viaje solamente golpea ligeramente la muestra. El modo de contacto intermitente opera en una región de distancia donde las fuerzas de van der Waals son repulsivas y atractivas, según el comportamiento mostrado en la Figura . Como en el modo de no contacto, para el modo intermitente los cambios de amplitud de la oscilación del catilever se deben al distanciamiento entre la muestra y la punta. La imagen que representa la topografía de la superficie se obtiene monitoreando estos cambios.

El modo intermitente daña menos la muestra que el modo de contacto porque se eliminan fuerzas laterales -fricción o arrastre- entre la punta y la muestra. En general este modo es más efectivo para barridos de áreas grandes que pueden incluir grandes variaciones en la topografía de la muestra, que el modo de contacto. Está técnica ha llegado a ser importante desde que se logró superar limitaciones del modo de contacto y el modo de no contacto.

#### **5.4.1.2 Microscopia de Fuerza Magnética.**

A través del microscopio de fuerza magnética (magnetic force microscopy, MFM) se observa la variación espacial de las fuerzas magnéticas sobre la superficie de una muestra. Las puntas empleadas para medir esta variación, son recubiertas con una delgada capa ferromagnética. El sistema opera en modo de no contacto, detectando cambios en la frecuencia resonante del cantilever por inducción de campos magnéticos dependientes de la separación entre la punta y la muestra; figura 5.4.1.2.1.

Una imagen tomada con una punta magnética contiene información sobre la topografía y las propiedades magnéticas de una superficie. El efecto que predomine dependerá de la distancia de la punta a la superficie, porque la fuerza magnética interatómica persiste por mucho de las separaciones de la punta a la superficie que las fuerzas de van der Waals. Si la punta esta cercana a la superficie, en la región donde normalmente AFM de no contacto opera, la imagen será predominantemente topográfica. Como se incremente la separación entre la punta y la muestra, los efectos magnéticos serán más aparentes.

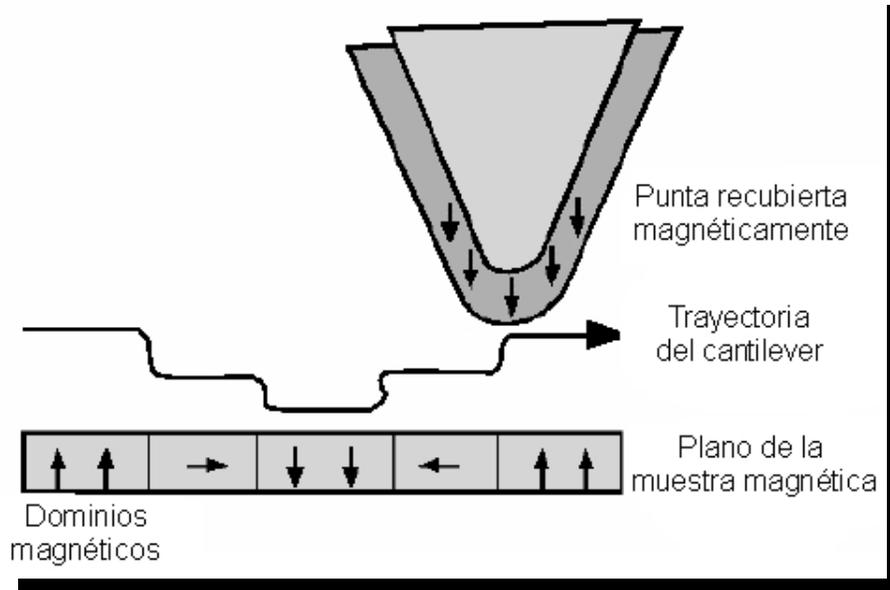


Figura 5.4.1.2.1. Formación de imágenes por medio de un MFM.

## 5.5 Mediciones magnéticas.

### 5.5.1 Magnetometría.

Para inducir la magnetización de una muestra ésta se expone a un campo magnético externo ( $H$ ) y la magnetización ( $B$ ), se registra con un magnetómetro. Cuando el campo magnético,  $H$ , se comienza a aplicar  $B$  sigue una curva conforme se favorezca la orientación de los dominios magnéticos; curva a, figura 5.5.1.1. Esta curva se aplana conforme se alcanza un máximo de  $H$ , esto ocurre cuando todos los momentos magnéticos de la muestra se orientan paralelamente, que se conoce como *magnetización de saturación* ( $J_s$ ). Cuando  $H$  se comienza a reducir, entonces  $J$  sigue la curva b, pero conserva un valor finito conocido como *remanencia* ( $J_r$ ) a  $H=0$ . Con el objetivo de desmagnetizar el material, se necesita aplicar un campo magnético negativo ( $-H_c$ ), que se conoce como *campo coercitivo o coercitividad*. Conforme  $H$  continua decreciendo y se incrementa para completar el ciclo, curva c, se obtiene una curva de histéresis. El área dentro del ciclo es una medida de la pérdida de energía por ciclo por unidad de volumen del material.

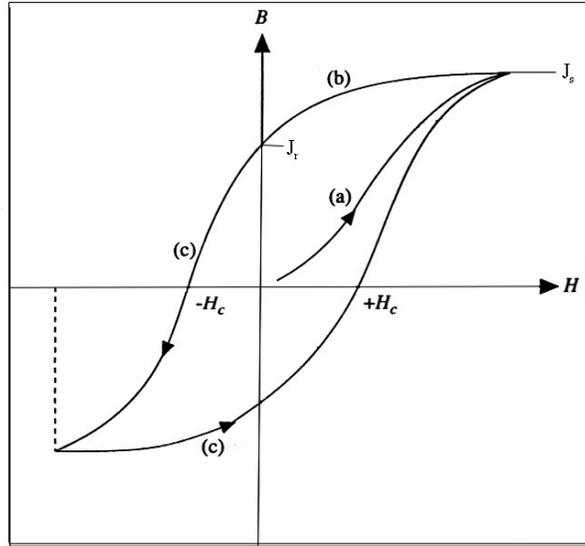


Figura 5.5.1.1. Curva esquemática de la dependencia de la magnetización,  $B$  en función de un campo magnético aplicado  $H$  para un material ferromagnético: a) orientación dominos; b) campo remanente y c) curva de histéresis sobre el campo.

En la figura 5.5.1.2 se muestra una curva esquemática que ilustra la dependencia de  $B$  vs.  $H$ , si se trata de un material magnético duro o blando. Los materiales duros tienen un campo remanente y coercitivo grande, que corresponde a pérdidas por histéresis amplias. Mientras los materiales blandos tienen un campo remanente y coercitivo pequeño.

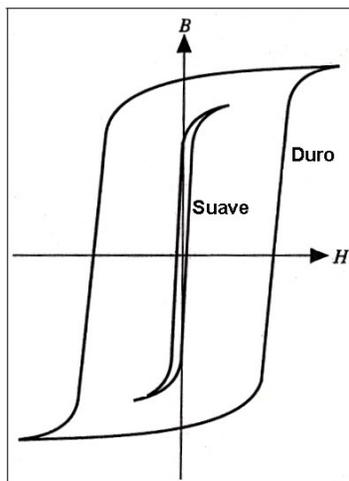


Figura 5.5.1.2. Curva esquemática de la dependencia de  $B$  en función de  $H$  para un material magnético duro y otro suave.

## Capítulo 6

### Desarrollo Experimental.

#### 6.1 Diseño del método de síntesis de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

El esquema de la ruta de síntesis propuesta para la obtención de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  se muestra en la figura 6.1.1. El método se basa en las tres etapas siguientes:

1. Preparación de hidróxidos de hierro de composición variable  $\text{Fe}(\text{OH})_y^{2-y}$
2. Reacciones de los precursores para la formación de magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
3. Oxidación por aeración de iones  $\text{Fe}^{2+}$ .

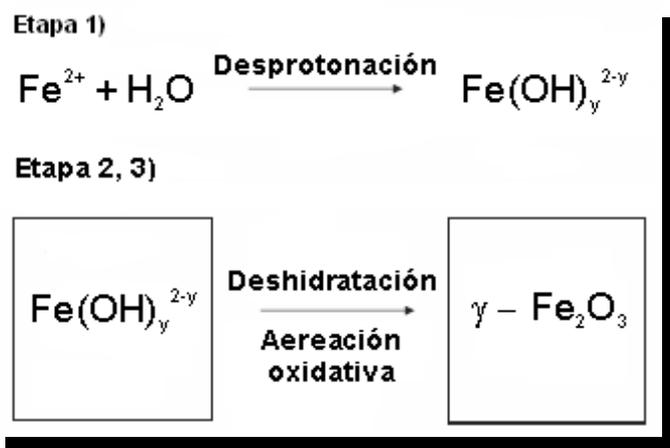


Figura 6.1.1. Esquema de la ruta de síntesis propuesta para la obtención de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

La primera etapa consiste en la descomposición de las moléculas  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  en medio hiperbásico, usando un baño de ultrasonido comercial. El ultrasonido provoca la cavitación acústica, además de la formación, crecimiento y colapso implosivo de burbujas de vapor dentro del medio de reacción. Este colapso genera altas presiones y altas temperaturas en un sitio particular, lo cual ocasiona que las moléculas de  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  se descompongan dentro de las burbujas para producir iones de  $\text{Fe}^{2+}$  individuales que reaccionan con los iones  $\text{OH}^-$  del medio, generando los hidróxidos de hierro de composición variable  $\text{Fe}(\text{OH})_y^{2-y}$ . La presencia de iones oxalato provenientes de esta etapa

previenen una posible oxidación de los iones de  $\text{Fe}^{2+}$  por la presencia de  $\text{O}_2$  en el medio, además de evitar una aglomeración de nanopartículas. En la segunda etapa los precursores formados sufren una reacción de hidrólisis, seguido de una reacción de polimerización condensación vía una deshidratación para la formación de magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , entre un pH en el medio de 9 a 14. La etapa final consiste en la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$ , usando como agente oxidante el  $\text{O}_2$  presente en el aire.

Es importante que las primeras dos etapas de la ruta de síntesis se realicen en un ambiente libre de oxígeno, con el fin de evitar la formación de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , lo cual puede ser un factor importante en las propiedades físicas y químicas del producto final. La ecuación 13 contiene la reacción global de la ruta de síntesis propuesta.



Durante las dos primeras etapas el control cinético de la reacción está estrechamente relacionado con la nucleación y crecimiento de los cristales, en la tercera etapa su importancia reside en la velocidad de oxidación de las especies de hierro.

El método antes descrito tiene importantes ventajas sobre aquellos mencionados en el capítulo 3, debido a que no se emplea una mezcla de sales de hierro donde aniones como los cloruros, con un tamaño pequeño, son difíciles de eliminar mediante lavados o incluso quedan atrapados en la estructura cristalina de los productos finales. El uso de un reactivo poco soluble en agua propicia que la cantidad de hierro libre en la disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , sea dosificada conforme transcurre la reacción, con lo cual los procesos de nucleación y crecimiento se ven moderados. Así también los iones oxalato que van quedando libres en la reacción evitan la aglomeración entre partículas, que es una ventaja que presentan los métodos de síntesis que emplean surfactantes; los cuales son difíciles de eliminar con simples lavados o requieren procesos más complicados. Esto hace difícil el uso de estos productos para fines de estudios teóricos. El uso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  como medio de reacción y reactante se debe a que es una base de fuerza media con carga efectiva positiva, esto ayuda a moderar el proceso de nucleación de las partículas. Otro aspecto importante en el uso de esta base consiste en que se trata de una solución acuosa, donde las moléculas de agua oxidan los iones de hierro (II), que posteriormente reaccionarán con los  $\text{OH}^-$  presentes en la disolución. El proceso de

aereación es importante para que la reacción de formación de maghemita a partir de magnetita se lleve a cabo totalmente y evite la obtención de una mezcla de estos dos productos.

## 6.2 Materiales y equipos.

A continuación se mencionan los reactivos, el material y el equipo utilizado durante el desarrollo experimental del presente proyecto en las tabla 6.2.1, 6.2.2 y 6.2.3.

Tabla 6.2.1. Reactivos empleados.

Sustancia	
FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	99.999 %, puratronic Aldrich
NH <sub>4</sub> OH	28 -29 % NH <sub>3</sub> , Baker.
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	99.95%, Baker
NaOH	Reactivo analítico, Baker
HPO <sub>3</sub>	85 %, Baker
HCl	36.5 – 38%, Baker
H <sub>2</sub> O	Desionizada

Tabla 6.2.2. Material empleado.

Tubo de polipropileno Nalgene
Matraz de Kitazato 250 mL
Vaso de precipitados 500 mL
Matraz de bola de tres bocas de 250 mL
Matraz de bola de dos bocas con llave de paso
de disolvente de 250 mL
Mortero de ágata
Termómetro de Hg con escala de -5 a 330 °C
Agitador magnético
Pinzas de tres dedos
Soporte universal
Vidrio de reloj

Tabla 6.2.3. Equipo empleado.

Equipo	Marca
Línea de vacío	
Baño de Ultrasonido	Cole-Palmer, modelo 08849-00
Centrífuga	Damon/IEC división, modelo IEC HN-SII
Difractómetro de Rayos X	Siemens D5000, Cu-Kα.
Espectrómetro de IR	Nicolet
Microscopio de Fuerza Atómica	MINOLTA
Microscopio de Transmisión de Electrones	JEOL

A continuación se mencionan las propiedades y toxicidad de los reactivos utilizados.

*Oxalato de hierro (II) dihidratado*,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  P.M. 143.86. Sólido amarillo pálido, inodoro,  $d$  2.28  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Descompone de 150-160 °C en presencia de aire. Ligeramente soluble en agua, soluble en disoluciones de ácidos minerales. Evitar el contacto e inhalación, pues puede causar irritación en piel, ojos y membranas mucosas. Puede ser dañino si se adsorbe a través de la piel o es inhalado. Causa daños en riñones y sistema nervioso.

*Hidróxido de amonio*,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; P.M. 35.05. Solución de  $\text{NH}_3$  in agua de 28 a 29 %,  $d$  0.957  $\text{g}/\text{cm}^3$ , líquido incoloro, con olor picante y sofocante. Formación de vapores en presencia de ácidos volátiles. Mantenerse frío en un contenedor de vidrio o plástico completamente sellado. Reacciona exotérmicamente con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u otros ácidos minerales fuertes. Irritante a la piel y membranas

*Dicromato de Potasio (VI)*,  $\text{Cr}_2\text{K}_2\text{O}_7$ ; P.M. 294.18. Cristales brillantes de color naranja rojo. No higroscópico o deliquescente. Hábito cristalino prismático. Sistema cristalino triclinico pinacoidal, transición a monoclinico a 241.6 °C,  $d$  2.676  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Punto de fusión de 398 °C, descompone cerca de 500 °C. Soluble en agua. Reacción violenta con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , acetona e hidracina. Corroe e irrita la piel, ojos membranas mucosas, tracto respiratorio, riñones e hígado. Contacto industrial puede resultar en ulceraciones de manos, destrucción de membranas mucosas y perforación de fosas nasales. Mantener en un contenedor sellado, alejado de materiales combustibles.

*Hidróxido de sodio*,  $\text{NaOH}$ ; P.M. 40.00. Sólido blanco, punto de fusión 318 °C,  $d$  2.13  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Soluble en agua, alcohol absoluto, metanol y glicerol, insoluble en acetona y éter. Presenta una reacción exotérmica al disolverse con agua o mezclarse con un ácido. Absorbe rápidamente dióxido de carbono y agua del aire. Las soluciones volumétricas deben protegerse del aire para evitar la formación de carbonato. Este compuesto no es inflamable sin embargo, puede provocar fuego si se encuentra en contacto con materiales combustibles. Por otra parte, se generan gases inflamables al ponerse en contacto con algunos metales. El hidróxido de sodio es irritante y corrosivo de los tejidos. Los casos más comunes de accidente son por contacto con la piel y ojos, así como de inhalación de neblinas o polvos. Los síntomas más comunes por sobre exposición son irritación de nariz; neumonitis; quemaduras en ojos y piel; pérdida temporal de cabello.

*Ácido fosfórico*,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; P.M. 98.00. Cristales ortorrómbicos, inestables, punto de fusión  $42.35^\circ\text{C}$ . La solución al 85 % tiene una  $d$  1.6850  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Los síntomas presentados por sobre exposición son irritación del tracto respiratorio superior, ojos y piel; quemaduras en piel y ojos; dermatitis.

*Ácido clorhídrico*,  $\text{HCl}$ ; P.M. 36.46. Sólo en soluciones acuosas, las cuales son estables en ausencia de luz. La disolución acuosa grado reactivo contiene aproximadamente 38% de  $\text{HCl}$ . Con agentes oxidantes como peróxido de hidrógeno, ácido selénico y pentóxido de vanadio, genera cloro, el cual es muy peligroso. Se ha reportado de reacciones violentas entre este ácido con permanganato de potasio, sodio, ácido sulfúrico, aleaciones de aluminio-titanio y tetranitrato de tetraselenio. Sus vapores son irritantes a los ojos y membranas mucosas. Es soluble en agua, desprendiéndose calor. No es inflamable, pero al reaccionar con la mayoría de los metales desprende hidrógeno el cual es inflamable. Se generan vapores tóxicos e irritantes de cloruro de hidrógeno cuando se calienta. Altamente corrosivo a la piel y membranas mucosas. En el caso de sobreexposición por inhalación, los mayores efectos se limitan al tracto respiratorio.

### 6.3 Metodología.

A continuación se muestra la metodología básica de la reacción:

1. Se pesaron 1.1241 g de  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  de acuerdo al cálculo estequiométrico realizado para obtener 0.5 g de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
2. Esta cantidad de oxalato ferroso se molió en seco en un mortero de ágata, el polvo obtenido se suspendió en 5 mL de agua destilada
3. Se hizo reaccionar la sal ferrosa con hidróxido de amonio al 28 % ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) en una atmósfera inerte de  $\text{N}_2$ .
4. Se mezclaron 100ml de agua destilada hirviendo a la mezcla de reacción.
5. El producto se colocó en agitación magnética constante durante 24 hr, en contacto con aire.
6. El producto final se decantó y lavó con agua caliente por centrifugación, hasta pH neutro.
7. El sólido obtenido se secó al vacío dentro de un desecador.
8. Para la caracterización del producto se aplicaron las técnicas siguientes:
  - a) Difracción de rayos X.
  - b) Microscopía óptica.

- c) Espectroscopia de IR
- d) Determinación de Fe<sup>II</sup> por vía húmeda (titulación con K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

Debe hacerse notar que los pasos 2 y 3 se realizaron en presencia de radiación ultrasónica.

### **6.3.1 Procedimiento experimental.**

Durante todo el tiempo en el que se realizó el presente trabajo se llevaron a cabo modificaciones en el diseño del sistema de reacción. Hemos dividido el desarrollo del presente trabajo en distintas etapas con el objetivo de hacer más claro el desarrollo del mismo, por lo que cada etapa contiene una descripción de las modificaciones realizadas conforme se desarrolló el trabajo experimental.

#### **ETAPA I.**

##### **□ *Comprobación experimental del diseño de síntesis.***

##### ***Experimento 1.***

El polvo se suspendió en 5 mililitros de agua destilada en un tubo de polipropileno, La suspensión dentro del tubo se colocó dentro del baño de ultrasonido, a una temperatura inicial de 40 °C durante 10 min; figura 6.3.1.1. Se vertieron 80 mL de NH<sub>4</sub>OH al 28 % sobre la suspensión; el tubo se tapó con un tapón de goma monohoradado, por el cual se introdujo un termómetro de mercurio La mezcla de reacción se sometió al tratamiento dentro del baño de ultrasonido a una temperatura inicial de 20°C, después de 50 minutos se registró una temperatura de 60 ° C.

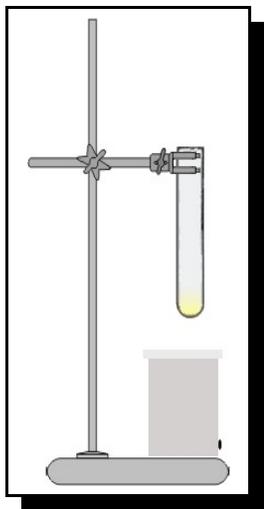


Figura 6.3.1.1. Sistema 1 de reacción.

Al finalizar este tiempo, la mezcla de reacción se vertió en 150 mL de agua hirviendo, en un sistema abierto a una temperatura de 70 °C. La mezcla de reacción resultante se colocó en calentamiento moderado, de 50° C, por una hora, hasta pH neutro.

Al final de esta etapa el producto se decantó, con ayuda de un imán colocado en la base de un vaso de precipitado, para permitir su sedimentación; luego se realizaron cinco lavados con 60 ml de agua hirviendo, usando una centrífuga a 1000 rpm. El sólido resultante se colocó en un desecador con vacío durante 3 días. Pero el manejo del gas amoníaco desprendido fue una dificultad para la realización del experimento.

### **Experimento 2**

El reactivo se suspendió en 5 mililitros de agua destilada en un tubo de polipropileno. El tubo se colocó dentro del baño de ultrasonido durante 10 min, a una temperatura de 18 ° C. Se mezclaron 80 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 28 % con la suspensión, dentro del baño de ultrasonido por 30 minutos, al final de este lapso la mezcla de reacción registró una temperatura de 30 °C. La nueva mezcla se vertió sobre 150 mL de agua hirviendo en un sistema abierto; después de ello se registró una temperatura de 70 °C. La mezcla de reacción resultante se colocó en calentamiento a moderado a una temperatura de 70 °C hasta pH neutro durante 1 hora. Al final de esta etapa el producto se decantó, con ayuda de un imán colocado en la base de un vaso de precipitados, para permitir su sedimentación. Finalmente se realizaron

cinco lavados con agua hirviendo usando una centrifuga, a 1000 rpm. El sólido resultante se colocó en un desecador con vacío durante 3 días.

### **Experimento 3**

El reactivo se suspendió en 5 mililitros de agua destilada en un tubo de polipropileno. La suspensión se sometió a sonificación durante 10 min, a una temperatura de 30 ° C. Se mezclaron 50 mL de NH<sub>4</sub>OH al 28 % con la suspensión; esta mezcla se sometió al tratamiento dentro del baño de ultrasonido por 30 minutos. Al final de este intervalo de tiempo la mezcla se vertió sobre 150 mL de agua hirviendo, en un sistema abierto. Para la nueva mezcla se registró una temperatura de 70 °C. La suspensión resultante se colocó en calentamiento a una temperatura de 70 °C hasta pH neutro, durante 1 hr. Al final de esta etapa el producto se decantó, con ayuda de un imán colocado en la base de un vaso de precipitados, para permitir su sedimentación. Finalmente se realizaron cinco lavados con agua hirviendo usando una centrifuga, a 1000 rpm. El sólido resultante se colocó en un desecador con vacío durante 3 días.

