



UNIVERSIDAD
NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“Nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y BiFeO_3 ”

TESIS

PARA OPTAR AL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

Q. JOSÉ LUIS ORTIZ QUIÑONEZ



TUTOR: Dr. DAVID DÍAZ AÑO: 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco mucho a mi asesor, el Dr. David Díaz por darme la oportunidad de realizar esta tesis en su laboratorio, por guiarme durante el desarrollo de del proyecto, por compartirme su conocimiento científico, y por su apoyo diario durante mis estudios de maestría. También quiero agradecer profundamente al Dr. Inti Zumeta Dubé por sus consejos e interesantes discusiones sobre la interpretación de los resultados obtenidos por las diferentes técnicas.

Agradezco al CONACyT por la beca que me otorgó durante 2 años para la realización de mis estudios de maestría (número de becario: 240049); al proyecto CB2009-SEP-CONACyT: 132094 (Nanopartículas, nanoaleaciones y compositos basados en bismuto); al proyecto colaborativo FP7-NMP-2010-EU-Mexico (*The research leading to these results has received funding from the European Community Seven Framework Programme (FP7-NMP-2010-EU-MEXICO) and CONACYT (BisNano) under grant agreements no. 263878 and 125141, respectively. Functionalities of Bismuth-based nanostructures*). De igual forma, agradezco a la UNAM por contribuir a mi formación académica durante la realización de la maestría.

De igual forma, manifiesto mi gratitud a todos los investigadores, profesores y estudiantes que me ayudaron y apoyaron en la caracterización de las nanopartículas sintetizadas durante el desarrollo de esta tesis. Entre ellos menciono al Dr. José Israel Betancourt Reyes del IIM-UNAM, por su ayuda con las mediciones de las curvas de histéresis magnética y las imágenes de microscopía de barrido electrónico; al Dr. Edilso Reguera Ruiz y al M. en T. A. Omar Reyes, de CICATA U-Legaria del IPN, por su asistencia en las mediciones de análisis termogravimétrico; a la Dra. Patricia Santiago y al Sr. Luis Rendón del IF-UNAM por la obtención de las imágenes de HR-TEM; al Dr. Humberto Arriola Santamaría de la FQ-UNAM y al Dr. Noel Nava Etzana del IMP, por su colaboración en las mediciones e interpretación de los resultados obtenidos por espectroscopía Mössbauer.

También quiero dar las gracias a la USAI de la Facultad de Química por las mediciones de difracción de rayos X en polvos (XRD), ATR–FTIR y análisis elemental, y a los siguientes técnicos académicos: M.C. Nayeli López Balbiaux, QFB Víctor Hugo Lemus, Q.I. Cecilia Salcedo Luna y Q. Marisela Gutiérrez. De la misma manera, agradezco al Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del Instituto Politécnico Nacional por su colaboración en las mediciones de espectroscopía de dispersión Raman.

Agradezco a los sinodales, Dr. Antonio Campero Celis de la UAM-Iztapalapa, Dr. Hugo Torrens Miquel de la Facultad de Química de la UNAM, Dr. Lauro Bucio Galindo del Instituto de Física de la UNAM, Dr. José Israel Betancourt Reyes del Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM, y la Dra. Ana Leticia Fernández Osorio de la FES-Cuautitlán de la UNAM, por sus valiosos aportes, comentarios y correcciones realizadas a la tesis.

Quiero reconocer especialmente la ayuda proporcionada por mis compañeros de laboratorio, el I.Q. Víctor Fabián Ruiz Ruiz, Q. Jazmín Matamoros Contreras, I.Q. Itzeder Alejandro Isunza Rebolledo, Dra. Maiby Valle Orta, M.C, Donají Velazco Arias y a la Q. Giselle Fernández López, en el manejo de equipos y *software* empleados durante el desarrollo de esta investigación. Finalmente, agradezco profundamente a todos los profesores de la UNAM que contribuyeron a mi formación académica.

Este trabajo fue presentado en el QuimiUNAM 2011.

Este trabajo fue realizado en:
Laboratorio 213, Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
División de Estudios de Posgrado
Facultad de Química, UNAM

Tabla de Contenido

Abreviaturas y acrónimos	Pág.
Resumen	
1. Antecedentes	1
1.1. Óxidos de hierro	1
1.2. Magnetita	2
1.3 Maghemita	6
1.4 Ferritas de bismuto	7
1.5 Preparación de ferritas de bismuto, BiFeO ₃	10
1.6 Constantes de formación de complejos de bismuto y hierro	11
2. Problemas a resolver	14
3. Hipótesis	15
4. Objetivos	16
5. Metodología experimental	17
5.1 Reactivos y equipo usado para la caracterización de las NPs de Fe ₃ O ₄ , γ-Fe ₂ O ₃ , y BiFeO ₃ .	17
5.2 Síntesis y caracterización de NPs de magnetita (Fe ₃ O ₄) y maghemita (γ-Fe ₂ O ₃)	22
5.3 Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de bismuto (BiFeO ₃)	23
6. Resultados y discusión	27
6.1.1 Síntesis y caracterización de las NPs de magnetita (Fe ₃ O ₄) y de maghemita (γ-Fe ₂ O ₃).	27
6.1.2 Espectroscopia de absorción electrónica mediante la técnica de reflectancia difusa.	27
6.1.3 Difracción de rayos X en polvos (XRD).	31
6.1.4 Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM).	33
6.1.5 Espectroscopia de absorción en el infrarrojo (FTIR) y en el modo de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).	34
6.1.6 Análisis termogravimétrico (TGA).	36

	Pág.
6.1.7 Espectroscopia de dispersión Raman	38
6.1.8 . Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	39
6.2 Resultados de la síntesis y caracterización de nanopartículas de la ferrita de bismuto (BiFeO ₃).	41
6.2.1 Síntesis y caracterización de las nanopartículas de BiFeO ₃ utilizando citrato de sodio.	41
6.2.1.1 Difracción de rayos X en polvos (XRD).	41
6.2.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).	42
6.2.1.3 Análisis termogravimétrico (TGA).	44
6.2.1.4 Magnetometría de muestra vibrante (SVM)	45
6.2.2 Síntesis y caracterización de NPs de BiFeO ₃ utilizando ácido tartárico.	46
6.2.2.1 Espectroscopia de absorción electrónica mediante la técnica de reflectancia difusa (UV-visible- DRS).	46
6.2.2.2 Difracción de rayos X en polvos (XRD).	48
6.2.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).	49
6.2.2.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)	50
6.2.2.5 Espectroscopia de absorción en el infrarojo en el modo de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).	51
6.2.2.6 Análisis termogravimétrico (TGA).	52
6.2.2.7 Espectroscopia de dispersión Raman.	54
6.2.2.8 Espectroscopía Mössbauer.	56
6.2.2.9 Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	58
6.2.3 Síntesis y caracterización de las nanopartículas de BiFeO ₃ utilizando glicina	59
6.2.3.1 Espectroscopia de absorción electrónica mediante la técnica de reflectancia difusa (UV-visible-DRS).	59
6.2.3.2 Difracción de rayos X en polvos (XRD).	60
6.2.3.3 Espectroscopia de absorción en el infrarojo en el modo de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).	62
6.2.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA).	63
6.2.3.5 Espectroscopía Mössbauer.	64

	Pág.
6.2.3.6 Análisis elemental.	64
6.2.3.7 Magnetometría de muestra vibrante (VSM).	66
6.3 Reacción de acilación de la anilina con anhídrido acético.	68
7. Conclusiones	69
8 Bibliografía	71
Anexos	80
Anexo 1. Propiedades generales de algunos óxidos e hidróxidos de Hierro	81
Anexo 2. Resumen de trabajos sobre la preparación de nanopartículas de Fe ₃ O ₄ preparadas en dispersiones coloidales.	82
Anexo 3.1. Estructuras magnéticas y su tipo. Para cada tipo se representa un octante de la celda unidad magnética.	83
Anexo 3.2. Estructura antiferromagnética tipo G en la BiFeO ₃ .	83
Anexo 4. Resumen de valores de brecha energética de BiFeO ₃ informados en la literatura.	84
Anexo 5. Resumen de las aplicaciones catalíticas de la BiFeO ₃ Publicadas.	85
Anexo 6.1. Propiedades magnéticas de la BiFeO ₃ informadas en la literatura.	86
Anexo 6.2. Propiedades magnéticas publicadas de la Bi ₂ Fe ₂ O ₉ .	88
Anexo 7. Constantes de formación de OH ⁻ , citrato, tartrato y glicinato con Fe ³⁺ , Bi ³⁺ y H ⁺ , a 25 °C y fuerza iónica de 0.1.	89
Anexo 8. Espectros de ATR-FTIR para una muestra de maghemita preparada en agua y posteriormente recubierta con EG.	92
Anexo 9. Espectros de ATR-FTIR de (a) NaNO ₃ y (b) NaNO ₂ .	92
Anexo 10. Espectros de absorción electrónica en el modo reflectancia difusa (UV-visible-DRS) de NPs de BiFeO ₃ obtenidas usando como precursores (a) ácido tartárico y (b) glicina.	93
Anexo 11. Posiciones de los modos de vibración detectados por dispersión Raman (cm ⁻¹) informadas en la literatura, para las NPs de BiFeO ₃ .	94
Anexo 12.1. Esquema que indica la variación del desplazamiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar en función del estado de oxidación, estado de spin y coordinación del Fe.	95

	Pág.
Anexo 12.2. Esquema que indica la variación del desplazamiento isomérico en función del estado de oxidación y número de espines desapareados ($s=1/2$) del Fe.	94
Anexo 13. Celda unidad en perspectiva de la magnetita, representada por el grupo espacial $Fd\bar{3}m$, en la cual 8 cationes de Fe^{3+} (esferas de color celeste) están en intersticios tetraédricos formados por aniones de oxígeno.	97
Anexo 14.A. Teoría de campo cristalino aplicado a los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} rodeados por aniones O^{2-} , tal como ocurre en las NPs de Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$ y $BiFeO_3$.	98
Anexo 14.B. Ferrimagnetismo en magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$).	100
Anexo 14.C. Fenómeno de superintercambio y doble intercambio en la magnetita (Fe_3O_4) y reglas de Goodenough–Kanamori–Anderson (GKA).	102
Anexo 14.D. Energía de intercambio.	104
Anexo 15. Diámetro crítico monodominio para estas NPs de forma esférica de magnetita y maghemita.	105
Anexo 16. Diagrama de especiación de Fe (III) en función del pH, utilizando una concentración de Fe total = 10 μM .	106
Anexo 17. FWMH y tamaño de nanopartículas de magnetita preparadas en agua una mezcla etilenglicol-agua.	107
Anexo 18. Ciclo de histéresis magnética de una muestra de $\gamma-Fe_2O_3$ sin recubrimiento por magnetometría de muestra vibrante.	108
Anexo 19. Ciclo de histéresis magnética de una muestra de NPs de $BiFeO_3$ ($\varnothing = 25$ nm) preparada usando ácido tartárico para promover la formación de los precursores de la reacción.	108

Abreviaturas y acrónimos

Å = angstrom (10^{-10} m)

ATR-FTIR = (*Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared*) reflectancia total atenuada en el infrarojo con transformada de Fourier.

CCD = (*Charge-Coupled Device*) detector con dispositivo de carga acoplada

∅ = diámetros de las nanopartículas

DRS = (*Diffuse reflectance Spectroscopy*) Espectroscopía de reflectancia difusa

Dsp = diámetro crítico superparamagnético

E = campo eléctrico

EDS = (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) Espectroscopia de rayos X de energía dispersada

EG = etilenglicol

emu = (*electromagnetic units*) unidades electromagnéticas

eV = electronvoltio

FFT = (*Fast Fourier Transform*) transformada rápida de Fourier

ν = frecuencia

H = campo magnético

Hc = Campo Coercitivo

HR-TEM = (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*) Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

K = constante de formación

L = ligando

λ = longitud de onda

nm = nanómetro (10^{-9} m)