### **ETAPA II**

- ***Estableciendo los pasos importantes de la reacción.***
- ***Estableciendo condiciones de reacción***

### **Experimento 4.**

Posteriormente se realizó una modificación al sistema empleado para la reacción, al utilizar un matraz de Erlenmeyer de 250 mL en sustitución del tubo de polipropileno. Se colocó un tapón monohoradado por el cual se introdujo un tubo de vidrio, el cual suministró N<sub>2</sub> tipo industrial; figura 6.3.1.2.

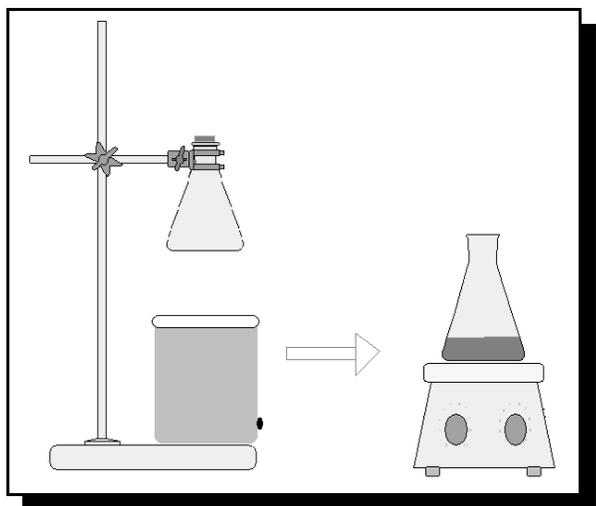


Figura 6.3.1.2. Sistema 2 de reacción.

El reactivo se mezcló en 5 mililitros de agua destilada dentro del matraz de Erlenmeyer y se sometió a radiación ultrasónica durante 10 min, a una temperatura de 30 ° C. Se mezclaron 150 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 28 % con la suspensión de oxalato de hierro; esta mezcla se sometió a reacción dentro del baño de ultrasonido por 30 minutos. Al final de este tiempo la mezcla de reacción se vertió sobre 200 mL de agua hirviendo; para esta nueva suspensión se midió una temperatura de 70 ° C. Esta reacción se colocó en calentamiento a 90 ° C durante una hora hasta que se registró pH neutro.

Al final de esta etapa el producto se decantó magnéticamente. Finalmente se realizaron cinco lavados con agua hirviendo usando la velocidad de centrifugación de 1000 rpm y se secó dentro de un desecador.

### Experimento 5

El sistema empleado presentó algunos problemas técnicos, los cuales fueron resueltos al sustituir el matraz Erlenmeyer por un matraz kitazato de 500 mL, al cual se le conectó una manguera que condujo los gases de amoníaco hacia una disolución 1:1 de HCl al 36 %; contenida en un matraz de Erlenmeyer de 250 mL; figura 6.3.1.3. Con ayuda de una pinza de Mohr se reguló la presión de estos gases dentro del matraz. Se empleó un tapón dihoradado, por el cual se suministró  $\text{N}_2$  gas tipo industrial y un termómetro de Hg.

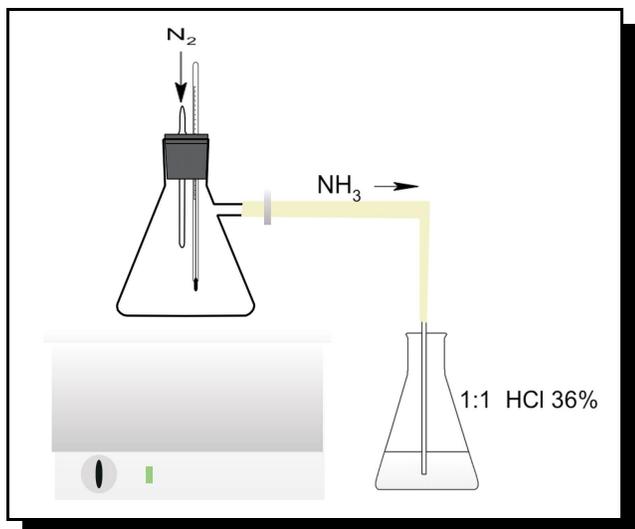


Figura 6.3.1.3. Sistema 3 de reacción.

El reactivo se suspendió en 5 mL de  $H_2O$  y se sometió a sonicación durante 10 min, a una temperatura de  $40\text{ }^{\circ}C$ . Se hizo reaccionar esta mezcla con 150 mL de  $NH_4OH$  al 28 %, durante 60 min. En este tiempo se tomó lectura de la temperatura cada minuto durante el tiempo que se realizó la reacción.

El siguiente paso se modificó al vaciar los 200 mL de  $H_2O$  hirviendo sobre la mezcla y no de forma contraria a como se realizaba el experimento. Esta nueva mezcla se colocó en calentamiento a  $90^{\circ}C$  durante 30 min. El producto se separó por decantación magnética y se lavó cuatro veces empleando 60 mL de agua hirviendo para cada uno.

### Experimento 6

Este experimento se realizó empleando el procedimiento descrito para el experimento 5 sin monitorear el cambio de temperatura, sólo se realizó una modificación sobre el tiempo de reacción entre  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  y  $NH_4OH$  al 28 % de 60 a 90 min.

### Experimento 7

Este ensayo se realizó empleando el procedimiento descrito para el experimento 5 sin monitorear el cambio de temperatura, sólo se realizó una modificación sobre el tiempo de reacción entre  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  y  $NH_4OH$  al 28 % de 60 a 30 min.

### **Experimento 8**

El reactivo se suspendió en 5 mL de H<sub>2</sub>O y se sometió a sonicación durante 10 min, a una temperatura de 40 °C. Se hizo reaccionar esta mezcla con 150 mL de NH<sub>4</sub>OH al 28 % durante 30 min. Después de este tiempo se vertieron 200 mL de H<sub>2</sub>O hirviendo sobre la mezcla de reacción, se calentó a 70 °C durante 20 min. Esta suspensión se decantó magnéticamente por 20 min. El producto obtenido se lavó 4 ocasiones con 60 mL de H<sub>2</sub>O hirviendo para cada lavado, en centrifugación por lapsos de 20 min a 1000 rpm.

### **Experimento 9**

El reactivo se suspendió previamente en 5 mL de agua, sometiénolo a sonicación por 10 min. Esta mezcla se hizo reaccionar con 150 mL de de NH<sub>4</sub>OH al 28 % durante 90 min, al finalizar este tiempo se le agregaron 200 mL de agua y se colocó a calentamiento a 70 °C por 20 min. El sólido se lavó 4 veces en una centrifuga a 1000 rpm en lapsos de 20 min, para lo cual se emplearon 60 mL de agua hirviendo en cada uno.

### **Experimento 10**

El reactivo se suspendió previamente en 5 mL de agua, sometiénose a sonicación por 10 min. Esta mezcla se hizo reaccionar con 150 mL de NH<sub>4</sub>OH al 28 % durante 30 min; durante esta etapa se registro el pH de la reacción. Al finalizar este tiempo se le agregaron 200 mL de agua y se registró una temperatura 70 °C. La mezcla se dejó reposar hasta que se registro temperatura ambiente; posterior a ello se colocó en agitación magnética expuesta al aire durante 24 horas. La suspensión obtenida se decantó por centrifugación. El sólido se lavó 4 veces en una centrifuga a 1000 rpm en lapsos de 20 min, para lo cual se empleron 60 mL de agua hirviendo en cada uno.

### **Experimento 11**

El procedimiento realizado para este experimento fue el mismo que el explicado para el experimento 10. Sólo en la etapa final se colocó en sonicación durante 20 min la suspensión resultante de la reacción entre la primera mezcla de reacción y el agua en ebullición. Para después colocar el producto en aeración durante 24 hrs.

### **Experimento 12**

A partir de este experimento se empleó un sistema de reacción distinto, se sustituyó el matraz Kitazato por un matraz de bola de dos bocas y una llave proveedora de disolvente con capacidad de 250 mL. La llave se conectó a una

manguera que se unió a una trampa de gases; la cual se lleno con una disolución acuosa 1:1 de HCl al 36%. Por otra parte a una de las bocas del matraz se le conectó una llave de paso por la que se suministró  $N_2$  gas grado industrial y a la otra boca se colocó un termómetro; figura 6.3.1.4.

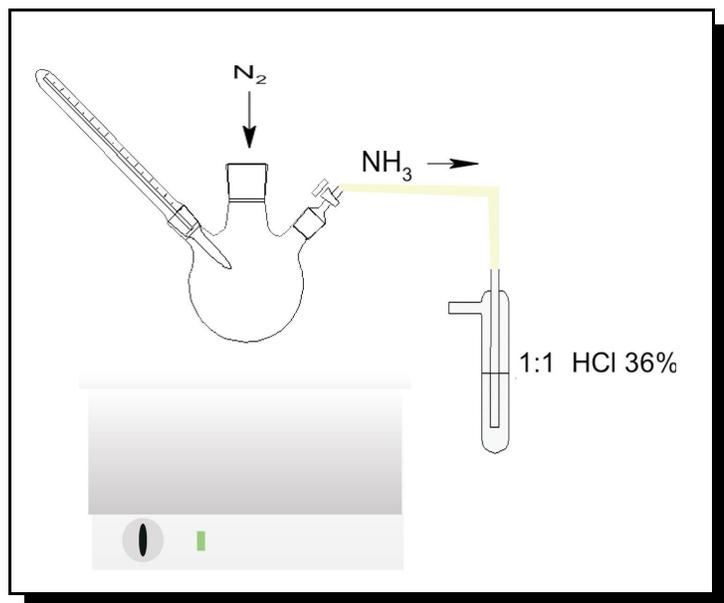


Figura 6.3.1.4. Sistema 4 de reacción.

El procedimiento realizado consistió en suspender el  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  en 5 mL  $H_2O$  y someterlo a radiación de 10 min previamente. A esta suspensión se le agregaron 100 mL de  $NH_4OH$  al 28 %, la reacción se realizó a una temperatura de  $45^\circ C$  durante 30 min. Al finalizar esta etapa se le vertieron 150 mL de  $H_2O$ , la mezcla de reacción se colocó en ultrasonido por 20 min a una temperatura de  $70^\circ C$  y después de ello se colocó en aeración por 24 hrs.

La suspensión obtenida se decanto por centrifugación. El sólido se lavó 4 veces en una centrifuga a 1000 rpm en lapsos de 20 min, para lo cual se emplearon 60 mL de agua hirviendo en cada uno.

### Experimento 13

Se hizo una suspensión de  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  con 5 mL  $H_2O$ , la cual se sometió a radiación ultrasónica por 10 min. Esta suspensión se hizo reaccionar con 70 mL de  $NH_4OH$  al 28 %, a una temperatura de  $50^\circ C$  durante 30 min. Al finalizar

esta etapa se le vertieron 150 mL de H<sub>2</sub>O, la mezcla de reacción se colocó en ultrasonido por 20 min a una temperatura de 70 °C y después de ello se colocó en aeración por 24 hrs.

La suspensión obtenida se decanto por centrifugación y el sólido obtenido se lavó 4 veces en una centrífuga a 1000 rpm en lapsos de 20 min, para lo cual se emplearon 60 mL de agua hirviendo en cada uno. Se realizaron tres lavados adicionales de 30 minutos cada uno.

### Experimento 14

La preparación de este producto se obtuvo llevando a cabo la metodología descrita para el experimento 13. Se modificó la temperatura de reacción de la primera reacción a 40 °C.

El sistema de reacción y el procedimiento experimental descrito en el experimento 13 se tomaron como base para la realización de experimentos posteriores, por lo cual en la tabla 6.3.1.1 se muestran las condiciones de cada uno de los experimentos antes descritos y los experimentos posteriores llevados a cabo para determinar las condiciones experimentales adecuadas de la reacción, así como algunas observaciones generales.

Tabla 6.3.1.1. Experimentos a distintas condiciones de reacción para la ruta de síntesis propuesta.

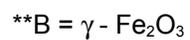
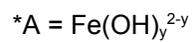
Clave	FeC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> OH → A*			A + H <sub>2</sub> O → B**		Observaciones
	T (°C)	t de reacción (min)	NH <sub>4</sub> OH (mL)	T (°C)	H <sub>2</sub> O (mL)	
Exp 1	20 - 60	50	80	70	150	Sistema 1 La mezcla A se vertió sobre el H <sub>2</sub> O Calentamiento moderado
Exp 2	18 - 30	30	50	70	150	La mezcla A se vertió sobre el H <sub>2</sub> O Calentamiento moderado

Exp 3	30	30	50	90	150	La mezcla A se vertió sobre el H <sub>2</sub> O Calentamiento por 1 hr
Exp 4	40	30	150	90	200	Sistema 2 Calentamiento hasta pH 7, después de 1 hr
Exp 5	40	60	150	7	200	
Exp 6	40	90	150	70	200	Calentamiento moderado para evaporar hidróxido de amonio
Exp 7	30	30	150	70-90	200	Calentamiento 10 min
Exp 8	40	30	150	70	200	La mezcla se viertio en un kitazato de 500 mL Se dejo en calentamiento por 20 min Se conecto a una trampa de HCl 1 N Después de 20 min de calentamiento se dejo que llegara a temperatura ambiente Se dejo el matraz en agitación por 24 hrs
Exp 9	40	90	150	70	200	Aeración por 24 hrs

Exp 10	40	30	150	70	200	La mezcla de reacción se vacía al agua en ebullición, en agitación magnética Aeración por 24 hrs
Exp 11	50	30	150	70	200	
Exp 12	40	30	100	70	150	Sistema 3 5 min de ultrasonido en la segunda etapa
Exp 13	50	30	70	70	150	
Exp 14	40	30	35	50	150	
Exp 15	60	10	100	70	150	
Exp 16	50	10	70	70	150	
Exp 17	60	10	100	63	150	
Exp 18	60	15	100	50	150	
Exp 19	50	20	70	70	150	
Exp 20	60	20	100	70	150	
Exp 21	50	30	100	70	150	

Exp 22    50    30    100    70    200

---



Una vez que se establecieron las condiciones experimentales, se llevó a cabo un experimento (identificado con la clave SNU) en el que se llevó a cabo todo el procedimiento experimental sin exponer la reacción a la radiación ultrasónica.

## Capítulo 7

### Caracterización de los productos.

Los métodos aquí descritos se usaron para identificar y caracterizar a los productos obtenidos. La mayoría de éstos son no destructivos. Estos métodos involucran espectroscopia infrarrojo, IR), fenómenos de difracción (difracción de rayos X, DRX; difracción de electrones, ED), microscopia (microscopio óptico; microscopía de transmisión electrónica, TEM; microscopia de fuerza atómica, AFM) y un método analítico por vía húmeda para la determinación de Fe(II) en las muestras.

Cada uno de los productos obtenidos después de ser secados fueron revisados bajo microscopio óptico, con el propósito de identificar alguna fase ajena al producto esperado. Las muestras fueron después analizadas por difracción de rayos X mediante la técnica de polvos. Para la segunda etapa del proyecto las muestras además de ser analizadas por los métodos antes mencionados, se analizaron por espectroscopia de Infrarrojo. Debido a la dificultad para diferenciar por difracción de rayos X la fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de la  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , nos apoyamos en la determinación de Fe<sup>II</sup> por vía húmeda, mediante una reacción oxido reducción usando como agente oxidante  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  y como indicador visual difenilamina.

#### 7.1 Difracción de rayos X.

La caracterización de la estructura cristalina y la determinación del tamaño de partícula del producto se hizo por DRX (método de polvos), ambos estudios se realizaron en un equipo Siemens D5000 con una fuente de radiación de Cu-K  $\alpha$ .

- ❖ *Caracterización cristalográfica.* Las distancias interplanares (d) calculadas a partir de los picos difractados y sus intensidades relativas fueron comparados con los datos reportados en la base de datos PDF-ICDD (Power Diffraction File-International Center for Diffraction Data).

- ❖ *Determinación del tamaño de cristalito*: el método utilizado para el cálculo del tamaño de partícula supone que la contribución por el ancho del máximo de intensidad a partir del aparato es insignificante y la distribución del tamaño de partícula no es muy grande, entonces el diámetro promedio de las partículas ( $D_x$ ) se obtiene usando la ecuación de Scherrer:

$$D_x = \frac{K \lambda}{b \cos \theta} \quad (2)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la fuente de rayos X (Cu,  $K\alpha$ , 1.5418 Å),  $b$  es el ancho del pico a la mitad de la altura y  $K$  es el factor de forma, aproximadamente 0.9 para maghemita.

## **7.2 Espectroscopia de Infrarrojo.**

Para la identificación del producto por espectroscopia de IR, fue necesario preparar una muestra mezclando con bromuro de potasio y prensado en pastilla para su análisis. Este espectro fue registrado en un equipo marca Nicolet.

## **7.3 Determinación por vía húmeda de Fe (II).**

Se utilizó un método analítico para confirmar la presencia de Fe (II) por vía húmeda. La muestra fue disuelta en HCl concentrado, a esta disolución se le agregó  $H_3PO_4$  al 85% con el objeto de complejar los iones  $Fe^{3+}$  para evitar que interfirieran en la valoración. Se emplearon cuatro gotas de difenilamina como indicador visual (vire violeta). Los iones  $Fe^{2+}$  fueron valorados con dicromato de potasio hasta observar el vire de color del indicador.

## **7.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM) .**

La caracterización de la topografía y tamaño de partícula de la muestra se determinó a partir de imágenes obtenidas por AFM (equipo marca MINOLTA).

## **7.5 Microscopía de transmisión de electrones.**

Las micrografías obtenidas por TEM se realizaron para determinar la distribución del tamaño y morfología de las nanopartículas; así como su caracterización cristalográfica por la medición de su patrón de difracción de electrones (DE). El equipo utilizado para este análisis fue un microscopio marca JEOL

❖ *Caracterización cristalográfica por TEM:* Las distancias interplanares ( $d$ ) fueron calculadas con la ecuación 3:

$$L\lambda = dR \quad (3)$$

Donde  $L$  es la distancia entre la muestra y la película fotográfica ( $L = 100$  cm),  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de electrones ( $0.034\text{\AA}$ ) y  $R$  es el radio de los anillos de difracción en cm.

## Capítulo 8

### Resultados.

#### 8.1 Observaciones experimentales.

Mientras el desarrollo de la reacción ocurría se observaron distintos cambios de color, los cuales se describen en el esquema de reacción mostrado en la figura 8.1.1. A partir de estas observaciones y gracias a que los compuestos de hierro presentan colores característicos, podemos confirmar la ruta de síntesis propuesta y proponer un mecanismo de reacción.

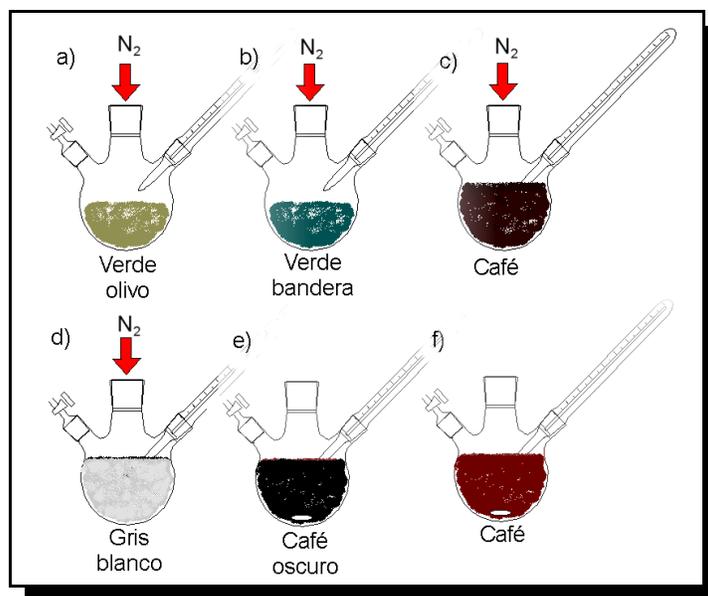
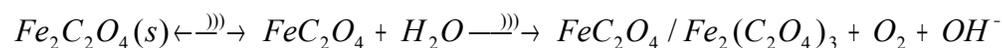


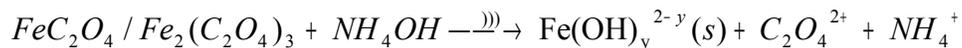
Figura 8.1.1. Observaciones experimentales durante el desarrollo de la reacción.

El mecanismo de reacción consiste en los siguientes pasos:

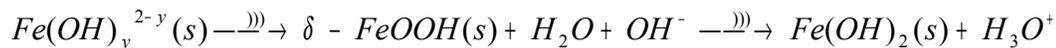
La disolución molecular de oxalato de hierro en el medio acuoso, una porción es oxidada por agua.



Los compuestos resultantes reaccionan con hidróxido de amonio, para la formación de una mezcla de hidróxidos de hierro de composición  $Fe(OH)_2$  y  $Fe(OH)_3^{1+}$  y como subproductos, iones oxalato y amonio. Produciendo los colores de la etapa a y b, mostrados en la figura 8.1.1.



Finalmente debido a las condiciones de presión dentro del matraz de 9.33 Mpa, medida manométricamente, se logra la obtención de  $\delta$ -FeOOH que es de color café rojizo y presenta una sistema cristalino hexagonal; figura 8.1.1c. Este intermediario experimenta una hidrólisis al agregar agua en ebullición, con lo cual se obtiene  $Fe(OH)_2$ , el cual es un compuesto muy inestable al aire, tiene un color blanco característico y presenta una sistema cristalino hexagonal; figura 8.1.1d.



Este hidróxido divalente cambia a magnetita debido a la presencia de aire, lo cual explica el color café negro de la mezcla de reacción reportado en la figura 8.1.1e. Después de que se lleva a cabo la aeración del la magnetita durante 24 horas en presencia de un medio acuoso con pH 9, por oxidación con oxígeno se obtiene la maghemita con un color café rojizo figura 8.1.1f.



En la figura 8.1.2 se muestra una gráfica de temperatura (T) en °C como función del tiempo de reacción ( $t_{reacc}$ ) en minutos, para la reacción entre  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  y  $NH_4OH$  al 28%. De esta gráfica podemos observar que conforme transcurre la reacción aumenta la temperatura, que se debe principalmente a la irradiación con ultrasonido de la mezcla de reacción. Esto apoyado en el hecho de que se determinó el aumento de temperatura sólo del agua dentro del baño de ultrasonido después de 60 min, observándose un cambio de 22 °C a 50 °C. Donde los primeros 20 minutos se observó un aumento rápido de temperatura de 10 °C comparado con el cambio registrado posteriormente. Por lo que no podemos saber si se trata de una reacción exotérmica o endotérmica.

La siguiente figura 8.1.3 muestra la gráfica de pH como función del tiempo de reacción ( $t_{reacc}$ ) en minutos, para la reacción entre  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  y  $NH_4OH$  al 28% a una temperatura de 40 °C. En esta gráfica puede observarse que los primeros minutos el consumo de hidróxido de amonio no es rápido, ya que ocurre la oxidación de hierro (II) soluble por la presencia de oxígeno en la mezcla de reacción. En el momento que se observa el cambio rápido de pH ocurre formación de la mezcla de hidroxidos de hierro. Mientras que en el tiempo donde el pH parece no presentar un cambio importante, ocurre la formación de  $\delta - FeOOH$ .

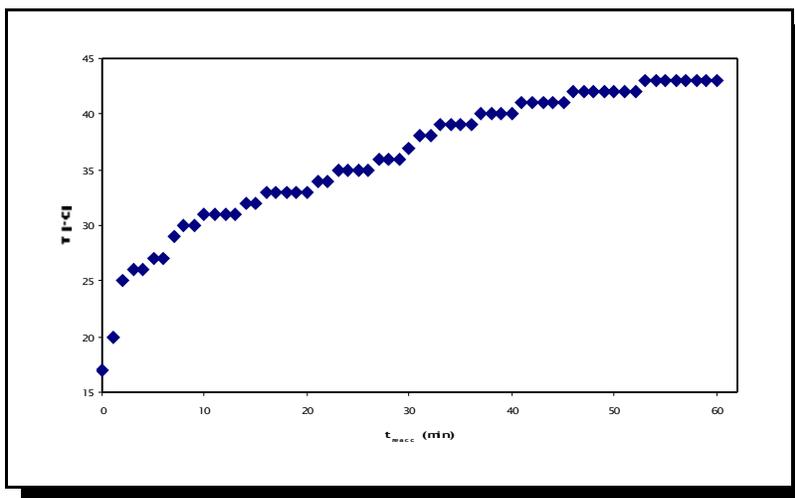


Figura 8.1.2. Gráfica de temperatura (T) como función de el tiempo de reacción ( $t_{reacc}$ ) para la reacción entre  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  y  $NH_4OH$  al 28%.

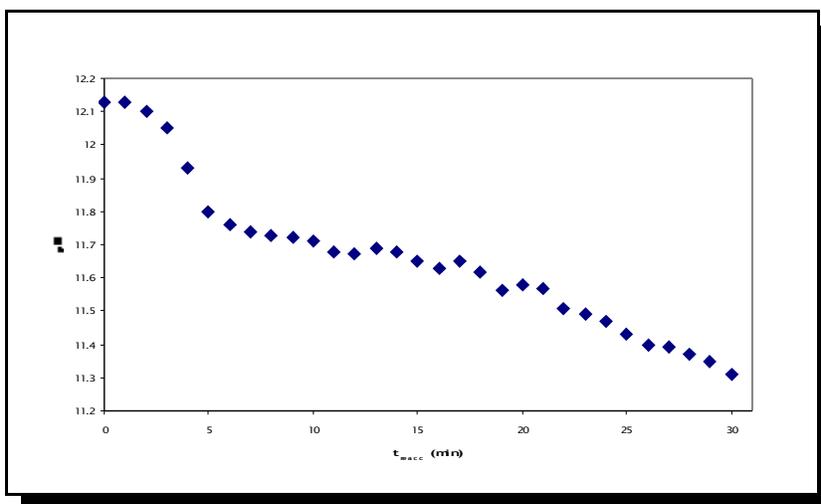


Figura 8.1.3. Gráfica de pH como función de temperatura de reacción para la reacción entre  $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$  y  $NH_4OH$  al 28% a una temperatura de 40 °C.

## 8.2 Difracción de rayos X.

En la figura 8.2.1 se muestra el patrón de difracción obtenido para  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , al cual se le asignó la tarjeta PDF #23-293, correspondiente a oxalato de hierro dihidratado (Humboldtina) con sistema cristalino monoclinico.

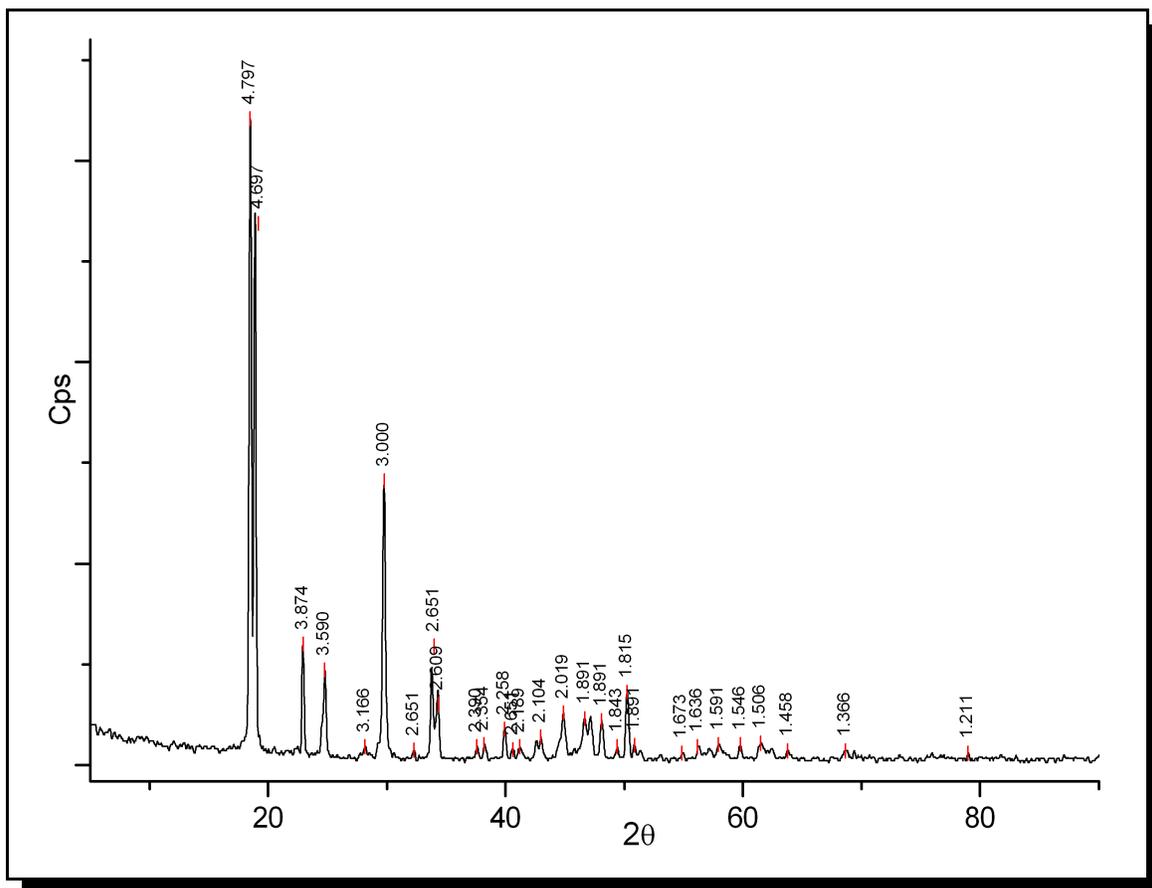


Figura 8.2.1. Patrón de difracción para el reactivo  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Los patrones de difracción para las muestras de los experimentos 1 a 3 usando el sistema 1 de reacción, y el reactivo  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; se muestran en la figura 8.2.2. En la que se muestra que ocurre una reacción bajo las condiciones experimentales correspondientes a cada experimento. El difractograma del producto del experimento 1 corresponde al PDF #24-0081 que coinciden con maghemita-C, syn; mientras que el producto del experimento 2 concuerda con la tarjeta PDF #80.2186 que corresponde a un sistema cristalino tetragonal y el producto del experimento 3 corresponde a la tarjeta PDF # 15-0615 que identifica a maghemita, syn, aunque por las intensidades para las

distancias entre planos de 5 Å parece contener impurezas de FeO(OH) , PDF#22-0353. Estos resultados indican que el procedimiento experimental propuesto funciona adecuadamente para la obtención de maghemita.

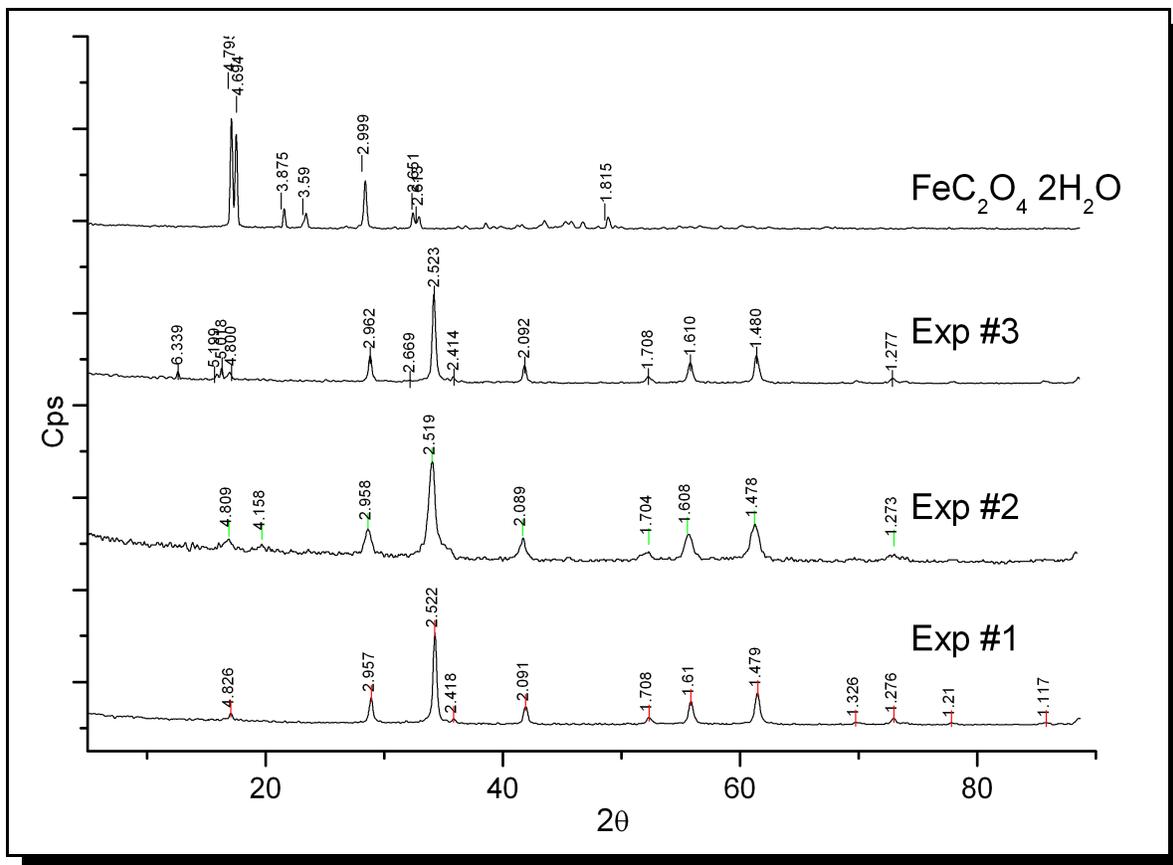


Figura 8.2.2. Patrones de difracción para los experimentos 1 a 3, y el reactivo FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O.

La figura 8.2.3 contiene los patrones de difracción para los productos de los experimentos 4 a 8 empleando el sistema 2 de reacción, además del patrón del reactivo FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. La figura exhibe que los productos obtenidos a partir de los experimentos en donde el calentamiento de la última mezcla de reacción por hasta una hora usando temperaturas mayores a 70 °C, para eliminar el hidróxido de amonio, propicia que la reacción no se lleve a cabo dejando una mezcla de producto y reactivo inicial. Esto se demuestra al examinar el difractograma del producto del experimento 8, que se dejó en aeración por 24 hrs para eliminar el hidróxido de amonio y procurar la formación de maghemita. Las intensidades de este difractograma se comparan a las reportadas en las tarjetas PDF #25-1402 y #24.008, para maghemita Q, syn, con un sistema cristalino tetragonal y maghemita C, syn, con un sistema cristalino

cúbico respectivamente. Los resultados de este difractograma también son importantes para establecer que la distancia interplanar con valor de 1.043 Å sólo se reporta para maghemita y no en magnetita.

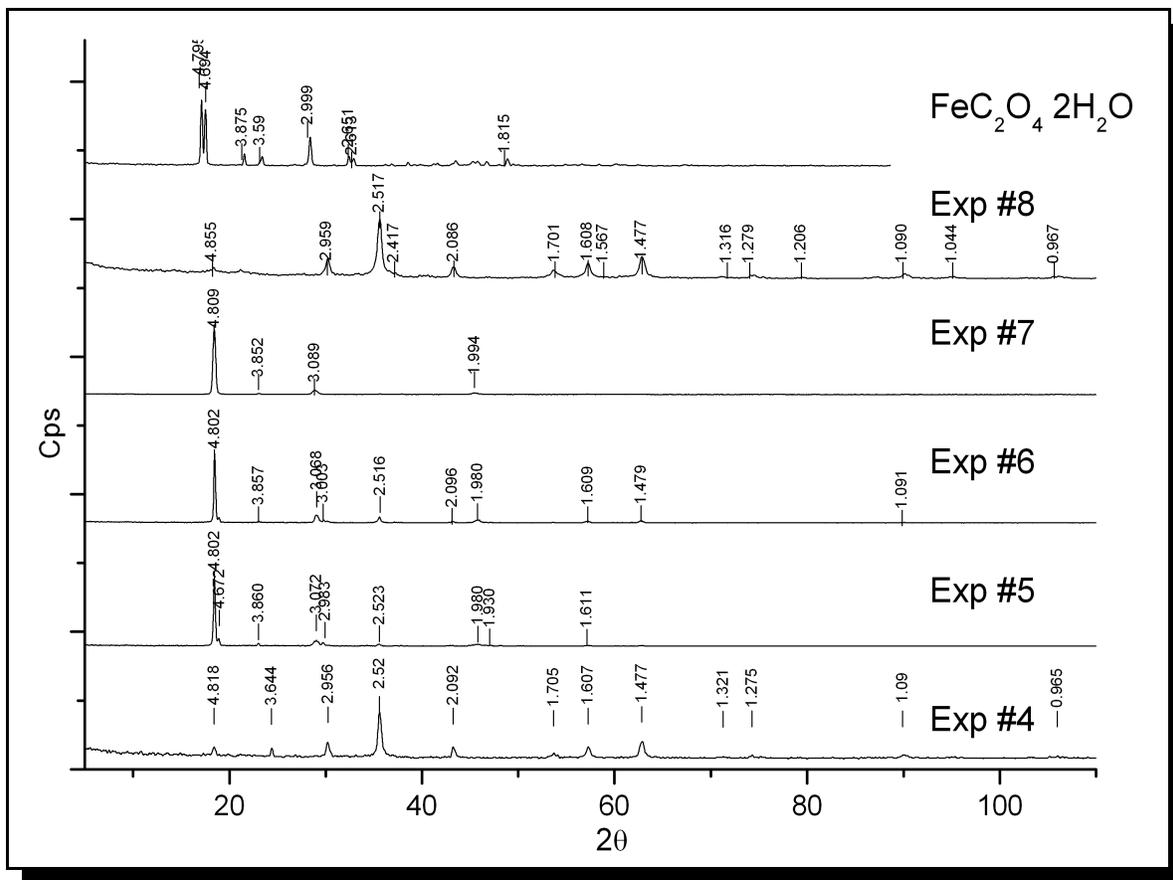


Figura 8.2.3. Patrones de difracción para el experimento 4 a 8, y el reactivo FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O.

La figura 8.2.4 contiene los patrones de difracción para los productos del experimento 1 y 8. En esta imagen se puede ver que las condiciones de síntesis de 40 °C, 30 min de reacción, 150 mL de hidróxido de amonio en la primera etapa y la aeración con agitación magnética por 24 hrs mejoraron notablemente los resultados obtenidos en el primer experimento. Otro detalle consiste en el ensanchamiento de la base de los picos para el difractograma del experimento 8 comparado con el ancho de los picos del difractograma 1.

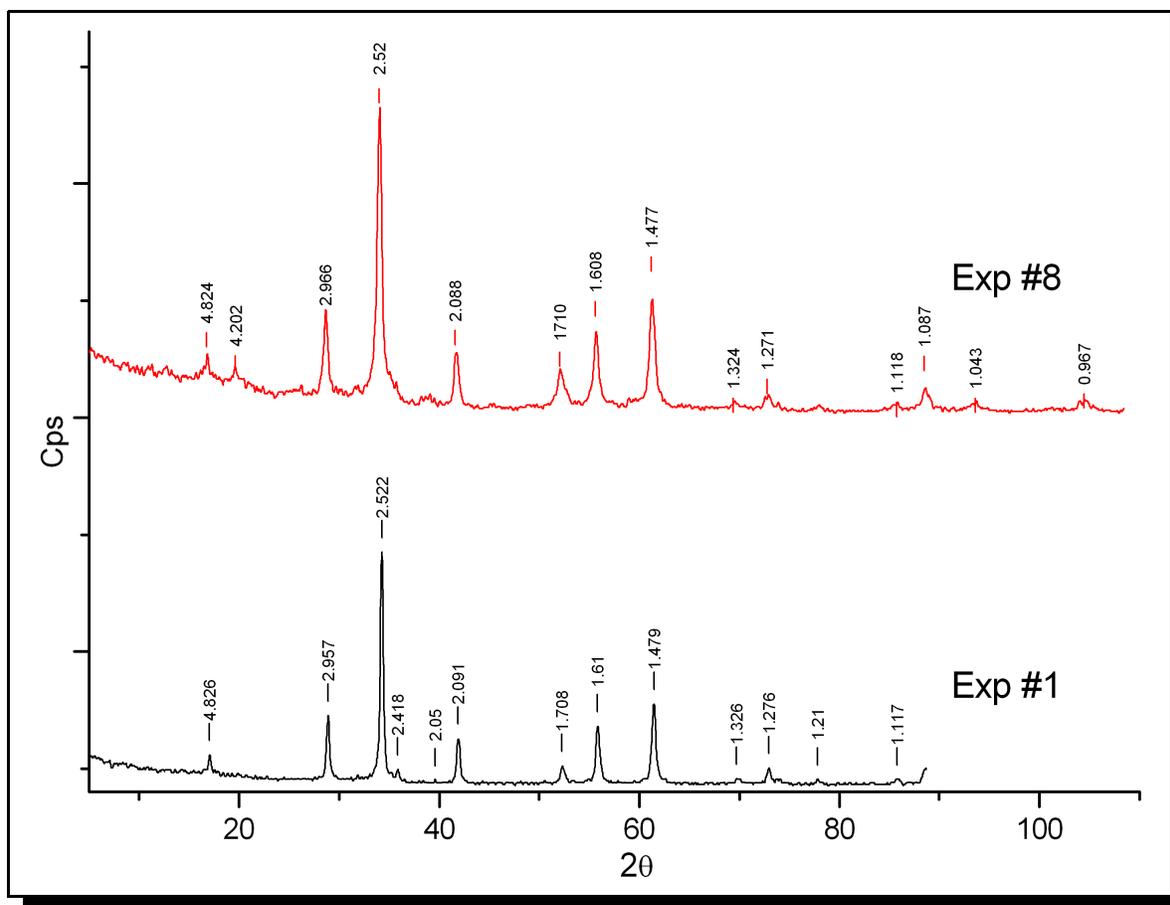


Figura 8.2.4. Patrones de difracción para los productos del experimento 1 y 8.

Los patrones de difracción para los productos con condiciones de reacción de 30 min, 150 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; a las temperaturas de reacción de 30, 40 y 50 °C son mostrados en la figura 8.2.5. Estos difractogramas exhiben como influye la temperatura en la primera etapa de la reacción bajo las mismas condiciones de volumen de hidróxido de amonio y tiempo de reacción. Las intensidades del difractograma del producto obtenido a la temperatura de 30 °C se comparan a las reportadas en las tarjetas PDF #25-1402 y #24.008, para maghemita Q, syn, con un sistema cristalino tetragonal y maghemita C, syn, con un sistema cristalino cúbico respectivamente. Mientras que el producto obtenido a 40 °C se identifica con la tarjeta PDF #25-1402, que corresponde a maghemita Q, syn. Mientras que el difractograma del producto obtenido a 50 °C corresponde a maghemita C, syn, reportado en la tarjeta PDF 24-0081. A partir de estos resultados se puede inferir que la temperatura afecta la fase cristalina final del producto. Además, aparentemente disminuye el tamaño de partícula, pues se observa un ensanchamiento de las bases de los picos.

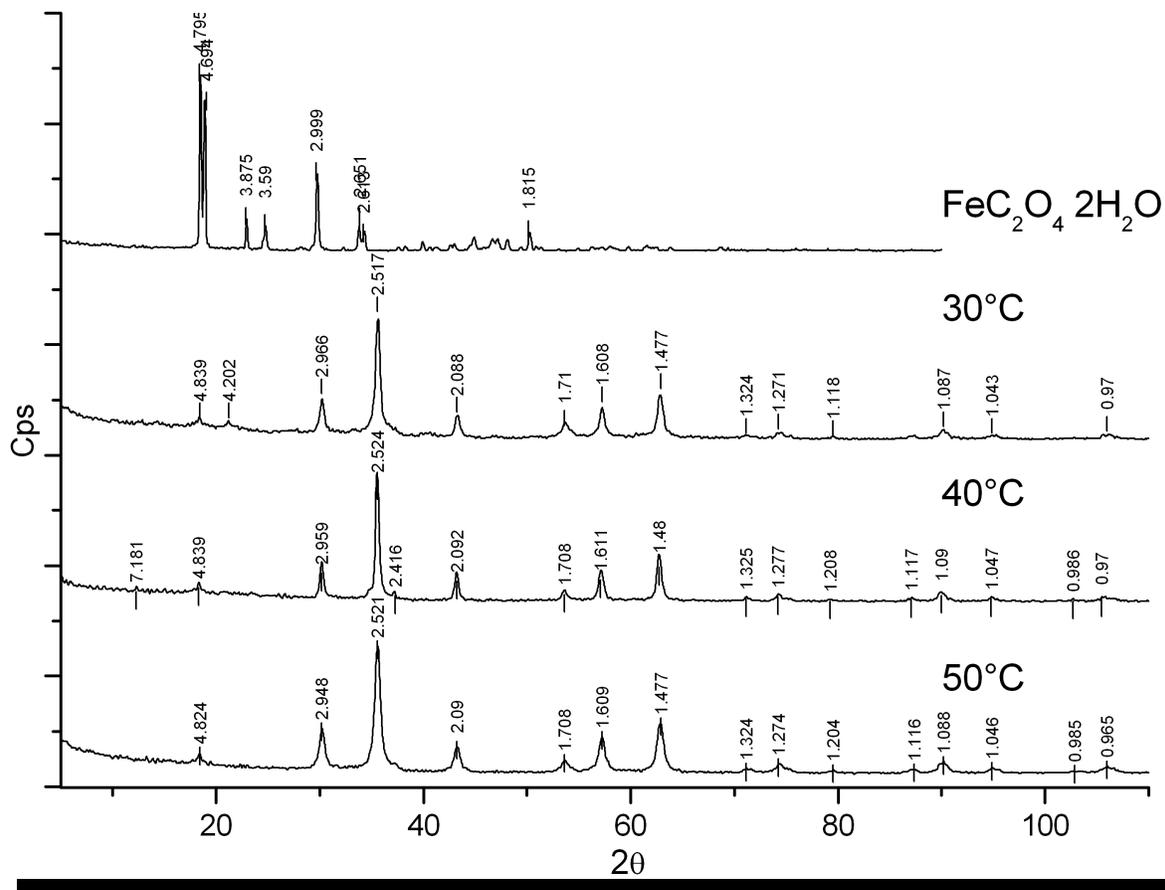


Figura 8.2.5. Patrones de difracción para los productos con condiciones de reacción de 30 min, 150 mL de NH<sub>4</sub>OH; a las temperaturas de reacción de 30, 40 y 50 °C.