M = magnetización

M_s = magnetización de saturación

NPs = nanopartículas

P = polarización

SEM = (*Scanning Electron Microscopy*) microscopía de barrido electrónico

TCD = (*Thermal Conductivity Detector*) detector de conductividad térmica

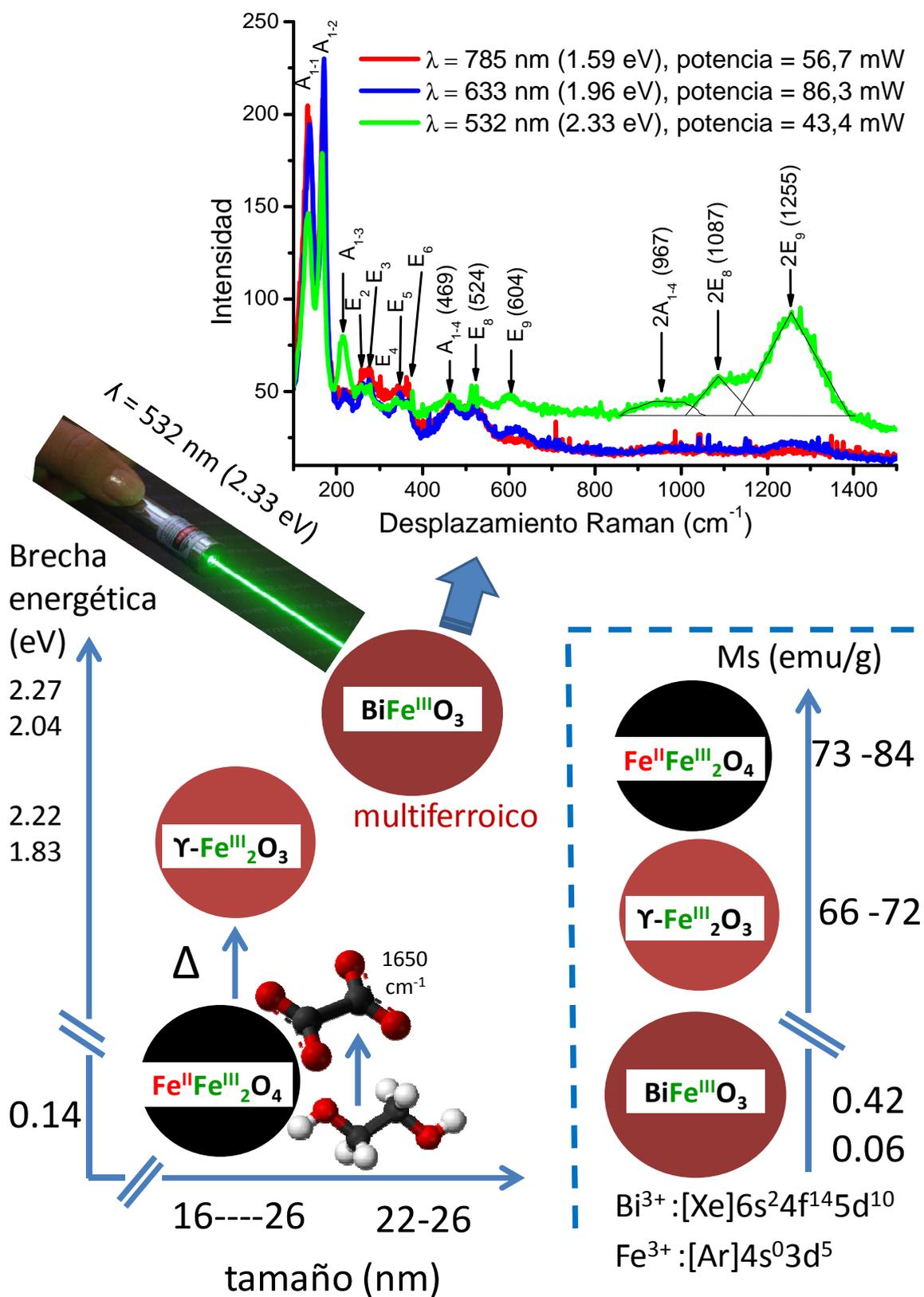
TGA = (*Thermogravimetric analysis*) análisis termogravimétrico

UV-visible-DRS = (*UV-visible-Diffuse reflectance Spectroscopy*) Espectroscopía de reflectancia difusa en la región ultravioleta visible.

VSM = (*Vibrant Sample Magnetometry*) magnetometría de muestra vibrante

XRD = (*X-ray Diffraction*) difracción de rayos X

Resumen gráfico de la tesis



Resumen

En esta tesis se dan a conocer la preparación y medición de las propiedades magnéticas (H_c y M_s) de NPs de magnetita (Fe_3O_4) sintetizadas en agua y en mezclas etilenglicol (EG) - agua. Se encontró que la presencia de 10% EG en el medio de reacción, incrementa el tamaño de las NPs, de 16 a 24 nm. También, se obtuvieron NPs de maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$), a partir del calentamiento de las NPs de Fe_3O_4 , a $180\text{ }^\circ\text{C}$, durante 1h.

También se estudió la interacción del EG y de la glicerina, con la superficie de las NPs de Fe_3O_4 y $\gamma-Fe_2O_3$; esta interacción se estableció mediante el surgimiento de una banda de absorción alrededor de 1650 cm^{-1} , en los espectros correspondientes de ATR-FTIR, que sugieren la posible oxidación del EG y la glicerina. Por medio del análisis termogravimétrico (TGA) y de los espectros de dispersión Raman de estas muestras, se encontró que la presencia del EG en la superficie de las NPs de Fe_3O_4 atenúa la oxidación de estas NPs, desfavoreciendo la formación de la $\gamma-Fe_2O_3$.

Adicionalmente, se sintetizaron NPs de $BiFeO_3$ de tamaños promedio entre 22 y 26 nm, utilizando un método que comprende la formación de una dispersión coloidal, seguida por evaporación del disolvente y posteriormente ocurre una reacción de combustión. Para la formación de los precursores que propician la obtención de las NPs de $BiFeO_3$, se utilizaron tres especies orgánicas: citrato de sodio, ácido tartárico y glicina. Algunos de los resultados más relevantes se resumen en la siguiente tabla:

Especies orgánicas usadas para formar los precursores de $BiFeO_3$	Citrato de sodio	Ácido tartárico	Glicina
Temperatura de calentamiento ($^\circ\text{C}$)	300	500	500
Subproductos	$\gamma-Fe_2O_3$ $Na_wBi_xFe_yO_z$	$Bi_2Fe_4O_9$, $\phi = 5\text{ nm}$	$(BiO)_2CO_3$
Tamaño de las NPs determinadas por el método de Scherrer (nm)	22	25	23
Campo coercitivo, Oe	190, 210	107, 108	(a)
Magnetización de saturación, emu/g	4.4; 5.67	0,32; 0.42	0.06
Atracción por un imán de NdFe	si	si	No
Brecha energética, transición directa, eV		2.27	2.30
Brecha energética, transición indirecta, eV		$2.04 \pm E_{\text{fonón}}$	$2.08 \pm E_{\text{fonón}}$

(a) = valor de campo coercitivo menor al límite de detección del magnetómetro

Utilizando el citrato de sodio o el ácido tartárico, para la formación de los precursores, se formó Bi_2O_3 como subproducto, el cual fue eficientemente removido mediante lavados con un ácido débil, el CH_3COOH . Cuando se usó la glicina, no se formó Bi_2O_3 en cantidades detectables por la difracción de rayos X en polvos (XRD).

Con respecto a las propiedades magnéticas, cuando se usó glicina para la formación de los precursores, se obtuvieron los valores de campo coercitivo (H_c) y magnetización de saturación (M_s) más bajos, lo cual apoya la idea de que no se obtuvieron otras fases magnéticas como subproductos. En este caso particular, hay una explicación posible para inhibir la formación de fases magnéticas secundarias, o del Bi_2O_3 , como subproductos, la cual se fundamenta en los valores de los logaritmos de las constantes de formación del anión glicinato enlazado con H^+ ($\log K = 9.54$), con Fe^{3+} ($\log K = 10.0$) y con Bi^{3+} ($\log K = 10.0$), estos valores son casi idénticos; por tanto, es muy probable que en medio ácido el Fe^{3+} y Bi^{3+} estén distribuidos adecuadamente, para formar la BiFeO_3 , cuando sucede la reacción de combustión.

Un logro importante documentado en esta tesis, es que por primera vez se determinó que las NPs de BiFeO_3 ($\varnothing = 25 \text{ nm}$) exhiben una transición electrónica directa, (el valor correspondiente de la brecha energética es 2.27 eV) y una transición electrónica indirecta ($2.04 \pm E_{\text{fonón}}$). Los trabajos que aparecen en la literatura únicamente indican que hay un tipo de transición, algunos establecen que es directa y otros más, señalan que es indirecta. Por espectroscopia de dispersión Raman, se determinó que cuando se usa una fuente láser de una longitud de onda de 532 nm (2.33 eV), aparecen tres sobretonos de los modos fundamentales A_{1-4} , E_8 y E_9 , lo cual confirma los valores de brecha energética obtenida para la transición directa; puesto que estos sobretonos únicamente aparecen cuando la energía del láser (2.33 eV) está muy próxima a la energía de la brecha energética (2.27 eV).

La presencia de restos de especies nitrato o acetato, en la superficie de las NPs de BiFeO_3 fue cuantificado por TGA, en una atmósfera de N_2 y aire. En ningún caso, el porcentaje de nitratos, más acetatos, fue superior al 0.5%, cuando las muestras se calentaron previamente a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 1 hora.

Con la técnica de HR-TEM se logró confirmar la presencia, a nivel de trazas, de NPs de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\varnothing = 5\text{nm}$), cuando se usó ácido tartárico para la formación de los precursores. Finalmente, espectroscopía Mössbauer se determinaron los valores de desplazamiento isomérico (δ), desdoblamiento cuadrupolar (Δ), campo magnético hiperfino (Bhf) y área relativa (A) a 77 y 300K para determinar la posible presencia de subproductos de Fe. En las NPs de BiFeO_3 preparadas usando glicina en la metodología de síntesis, no se encontró Fe^{2+} .

1. Antecedentes

1.1 Óxidos de Hierro

Los óxidos de hierro son compuestos que se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza y pueden ser fácilmente sintetizados en el laboratorio. Estos óxidos están presentes en la litósfera, atmósfera, hidrósfera, biósfera y pedósfera y juegan un rol muy importante en el intercambio entre estas capas tal como se presenta en la Figura 1. Estos óxidos también están presentes en el planeta Marte, y cuya composición se determinó por técnicas como espectroscopía Mössbauer.

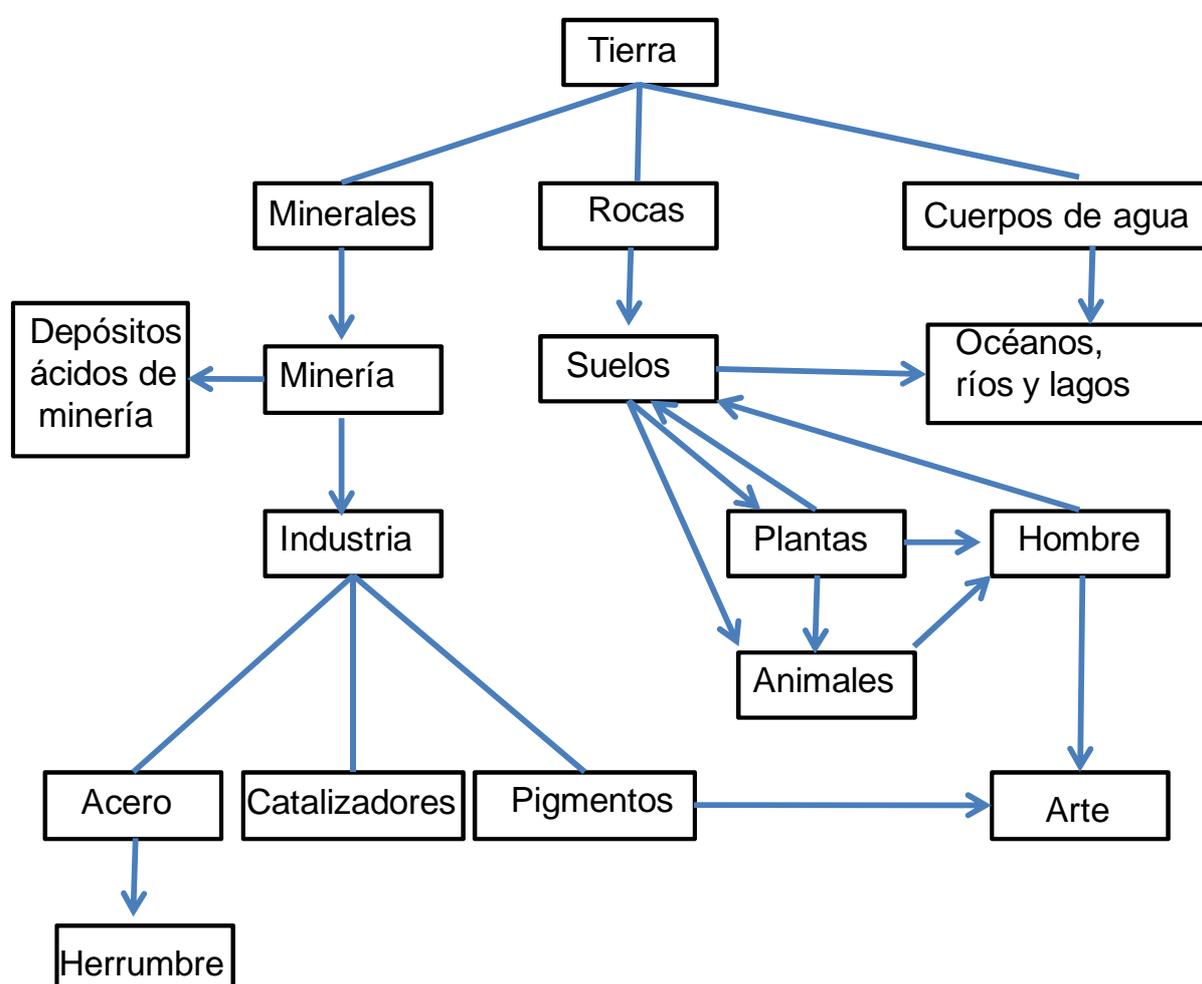


Figura 1. Intercambio de óxidos de hierro entre diferentes componentes del planeta Tierra [1].

Como consecuencia de la amplia distribución de los óxidos de hierro en la naturaleza, diferentes disciplinas científicas tienen un marcado interés en la investigación de estos óxidos tal como se muestra en la Figura 2 [1].



Figura 2. Naturaleza multidisciplinaria de la investigación en óxidos de hierro.