En la figura 8.2.6 se reúnen los patrones de difracción para un tiempo de reacción en la etapa 1, de 30 min, en presencia de 70 y 150 mL de NH<sub>4</sub>OH; a las temperaturas 50 y 45 °C. El producto obtenido en un tiempo de reacción de 30 min, a una temperatura de 40 °C y 70 mL de NH<sub>4</sub>OH muestra impurezas de gohemitita que corresponden a las intensidades para las distancias interplanares de 4.18, 3.572, 3.68 2.58 y 2.19 anstroms, reportadas en la tarjeta PDF #17-0536, mientras que la fase principal del producto concuerda con la tarjeta PDF # 80-2186, que corresponde a maghemita Q, syn. El producto obtenido a 40 °C, 30 min y 100ml de hidróxido de amonio corresponde a maghemita, syn, que se identifica con la tarjeta PDF #15-0615. Para los productos obtenidos con un tiempo de reacción de 30 min y 50 °C, en presencia de 70 mL el producto obtenido corresponde al reportado en la tarjeta PDF #80-2186, el producto obtenido en presencia de 100 mL es identificado con la tarjeta PDF #25-1402, para maghemita Q, syn, con un sistema cristalino cúbico y el producto obtenido en presencia de 150 mL concuerda con maghemita C, syn, reportado en la tarjeta PDF #24-0081. A partir de estos resultados se sabe que el volumen de hidróxido de amonio

influye en la pureza y la fase cristalina del producto final. Comparando los productos bajo distintas temperaturas y mismos volúmenes de hidróxido de amonio se observa que la temperatura es importante para la pureza del producto.

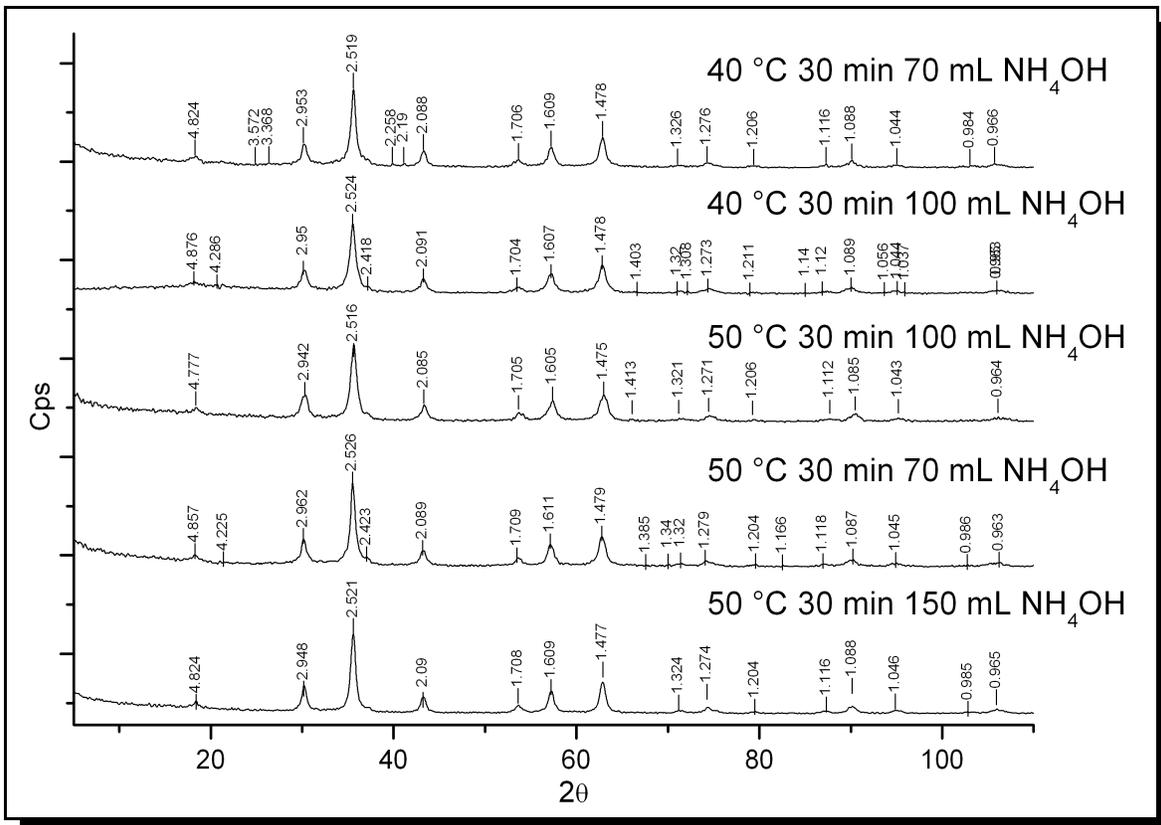


Figura 8.2.6. Patrones de difracción para un tiempo de reacción en la etapa 1, de 30 min, en presencia de 70 y 150 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; a las temperaturas de 50 y 45 °C.

La figura 8.2.7 muestra los patrones de difracción para los productos obtenidos a una temperatura de 60 °C, en presencia de 100 mL de NH<sub>4</sub>OH, a tiempos de reacción de 10, 15 y 20 min en la primera etapa de reacción. Además se presenta el difractograma para el producto obtenido a una temperatura de 50°C, un tiempo de reacción de 30 min, en presencia de 100 mL de NH<sub>4</sub>OH. En esta figura puede observarse el efecto del tiempo de reacción sobre el producto final. El producto obtenido en un tiempo de reacción de 10 min concuerda con las distancias entre planos reportadas en la tarjeta PDF #39-1346 que corresponde a maghemita C, syn, con un sistema cristalino cúbico. La tarjeta PDF #15-0615 para maghemita, syn, corresponde al producto obtenido con un tiempo de reacción de 15 min. Así mismo el producto obtenido con 20 min de reacción corresponde al reportado en la tarjeta PDF #25-1402, para maghemita Q, syn. Finalmente el producto obtenido a una temperatura de 50 °C, un tiempo de reacción de 30 min, en presencia de 100 mL de NH<sub>4</sub>OH, concuerda con el las intensidades reportadas en la tarjeta PDF #24-0081 que corresponde a maghemita, syn, con un sistema cristalino cúbico.

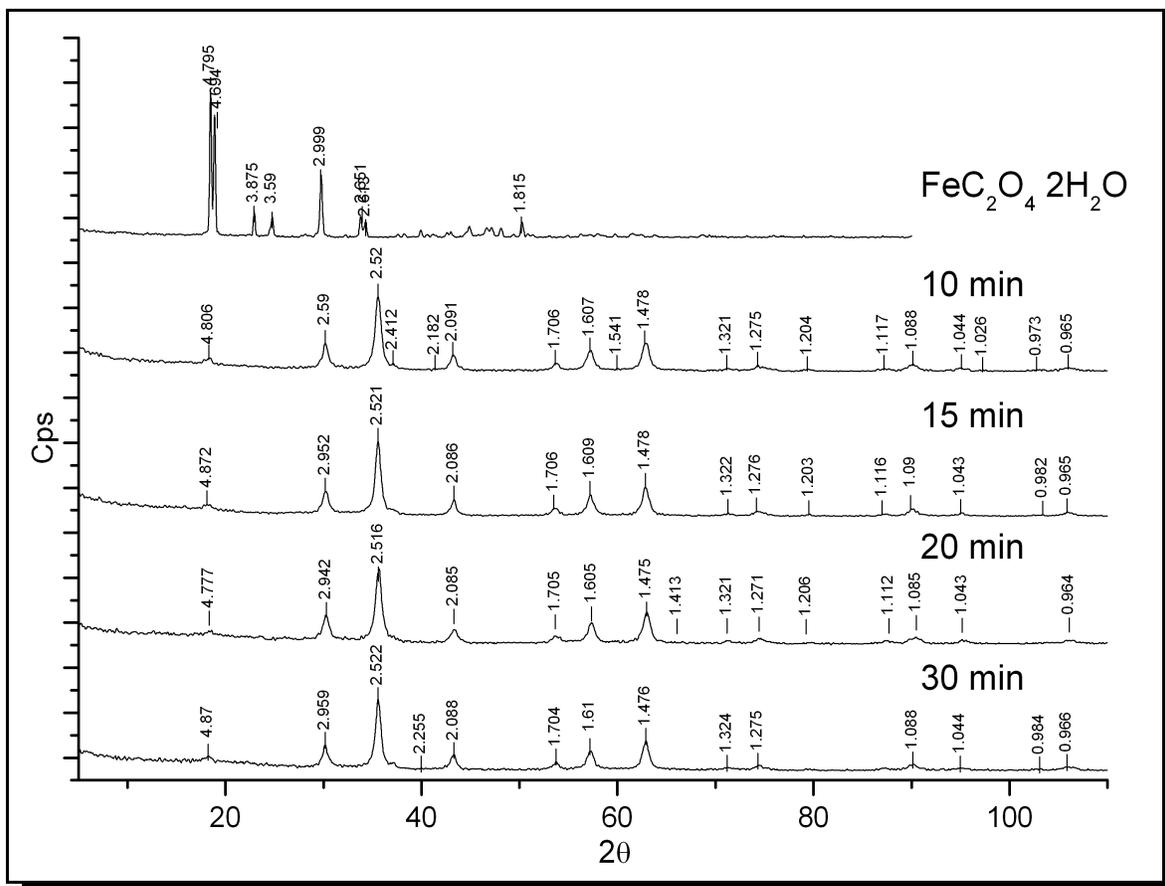


Figura 8.2.7. Patrones de difracción para los productos obtenidos a los tiempos de reacción de 10, 15 y 20 min en la primera etapa, empleando una temperatura de reacción de 60 °C, en presencia de 100 mL de NH<sub>4</sub>OH. Además se

presenta el difractograma para el producto obtenido a una temperatura de 50 °C, un tiempo de reacción de 30 min, en presencia de 100 mL de NH<sub>4</sub>OH.

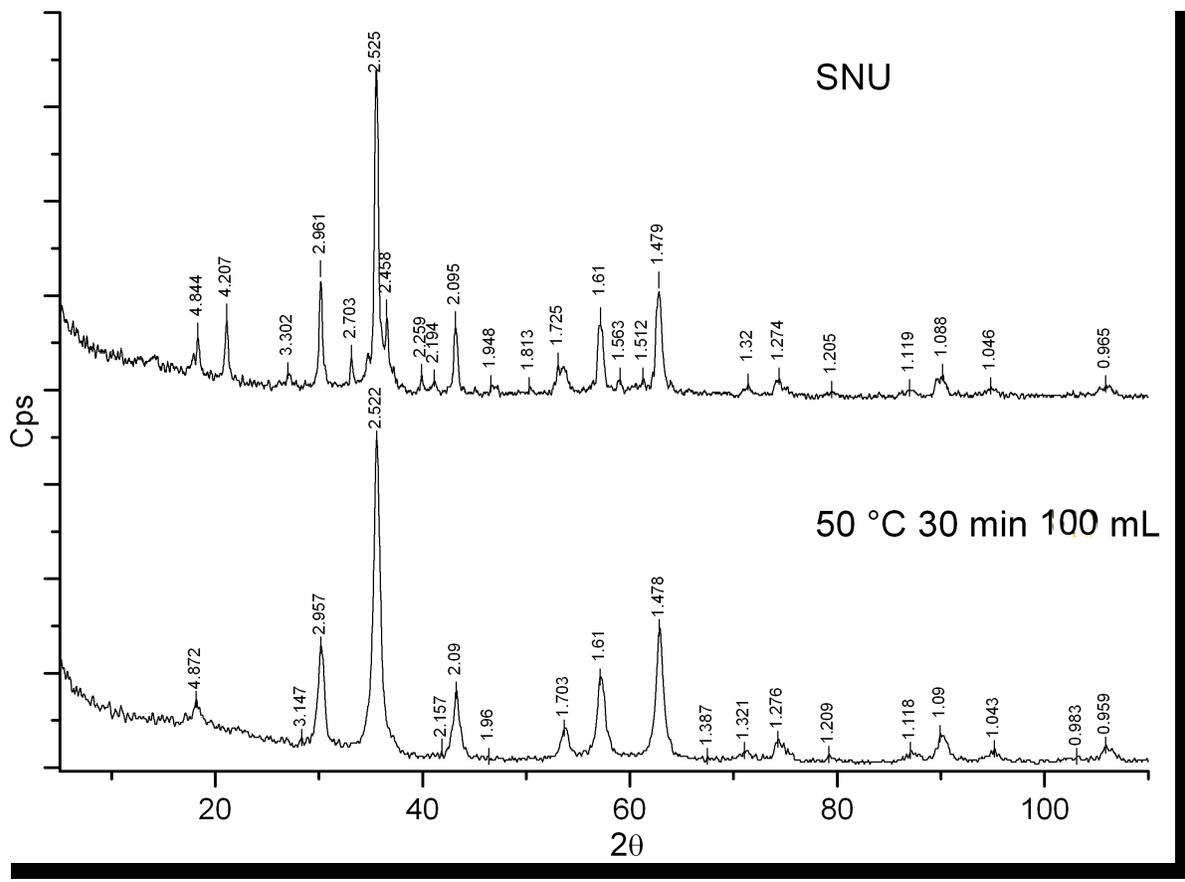


Figura 8.2.9. Patrón de difracción de un producto obtenido sin sonificación a una temperatura de reacción de 50 °C, tiempo de reacción de 30 min y 100 mL de NH<sub>4</sub>OH, comparado con un producto a las mismas condiciones obtenido sonográficamente.

El patrón de difracción de un producto obtenido sin sonificación a una temperatura de reacción de 50 °C, un tiempo de reacción de 30 min y 100 mL de NH<sub>4</sub>OH se encuentra contenido en la figura 8.2.9. Así también se muestra el patrón del producto bajo las mismas condiciones de reacción sintetizado en ausencia de radiación ultrasónica. En esta imagen podemos observar que el producto obtenido presenta intensidades para las distancias entre planos de 3.302, 2.581, 2.259 y 2.194 reportadas en la tarjeta PDF #01-0136 que identifica a lepidocrocita, mientras la fase principal concuerda con los datos reportados en la tarjeta PDF #15-0616 para maghemita Q, syn, con un sistema cristalino tetragonal. Por otro lado el patrón de difracción para el producto obtenido a una temperatura de 50 °C, en

presencia de 100 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  en un tiempo de reacción de 30 min, concuerda con los datos reportados en la tarjeta PDF #24-0081 para maghemita C, syn. A partir de esta información se puede observar que la radiación ultrasónica influye en la formación de maghemita, pero también el factor temperatura toma un papel importante en la síntesis. Pues a pesar de que en el desarrollo de la síntesis no se empleó radiación ultrasónica, se logró la producción de maghemita. Otro detalle importante se encuentra en las señales registradas para cada producto, mientras que para el producto con clave SNU los picos son delgados y con mayor intensidades en el difractograma para el producto obtenido sonquímicamente se observan picos con bases más anchas, lo cual quizás se deba a un menor tamaño de partícula con respecto al producto con clave SNU.

En la figura 8.2.10 se muestran tres difractogramas de tres productos diferentes obtenidos bajo las mismas condiciones de reacción. En esta figura podemos observar la reproducibilidad de la ruta de síntesis para obtener maghemita. La muestra 1 y 2 concuerdan con la tarjeta PDF #24-0081 para maghemita C, syn y la muestra 3 con la tarjeta PDF #25-1402, para maghemita Q, syn. A pesar de que se obtiene el mismo compuesto en los tres productos presentados, las diferencias entre los sistemas cristalinos quizás indican que el producto final es una mezcla de dos sistemas cristalinos. Para comprobar esto se tendría que llevar a cabo un refinamiento de estructura para el producto y así saber si se trata de una mezcla de polimorfos o de un solo sistema cristalino. Estos cambios se pudieron deber a las condiciones experimentales de laboratorio o tal vez al reactivo de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , que debido a su volatilidad cambia de concentración con respecto al tiempo.

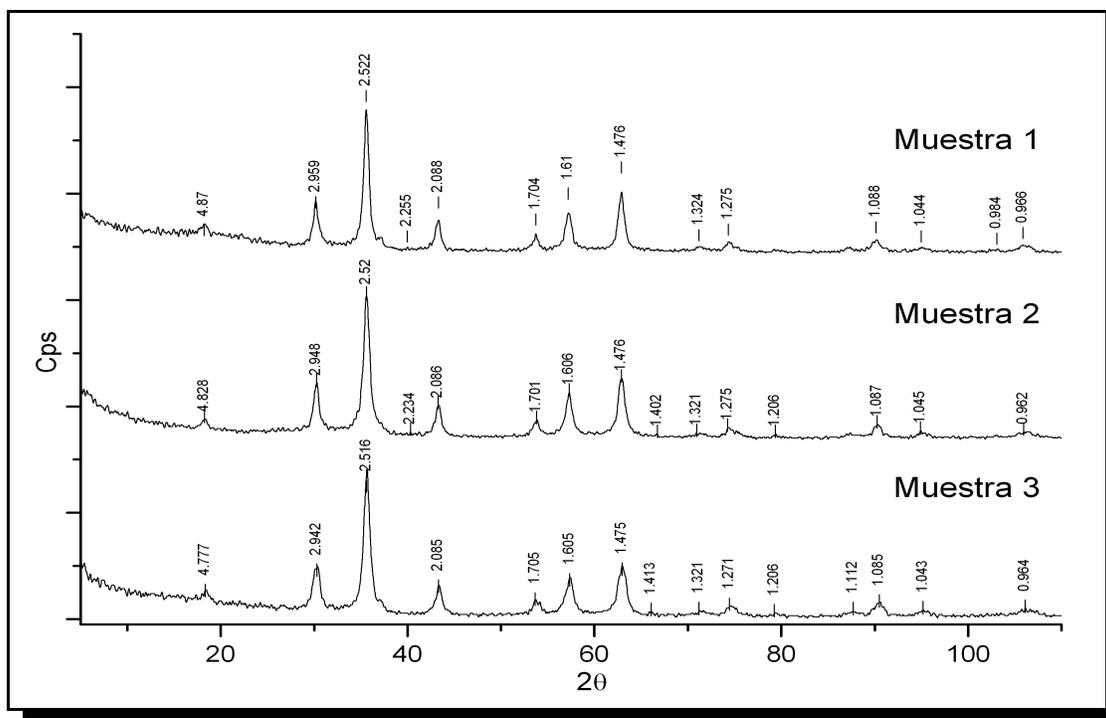


Figura 8.2.10. Patrones de difracción de tres productos distintos sintetizados en las mismas condiciones de reacción.

### 8.3 Análisis macroscópico y determinación por vía húmeda de Fe (II).

En la figura 8.3.1 se muestran las fotografías de tres muestras observadas bajo el microscopio, la primera de ellas muestra el experimento a temperatura de 50 °C, tiempo de reacción de 30 min y un volumen de 100 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , figura 8.3.1a; la siguiente imagen muestra el producto del experimento #4 obtenido a una temperatura de 40°C, tiempo de reacción de 30 min y 150 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , figura 8.3.1b; y la última figura contiene la imagen del producto obtenido a una temperatura de 50°C, un tiempo de reacción de 30 min y 100 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  en ausencia de radiación ultrasónica, figura 8.3.1c. En estas figuras observamos diferencias a simple vista entre los distintos productos, confirmando los datos observados en los difractogramas. El producto mostrado en la figura 8.3.1a presenta uniformidad en cuanto a color y los sólidos se encuentran formando pequeños agregados. En la imagen presentada en la figura 8.3.1c se observan pequeños cristales translúcidos de color amarillo, algunos sólidos color naranja y un sólido color café. La figura 8.3.1c contiene una imagen para el producto con clave SNU, donde se observan dos tipos de sólidos uno café rojizo que pertenece a lepidocrocita y otro sólido color café oscuro.



Figura 8.3.1. Fotografías de tres muestras observadas bajo microscopio óptico bajo distintas condiciones de reacción: a) temperatura de 50 °C, tiempo de reacción de 30 min y un volumen de 100 mL de NH<sub>4</sub>OH; experimento 21; b) temperatura de 40°C, tiempo de reacción de 30 min y 150 mL de NH<sub>4</sub>OH, calentamiento a 90 °C por una hora hasta pH 7, experimento 4; y c) Temperatura 40°C, un tiempo de reacción de 30 min y 150 mL de NH<sub>4</sub>OH sin aeración oxidativa, experimento 7.

En la tabla 8.3.1 se reporta el contenido de Fe<sup>2+</sup> expresado en mmol y el % en mol calculado a partir de su cuantificación para cada muestra. Así también se señala la cantidad en mol de este ión calculada para cada producto suponiendo un compuesto de composición Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; que de acuerdo a la estequiometría de la fórmula molecular del compuesto, una tercera parte del hierro total corresponde a hierro (II). También se muestra la relación matemática entre mmol de Fe<sup>2+</sup> determinado experimentalmente (Fe<sup>2+</sup> exp) y mmol de Fe<sup>2+</sup> calculado teóricamente (Fe<sup>2+</sup> calc).

Tabla 8.3.1. Resultados obtenidos por la determinación de Fe<sup>2+</sup> por un método analítico por vía húmeda.

Condiciones experimentales			Cantidad de Fe <sup>2+</sup> en la muestra (mmol)	Cantidad de Fe <sup>2+</sup> calculado (mmol)	Fe <sup>2+</sup> exp/ Fe <sup>2+</sup> calc	%mol Fe <sup>2+</sup>
T (°C)	t de reacción (min)	NH <sub>4</sub> OH (mL)				
20 – 60	50	80	0.0016	0.1302	0.0127	2.6175
(1)						
18 – 30	30	50	0.0019	0.1369	0.0141	2.9212
(2)						
30	30	50	0.0019	0.1369	0.0141	2.9212
(3)						
22	(30	150	0.0020	0.1296	0.0154	3.1931
(4)						

40	60	150	0.0028	0.1326	0.0209	4.3323
(5)						
40	90	150	0.0029	0.1412	0.0208	4.3122
(6)						
40	30	150	0.0006	0.1486	0.0042	0.8610
(7)						
40	90	150	0.0005	0.1313	0.0041	0.8414
(8)						
50	30	150	0.0018	0.1348	0.0136	0.0176
(9)						
50	30	100	0.0006	0.1395	0.0044	0.9160
(10)						
50	30	70	0.0002	0.1509	0.0012	0.2517
(11)						
60	10	70	0.0002	0.1516	0.0011	0.2367
(12)						
50	10	70	0.0002	0.1458	0.0013	0.2697
(13)						
60	15	70	0.0002	0.1328	0.0013	0.2700
(14)						
50	20	70	0.0001	0.1509	0.0006	0.1231
(15)						
60	20	70	0.0001	0.1283	0.0010	0.2151
(16)						
50	30	100	0.0002	0.1438	0.0011	0.2259
(17)						
50	30	100	0.0002	0.1509	0.0012	0.2422
(18)						
	SNU		0.0006	0.4413	0.0014	0.2965
(19)						

En esta tabla se puede apreciar la pureza de los productos obtenidos en cada uno de los experimentos. Los primeros seis productos se obtuvieron sin aeración oxidativa; de estos los primeros tres muestran cantidades de % mol de  $\text{Fe}^{2+}$  en promedio de 2.8% y una relación de  $\text{Fe}^{2+}$  promedio de 0.013, lo cual indica que el producto obtenido puede ser una mezcla entre magnetita y maghemita o hay pequeñas trazas de oxalato de hierro sin reaccionar. Del cuarto al sexto experimento se observa un incremento en el % mol de  $\text{Fe}^{2+}$  cercano a 4% aunque la proporción entre el  $\text{Fe}^{2+}$

determinado experimentalmente y el calculado muestra un calculado de  $\approx 0.2$ . A partir de estos datos y los difractogramas mostrados en la figura 8.2.3 sabemos que los productos obtenidos están compuestos de oxalato de hierro y maghemita. Recordemos que para la obtención de estos productos, en la última etapa se llevaba a cabo un calentamiento de entre 70 y 90 °C por hasta una hora. Comparando el producto del experimento 1 obtenido sin aeración y el producto obtenido en el experimento 7 con aeración, la proporción y el % mol de  $\text{Fe}^{2+}$  disminuyeron enormemente, de 0.127 a 0.004 y de 2-617 % a 0.84% para el experimento 1 y el experimento 8 respectivamente. Examinando los resultados para productos obtenidos a distintos tiempos de reacción, se observa que al aumentar el tiempo de reacción en la primera etapa no hay cambio en la relación y el % mol para  $\text{Fe}^{2+}$ , por ejemplo para el producto del experimento 7 obtenido con un tiempo de reacción de 30 min se calculó un valor de 0.0041 para la relación entre el  $\text{Fe}^{2+}$  determinado experimentalmente y el calculado y un % mol de 0.84, mientras que para el producto del experimento 8 obtenido con un tiempo de reacción de 90 min se calculó un valor de 0.0041 y 0.8416% respectivamente. Al analizar los valores calculados para los productos obtenidos en el experimento 9, 10 y 17 todos con la misma temperatura y tiempo de reacción de 50 °C y 30 min, respectivamente, se observa que para el producto en presencia de 150 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , la relación calculada para  $\text{Fe}^{2+}$  es mayor a la calculada para los productos de los experimentos 11 y 17, que presentan valores similares entre sí; pero el % mol es menor con respecto a estos dos experimentos. Lo cual indica que al aumentar la cantidad de  $\text{NH}_4\text{OH}$  se beneficia la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , y por lo tanto la formación de maghemita. Finalmente al comparar los resultados obtenidos a distintas temperaturas se observa que los valores calculados para la relación y % mol de  $\text{Fe}^{2+}$  no presentan cambios importantes entre sí, un ejemplo se observa al comparar los resultados del experimento 12 y 13 y los resultado de los experimentos 12 y 13.

#### **8.4 Espectroscopia de Infrarrojo.**

Este apartado contiene el espectro de IR para  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y los espectros para los productos más representativos. Los espectros obtenidos por absorción de infrarrojo se presentan expresados en porcentaje de transmitancia, %T, como función de la longitud de onda en  $\text{cm}^{-1}$ .

En la figura 8.4.1 se muestra el espectro de IR para oxalato de hierro, en donde se observan bandas en  $3350 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a excitación de los enlaces del agua, en  $1628 \text{ cm}^{-1}$  para la vibración de carbonilo, las bandas en  $1360 \text{ cm}^{-1}$  se deben a la torsión en el plano y en  $1318 \text{ cm}^{-1}$  para el estiramiento del enlace C-O, la banda en  $822$

$\text{cm}^{-1}$  corresponde al enlace C-C, las señales en alrededor de 722 se deben a doblamientos fuera del plano de OH y la banda en  $498 \text{ cm}^{-1}$  se debe al enlace Fe-O.

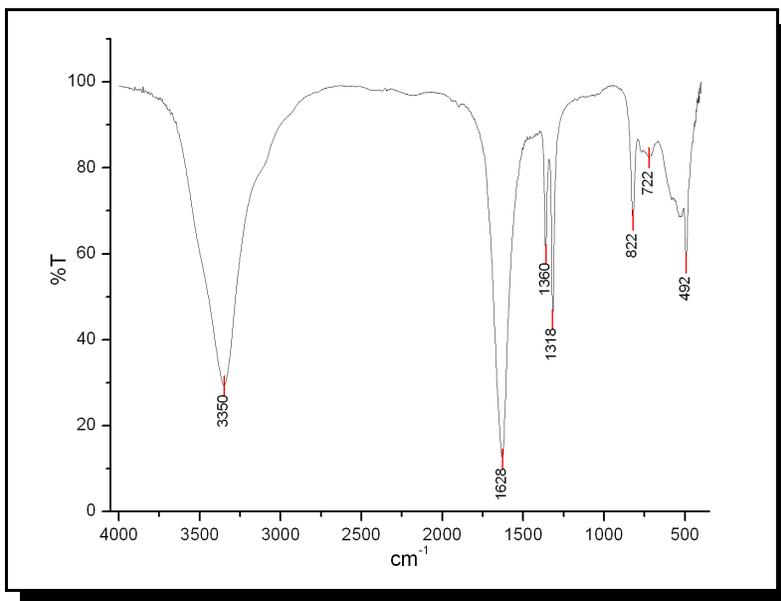


Figura 8.4.1. Espectro de IR de  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

La figura 8.4.2 contiene el espectro de IR para el producto obtenido sin aeración en el experimento 3. En el que se observan bandas en  $3426 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a vibraciones por humedad de la muestra, la banda en  $1640 \text{ cm}^{-1}$  que se puede atribuir a la excitación de los enlaces O-H-O por la humedad de la muestra o a grupos carbonilo en la superficie de la muestra. La banda entre  $1000$  y  $1150 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones del grupo OH. Las bandas en  $1410$  y  $1308 \text{ cm}^{-1}$  aparecen por la excitación del enlace Fe-OH y la banda en  $794 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de tijera del enlace Fe-O-H. Con esta información se confirma la presencia de  $\text{FeO}(\text{OH})$ , que también se observa en el difractograma mostrado en la figura 8.2.1. Con esta información se confirma la formación de  $\text{FeOOH}$ , que es uno de los intermediarios en el mecanismo de reacción propuesto para la ruta de síntesis,

En la figura 8.4.3 se muestra el espectro de IR para el producto obtenido con aeración en el experimento 8. En el cual se identifican bandas debidas a la humedad de la muestra, en  $1640 \text{ cm}^{-1}$  por la excitación del enlace O-H-O, cerca de esta misma señal se nota un pico más que puede deberse a grupos carbonilo. Una forma de saber si estas señales se ven contribuidas por agua y/o grupos carbonilos, consiste en someter las muestras a un estudio térmico

gravimétrico. Las bandas anchas en 632, 588 y 448  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la polarización del enlace Fe-O, señales características de maghemita.

Hasta este punto con los resultados obtenidos por difracción de rayos X, los espectros de IR y la determinación de  $\text{Fe}^{2+}$  por vía húmeda indican que el procedimiento experimental propuesto es el adecuado para la obtención de maghemita.

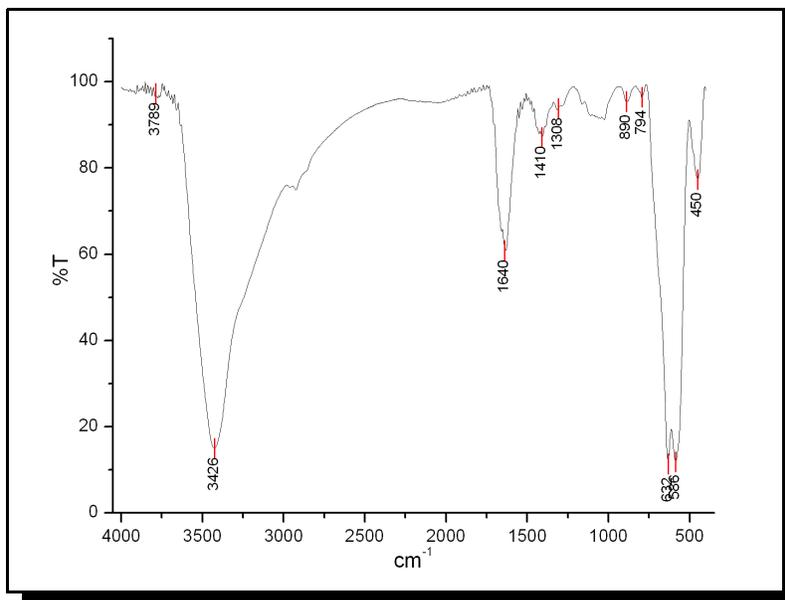


Figura 8.4.2. Espectro de IR de la muestra obtenida a una temperatura de reacción de 30 °C, tiempo de reacción de 30min, en presencia de 50mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Experimento 3.

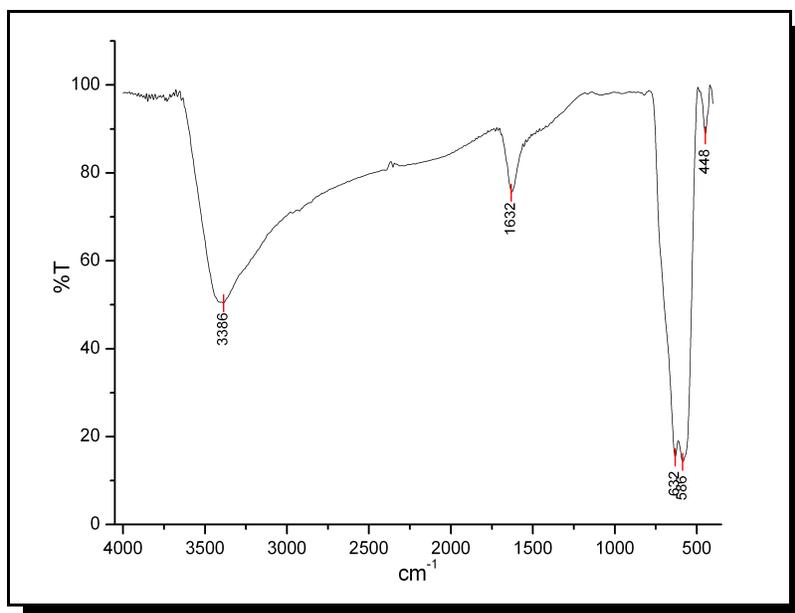


Figura 8.4.3. Espectro de IR de la muestra obtenida a una temperatura de reacción de 40 °C, tiempo de reacción de 30min, en presencia de 150mL de NH<sub>4</sub>OH.experimento 15. Experimento 8.

El difractograma para el producto del experimento 11 se encuentra contenido en la figura 8.4.3. En este espectro se observan bandas en 3404 cm<sup>-1</sup> y 1639 cm<sup>-1</sup>, que se atribuyen a la humedad de la muestra. En este espectro también se logra observar un pequeño hombro en la señal de 1639 cm<sup>-1</sup>, que posiblemente se debe a grupos carbonilo en la superficie del producto. Las señales en 1162 y 1058 cm<sup>-1</sup> se debe al enlace Fe-OH en la superficie de la muestra. Finalmente se observan señales características de maghemita debidas a la excitación del enlace Fe-O en 632, 583 y 445 cm<sup>-1</sup>.

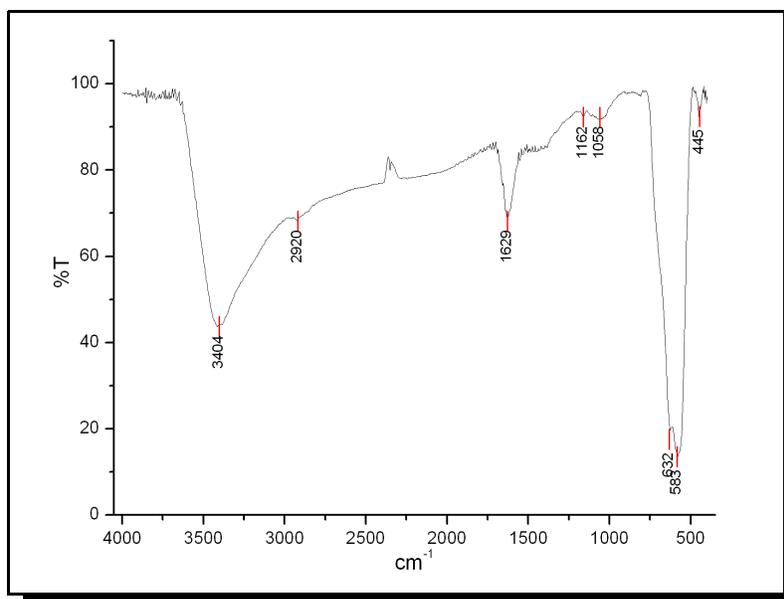


Figura 8.4.3. Espectro de IR de la muestra obtenida a una temperatura de reacción de 50 °C, tiempo de reacción de 30min, en presencia de 100mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 11.

Las figuras 8.4.4 y 8.4.5, contienen los espectros de los productos obtenidos en el experimento 21 y 22 respectivamente. Comparando estas figuras podemos observar que se obtiene el mismo producto bajo las mismas condiciones de síntesis propuestas.

Después de analizar toda esta información se ha demostrado que el método propuesto funciona para la obtención de maghemita químicamente pura y es reproducible. Se tomaron los productos que mejores resultados presentaron para llevarse a cabo el análisis de su topografía por AFM y de microestructura por TEM.

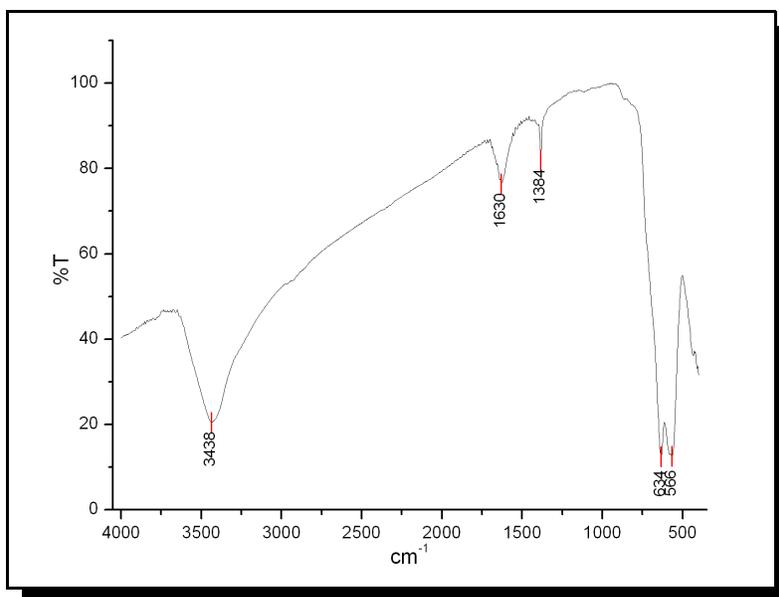


Figura 1.4.4. Espectro de IR de la muestra obtenida a una temperatura de reacción de 50 °C, tiempo de reacción de 30min, en presencia de 100mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 21.

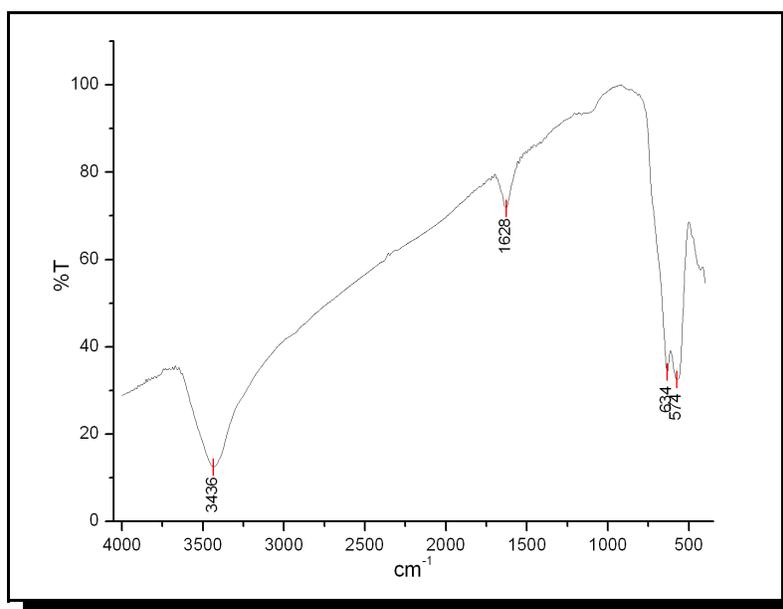


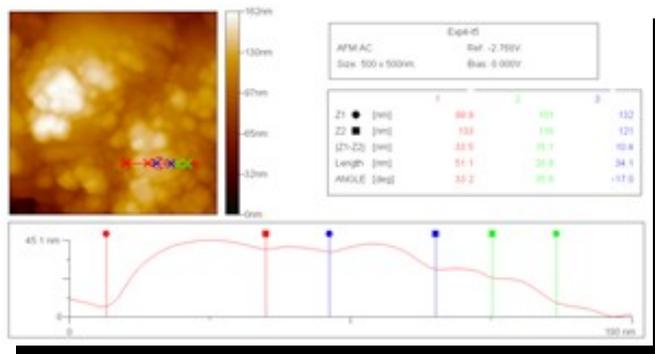
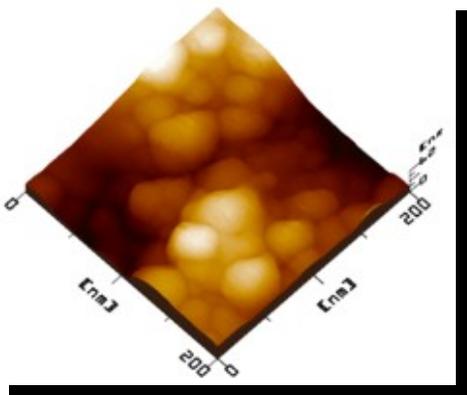
Figura 8.4.5. Espectro de IR de la muestra obtenida a una temperatura de reacción de 50 °C, tiempo de reacción de 30min, en presencia de 100mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 22.

### 8.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM) .

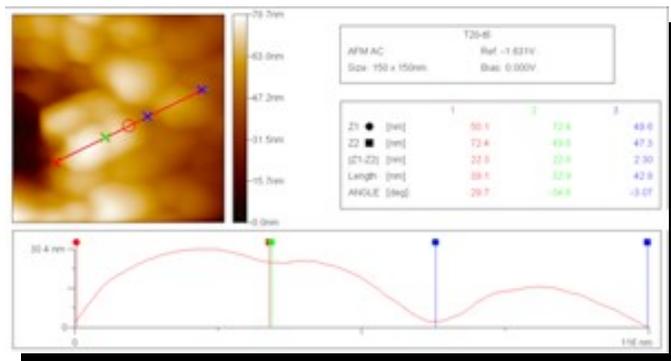
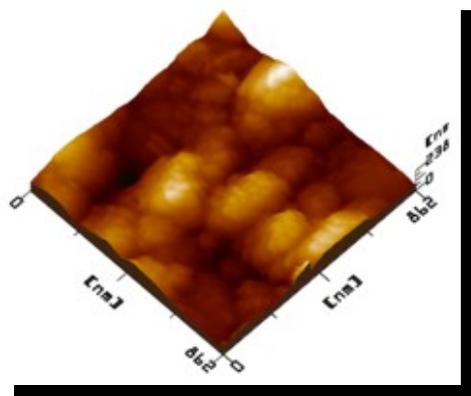
A continuación en la figura 8.5.1 se muestran las imágenes de la topografía de superficie de nanopartículas de los productos obtenidos a distintas condiciones de reacción por AFM en modo de contacto. Así también las imágenes de los dominios magnéticos en las muestra por FMF en modo de no contacto.

En estas imágenes se observa que las partículas de los productos obtenidos a menos de 60 °C, se encuentran agrupadas principalmente en pequeños cúmulos de forma esférica. También se observa que conforme la temperatura de síntesis es mayor, el tamaño que presentan estos cúmulos es más pequeño. Mientras que los productos sintetizados a una temperatura de 60 °C parecen acomodarse para formar superficies planas, como si fueran pequeñas láminas. Es importante señalar que la topografía que se muestra en las imágenes sea debido a la preparación de las muestras, pues al intentar llevar a cabo el barrido, las partículas eran atraídas por la punta del microscopio. Para solucionar este problema, con la espátula se aplicó una presión sobre el producto, con la cual se obtuvo una superficie plana.