En la Tabla 1 [1] están listados los compuestos que contienen Fe junto con oxígeno y/o OH más comunes. Las propiedades generales como tipo de magnetismo, color, densidad, parámetros de red, sistema cristalino, energías libres estándar de formación y temperaturas de Néel de algunos óxidos, oxo-hidroxo e hidróxidos de hierro están resumidas en el Anexo A.1. Estos compuestos presentan diferentes colores, Figura 3, y por consiguiente pueden ser utilizados a nivel industrial como pigmentos. Los dos pigmentos magnéticos que contienen Fe más importantes son la magnetita (Fe_3O_4) y la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

1.2 Magnetita (Fe_3O_4)

La Fe_3O_4 tiene una estructura cúbica tipo espinela inversa $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, $\text{B}[\text{AB}]\text{O}_4$, con los iones de O^{2-} formando un empaquetamiento compacto fcc, y los cationes de Fe ocupando los huecos tetraédrico y octaédricos. La relación $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en la estructura de la magnetita es 1:2. Los cationes Fe^{3+} ocupan sitios tetraédricos A y octaédricos B. Los cationes Fe^{2+} ocupan solo sitios octaédricos, Figura 4. En el Anexo 13 se presenta la misma figura 4 vista en perspectiva. El momento magnético del Fe^{3+} en sitios A y B desaparece por el efecto de superintercambio del ión

oxígeno; por consiguiente el magnetismo de la magnetita proviene principalmente de los cationes Fe^{2+} [2].

Tabla 1. Oxo-hidroxo, hidróxidos y óxidos de hierro

Oxo-hidroxo e hidróxidos de hierro		Óxidos de Hierro	
Nombre común	Fórmula	Nombre común	Fórmula
Goetita	$\alpha\text{-FeOOH}$	Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$	Magnetita	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$
Akaganéita	$\beta\text{-FeOOH}$	Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Schwertmannita	$\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$	-	$\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	$\delta\text{-FeOOH}$	-	$\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Feroxihita	$\delta'\text{-FeOOH}$	Wüstita	FeO
Ferrihidrita	$\text{Fe}_5(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		
Bernalita	$\text{Fe}(\text{OH})_3$		
	$\text{Fe}(\text{OH})_2$		
Herrumbre verde	$\text{Fe}^{3+x}\text{Fe}^{2+y}(\text{OH})_{3x+2y-z}(\text{A}^-)_z$ $\text{A}^- = \text{Cl}^-, 1/2(\text{SO}_4^{2-})_z$		

goetita



lepidocrocita



akaganéita



ferrihidrita



feroxihita



schwermanita



hematita



magnetita



maghemita



Figura 3. Colores típicos de 9 compuestos comunes de hierro y oxígeno [1].

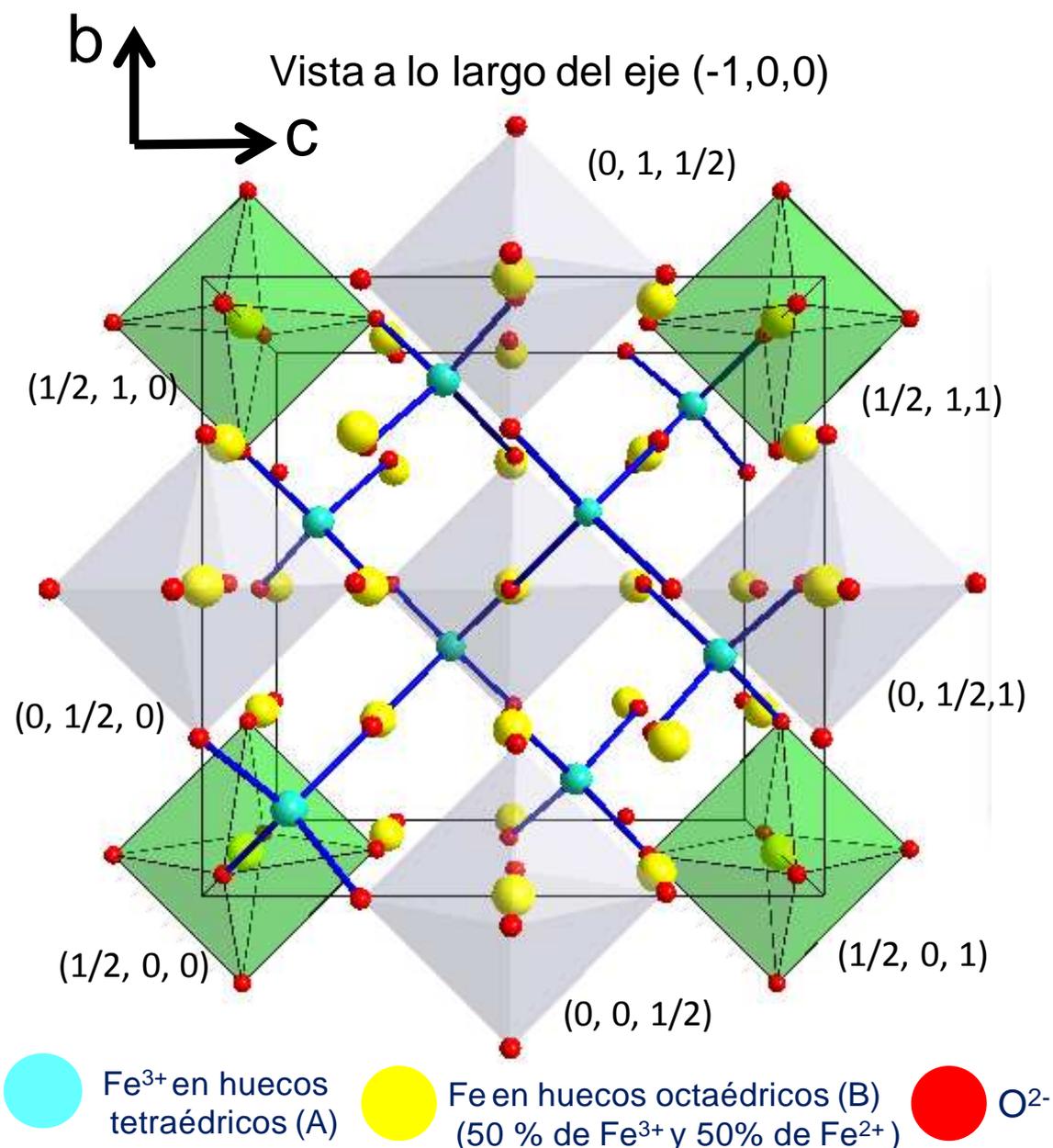


Figura 4. Celda unidad en perspectiva de la magnetita, representada por el grupo espacial $Fd3m$, en la cual 8 cationes de Fe^{3+} (esferas de color celeste) están en intersticios tetraédricos formados por aniones de oxígeno. Los restantes 16 iones (8 de Fe^{2+} y 8 de Fe^{3+}), esferas de color amarillo, están en huecos octaédricos formados por aniones de oxígeno. Las coordenadas atómicas que están entre paréntesis corresponden al centro del octaedro (por claridad solo se dibujaron algunos octaedros. Aunque los aniones de O^{2-} son de tamaño mayor a los cationes de Fe , su tamaño en la figura se redujo considerablemente para poder visualizar claramente la posición de los cationes de Fe . El *software* que se usó para hacer este modelado de la estructura fue Diamond versión 3.2 demo.

La brecha energética de la magnetita es pequeña (0.1 eV) y por consiguiente tiene una de las resistividades más bajas comparadas con otros óxidos [1,13]. La conductividad está entre 100 y 1000 $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ que se aproxima a metálico. Esta alta conductividad eléctrica, se debe a que en los octaedros que comparten una arista, los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} están muy cercanos entre si y consecuentemente los electrones y huecos se pueden mover con facilidad [1].

El tamaño crítico de monodominio publicado para NPs de magnetita, que se ha publicado en la referencia [3] es de 128 nm. El diámetro crítico monodominio para estas NPs de magnetita de forma esférica, obtenido a partir de los valores de magnetización de saturación (M_s), constante de intercambio (A) y constante de anisotropía (K), informados en las referencias [62] y [87] es de 26 y 124 nm, respectivamente (véase el Anexo 15 para los detalles de este valor de diámetro crítico). El diámetro crítico para pasar de NPs ferrimagnéticas a superparamagnéticas (D_{SP}); no ha sido determinado con precisión. A continuación se mencionan algunos trabajos relacionados con este aspecto. Por ejemplo, Feng Dang *et al.* [2] prepararon NPs de Fe_3O_4 cuyo campo coercitivo (H_c) fue de 3.2 mTesla, y una distribución de tamaño de partícula de 20% con tamaño entre 20 y 21 nm; 2% con tamaño entre 18 y 19 nm; 70% con tamaño entre 15 y 16 nm; y 8% con tamaño entre 13 y 14 nm. Por otra parte, S. Sun *et al.* [4] prepararon NPs superparamagnéticas de Fe_3O_4 de 16 nm. Por su parte T. Yang *et al.* [5] establecieron el D_{SP} es de alrededor de 30 nm a temperatura ambiente. Para W. Wu y colaboradores [6] el D_{SP} para la magnetita es menor a 15 nm.

Algunos valores de tamaños de NPs de Fe_3O_4 , campo coercitivo, magnetización de saturación y técnicas de caracterización en la preparación NPs por métodos coloidales están resumidos en el Anexo A.2.

Las principales aplicaciones de las partículas de Fe_3O_4 se listan a continuación [1]:

- ✓ Pigmentos magnéticos para dispositivos de reconocimiento del carácter magnético de las tintas.
- ✓ Tintas de seguridad en documentos y billetes.
- ✓ NPs superparamagnéticas son usadas en metalografía para detectar fallas en motores de aviones.

- ✓ NPs superparamagnéticas recubiertas con dextrano en el tratamiento de cáncer (hipertermia).
- ✓ Remoción de arsénico en aguas subterráneas.
- ✓ Ferrofluidos usados en bocinas, sellos herméticos de ejes rotatorios,
- ✓ Abrasivos (mezclado con Al_2O_3 , corindón).
- ✓ Procesos de separación de minerales aprovechando su alta gravedad específica, dureza y estabilidad química.

La estabilidad de las partículas de Fe_3O_4 con respecto a la oxidación es uno de los principales problemas en un material para almacenamiento magnético de información [7]. S.P Forsmo [8] publicó un estudio de magnetita a granel informando que, a temperatura ambiente de Suecia, la cantidad de Fe^{2+} en la muestra pasó de 23.7 % a 23.4% en un periodo de 4 años.

1.3 Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

La maghemita tiene una estructura cúbica similar a la de la magnetita pero difiere en que todos los átomos de Fe tienen un estado de oxidación de +3. Cada celda unidad contiene 32 átomos de O^{2-} , $21 + 1/3$ de iones Fe^{3+} y $2 + 1/3$ vacancias. 8 cationes ocupan los huecos tetraédricos y los demás cationes están distribuidos aleatoriamente en los sitios octaédricos. Con esto se puede proponer la siguiente fórmula para la maghemita $^{\text{IV}}\text{Fe}_8[^{\text{VI}}\text{Fe}_{13.3}\beta_{2.67}]\text{O}_{32}$ (β = sitios vacantes) con un grupo espacial P4_332 , tal como se muestra en la Figura 5. La maghemita es un semiconductor tipo n y clasificado como ferrimagnético. La brecha energética de este óxido es de 2.03 eV [14]

El tamaño de las NPs de maghemita, a partir del cual son especies superparamagnéticas (Dsp), es menor a 10 nm [15].

La $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es el principal pigmento magnético debido a su estabilidad química y moderado costo. La pureza debe ser $> 99.5\%$, para que resulte útil como pigmento magnético. En los dispositivos para almacenar información, las partículas en forma de agujas, aseguran las mejores propiedades magnéticas, particularmente un campo coercitivo alto ($H_c = 20\text{-}35 \text{ kAm}^{-1}$)