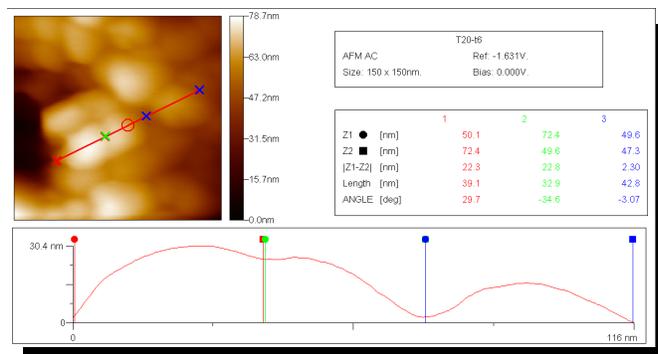
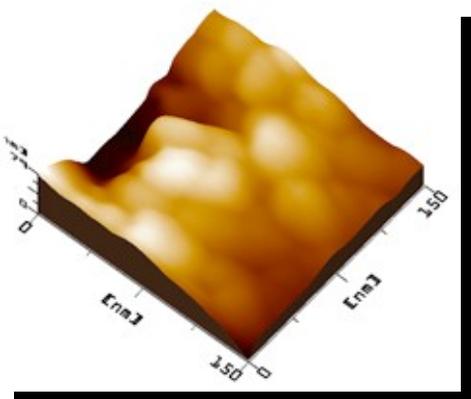
a) Temperatura 30°C; tiempo de reacción 30 min;  
150 mL de NH<sub>4</sub>OH. Sin aereación. Experimento 3.



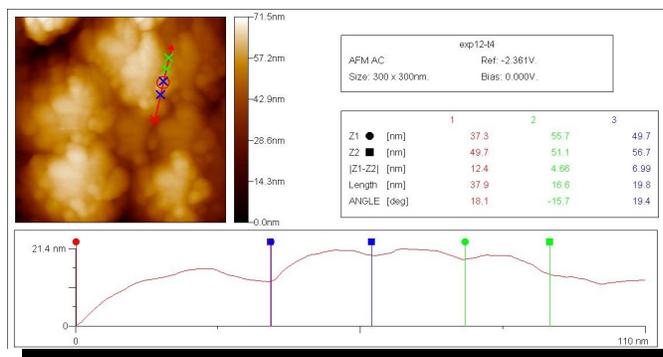
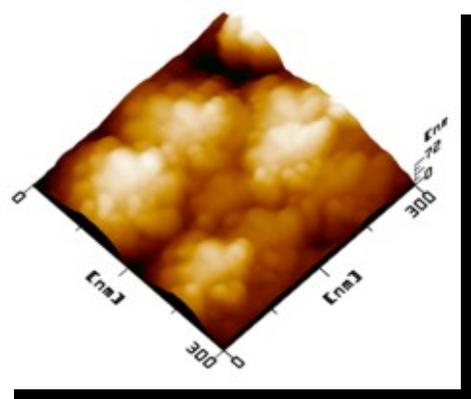
b) Temperatura 40°C; tiempo de reacción 30 min;  
150 mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 8.



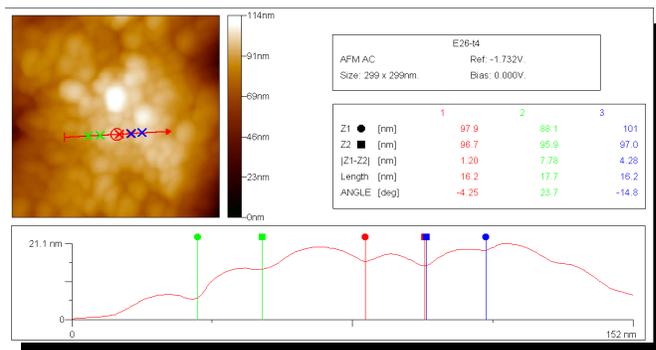
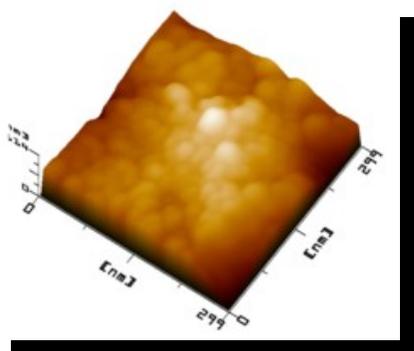
c) Temperatura 50°C; tiempo de reacción 10 min;  
70 mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 16.



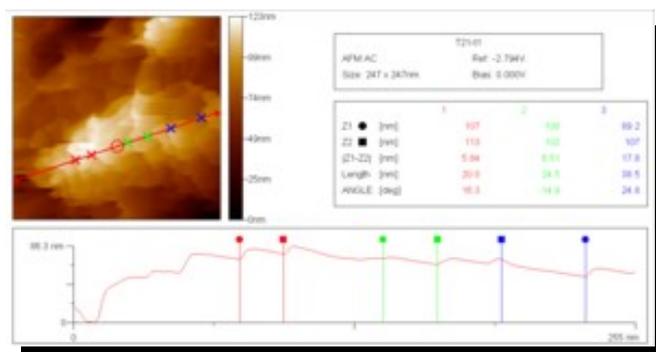
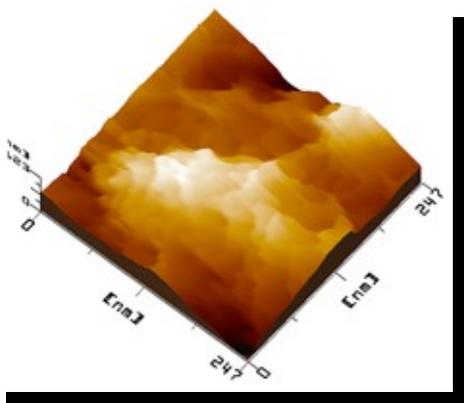
c) Temperatura 50°C; tiempo de reacción 20 min;  
70 mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 19.



e) Temperatura 50°C, tiempo de reacción 30 min;  
100 mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 21.



f) Temperatura 60°C; tiempo de reacción 15 min;  
100 mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 18.



g) Temperatura 60°C; tiempo de reacción 20 min;  
100 mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 20.

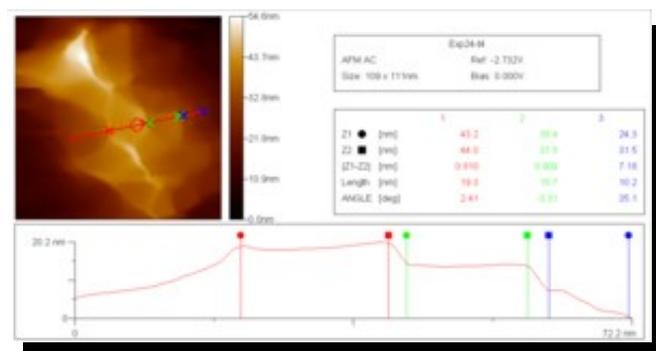
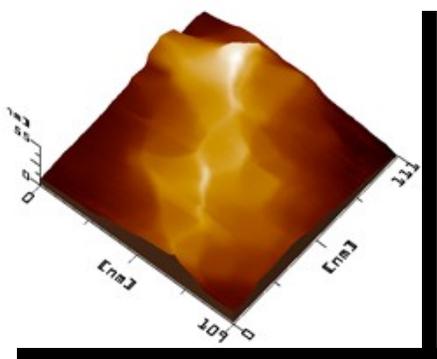
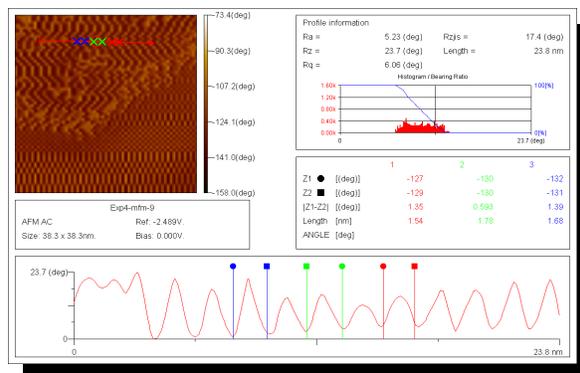
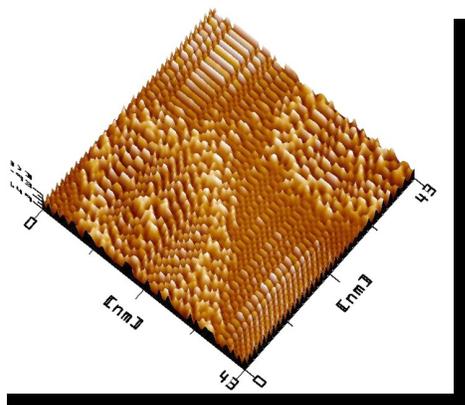


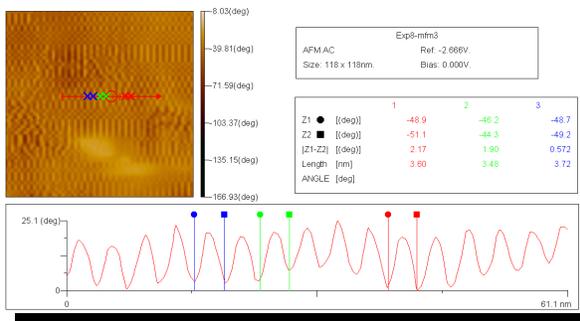
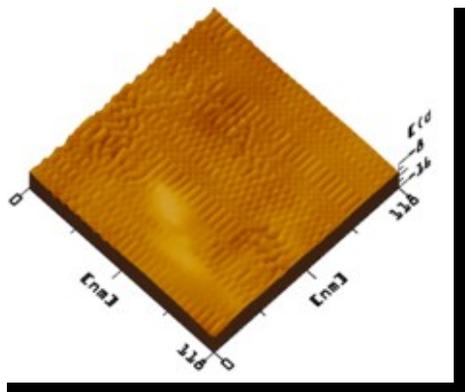
Figura 8.5.1. Imágenes de topografía y perfil sobre superficie de nanopartículas obtenidas a distintas condiciones de reacción por AFM en modo de contacto.

En la figura 8.5.2 se muestra el análisis de los dominios magnéticos sobre la superficie de los productos mostrados en la figura 8.5.1. En estas imágenes podemos observar que los dominios magnéticos presentan un cierto ordenamiento. Principalmente en los productos sintetizados a 50 y 60 °C

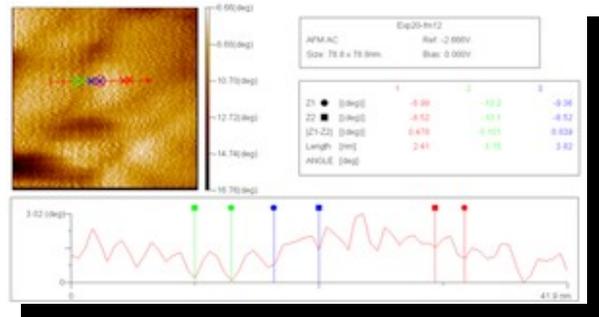
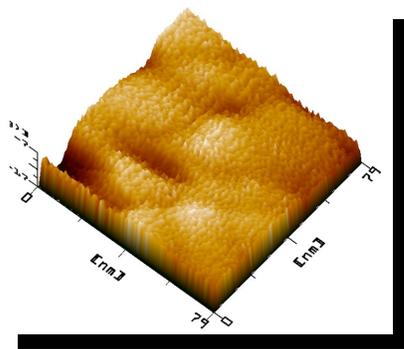
a) Temperatura 30°C; tiempo de reacción 30 min;  
50 mL de NH<sub>4</sub>OH. Sin aireación. Experimento 3



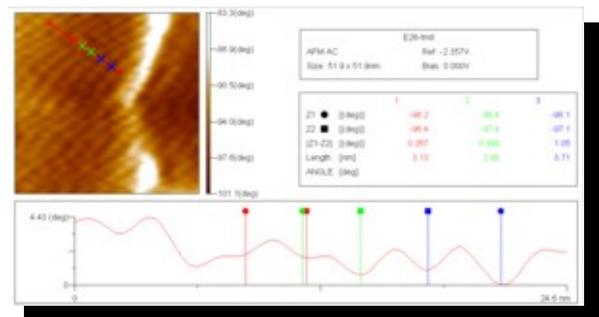
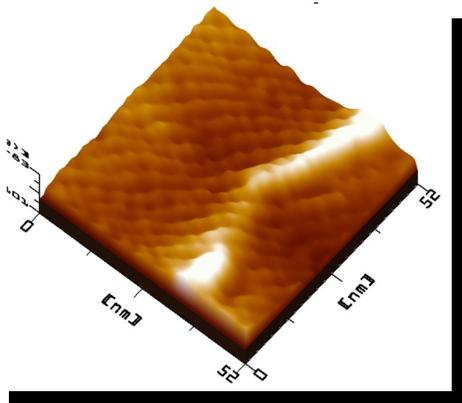
b) Temperatura 40°C; tiempo de reacción 30 min;  
150 mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 8.



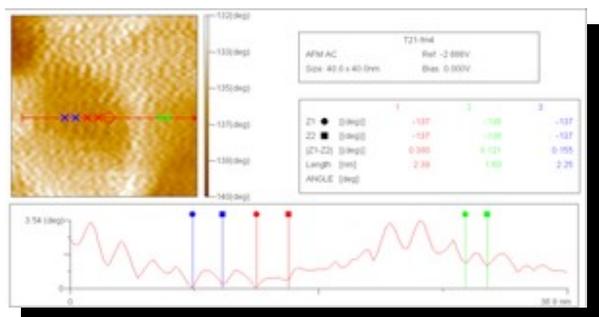
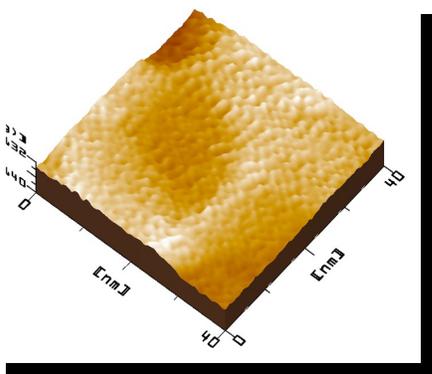
c) Temperatura 50°C; tiempo de reacción 10 min;  
70 mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 16.



d) Temperatura 50°C, tiempo de reacción 30 min;  
100 mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 21.



d) Temperatura 60°C; tiempo de reacción 15 min;  
100 mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 18.



e) Temperatura 60°C; tiempo de reacción 20 min;  
100 mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 20.

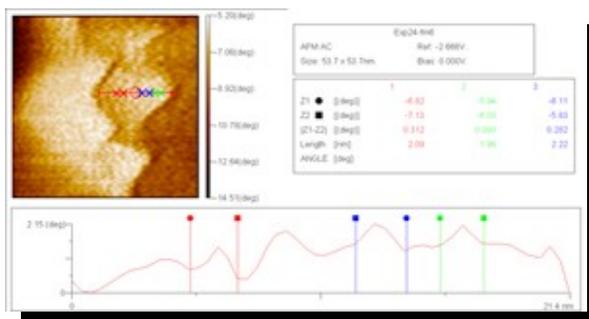
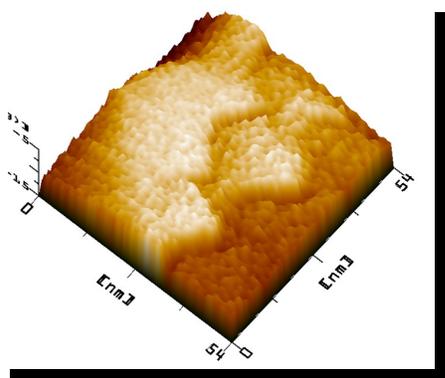
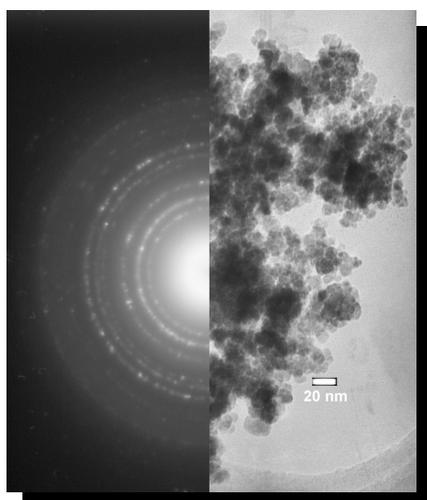


Figura 8.5.2. Imágenes de dominios magnéticos sobre la superficie de nanopartículas obtenidas a distintas condiciones de reacción por MFM en modo de no contacto.

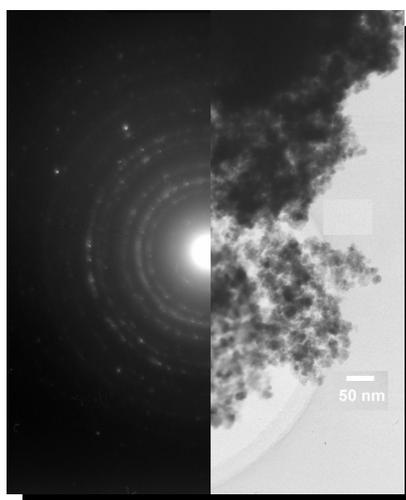
### 8.6 Microscopía de transmisión de electrones (TEM) .

La figura 8.6.1 contiene las micrografías y los patrones de difracción de electrones correspondientes a cada muestra mostrada en la micrografía; para las muestras obtenidas bajo distintas condiciones experimentales. En estas imágenes se puede observar que las partículas obtenidas por este método presentan una forma esférica. Los resultados obtenidos por difracción de electrones y el tamaño de partícula se discuten en las siguientes dos secciones.

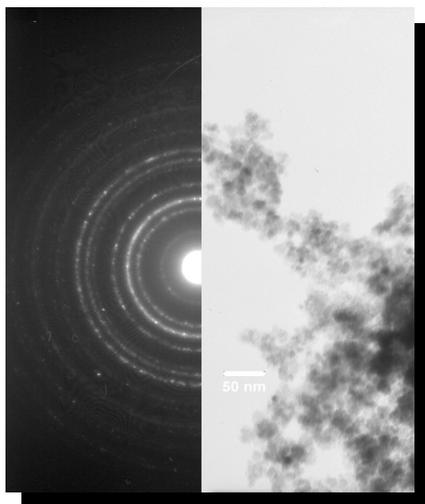
a) Temperatura 50°C; tiempo de reacción 10 min; b) Temperatura 50°C, tiempo de reacción 20 min; 70 mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 16.



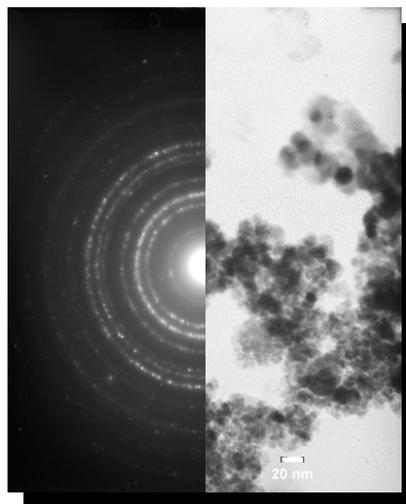
b) Temperatura 50°C, tiempo de reacción 20 min; 70 mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 19.



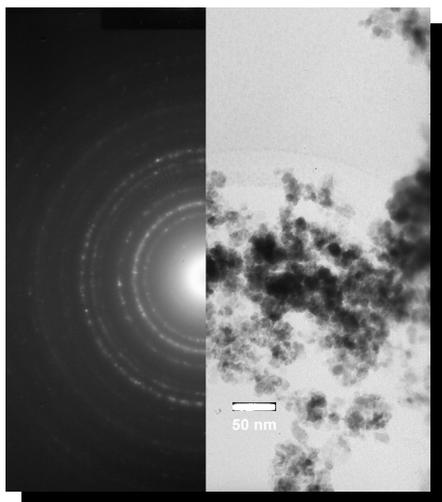
c) Temperatura 50°C; tiempo de reacción 30 min; 100 mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 21.



d) Temperatura 60°C; tiempo de reacción 15 min; 100 mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 18.



e) Temperatura 60°C; tiempo de reacción 20 min; 100 mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 20.



f) SNU.

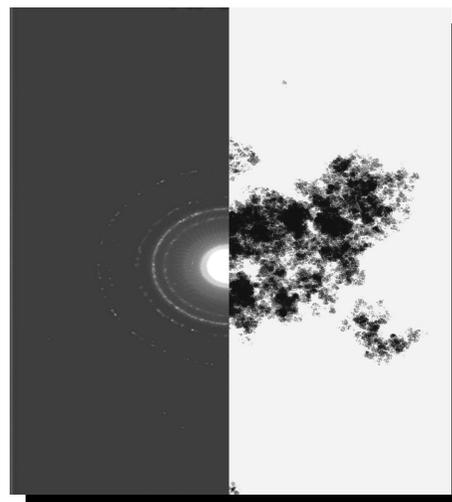


Figura 8.6.1. Micrografías y patrones de difracción para nanopartículas obtenidas a distintas condiciones de reacción.

### 8.7 Caracterización cristalográfica.

En las siguientes tablas se reportan las distancias interplanares calculadas a partir del patrón de difracción de rayos X, del patrón de difracción de electrones y los valores reportados en la base de datos; para productos obtenidos bajo distintas condiciones de reacción. En estas tablas se puede observar diferencias entre la cristalografía promedio a partir del patrón de difracción de rayos X y de una parte más pequeña de todo el producto a partir de los datos obtenidos por difracción de electrones.

En la tabla 8.7.1 se muestran los datos de las distancias interplanares calculadas para el producto obtenido bajo una temperatura de 50°C; tiempo de reacción 10 min en presencia de 70 mL de NH<sub>4</sub>OH. La tabla 8.7.2 muestra las distancias interplanares calculadas para el producto obtenido bajo una temperatura de 50 °C; tiempo de reacción 20 min en presencia de 70 mL de NH<sub>4</sub>OH. La tabla 8.7.3. contiene las distancias interplanares calculadas para el producto obtenido bajo una temperatura de 50°C; tiempo de reacción 30 min en presencia de 100 mL de NH<sub>4</sub>OH. En la tabla 8.7.4. se muestran distancias interplanares para el producto obtenido bajo una temperatura de 60°C; tiempo de reacción 20 min en presencia de 100 mL de NH<sub>4</sub>OH. los datos de las distancias interplanares para el producto obtenido bajo una temperatura de 60°C; tiempo de reacción 15 min en presencia de 100 mL de NH<sub>4</sub>OH, se encuentran contenidos en la tabla 8.7.4. Finalmente en la Tabla 8.7.6.se reportan las distancias interplanares para el producto obtenido sin ultrasonificación.

Al analizar estas tablas se observa que el producto que presenta una mayor uniformidad en su cristalografía es el obtenido a una temperatura de reacción de 50 °C, en un tiempo de reacción de 30 min y en presencia de 100 mL de NH<sub>4</sub>OH. Se confirma también que el compuesto corresponde a maghemita C, syn, con un sistema cristalino cúbico. En los resultados para el producto obtenido sin sonificación se observa que el producto presenta una fase cristalina que corresponde a maghemita Q, syn, con un sistema cristalino tetragonal y no muestra uniformidad en su cristalografía. En estos datos también se observa que la temperatura y el tiempo de reacción son factores que alteran la cristalografía del producto final, pues al aumentar el tiempo de reacción también se nota un ligero aumento en las distancias interplanares calculadas de los datos de DE pero se observa una disminución en los datos registrados por DRX, esto se debe a los tiempos a los cuales ocurren los procesos de nucleación y crecimiento de los productos en la reacción que a su vez se relacionan a la cristalografía final de cada uno de los cristallitos. Esto se explica pues a menores tiempos de reacción se esperaría que los núcleos formados no presenten una uniformidad entre tamaños, después comienza el proceso de crecimiento donde las partículas comienzan a tener tamaños más uniformes entre sí por efecto de la sonificación y los iones de oxalato que rodean a estas partículas. Entonces, a tiempos menores de reacción se esperaría una distribución entre tamaños más grande, donde cada partícula presentaría diferencias entre su cristalografía, esto claro, para nanopartículas. Por lo que para productos obtenidos a mayores tiempos se esperaría un aumento de tamaño pero mayor uniformidad de tamaño entre ellas y por lo tanto una cristalografía más uniforme entre cada partícula.

Tabla 8.7.1. Distancias interplanares calculadas a partir de los datos obtenidos por DRX y DE, para el producto obtenido bajo una temperatura de 50°C; tiempo de reacción 10 min en presencia de 70 mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 16. Distancias interplanares reportados en el PDF #24 – 0081 para maghemita C, syn y PDF 15 – 0615 para maghemita Q, syn.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
<b>d(Å) DRX</b>	4.872		2.957	2.522			2.090	1.703	1.610	1.477	1.321	1.276	1.208	1.118	1.090	1.043
<b>d(Å) DE</b>		3.927			2.381		2.072	1.684			1.308	1.295	1.197			
<b>d(Å) PDF 24 - 0081</b>	4.820	4.180	2.950	2.520	2.410	2.320	2.080	1.700	1.610	1.480	1.320	1.270	1.205	1.116	1.087	1.044
<b>Plano Cristalino h k l</b>	<b>1 1 1</b>	<b>2 0 0</b>	<b>2 2 0</b>	<b>3 1 1</b>	<b>2 2 2</b>	<b>3 2 0</b>	<b>4 0 0</b>	<b>4 2 2</b>	<b>5 1 1</b>	<b>4 4 0</b>	<b>6 2 0</b>	<b>5 3 3</b>	<b>4 4 4</b>	<b>6 4 2</b>	<b>7 3 1</b>	<b>8 0 0</b>
<b>d(Å) PDF 15 - 0615</b>	4.8400	4.320	2.950	2.521	2.414	2.318	2.089	1.702	1.608							
<b>Plano cristalino h k l</b>	<b>1 1 3</b>	<b>1 0 5</b>	<b>2 0 6</b>	<b>3 1 3</b>	<b>2 2 6</b>	<b>2 0 9</b>	<b>0 0 12</b>	<b>2 2 12</b>	<b>2 1 14</b>							

Tabla 8.7.2. Distancias interplanares calculadas a partir de los datos obtenidos por DRX y DE, para el producto obtenido bajo una temperatura de 50°C; tiempo de reacción 20 min en presencia de 100 mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 19. Distancias interplanares reportados en el PDF #24 – 0081 para maghemita C, syn.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
<b>d(Å) DRX</b>	4.810		2.955	2.518			2.096	1.703	1.604	1.476	1.318	1.271	1.206	1.112	1.086	1.040
<b>d(Å) DE</b>		3.900			2.402		2.053	1.682				1.283	1.223			1.040
<b>d(Å) PDF 24 - 0081</b>	4.820	4.180	2.950	2.520	2.410	2.320	2.080	1.700	1.610	1.480	1.320	1.270	1.205	1.116	1.087	1.044
<b>Plano cristalino h k l</b>	<u>1 1 1</u>	<u>2 0 0</u>	<u>2 2 0</u>	<u>3 1 1</u>	<u>2 2 2</u>	<u>3 2 0</u>	<u>4 0 0</u>	<u>4 2 2</u>	<u>5 1 1</u>	<u>4 4 0</u>	<u>6 2 0</u>	<u>5 3 3</u>	<u>4 4 4</u>	<u>6 4 2</u>	<u>7 3 1</u>	<u>8 0 0</u>

Tabla 8.7.3. Distancias interplanares calculadas a partir de los datos obtenidos por DRX y DE, para el producto obtenido bajo una temperatura de 50°C; tiempo de reacción 30 min en presencia de 70 mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 21. Distancias interplanares reportados en el PDF #24 – 0081 para Maghemita C, syn.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
<b>d(Å) DRX</b>	4.810		2.955	2.518			2.096	1.703	1.604	1.476	1.318	1.271	1.206	1.112	1.086	1.040
<b>d(Å) DE</b>		4.030			2.418		2.065	1.671	1.609	1.409	1.311	1.283	1.210			1.021
<b>d(Å) PDF 24 - 0081</b>	4.820	4.180	2.950	2.520	2.410	2.320	2.080	1.700	1.610	1.480	1.320	1.270	1.205	1.116	1.087	1.044
<b>Plano Cristalino h k l</b>	<u>1 1 1</u>	<u>2 0 0</u>	<u>2 2 0</u>	<u>3 1 1</u>	<u>2 2 2</u>	<u>3 2 0</u>	<u>4 0 0</u>	<u>4 2 2</u>	<u>5 1 1</u>	<u>4 4 0</u>	<u>6 2 0</u>	<u>5 3 3</u>	<u>4 4 4</u>	<u>6 4 2</u>	<u>7 3 1</u>	<u>8 0 0</u>

Tabla 8.7.4. Distancias interplanares calculadas a partir de los datos obtenidos por DRX y DE, para el producto obtenido bajo una temperatura de 60°C; tiempo de reacción 20 min en presencia de 100 mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 20. Distancias interplanares reportados en el PDF #24 – 0081 para maghemita C, syn y PDF 25 – 1402 para maghemita Q, syn.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
<b>d(Å) DRX</b>	4.777		2.950	2.515	2.409		2.087	1.707	1.605	1.475	1.324	1.273	1.199	1.114	1.086	1.040
<b>d(Å) DE</b>	4.548		3.154		2.418		2.080	1.713		1.400	1.314		1.208			0.914
<b>d(Å) PDF 24 - 0081</b>	4.820	4.180	2.950	2.520	2.410	2.320	2.080	1.700	1.610	1.480	1.320	1.270	1.205	1.116	1.087	1.044
<b>Plano Cristalino h k l</b>	<b>1 1 1</b>	<b>2 0 0</b>	<b>2 2 0</b>	<b>3 1 1</b>	<b>2 2 2</b>	<b>3 2 0</b>	<b>4 0 0</b>	<b>4 2 2</b>	<b>5 1 1</b>	<b>4 4 0</b>	<b>6 2 0</b>	<b>5 3 3</b>	<b>4 4 4</b>	<b>6 4 2</b>	<b>7 3 1</b>	<b>8 0 0</b>
<b>d(Å) PDF 25- 1402</b>	4.8200	4.290	2.950	2.514	2.408	2.315	2.086	1.701	1.604	1.474	1.318	1.272	1.204	1.115	1.086	1.043
<b>Plano Cristalino h k l</b>	<b>1 1 3</b>	<b>1 0 5</b>	<b>2 0 6</b>	<b>3 1 3</b>	<b>2 2 6</b>	<b>2 0 9</b>	<b>0 0 12</b>	<b>2 2 12</b>	<b>2 1 14</b>	<b>4 0 12</b>	<b>2 0 18</b>	<b>3 3 15</b>	<b>4 4 12</b>	<b>6 2 12</b>	<b>3 1 21</b>	<b>0 0 24</b>

Tabla 8.7.5. Distancias interplanares calculadas a partir de los datos obtenidos por DRX y DE, para el producto obtenido bajo una temperatura de 60°C; tiempo de reacción 15 min en presencia de 100 mL de NH<sub>4</sub>OH. Experimento 18. Distancias interplanares reportados en el PDF #24 – 0081 para maghemita C, syn y PDF 15 – 0615 para maghemita Q, syn.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
<b>d(Å) DRX</b>	4.872		2.952	2.521	2.406		2.086	1.706	1.608	1.478	1.322	1.276	1.203	1.116	1.090	1.043
<b>d(Å) DE</b>	4.548		3.154		2.418		2.080	1.713		1.400	1.314		1.208			0.914
<b>d(Å) PDF 24 - 0081</b>	4.820	4.180	2.950	2.520	2.410	2.320	2.080	1.700	1.610	1.480	1.320	1.270	1.205	1.116	1.087	1.044
<b>Plano Cristalino h k l</b>	<b>1 1 1</b>	<b>2 0 0</b>	<b>2 2 0</b>	<b>3 1 1</b>	<b>2 2 2</b>	<b>3 2 0</b>	<b>4 0 0</b>	<b>4 2 2</b>	<b>5 1 1</b>	<b>4 4 0</b>	<b>6 2 0</b>	<b>5 3 3</b>	<b>4 4 4</b>	<b>6 4 2</b>	<b>7 3 1</b>	<b>8 0 0</b>
<b>d(Å) PDF 15 - 0615</b>	4.8400	4.320	2.950	2.521	2.414	2.318	2.089	1.702	1.608							
<b>Plano cristalino h k l</b>	<b>1 1 3</b>	<b>1 0 5</b>	<b>2 0 6</b>	<b>3 1 3</b>	<b>2 2 6</b>	<b>2 0 9</b>	<b>0 0 12</b>	<b>2 2 12</b>	<b>2 1 14</b>							

Tabla 8.7.6. Distancias interplanares calculadas a partir de los datos obtenidos por DRX y DE, para el producto obtenido sin ultrasonificación. SNU. Distancias interplanares reportados en el PDF #24 – 0081 para maghemita C, syn. y PDF 15 – 0615 y y PDF 25 – 1402 ambas para maghemita Q, syn.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
<b>d(Å) DRX</b>	4.841	4.207	2.959	2.527	2.413		2.093	1.724	1.611	1.479	1.321	1.273	1.204	1.118	1.087	1.047
<b>d(Å) DE</b>	4.875	4.250	2.996	2.547			2.0923	1.715	1.614	1.495	1.314	1.278				
<b>d(Å) PDF 24 - 0081</b>	4.820	4.180	2.950	2.520	2.410	2.320	2.080	1.700	1.610	1.480	1.320	1.270	1.205	1.116	1.087	1.044
<b>Plano cristalino h k l</b>	<b>1 1 1</b>	<b>2 0 0</b>	<b>2 2 0</b>	<b>3 1 1</b>	<b>2 2 2</b>	<b>3 2 0</b>	<b>4 0 0</b>	<b>4 2 2</b>	<b>5 1 1</b>	<b>4 4 0</b>	<b>6 2 0</b>	<b>5 3 3</b>	<b>4 4 4</b>	<b>6 4 2</b>	<b>7 3 1</b>	<b>8 0 0</b>
<b>d(Å) PDF 15 - 0615</b>	4.8400	4.320	2.950	2.521	2.414	2.318	2.089	1.702	1.608							
<b>Plano cristalino h k l</b>	<b>1 1 3</b>	<b>1 0 5</b>	<b>2 0 6</b>	<b>3 1 3</b>	<b>2 2 6</b>	<b>2 0 9</b>	<b>0 0 12</b>	<b>2 2 12</b>	<b>2 1 14</b>							
<b>d(Å) PDF 25- 1402</b>	4.8200	4.290	2.950	2.514	2.408	2.315	2.086	1.701	1.604	1.474	1.318	1.272	1.204	1.115	1.086	1.043
<b>Plano cristalino h k l</b>	<b>1 1 3</b>	<b>1 0 5</b>	<b>2 0 6</b>	<b>3 1 3</b>	<b>2 2 6</b>	<b>2 0 9</b>	<b>0 0 12</b>	<b>2 2 12</b>	<b>2 1 14</b>	<b>4 0 12</b>	<b>2 0 18</b>	<b>3 3 15</b>	<b>4 4 12</b>	<b>6 2 12</b>	<b>3 1 21</b>	<b>0 0 24</b>

## 8.8 Determinación de tamaño de partícula.

El tamaño promedio de partícula estimado a partir del patrón de DRX (ecuación de Debye – Scherrer), debe mencionarse que para esta estimación no se considero el aporte al ancho del pico por parte del equipo, además se muestra el tamaño promedio de cada aglomerado medido de las imágenes de AFM y de la medición directa de 200 partículas a partir de las imágenes por TEM se encuentra reportado en la tabla 8.8.1. También se reporta la desviación estándar calculada para las mediciones de tamaño de partícula a partir de las imágenes de TEM. En esta tabla se observan los diámetros obtenidos de datos estadísticos obtenidos por DRX, de la topografía por AFM y de los datos obtenidos por TEM que representan una pequeña parte del producto analizado.

Los resultados obtenidos por DRX nos muestran un aumento en el tamaño del cristalito del producto obtenido a un tiempo de reacción de 10 min con respecto al producto obtenido a 20 min, comportamiento que se observa también en los datos obtenidos por la medición directa de cada partícula a partir de las micrografías. Por otra parte, los datos obtenidos por AFM muestran una disminución en el tamaño de los agregados formados. Al aumentar el tiempo de reacción de 20 min a 30 min los tamaños estimados del cristalito disminuyen, pero el resultado para el producto obtenido en 30 min es igual al medido para cada partícula. Los resultados de las imágenes de AFM para estos experimentos muestran una disminución en el tamaño de los agregados para el producto obtenido a 30 min con respecto al obtenido a 20 min. Esto indica que el tiempo de reacción determina el tamaño de partícula, debido a los procesos de nucleación y crecimiento del cristal. Por otra parte se observa que el tamaño de los agregados formados por el producto depende del tamaño de las nanopartículas, pues se observa que entre más pequeñas sean las partículas mayor será el tamaño de los agregados. Esto posiblemente se debe a que el material presenta superparamagnetismo. Los cambios de tamaño de partícula entre distintas temperaturas de reacción no presentan cambios importantes, en el tamaño promedio medido de cada micrografía. Por otra parte se observa un aumento en el tamaño de cristalito estimado de los datos obtenidos por DRX con respecto al producto obtenido a 50 °C. Lo cual se puede deber a que existe una distribución grande de tamaños y que el ajuste de la curva para obtener los datos que se emplearon en el calculo no son lo bastante aproximado.

Los resultados por TEM para el producto sintetizado sin sonificación muestran un tamaño de partícula comparable a los demás experimentos obtenidos soniquímicamente, la estimación del tamaño de partícula a partir del patrón de

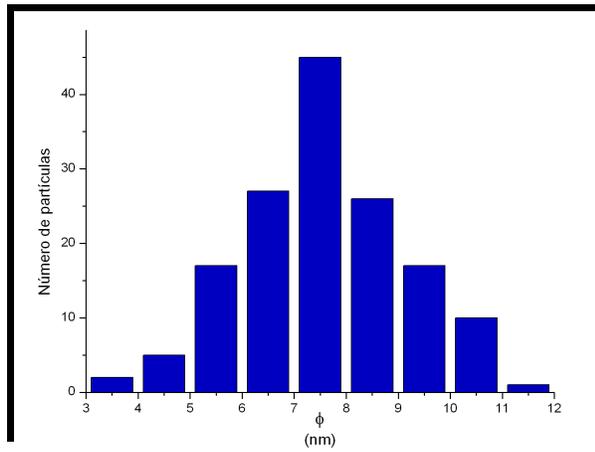
DRX es un poco mayor comparado con los obtenidos para el producto obtenido sonoquímicamente. Con esto se esperaría una mayor distribución de tamaño de partículas en el producto obtenido sin sonificación.

Tabla 8.8.1. Tamaño promedio de partícula estimado del patrón de difracción de DRX ( $d_{DRX}$ ), de las imágenes obtenidas por AFM ( $d_{AFM}$ ) y de la medición directa de partículas a partir de las imágenes obtenidas por TEM ( $d_{TEM}$ ).

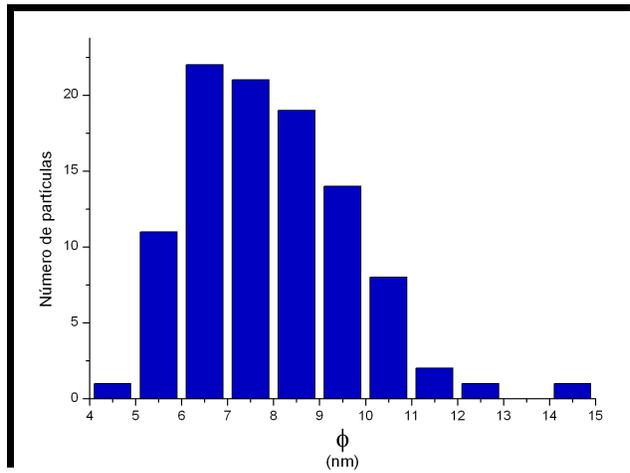
Condiciones experimentales			$d_{DRX}$ (nm)	$d_{AFM}$ (nm)	$d_{TEM}$ (nm)
T (°C)	t de reacción (min)	NH <sub>4</sub> OH (mL)			
50	10	70	6.24	35.23	7.44±1.55
50	20	70	8.55	16.07	8.28±2.00
50	30	100	7.44	21.58	7.59±1.73
60	15	70	16.29	-	7.71±1.72
60	20	70	10.81	-	7.52±1.91
	SNU		8.70	-	7.65±1.70

En la figura 8.8.1 se muestran los histogramas de diámetro de partícula ( $\Phi$ ), como resultado de la medición directa de diámetro de partícula sobre las micrografías, para distintos productos obtenidos bajo las condiciones mencionadas en la tabla 8.8.1. En esta figura se observa la distribución del tamaño de partícula para cada una de las muestras. La figura 8.8.1a muestra una distribución de tamaños más uniforme comparada con el histograma mostrado en la figura 8.8.1 b, pero si observamos la distribución en el histograma de la figura 8.8.1c, la distribución de tamaños de partícula es mucho menor que en el caso de la figura 8.8.1 a. Esto es una evidencia que confirma la relación entre los tiempos de reacción, los procesos de nucleación, y crecimiento y la cristalografía de las partículas. En las figura 8.8.1 d y 8.8.1 e se muestra una distribución más amplia, aunque si se observa que al aumentar el tiempo de reacción se comienza a observar una disminución en la distribución del tamaño de partícula. Finalmente en el histograma de la figura 8.8.1 f para el producto obtenido sin sonificación se observa una distribución de tamaño de partícula que hasta cierto punto es uniforme pero no mejora la distribución de partícula para el producto obtenido sonoquímicamente. La distribución mostrada por el producto obtenido sin sonificación se debe a que el oxalato de hierro no es soluble en agua por lo que se puede interpretar como un dosificador, que conforme se disuelve, modera el tamaño de los núcleos de hidróxido de hierro que se van formando. Entonces también se confirma la importancia de la radiación ultrasónica para obtener partículas de tamaño uniforme.

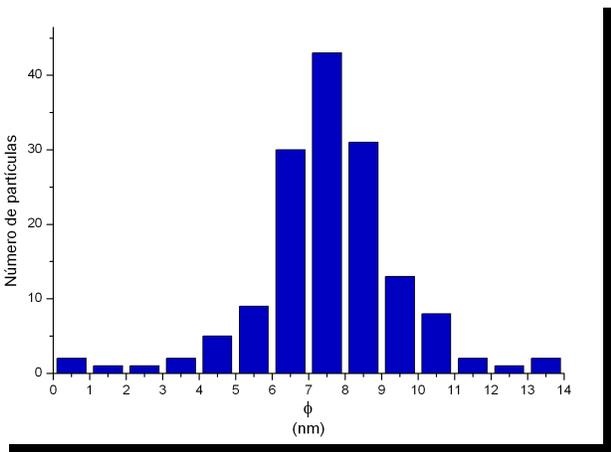
a) Temperatura 50°C; tiempo de reacción 10 min; 70 mL de NH<sub>4</sub>OH.



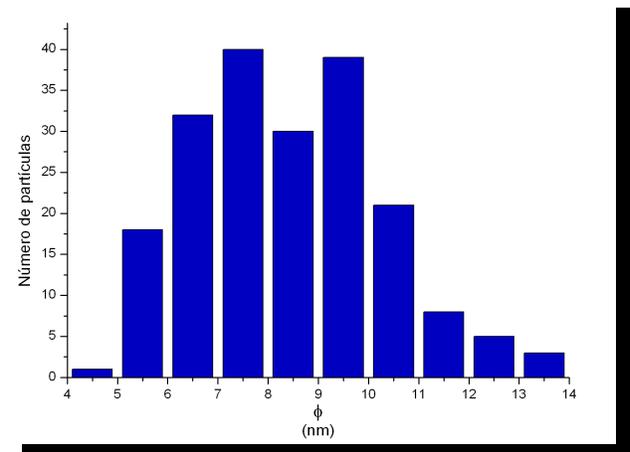
b) Temperatura 50°C, tiempo de reacción 20 min; 70 mL de NH<sub>4</sub>OH.



c) Temperatura 50°C; tiempo de reacción 30 min; 100 mL de NH<sub>4</sub>OH.



d) Temperatura 60°C; tiempo de reacción 15 min; 70 mL de NH<sub>4</sub>OH.



e) Temperatura 60°C; tiempo de reacción 20 min; 70 f)SNU

mL de NH<sub>4</sub>OH

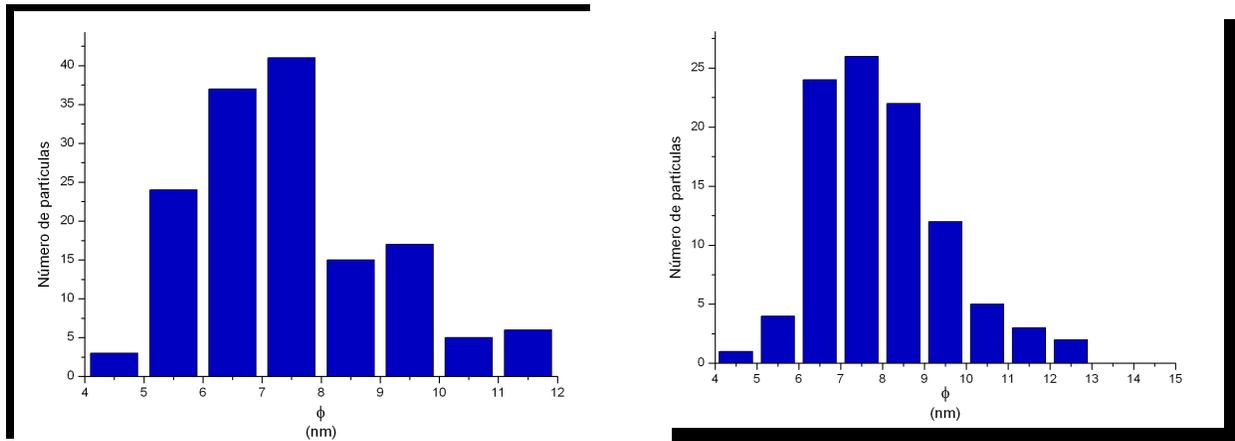


Figura 8.8.1. Histogramas de diámetro de partícula.