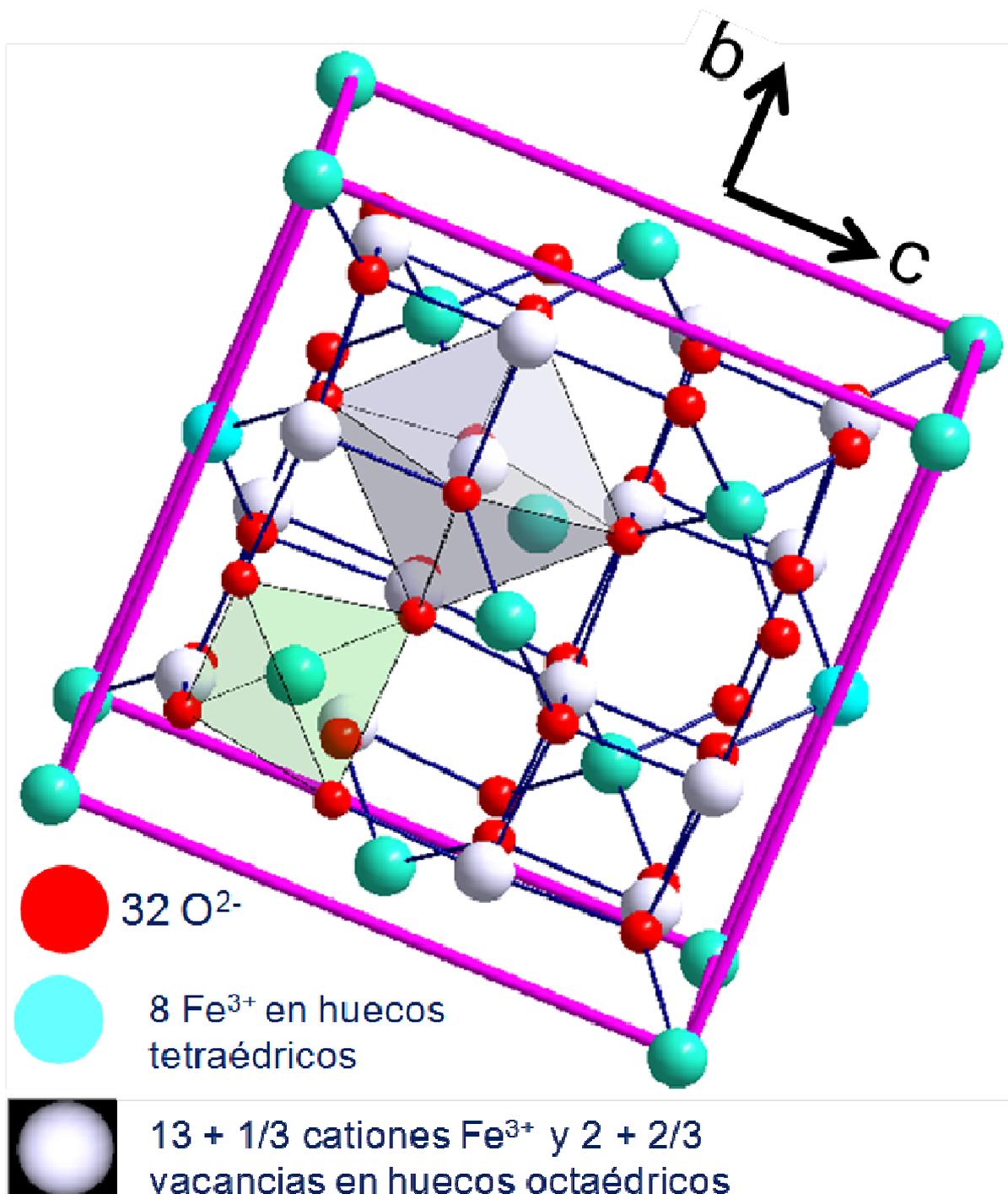


Figura 5. Celda unidad de la maghemita correspondiente al grupo espacial P4₃32.

1.4 Ferrita de bismuto (BiFeO₃)

BiFeO₃ es una perovskita, (véase Figura 6). Cuando se trata de un material a granel es una especie multiferrónica, cuya temperatura de Néel antiferromagnética, es 643 K y su temperatura de Curie ferroléctrica es 1103 K. Con respecto a su estructura magnética, en la BiFeO₃, cada espín del ión Fe³⁺ está rodeado por 6 espines, aproximadamente antiparalelos, pertenecientes a los 6 átomos de hierro más cercanos, por consiguiente

es un material antiferromagnético tipo-G [16,19] (véanse Anexo A.3.1 y A.3.2. para ver los arreglos magnéticos tipo A hasta tipo G). Adicionalmente, la BiFeO_3 tiene una superestructura en forma de cicloide de espín conformada por las subredes ordenadas antiferromagnéticamente, Figura 7, cuyo ciclo es 62 nm [16, 19].

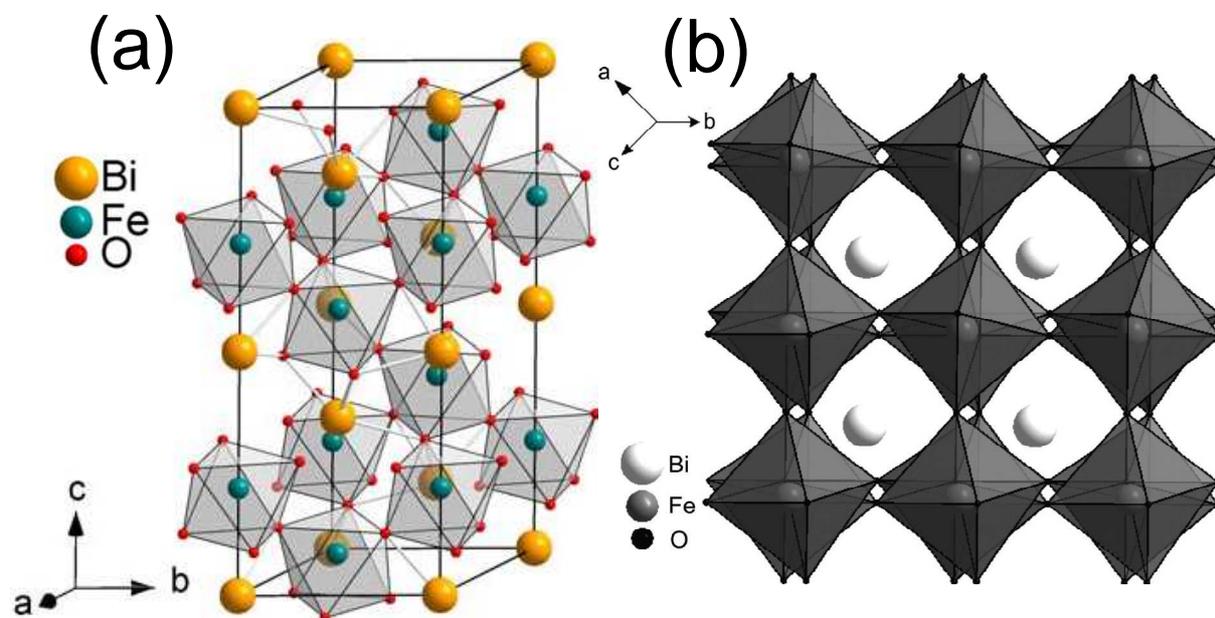


Figura 6. (a) Celda de BiFeO_3 tipo perovskita, distorsionada hexagonalmente, con los cationes Fe^{3+} ubicados en el interior de un octaedro de átomos de oxígeno [17]. (b) Estructura de la BiFeO_3 distorsionada romboédricamente (grupo espacial $R3c$, No. 161) en la cual los cationes de Bi^{3+} no están localizados exactamente en el centro de las cavidades formadas por los octaedros de FeO_6 [18].

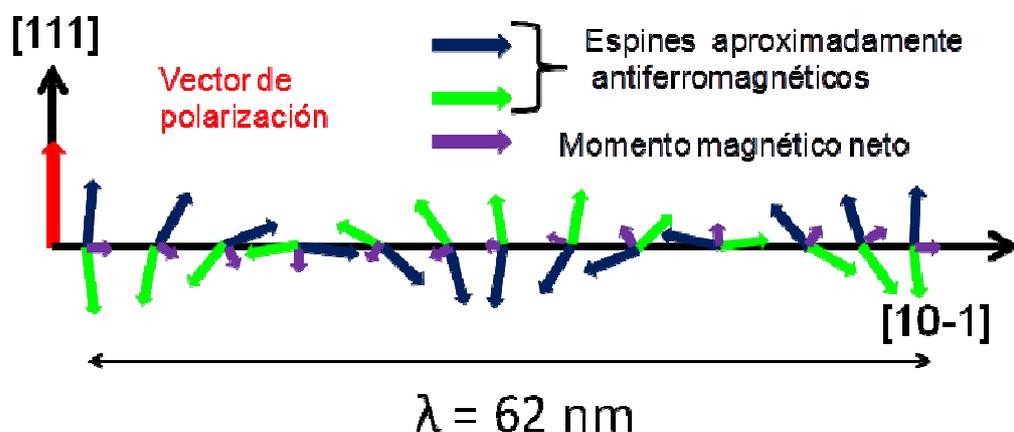


Figura 7. Estructura de espín modulada (cicloide) en la BiFeO_3 cuya longitud es de $62 \pm 2 \text{ nm}$. Cada 62 nm el momento magnético resultante es cero [19].

La propiedad más importante de la BiFeO_3 es que es una especie que exhibe un comportamiento multiferroico, a temperatura ambiente, que se supone consta de una sola fase. Un material multiferroico es aquel que manifiesta un acoplamiento entre dos, de los siguientes tres fenómenos:

- (Anti-) Ferromagnetismo
- (Anti-) Ferroelectricidad
- (Anti-) Ferrolelasticidad

En la Figura 8a se ilustra la relación de estos tres fenómenos. Por ejemplo, si con un campo magnético externo (H) se modifica, tanto la magnetización (M), como la polarización (P) (que está asociada a cargas eléctricas del material) de un material, entonces se trata de una especie multiferroica. De igual forma, si se aplica un campo eléctrico (E) y se modifica, tanto la polarización (P) como la magnetización (M) (que está asociado a los espines del material), también se trata de un material multiferróico.

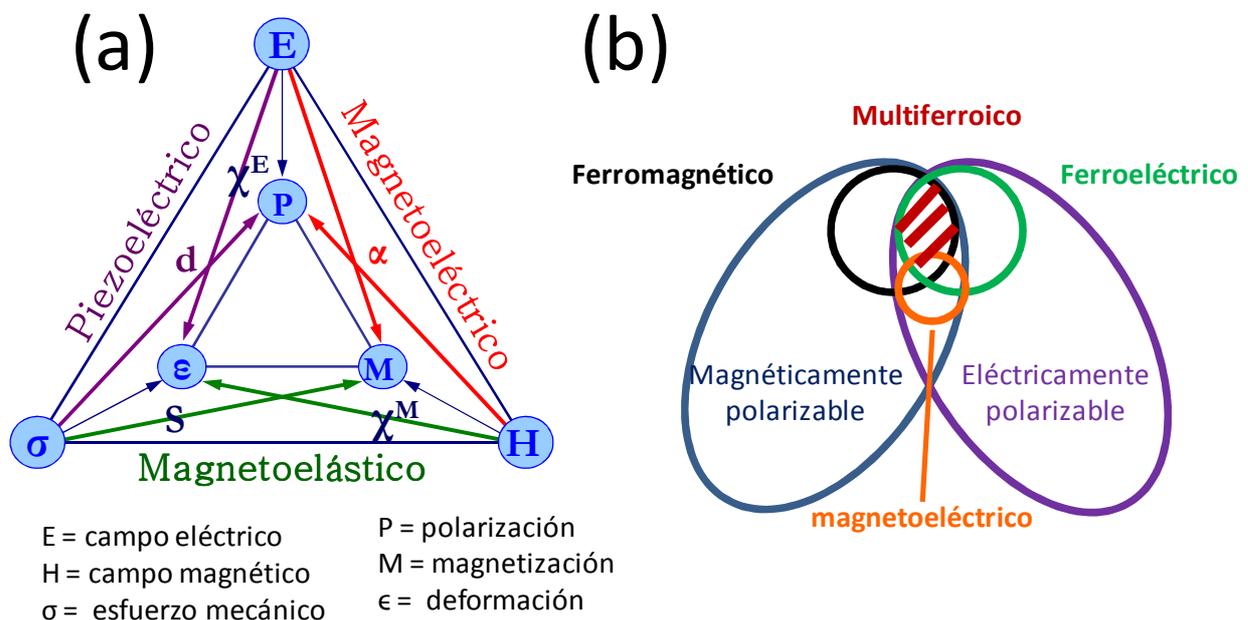
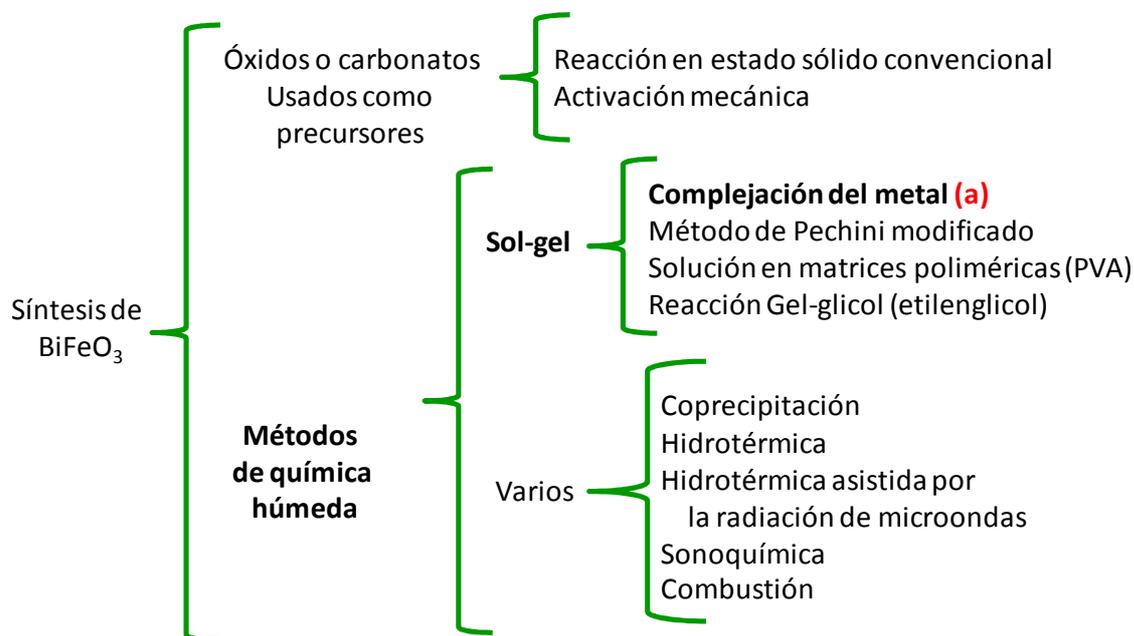


Figura 8. Esquema similar al diagrama de Heckmann, que muestra (a) la relación entre las variables eléctricas, magnéticas y mecánicas en un material multiferroico [20] y (b) Aquí se ilustra un material multiferroico, que es simultáneamente ferromagnético (círculo negro) y ferroeléctrico (círculo verde) [16,21]

1.5 Preparación de ferritas de bismuto, BiFeO_3

Hay publicados diferentes métodos para la preparación de la BiFeO_3 . Silva *et al.* [22], realizaron una compilación cuidadosa sobre los métodos para la preparación de BiFeO_3 , una clasificación de estas rutas de síntesis se ilustra en la Figura 9.



(a) En la subcategoría de **complejación del metal**, se adicionan especies orgánicas tales como ácidos cítrico, tartárico, oxálico o málico y otros ligantes como la trietilamina, glicina, alanina, y varios más, seguida por la evaporación del disolvente y de una combustión ulterior, para la eliminación de materia orgánica.

Figura 9. Clasificación de los métodos para la síntesis de BiFeO_3 adaptado de la referencia [22].

Los valores de brecha energética de las nanoestructuras de BiFeO_3 informados en la literatura varían entre 1.7 y 2.6 eV; y no hay un acuerdo acerca de si la transición electrónica, entre la banda de valencia y la banda de conducción, es directa o indirecta. En el anexo A.4 se compilan estos valores informados por varios autores [23-32], para diferentes tamaños de las nanoestructuras de esta ferrita de bismuto.

Las propiedades catalíticas en la degradación de sustancias como rodamina B, azul de metileno, naranja de metilo ha sido evaluada en diferentes trabajos [24, 25, 27, 33] (véase anexo A.5). De igual forma Saeid *et al.*[34] publicaron que las NPs de BiFeO_3 catalizan la acilación de aminas primarias, alcoholes y fenoles, con altos rendimientos y tiempos de reacción muy cortos.

Con respecto a las propiedades magnéticas de la BiFeO_3 encontradas en la literatura, [23, 33, 35-46], Anexo A.6.1, los valores de magnetización de saturación (Ms) varían entre 0.035 y 10 emu/g; mientras que los del campo coercitivo H_c se

encuentran incluidos en un intervalo amplio, que va de 36 a 1550 Oe. Estas variaciones se atribuyen, principalmente, a tres factores:

- Tamaño de las NPs,
- Presencia de fases magnéticas secundarias ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$)
- Vacancias de oxígeno (y consecuentemente presencia de Fe^{2+})

1.6 Constantes de formación de complejos de bismuto y hierro en agua

Teniendo en cuenta que, hasta el momento, ninguno de los autores que han sintetizado nanoestructuras de BiFeO_3 ha realizado una comparación entre las constantes de unión entre el Bi^{3+} , Fe^{3+} , H^+ con los grupos OH^- , citrato, tartrato, glicinato, oxalato y otros aniones presentes en la reacción de formación de NPs de BiFeO_3 , se decidió incluir esta sección, en la que se presentan las principales especies formadas por Bi^{3+} cuando se disuelve en agua (véase Tabla 2 y 3), y las constantes de unión, correspondientes, tomadas de la literatura (véase Anexo A.7).

Las soluciones acuosas de las sales de bismuto contienen varias especies de bismuto mononucleares y polinucleares, como resultado de la hidrólisis parcial; las cantidades de las diferentes especies dependen de las concentraciones de la sal y del pH de la solución. Las especies catiónicas más importantes son $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$ y $[\text{Bi}_9\text{O}_n(\text{OH})_m]^{5+/6+/7+}$. Las especies mononucleares están presentes en cantidades apreciables, únicamente en soluciones muy diluidas, o cuando los valores de pH son extremos, en soluciones concentradas. Por ejemplo, cuando se tienen soluciones acuosas con las concentraciones $1 \cdot 10^{-5}$ M y 0.1 M de una sal de Bi(III), existen en equilibrio las especies presentadas en la Tabla 2 [47].

En el catión $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$, los 6 átomos de bismuto forman un octaedro unidos por grupos $(\text{OH})^-$ y O^{2-} ubicados en forma alternada sobre superficie de las caras del octaedro (véase la Figura 10) [48]. Finalmente, las constantes de unión entre el Bi^{3+} , Fe^{3+} , H^+ con los grupos OH^- , citrato, tartrato, glicinato informados en la literatura se compilaron en la Anexo A.7.

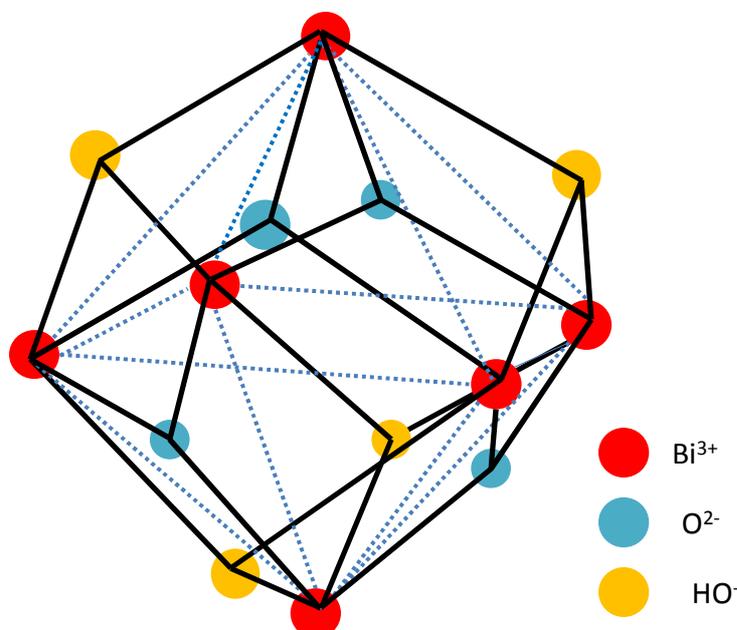
Tabla 2. Especies mononucleares y polinucleares de Bi(III), en diferentes pH y concentraciones [47].

Solución $1 \cdot 10^{-5}$ M de la sal de bismuto			Solución 0.1 M de la sal de bismuto		
Especie	Intervalo de pH	Tipo de especie	Especie	Intervalo de pH	Tipo de especie
$[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	< 3	mononuclear	Bi^{3+} hidratado	< 0	mononuclear
$[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$	0 - 4	mononuclear	$[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$	0 - 3	polinuclear
$[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$	1 - 5	mononuclear	$\text{Bi}_9\text{O}_n(\text{OH})_m]^{5+}$	3 - 13	polinuclear
$[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$	5 - 14	mononuclear	$[\text{Bi}(\text{OH})_4]^-$	> 14	mononuclear
$[\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$	> 11	mononuclear			

Tabla 3. Porcentaje del complejo $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$ a valores de pH cercanos a cero [48] (a)

Muestra en agua	$[\text{Bi}^{3+}]$	$[(\text{CF}_3\text{SO}_3)^{-1}]$ o $[(\text{ClO}_4)^{-1}]$	$[\text{H}^+]$	pH	Fuerza Iónica	% de Bi^{3+} presente como $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$
$\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$	0.662	3.856	1.870	-0.272	5,842	No detectado
$\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$	0.800	5.100	2.700	-0.431	7,500	No detectado
$\text{Bi}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	0.800	3.200	0.800	0.097	5,600	48 ± 1
$\text{Bi}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	1.134	3.902	0.500	0.301	7,304	53 ± 2

(a) Las unidades de concentración en las columnas 2, 3, 4 y 6 son moles/L

**Figura 10.** Estructura de la especie $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{6+}$, en la cual los 6 átomos de bismuto forman un octaedro, unidos por OH^- y O^{2-} . Las líneas azules y punteadas, sólo representan una ayuda para visualizar el octaedro.

A partir de los antecedentes aquí expuestos, se hizo la siguiente sinopsis:

- a) De los óxidos de hierro, los dos pigmentos magnéticos más importantes son la Fe_3O_4 , y el $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Es oportuno mencionar que con el tiempo, lentamente el Fe_3O_4 , si no está protegida su superficie, se oxida y se transforma en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [8]
- b) Los valores de brecha energética informados para las nanopartículas de BiFeO_3 , difieren en magnitud y no está adecuadamente establecido si ocurre una transición directa o indirecta. En ninguno de los trabajos consultados se describe la presencia simultánea de la transición directa e indirecta del electrón en la brecha energética.
- c) Para la BiFeO_3 , algunos de los valores de magnetización de saturación están por encima de 1 emu/g que puede deberse a la presencia de otras fases, que no fueron detectadas y/o identificadas mediante la difracción de rayos X en polvos, o por medio de técnicas espectroscópicas aplicadas.
- d) Para la BiFeO_3 , en ninguno de los trabajos referidos en esta tesis, se ha identificado, o sugerido las especies presentes en las soluciones acuosas, a $\text{pH} \leq 1$, antes de la reacción de formación de los precursores, para la reacción de combustión. Hasta ahora no se habían tomado en cuenta las constantes de unión entre el Fe^{3+} , Bi^{3+} y H^+ , con las especies aniónicas: citrato, tartrato, glicina, u otros precursores orgánicos de la combustión, para ofrecer una posible explicación de la formación de subproductos, tales como: Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.
- e) Es importante determinar la temperatura a la cual la magnetita se transforma a maghemita, con el propósito de establecer cuál de los dos óxidos de hierro predomina como uno de los posibles subproductos en la formación de la BiFeO_3 .

2. Problemas a resolver

La magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) son dos de los pigmentos magnéticos más frecuentemente utilizados a nivel industrial, en medicina y en otras áreas. Sin embargo, uno de los problemas existentes es evitar la oxidación de la magnetita, ya que este proceso conduce a la formación paulatina de maghemita [1,8]. Sería interesante lograr recubrir las NPs de Fe_3O_4 con una especie orgánica barata, que disminuya o inhiba esta oxidación.

Por otro lado, en México, la producción de bismuto en los años 2008 y 2009, fue de 1132 y 854 toneladas, respectivamente [57]. El precio de una libra de bismuto metálico se cotiza en el mercado internacional en aproximadamente \$12.30 dólares americanos; prácticamente se regala este recurso mineral, que por su abundancia en la Tierra es relativamente escaso. Consecuentemente, parece lógico que darle valor agregado al bismuto, mediante procedimientos relativamente sencillos y no costosos, así como darle aplicaciones novedosas, tuviera alguna relevancia para la industria minera mexicana: Esto se puede lograr sintetizando nanoestructuras hechas a base de este elemento que tengan propiedades y aplicaciones novedosas. Tomando en consideración esta problemática, se sabe que la ferrita de bismuto (BiFeO_3) cuando sus partículas tienen un diámetro menor a 62 nm, es el único material multiferróico conocido, de una sola fase, a temperatura ambiente, que exhibe propiedades ferroeléctricas y antiferromagnéticas [16].

Adicionalmente, es deseable contar con BiFeO_3 nanoestructurada, de unos 30 nm de diámetro promedio, de alto grado de pureza y consecuentemente, lograr una caracterización lo más completo posible de estos materiales, cuyas propiedades medidas corresponda a las NPs de BiFeO_3 y no a un subproducto como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Bi_2O_3 , o una fase amorfa.

3. Hipótesis

Las hipótesis del presente trabajo fueron las siguientes:

- a. El recubrimiento de las nanopartículas de Fe_3O_4 con moléculas orgánicas tales como etilenglicol, o glicerina, previene y/o inhibe, la transformación de estos nanocúmulos a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
- b. Los tamaños de las NPs de magnetita, pueden variar dependiendo de la composición del disolvente.
- c. En la obtención de las nanopartículas de BiFeO_3 , por un método de disolución, seguida de un proceso de combustión, la pureza, el rendimiento, el mecanismo de reacción y el tamaño, es muy probable que dependan marcadamente del compuesto orgánico usado como precursor combustible en la síntesis.
- d. El Bi_2O_3 , que es uno de los principales subproductos en la obtención de las nanopartículas de BiFeO_3 , este óxido se puede eliminar utilizando un ácido débil adecuado.

Las preguntas de investigación planteadas fueron las siguientes:

¿Qué efecto tiene el etilenglicol, cuando se usa como disolvente, en la síntesis de las nanopartículas de Fe_3O_4 ?

¿Cuáles son los valores de brecha energética, magnetización de saturación y campo coercitivo de las nanopartículas de BiFeO_3 que se obtengan?

4. Objetivos

- Sintetizar, estabilizar y caracterizar completamente, nanopartículas de magnetita y maghemita, con diferentes diámetros.
- Determinar si algunos polialcoholes, como el etilenglicol y la glicerina, cuando se usan como modificadores de superficie de las nanopartículas de magnetita, son capaces de evitar su ulterior oxidación.
- Aislar, identificar, caracterizar y de ser posible evitar, o al menos disminuir, la formación de subproductos durante la síntesis de las nanopartículas de BiFeO_3 .
- Sintetizar y caracterizar completamente a las nanopartículas de BiFeO_3 preparadas mediante una ruta de síntesis propia, con estándares de alta pureza y con tamaños inferiores a 30 nm.
- Determinar cuál es la influencia de las especies orgánicas que se usan como precursores combustibles en la formación de las nanopartículas de BiFeO_3 .