### 8.9 Mediciones magnéticas.

En la figura 8.9.1 se muestra la curva que representa la dependencia la inducción magnética, B, sobre el campo magnético, H, para la muestra obtenido a una temperatura de 50 °C, un tiempo de reacción de 30 min en presencia de 100 mL de NH<sub>4</sub>OH. Además, en la figura 8.9.1 se muestra la misma curva para magnetita pura. El objetivo de mostrar estas mediciones consiste en tener una evidencia más para la confirmación de maghemita. De este análisis se midió un campo de magnético máximo de 996 Oe, un campo coercitivo de 47.25 Oe, una magnetización de 0.8853 emu/g y una magnetización remanente de 0.6231 emu/g para maghemita. Mientras que para la muestra de magnetita se obtuvo un campo magnético de máximo de 9.963 Oe, un campo coercitivo de 160.5 Oe, un campo de saturación de 1.917 emu/g y un campo remanente con un valor de 0.2672 emu/g. Como podemos observar el material sintetizado entra dentro de los materiales magnéticamente blandos. A diferencia de la magnetita nuestro producto presenta un campo coercitivo mucho menor que el presentado por magnetita, lo que hace a nuestro material útil en aplicaciones donde se necesiten materiales magnéticos que presenten un fenómeno de histéresis bajo y un campo remanente pequeño, como por ejemplo para la entrega controlada de medicinas o en dispositivos de grabación magnética.

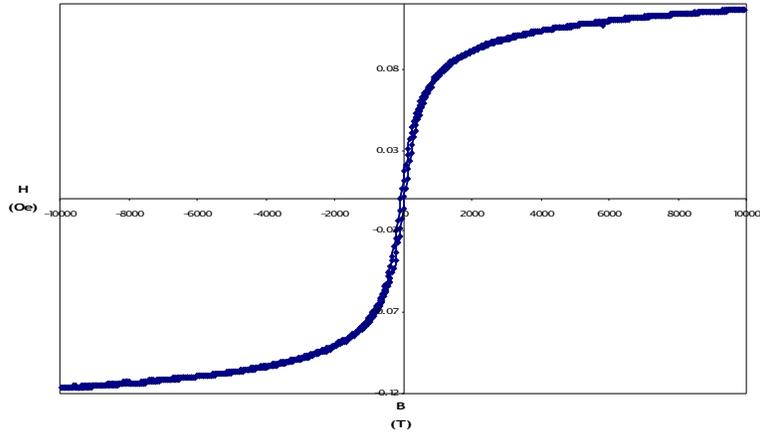


Figura 8.9.1. Curva de dependencia de la inducción magnética B sobre el campo magnético H para el producto obtenido a una temperatura de 50 °C, un tiempo de reacción de 30 min en presencia de 70 mL de NH<sub>4</sub>OH.

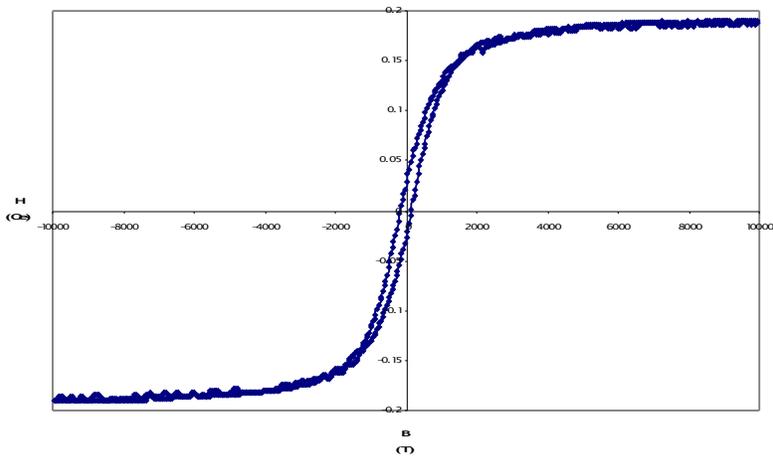


Figura 8.9.2. Curva de dependencia de la inducción magnética B sobre el campo magnético H para magnetita pura.

La figura 8.9.3 muestra el patrón de difracción para el producto monodisperso, con tamaño de partícula de  $7.59 \pm 1.53$  nm, con forma esférica obtenido bajo las condiciones óptimas de síntesis.

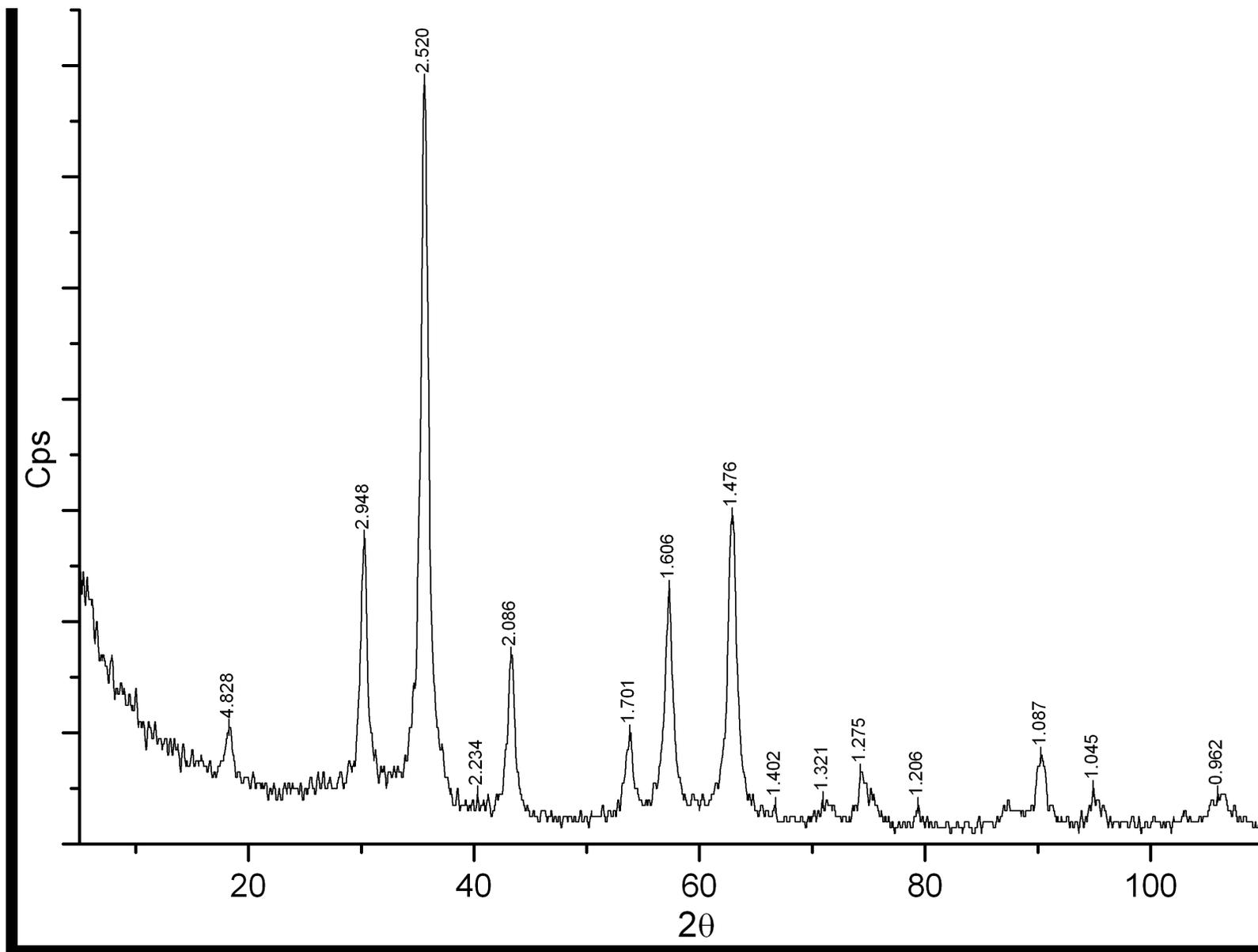


Figura B.9.3. Patrón de difracción del producto obtenido con un tiempo de reacción de 30 min, una temperatura de 50 °C en 100 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 28% en la primera etapa, 150 mL de agua hirviendo durante 10 min y aireación durante 24 hrs.

## Capítulo 9

### Conclusiones.

Se diseñó y desarrolló la síntesis sonoquímica de maghemita químicamente pura con un tamaño de partícula de  $7.59 \pm 1.73$  nm, que presenta propiedades de tamaño, forma y cristalografía uniformes.

Se logró establecer las condiciones óptimas de síntesis para la obtención de un producto que presenta un sistema cristalino cúbico, que corresponde a maghemita C, syn.

Ayudado en los colores reportados<sup>[42]</sup> para cada compuesto de hierro, se logró proponer un mecanismo de reacción para la síntesis propuesta. A partir de los cambios de color observados durante el transcurso de la síntesis se confirmó la formación de una mezcla de hidróxidos de hierro, que dadas las condiciones de presión y temperatura se transforma en  $\delta$  - FeOOH. Este intermediario se confirmó mediante espectroscopia de IR, al observarse bandas de absorción para el enlace Fe-OH. Este compuesto experimenta una hidrólisis, para obtener Fe(OH)<sub>2</sub>, que al contacto con el aire se transforma en magnetita. Finalmente este producto experimenta una oxidación para la formación de maghemita.

Se observó que la radiación ultrasónica en conjunto con la temperatura del medio de reacción, la presión estática del sistema y la atmósfera de reacción, es importante para que la reacción se lleve a cabo en su totalidad y se logre la obtención de productos con una distribución estrecha de tamaños de partícula. El tiempo de reacción es determinante en la distribución de tamaños de partícula y cristalografía uniforme, debido a los mecanismos de nucleación y crecimiento de los productos. La temperatura influye en la velocidad de reacción de los procesos oxidativos, para la formación del producto químicamente puro. El volumen de NH<sub>4</sub>OH empleado asegura una relación molar Fe/OH<sup>-</sup> > 2<sup>[39]</sup>, para la síntesis de un producto con composición química y cristalográfica uniforme.

Las propiedades magnéticas observadas sugieren la posibilidad de que este producto se emplee en aplicaciones biomédicas o para dispositivos de grabación magnética.

Un trabajo a futuro comprende elaborar partículas funcionales a partir del producto obtenido de esta síntesis para su aplicación en estos campos. Así mismo, sería interesante el estudio cristalográfico de este producto para conocer si se trata de una mezcla de sistemas cristalinos, y si es verdad esto, cómo afecta a las propiedades del material.

## Bibliografía.

1. Anbar, M.; Pecht, I. *J. Phys. Chem.* **68** (1954) 352.
2. Bergemann C 1996 *German Patent* DE 19624426 A1.
3. Bronskaya, L. M.; Vigderman, V. S.; Sokol'skaya, A. V.; El'Piner, I. E. *Sov. Phys. Acoust.* 1968.
4. Cao X., Koltypin Y., Katabi G., Prozorov R., Felner I. y Gedanken A., *J. Mater. Res.* **12** (1997) 402.
5. Castellanos Román María A., *Edu. Química* **14** (2003) 207 – 219.
6. Cauchetier M., Croix O., Herlin N. and Luce M., *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 93.
7. Claus, B., *Z. Tech. Physik*, **16** (1935) 80; *Chem. Abstr.* 28 (1934) 955.
8. Cotton F. Albert, Wilkinson Geoffrey. *Química inorgánica avanzada*, México, Editorial Limusa; novena reimpresión, 2001.
9. DelDuca, M.; Yeager, E.; Davies, M. O.; Hovorka, F. *J. Acoust. Soc. Am.* **30** (1958) 301.
10. Den Ouden C J J y Thompson R W *J. Colloid. Interface. Sci.* **143** (1991) 77
11. El'piner, I. E. "*ultrasound: Physical, Chemical and Biological Effects*"; Sinclair, F. A., trans.; Consultants Bureau: New York. 1964.
12. Elpiner, I. E.; Sokolskaya, A. V.; Margulis, M. A. *Nature (London)* **208** (1965) 945.
13. Fievet F, Lagier J P, Blin B, Beaudoin B y Figlarz M. 1989 *Solid State Ion.* **32/33** 198.
14. Fischer, C. H.; Hart, Edwin J.; Heinglein, A. *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 1954.
15. Fischer, C. H.; Hart, Edwin J.; Heinglein, A. *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 3059, 222.
16. Frenzel, H.; Schultes, H. *Z. Phys. Chem. B* **27** (1934) 421
17. González-Carreño T., Mifsud A., Serna C. J. y Palacios J. M., *Mater. Chem. Phys.* **27** (1993) 287
18. González-Carreño T., Morales M. P., Gracia M. y Serna C. J., *Mater. Lett.* **18** (1993) 151.
19. Goodman, J. E. "*High Intensity Ultrasonics. Industrial Applications*", Van Nostradam: Princeton, NJ, 1965.
20. Griffing, V. *J. Chem. Phys.* **18** (1950) 997.
21. Griffing, V. *J. Chem. Phys.* **20** (1952) 939.
22. Hyeon T, Lee S S, Park J, Chung Y and Na H B 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 12798.
23. Hyeon T., Lee S. S., Park J., Chung Y. y Na H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 12798.
24. K.S. Suslick, S.B. Choe, A.A. Cichowlas, M.W. Grinstaff, *Nature*, **353** (1991) 414.

25. LaMer V. K. y Dinegar R H 1950 *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 4847.
26. Margulis, M. A., *Zh. Fiz. Khim.* **59** (1985) 1497.
27. Margulis, M. A.; Didenko; Yu. T.; Gorbanrenko, S. A. *Zh. Fiz. Khim.* **59** (1985) 2026. Henglein, A. *Ultrasonics* **25** (1987) 6.
28. Meldrum F. C., Heywood B. R. y Mann S. *Science* **257** (1992) 522.
29. Messing G. L., Zhang S. y Jayanthi G. V., *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 2707.
30. Miyaga, I. *J. Soc. Org. Syn. Chem.* **27** (1942) 167.
31. Morales M P, González-Carreño T. y Serna C. J. *J. Mater. Reson.* **7** (1992) 2538
32. Murad, E. And Schwertmann, U. (1988) Iron oxide mineralogy of some deep-sea ferromanganese crusts. *Am. Min.* **73**:1395-1400.
33. Néel, L. (1948) Propriétés magnétiques des ferrites: ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Ann. Phys.* **3**:137-198.
34. Ocaña M. Rodríguez-Clemente R. y Serna C. J. *Adv. Mater.* **7** (1995) 212
35. Pileni M P 1993 *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 6961
36. R. Abu Mukh-Qasem, A. Gedanken, *J. Colloid Interface Sci.*, **284** (2005) 489-494.
37. Richards, W. T.; Loomis, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **49** (1927) 3086.
38. Riesz, P.; Verdal, D.; Christman, C. L. *Environ. Health Perspect.* **64** (1985) 233.
39. Roger, J. Atkinson; *Aust. J. Chem.*, **29** (1976) 2149 -58
40. Romenskii, A. V. ; Popok, I. V.; Loboiko, A. Ya. *Atroshchenko Khim. Technol.* **1** (1985) 21; *Chem Abstr* **102** (1985) 120 614z.
41. S. Avivi Levi, Y. Nitzan, R. Dror, A. Gedanken, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 15712.
42. Sata, N.; Watanabe, S.; *Kolloid-Z.* **73** (1935) 50; *Chem. Abstr.* **30** (1935) 13.
43. Schertmann, R. M. Cornell, *Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and Characterization*, Weinheim (federal Republic of Germany), Wiley-VCH, 2da ed., 2000.
44. Schmitt, F. O.; Johndon, C. H.; Olson, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **51** 1929 370.
45. Schmitt, F. O.; Jonson, C. H.; Olson, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **51** (1929) 370.
46. Schultes, H.; Gohr, H. *Angew. Chem.*, **49** (1936) 420.
47. Sehgal, C. M.; Baldo, P. *Ultrasonics* **12** (1974) 25.

48. Shafi K. V. P. M., Ulman A., Dyal A., Yan X., Yang N-L., Estourmés C., Fournes L., Wattiaux A., White H. y Rafailovich M., *Chem. Mater.* **14** (2001) 1778.
49. Shafi K. V. P. M., Ulman A., Yan X., Yang N-L., Estourmés C., White H. y Rafailovich M., *Langmuir* **17** (2001) 5093.
50. Shen S and Zeng H 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 8204.
51. Sugimoto T y Matijevic E *J. Colloid Interface Sci.* **74** (1980) 227
52. Suslick, K. S.; Cline Jr., R. E.; Hammerton, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1983) 5641.
53. Suslick, K. S.; Gawienowski, J. W.; Schubert, P. F.; Wang, H. H.; *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 2299.
54. Suslick, K. S.; Hammerton, D. A.; *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelec., Freq. Cont.* **33** (1986) 143.
55. Suslick, K. S.; Schubert, P. F.; Goodale, J. W. *IEEE Ultrason. Symp. Proc.*, (1981) 612.
56. Weissler, A. *J. Acoust. Soc. Am.* **25** (1953) 651
57. Weissler, A. *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 1077.
58. Weissler, A.; Cooper, H. W.; Zinder, S. *J. Am. Chem. Soc.* **72** 1950 1769.

# Apéndice A

## Propiedades magnéticas.

Todas las propiedades magnéticas de las sustancias se determinan fundamentalmente por las propiedades eléctricas de las partículas subatómicas, electrones y nucleones, Como los efectos magnéticos debidos a nucleones y núcleos son unas  $10^{-3}$  veces los debidos a los electrones, por lo común no tienen ningún efecto perceptible sobre los fenómenos magnéticos que tengan un significado químico directo.

En esta sección se ilustra de forma breve puntos concernientes a las relaciones entre los momentos magnéticos observados en los compuestos paramagnéticos y sus estructuras electrónicas, para más adelante analizar la forma en que los momentos magnéticos se relacionan con las susceptibilidades magnéticas.

Como se menciona anteriormente las propiedades magnéticas de una sustancia depende principalmente de las propiedades de los electrones. Se sabe que los electrones determinan en dos formas estas propiedades; primero debemos considerar a cada electrón como un imán. Que se puede considerar como una esfera con carga negativa girando sobre su eje. Lo cual produce un momento magnético. En segundo término, el movimiento del electrón en su órbita cerrada alrededor del núcleo, produce así mismo un momento magnético. De esta manera las propiedades magnéticas de cada átomo o ion individual dependen de la combinación de estas dos propiedades, a saber, el momento inherente al espín del electrón y e momento orbital, que resulta del movimiento del electrón alrededor el núcleo. Desde un punto de vista cuantitativo estos fenómenos son muy útiles pero no desde un punto de vista cualitativo.

Las unidades del momento magnético son Joule/Tesla, pero este parámetro es frecuentemente expresado en *magnetones de Bohr* ( $\beta$ ). Que puede definirse como el momento magnético fundamental.

$$\beta = \frac{eh}{4\pi m_e c} = 9.2732 \cdot 10^{-24} Am^2$$

Donde  $e$ ,  $m_e$  son la carga y masa del electrón respectivamente y,  $c$  la velocidad de la luz, respectivamente.

De acuerdo con la mecánica cuántica, el momento magnético  $\mu_s$  de un electrón está dado por la ecuación:

$$\mu_s = g\sqrt{S(S+1)}$$

En donde  $s$  es el valor absoluto del número cuántico correspondiente al espín y  $g$  es la relación giromagnética. La cantidad expresada dentro de la raíz representa el valor del momento angular del electrón, de modo que  $g$  resulta ser la relación entre el momento magnético y el momento angular. El valor de  $g$  para el electrón libre es de 2.00023 de manera que para la mayoría de los cálculos se puede tomar como 2.00.

Sin embargo los valores experimentales suelen diferir de los valores calculados solamente en base al espín, siendo en general algo mayores. Esto se debe a que el movimiento orbital también contribuye al momento magnético. La teoría que permite calcular con mayor precisión la contribución orbital es más compleja.

La mecánica ondulatoria permite calcular la contribución orbital empleando la siguiente fórmula:

$$\mu_{s+L} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$$

Donde  $L$  representa el número cuántico del momento angular orbital para el ion o átomo correspondiente.

Cuando una sustancia es puesta en un campo magnético de fuerza,  $H$ , la magnetización  $J$  (momento magnético de la muestra por unidad de volumen), se relaciona a  $H$  por la susceptibilidad magnética,  $\kappa$ , de la sustancia mediante la siguiente relación

$$J = \kappa H$$

La susceptibilidad magnética puede ser expresada en términos de volumen, como  $\kappa$  ( $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$  o  $\text{J T}^{-2} \text{m}^{-3}$ ) o masa  $\chi$  ( $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$  o  $\text{JT}^{-2}\text{kg}^{-1}$ ).

La densidad o flujo de las líneas de fuerza en un sólido colocado en un campo magnético (H) es expresado en la inducción magnética, B, y es dado por la relación.

$$B = \mu (H + J)$$

La tendencia de las líneas magnéticas de fuerza de pasar a través de un medio o incluso a través del vacío es la permeabilidad magnética ( $\mu$ ). Con este parámetro se puede distinguir un material diamagnético ( $\mu < 1$ ) de una sustancia paramagnética ( $\mu > 1$ ). La permeabilidad se define como.

$$\mu = \mu_0 (1 + \kappa)$$

Donde  $\mu_0$  es la permeabilidad del material en el vacío.

El momento magnético (m) es un termino empleado para la cuantificación de las propiedades magnéticas de una sustancia. Este no se mide directamente, pero se obtiene de la medición molar de la susceptibilidad que se relaciona así:

$$\chi = \frac{Nm^2}{3kT}$$

Que puede ser reducida como.

$$m = 2.83\sqrt{\chi T}$$