5. Metodología Experimental

5.1 Reactivos y equipo usado para la caracterización de las NPs de Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, y BiFeO_3

A continuación se describen la marca y la pureza de cada uno de los reactivos empleados para la realización del presente trabajo:

- Cloruro ferroso tetrahidratado, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, > 99%)
- Cloruro férrico hexahidratado, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, > 98%)
- Hidróxido de sodio, NaOH (J.T. Baker, 98.15%)
- Etilenglicol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (Analytyca, 99.1%)
- Glicerina, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (Reproquifin, 99.5%)
- Citrato de sodio tribásico dihidratado, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%)
- L-(+)- Ácido tartárico, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (Alfa Aesar, 99%)
- Tartrato de sodio, $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (J.T. Baker, no disponible)
- Glicina, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (Aldrich, 99%)
- Nitrate de bismuto pentahidratado, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, > 98%)
- Nitrate férrico nonahidratado, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (J.T. Baker, 99.6%)
- Ácido acético glacial, CH_3COOH (J.T. Baker, 99.9%)
- Ácido nítrico diluido, HNO_3 (J.T. Baker, 64.7%)
- Acetona, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (J.T. Baker, 99.6%)
- Nitrito de sodio, NaNO_2 , (J.T. Baker, 99.9%)

Para la medición de los espectros de absorción electrónica, por medio de la técnica de reflectancia difusa, en la región ultravioleta visible, se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible (Ocean Optics CHEM-2000) equipado con una fibra óptica de doble trayectoria, acoplada a un PC, el *software* que se usó para el registro de los espectros es el *OOIbase32, version 1.0.0.8, de Ocean Optics Inc. (1999)*.

Los espectros de infrarojo fueron colectados utilizando un espectrofotómetro ATR-FTIR, marca Perkin Elmer, con detector de diamante y con posibilidad de aumentar la presión sobre la muestra. El intervalo de medición de 400 a 4000 cm^{-1} .

Los difractogramas de rayos X en polvos fueron tomados en un equipo Siemens (D5000), irradiando con la $K\alpha$ del cobre $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ con filtro de níquel para contrarrestar la fluorescencia del hierro.

Los espectros de dispersión Raman fueron obtenidos usando un espectrómetro Raman dispersivo, marca *Horiba*, equipado con fuente láser con longitudes de onda (λ) de 532, 633 y 785 nm, y potencia del láser 43.4, 86.3, y 56,7 mW, respectivamente. Para detectar la luz dispersada, tiene un detector con dispositivo de carga acoplada (CCD, de sus siglas en inglés) tipo *Synapse®*, termoeléctricamente enfriado a $-75 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los ciclos de histéresis magnética (M-H) de las muestras nanoestructuradas en polvo, se midieron en un magnetómetro de muestra vibrante (LDJ, 9600), a temperatura ambiente. El campo magnético externo máximo es de 17600 Oersteds.

Los termogramas fueron obtenidos utilizando un equipo de análisis térmico *TGA Q5000 V3.10 Build 258*, Marca TA, usando como gases de arrastre aire y nitrógeno (25 mL/min), en modo modulado, utilizando una rampa de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, que va desde la temperatura ambiente hasta 500 o $850 \text{ }^\circ\text{C}$, dependiendo de la composición de la muestra.

Las imágenes de las nanopartículas obtenidas por Microscopía Electrónica de Trasmisión de Alta Resolución fueron tomadas en un microscopio tipo JEOL 2010 FasTEM a un voltaje de aceleración de 400 KV. Las imágenes fueron procesadas con el *software Digital Micrograph 1.2*.

Las imágenes de las nanopartículas por Microscopía de Barrido Electrónico se tomaron en un microscopio marca JEOL (*Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM-7600F*) con detector de electrones secundarios, electrones retrodispersados. Para la cuantificación del % atómico de Bi, Fe y oxígeno en la muestra, se utilizó el detector en el modo EDS (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*). Teniendo en cuenta que las NPs de BiFeO_3 son no conductoras, estas se adhirieron a una cinta de grafito y entonces se colocó sobre un portamuestras de latón (una aleación de Cu y Zn) que no interfiere con los elementos a medir.

La simulación de los patrones de difracción de electrones (en el espacio recíproco) y los difractogramas de rayos X, fueron realizadas utilizando el *software* especializado *CaRIne*

Crystallographic versión 3.1, partiendo del sistema cristalino, grupo espacial, parámetros de red, y posiciones atómicas para el compuesto de interés.

Para la cuantificación de los residuos de C, N e H en las NPs de BiFeO₃ se usó un analizador elemental Perkin Elmer 2400, equipado con una columna rellena con óxido tungstíco anhídrido (WO₃) para catalizar la conversión de los compuestos procedentes de la combustión (NO_x, SO₃, etc.) a aproximadamente 1000 °C, a N₂, SO₂, H₂O y CO₂. Para la cuantificación de los elementos, tiene una columna de separación cromatográfica acoplada a un detector de conductividad térmica (TCD). El compuesto utilizado para la calibración del equipo fue cistina y el gas de arrastre helio.

Las constantes dieléctricas de los disolventes se obtuvieron a las temperaturas de 22 y 50 °C, usando un medidor de constantes dieléctricas (*870 liquid dielectric constant meter*), marca *BrookHaven Instruments Corporation* (BTC), equipado con una sonda conformada por dos cilindros concéntricos de acero inoxidable.

Los espectros Mössbauer fueron medidos a 300 y 77 K con un espectrómetro Mössbauer de aceleración constante (*Wissel-Electronic*) operado en geometría de transmisión en modo triangular. La fuente usada fue ⁵⁷Co en matriz de Rh con una actividad de 925 MBq (25 mCi). La escala de velocidad y todos los datos están referidos a la especie absorbente α-Fe metálico a 20 °C. Los espectros de absorción fueron ajustados usando el programa NORMOS.

En la Tabla 4 se presenta la información que se espera obtener por cada una de las técnicas anteriormente mencionadas.

Tabla 4. Información que se espera obtener por cada una de las técnicas de caracterización mencionadas en esta sección.

Técnica de caracterización	Información que se espera obtener
Reflectancia difusa	Perfil de absorción electrónica para diferenciar entre magnetita y maghemita. Valor de la brecha energética de las NPs de interés. Transiciones electrónicas directas e indirectas en las NPs.

Técnica de caracterización	Información que se espera obtener
Espectroscopía de adsorción en el infrarojo (ATR-FTIR)	<p>Bandas de absorción correspondiente a la Fe_3O_4, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y BiFeO_3, etilenglicol y glicerina para confirmar su naturaleza o formación durante la reacción.</p> <p>Bandas de absorción correspondiente a los productos de oxidación del etilenglicol y glicerina, sobre la superficie de las NPs de Fe_3O_4, y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.</p> <p>Bandas de absorción en el IR de NO_3^- y carbonatos básicos de Bi durante la preparación de las NPs de BiFeO_3 en el óxido.</p>
Difracción de rayos X en polvos (XRD)	<p>Presencia de las NPs de Fe_3O_4, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y determinar su tamaño de grano, utilizando la ecuación de Scherrer.</p> <p>Presencia de las NPs de BiFeO_3 y su tamaño de grano, utilizando la ecuación de Scherrer, junto con los posibles e indeseables subproductos, tales como $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, Bi_2O_3, $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, etc.</p> <p>Fases intermediarias que se forman durante la obtención de las NPs de BiFeO_3, para luego proponer un esquema de reacción.</p>
Análisis termogravimétrico	<p>Temperatura a la cual ocurre una ganancia de masa, en una atmósfera de aire, de las NPs de Fe_3O_4 recubiertas con etilenglicol. (De esta manera se puede determinar en qué proporción el etilenglicol disminuye la oxidación de Fe_3O_4 a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).</p> <p>Presencia de restos de aniones NO_3^-, citratos, tartratos y glicinatos en las NPs de BiFeO_3, para encontrar la temperatura adecuada a la cual deben ser calentadas para obtenerlas libres de NO_3^- u otras especies orgánicas.</p>
Microscopía Electrónica de Trasmisión de Alta Resolución (HR-TEM)	<p>Confirmación de presencia de las NPs de interés, junto con los posibles subproductos a nivel de trazas, que no sea posible encontrarlos o identificarlos por difracción de rayos X.</p> <p>Visualizar la forma de las NPs y en lo posible determinar su tamaño.</p> <p>Visualizar posibles fases amorfas, que acompañen las NPs de BiFeO_3, y que indican que la reacción no fue completa.</p>

<p>Microscopía de Barrido Electrónico (SEM)</p>	<p>Proporción de Fe:Bi en las NPs de BiFeO₃ (que debe ser de 1:1 o un valor muy cercano a 1) por medio de la técnica SEM-EDS. Homogeneidad en las microestructura de las NPs de BiFeO₃ para establecer con cual procedimiento de síntesis se obtienen mejores resultados.</p> <p>Tamaño aproximado de las NPs de BiFeO₃.</p>
<p>Espectroscopía Mössbauer</p>	<p>Presencia de cationes Fe²⁺ en las NPs de BiFeO₃, que se generan alrededor de las vacancias de O²⁻. Los cationes Fe²⁺ propician la indeseable corriente de fuga en materiales multiferroicos, debido al movimiento de un electrón (<i>hopping</i>) del Fe²⁺ hacia el Fe³⁺.</p> <p>Bandas adicionales a las ya informadas para la BiFeO₃, que puedan indicar la presencia de un subproducto.</p> <p>Parámetros de campo magnético hiperfino, desplazamiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar a 300 K y 77 k. Estos parámetros ayudan a determinar la posible presencia de otras fases secundarias que contienen Fe.</p>
<p>Espectroscopía de dispersión Raman</p>	<p>Determinar el grado de oxidación de la Fe₃O₄ a γ-Fe₂O₃ para establecer si el recubrimiento con etilenglicol puede disminuir dicha oxidación, teniendo en cuenta que los espectros de estos dos óxidos de Fe son diferentes.</p> <p>Determinar en cuál longitud de onda del láser (λ), las NPs de BiFeO₃ presentan dispersión Raman resonante y compararlo con el valor de brecha energética de estas NPs.</p>
<p>Magnetometría de muestra vibrante</p>	<p>Ciclos de histéresis magnética de las nanopartículas.</p> <p>Magnetización de saturación (Ms) y campo coercitivo (Hc) de las NPs de Fe₃O₄ y γ-Fe₂O₃ para luego establecer una relación con los tamaños y microestructura de las NPs, previamente determinados por difracción de rayos X.</p> <p>Los valores de Ms y Hc de las NPs de BiFeO₃, para compararlos con los valores informados en la literatura e identificar la posible presencia de subproductos con fases magnéticas.</p>

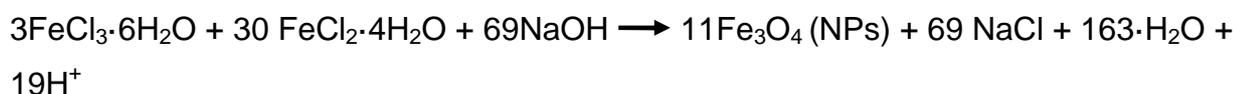
5.2 Síntesis y caracterización de NPs de magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Se realizó la síntesis de nanopartículas de magnetita en disolución, usando una modificación al procedimiento indicado en la referencia 2. A continuación se describe una preparación típica: en un matraz erlenmeyer se colocan 230 mL de agua desionizada y se calienta a 50 °C, se agregan 0,49625 g ($2,5 \times 10^{-3}$ moles) de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 0,06754 g ($2,5 \times 10^{-4}$ moles) de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y esta mezcla de reacción se agita por 3 minutos. A continuación, se adicionan 5 mL de NaOH 2N, con agitación vigorosa, para alcanzar el valor de pH =12. Una vez que se agrega la disolución alcalina, se obtiene un precipitado negro que indica la formación de la magnetita. La mezcla final se deja reaccionar durante dos horas, con agitación manual constante.

El precipitado de color negro se lava 2 veces con 10 mL de agua desionizada para eliminar la mayor cantidad posible de subproductos formados durante el curso de la reacción. Para la separación de la magnetita del agua de lavado, se usa un imán de NdFe (de dimensiones 1.875" x 0.875" x 0.393"), el cual se pasa por la parte exterior del vaso de precipitados que contiene a la magnetita recién obtenida y el agua. Finalmente, el precipitado se lava dos veces con 7 mL de acetona y se deja secar al vacío (56 kPa), a 40 °C, durante 3 horas.

El agua desionizada que se utilizó para preparar la solución de hidróxido de sodio se debe calentar previamente a 75 °C, para eliminar el CO y CO_2 que puede interferir en la reacción y luego se deja enfriar a 25 °C, e inmediatamente se le agregan las granallas de NaOH.

La reacción química que se lleva a cabo es la siguiente.



El diagrama de especiación de Fe (III) en agua, en función del pH, aparece en el Anexo 16. Para la formación de la magnetita se ha propuesto como producto de partida tetrameros como el $[\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_6]^0$, que contienen 3 puentes $\mu\text{-OH}$, formados por medio de reacciones de olación y oxolación [89].

Para una discusión sobre los intermediarios involucrados en la formación de la magnetita y otros óxidos de hierro, se sugiere ver el capítulo 13 de la referencia [1].

También se ensayó con un medio de reacción formado por etilenglicol (OHCH₂CH₂OH) y agua, para determinar el efecto sobre el tamaño de las nanopartículas de Fe₃O₄. Las proporciones de agua etilenglicol fueron las siguientes: 100 : 0; 90 : 10; 70 : 30. A estas mezclas de disolventes se les midió el pH inicial, así como la constante dieléctrica, a 22 y 50 °C.

Para la obtención de la maghemita, se calienta la magnetita a 180 °C, durante 1 hora, tal como se ilustra en el siguiente esquema:



Magnetita (polvo de color negro)

Maghemita (polvo de color café)

Para recubrir las NPs de Fe₃O₄ y γ-Fe₂O₃ con etilenglicol, o glicerina, se suspende la muestra en polvo, en 3 mL del disolvente, durante 12 horas y luego se separan las nanopartículas con un imán, se retira el disolvente y se calienta a 40 °C, al vacío (56kPa) durante 1 hora.

El siguiente paso en el desarrollo de la tesis fue caracterizar la magnetita obtenida mediante FTIR, ATR-FTIR, espectroscopía de absorción electrónica en el modo de reflectancia difusa, difracción de rayos X en polvos, magnetometría de muestra vibrante, análisis termogravimétrico en atmósferas de aire y de nitrógeno y HR-TEM.

5.3 Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de bismuto (BiFeO₃).

En la Figura 11 se muestra el esquema del procedimiento usado para la síntesis de nanopartículas de BiFeO₃, y que se describe con detalle a continuación: En un vaso de precipitados de 150 mL se colocan 1.94028 g (0.004 moles) de Bi(NO₃)₃·5H₂O; 1.61600 g (0.004 moles) de Fe(NO₃)₃·9H₂O, 40 mL de agua desionizada y se agita constantemente, luego se adicionan 2.8 mL de ácido nítrico al 64.7% y se deja reaccionando hasta que la sal de bismuto se disuelve completamente.

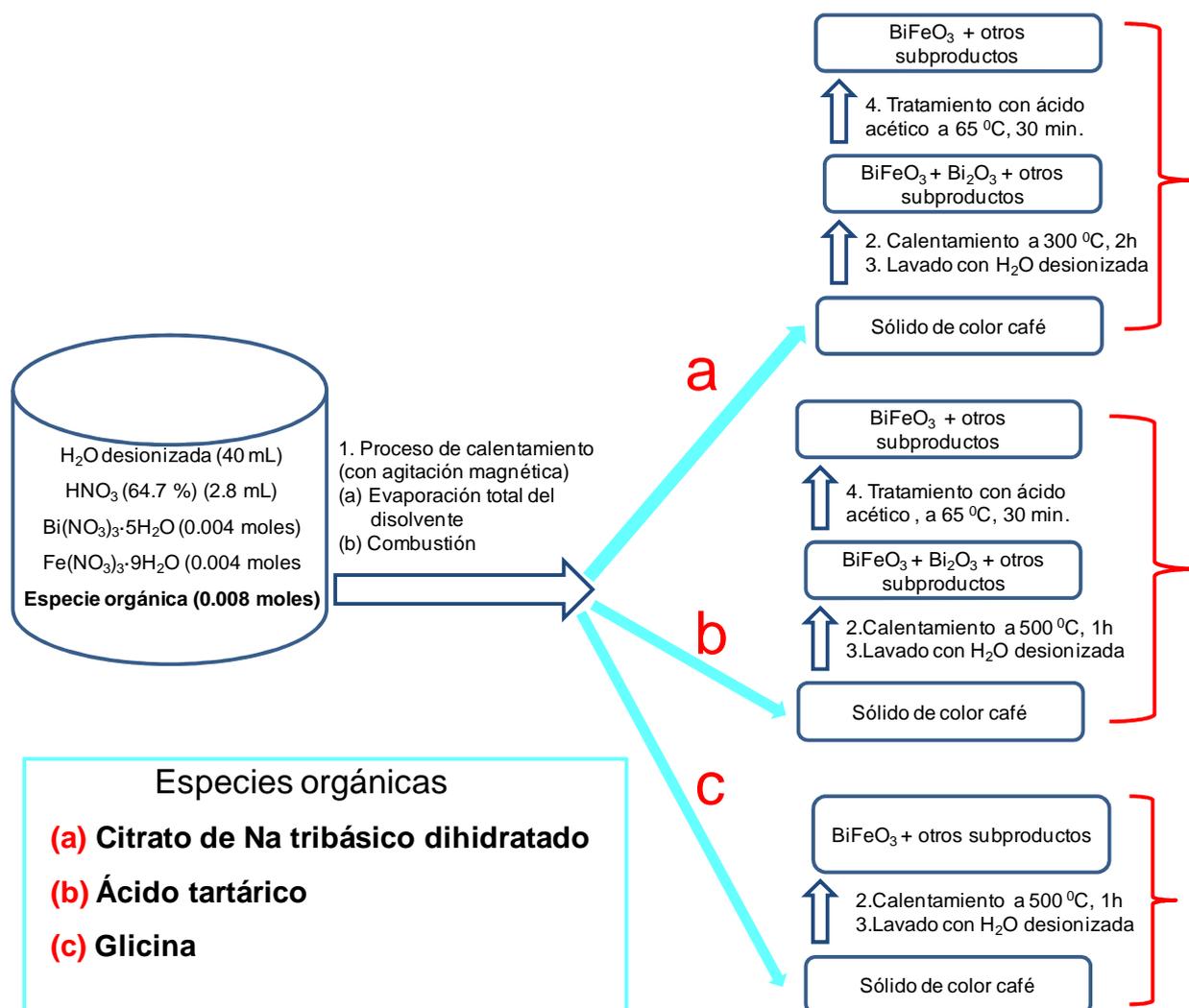


Figura 11. Esquema general para la síntesis de las nanopartículas de BiFeO₃ usando **(a)** citrato de sodio tribásico dihidratado, **(b)** ácido tartárico y **(c)** glicina, como precursores de la reacción de combustión.

A continuación, se agregan 2.37673 g ($8 \cdot 10^{-3}$ moles) de alguno de los siguientes tres reactivos: (i) citrato de sodio tribásico dihidratado, (ii) ácido tartárico, o (iii) glicina, con lo cual la solución adquiere un color amarillo claro y un valor de pH < 1. Posteriormente, se calienta sobre una placa hasta evaporar todo el líquido, punto en el cual se desprenden burbujas y luego se desprende en forma repentina una gran cantidad de gases de color café, y ocurre la correspondiente combustión durante 1 o 2 horas. Para la remoción de dichos gases (principalmente CO₂, NO₂ y vapor de H₂O) se usó una campana de extracción.

El polvo obtenido se lava 5 veces con 10 mL de agua desionizada, en cada turno; y finalmente se lava con 7 mL de acetona.

Para eliminar el Bi_2O_3 de la ferrita de bismuto se agregaron 4,5 mL de CH_3COOH glacial, tal como se muestra en la Figura 12.

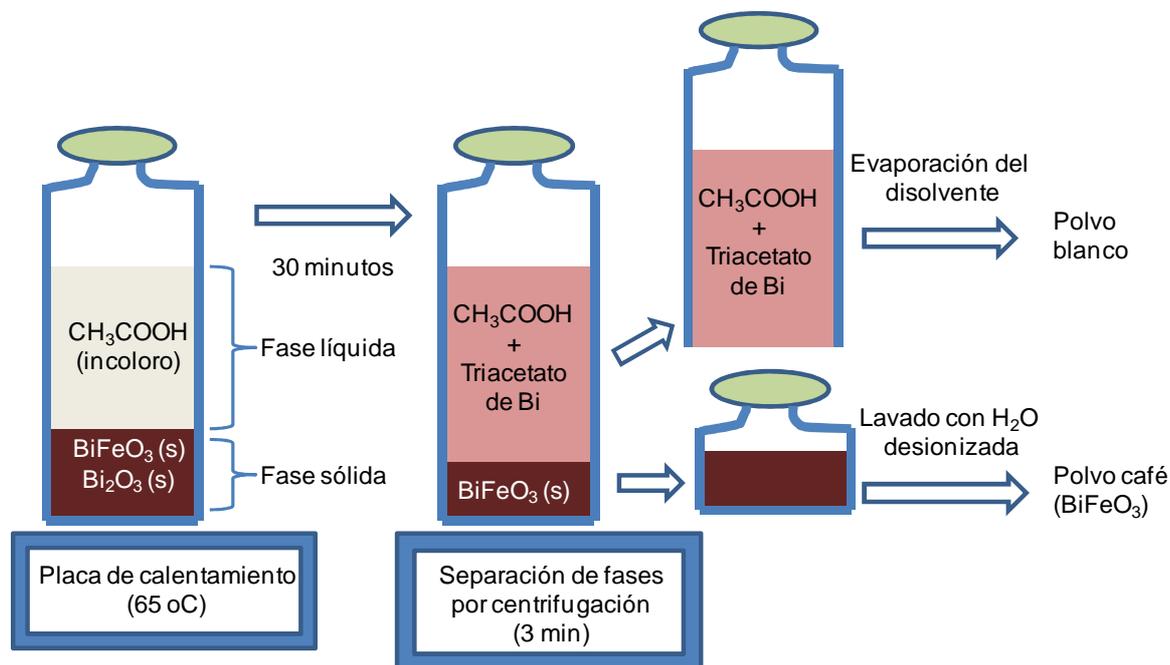


Figura 12. Esquema del tratamiento térmico de la BiFeO_3 , con CH_3COOH para eliminar el Bi_2O_3 .

La pasta de color café que queda en el fondo del vaso de precipitados se transfiere a una cápsula de porcelana para triturlarla y luego calcinarla a la temperatura deseada durante 1 o 2 horas como se indica en la Figura 11.

Para llevar a cabo la combustión, es muy importante la presencia tanto del agente oxidante (los nitratos en este caso) como del agente reductor, o combustible (citrato de sodio, ácido tartárico o glicina). En la Tabla 5 se ilustran las diferencias estructurales entre los compuestos orgánicos usados para la formación de los precursores de la BiFeO_3 .

Tabla 5. Especies orgánicas utilizadas como combustible para la obtención de la BiFeO₃.

Reactivo	Estructura	Temperatura de descomposición (°C)
Citrato de sodio tribásico dihidratado		> 300
L- Ácido tartárico		171–174
Tartrato de sodio dihidratado		120
Glicina		290

Una vez obtenidas las nanopartículas se caracterizaron por las siguientes técnicas:

- Espectroscopía de dispersión Raman
- Microscopia de Barrido Electrónico (SEM)
- Espectroscopía Mössbauer

Además de las técnicas empleadas para la caracterización de las NPs de Fe₃O₄ y la γ-Fe₂O₃.

6. Resultados y discusión

6.1.1 Síntesis y caracterización de las NPs de magnetita (Fe_3O_4) y de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

A partir de los resultados de las mediciones de la constante dieléctrica y del pH que aparecen en la Tabla 6, se puede observar que el aumento en la proporción de etilenglicol disminuye los valores de pH y de la constante dieléctrica del medio de reacción. De igual forma, la constante dieléctrica es ligeramente inferior a 50 °C que a 22 °C. De igual forma, se encontró que la presencia de etilenglicol en la mezcla de disolventes, aumentó el diámetro de las NPs de magnetita.

Tabla 6. Constante dieléctrica de la mezcla de disolventes usados para la preparación de la magnetita (a).

% en volumen Etilenglicol : agua	0 : 100	10:20	20:30	30:70	100:0
pH a 22 °C	6.8	2,07	1,85	1,69	-----
Constante dieléctrica a 22 °C	81,4	48,5	39,2	29,2	28,5
Constante dieléctrica a 50 °C	74,5	34,5	28,2	26,5	24,8
Tamaño de las NPs de magnetita (nm) (b)	16	25		26	No se forman

(a) El agua utilizada fue previamente destilada y desionizada.

(b) Los tamaños promedio de las NPs se obtuvieron utilizando la ecuación de Scherrer (véase Anexo 17 para más detalles).

6.1.2. Espectroscopia de absorción electrónica mediante la técnica de reflectancia difusa.

En la Figura 13 se presenta un perfil típico del espectro de absorción electrónica, UV-Visible, en el modo de reflectancia difusa, obtenido para una muestra de Fe_3O_4 , sintetizada en agua, y de una muestra de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, obtenida a partir de calentar la muestra de magnetita. Claramente se puede distinguir entre estos dos óxidos de hierro porque la Fe_3O_4 tiene un valor de brecha energética en el cercano infrarrojo (0.14 eV, 1220 cm^{-1}) [14] y por consiguiente absorbe la mayor parte de radiación en la región ultravioleta visible y, consecuentemente, la radiación dispersada en forma difusa, permanece aproximadamente constante en el intervalo. La $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, por su parte, tiene

una fuerte absorción en el ultravioleta y en menor grado en la región del visible, de ahí su característico color café.

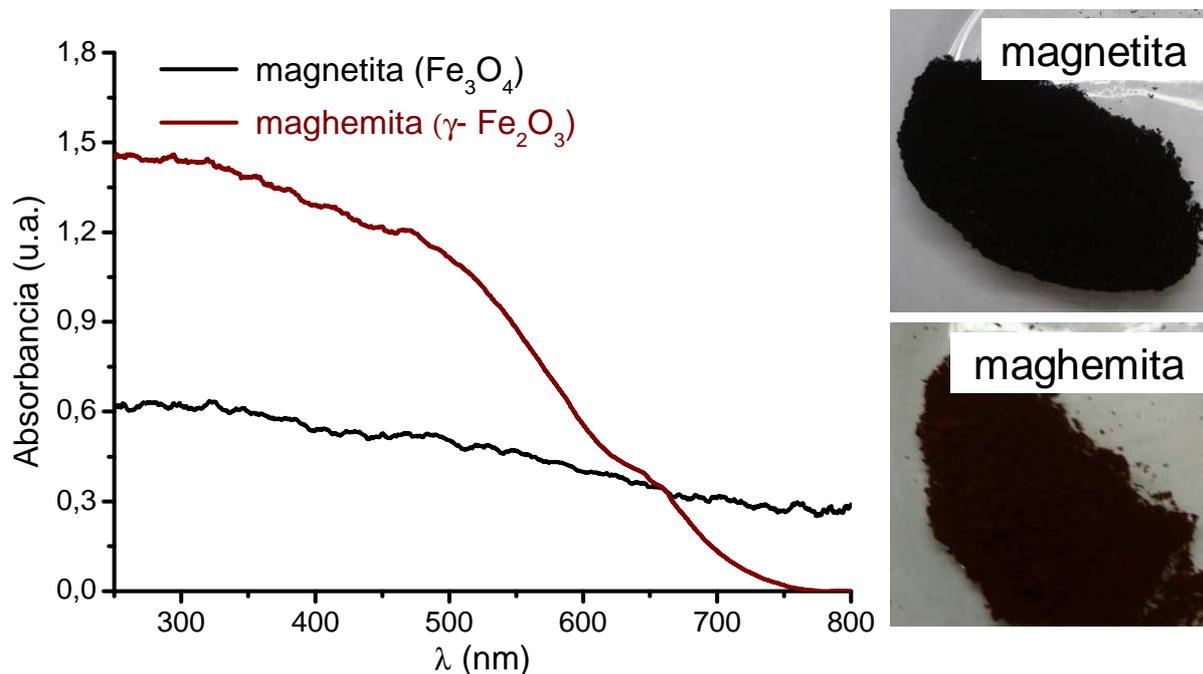


Figura 13. Espectro de absorción electrónica UV-visible, usando la técnica de reflectancia difusa de muestras de magnetita ($\phi=16\text{nm}$) y maghemita ($\phi=16\text{nm}$) sin recubrir preparadas en agua desionizada, siguiendo la metodología de la referencia [2].

Para determinar el valor de la brecha energética de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se trazaron las gráficas de Tauc para una transición directa, Figuras 14 y 15, y para una transición indirecta, Figuras 14 y 16. Se obtuvo un valor de brecha energética de 2.22 eV para NPs de 16 nm, que es 0.19 eV más grande que el informado para la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a granel (2.03 eV) [14].

A continuación se describe el procedimiento para trazar las gráficas de J. Tauc [79, 80]. En el eje de las ordenadas, se coloca el coeficiente de absorción electrónico del material multiplicado por la energía del fotón incidente; en el eje de las abscisas se coloca la energía del fotón incidente.

El coeficiente de absorción electrónica (α) entre las bandas de valencia y la banda de conducción en un semiconductor está dada por la siguiente expresión:

$$\alpha \cdot h \cdot \nu = k(h \cdot \nu - E_g)^n \text{ reordenando se tiene } (\alpha \cdot h \cdot \nu)^{1/n} = k(h \cdot \nu - E_g)$$

en donde:

α = coeficiente de absorción electrónico del material

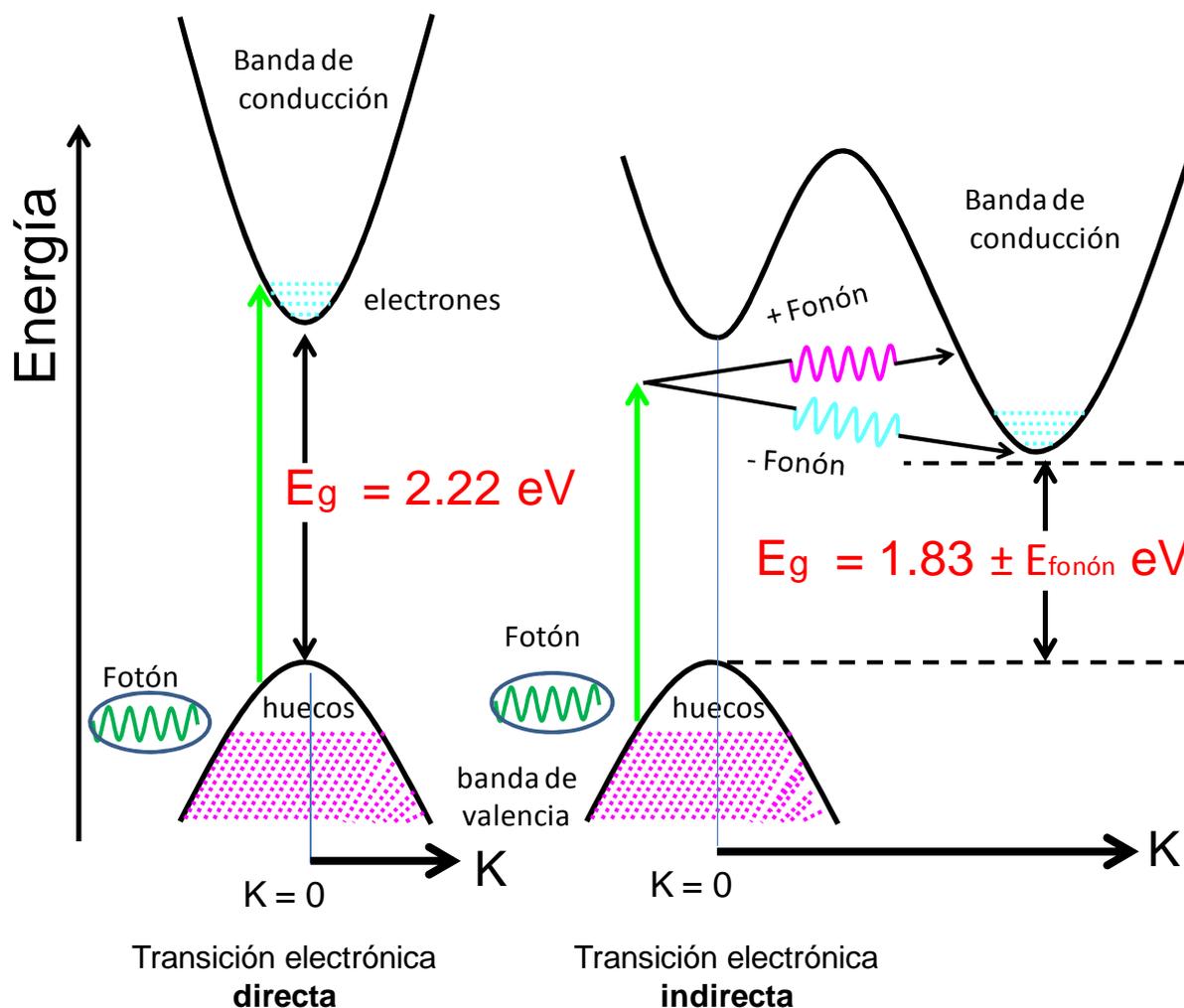
h = constante de Planck

ν = frecuencia del fotón

k = una constante

E_g = Energía de la brecha energética entre la banda de valencia y la de conducción (eV)

n = exponente de valor igual a 2 y 0.5 para transiciones electrónicas indirectas y directas, respectivamente.



K = vector de onda del electrón Fonón = cuanto de vibración de la red
 E_g = energía de brecha energética Fotón = cuanto de energía de radiación electromagnética

Figura 14. Esquema de las transiciones electrónicas directas e indirectas presentes en las nanopartículas de la maghemita [81].

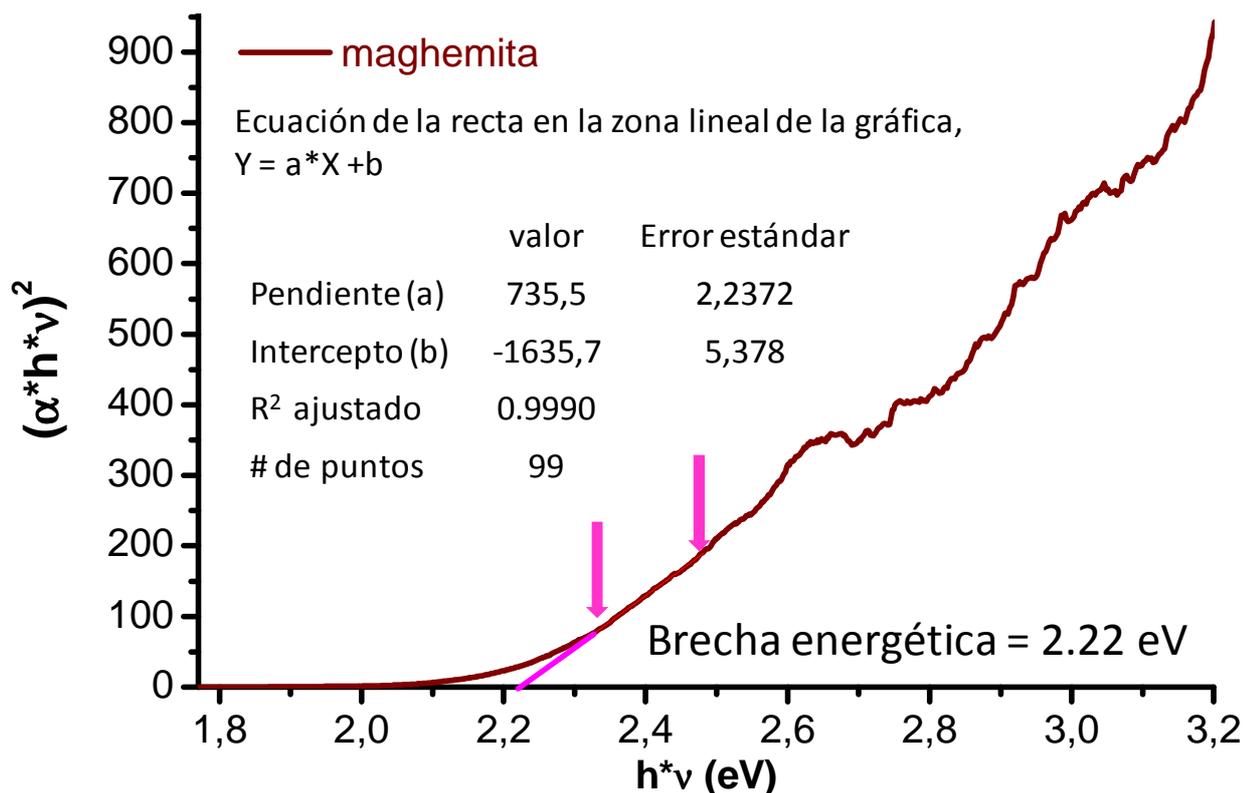


Figura 15. Gráfica de Tauc para el cálculo de brecha energética para una muestra de maghemita ($\varnothing=16\text{nm}$) sin recubrir, para una transición electrónica directa.

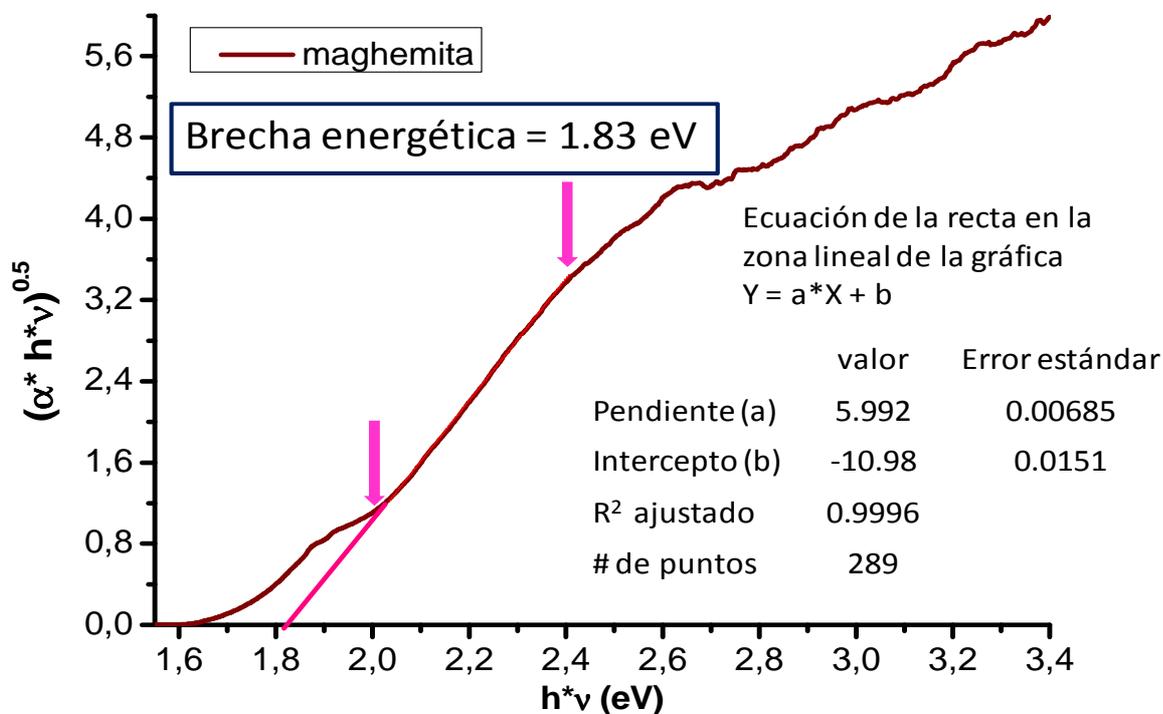


Figura 16. Gráfica de Tauc para el cálculo de brecha energética para una muestra de maghemita ($\varnothing=16\text{nm}$) sin recubrir, para una transición electrónica indirecta.

6.1.3. Difracción de rayos X en polvos (XRD)

En la Figura 17 se exhiben los difractogramas de rayos X obtenidos utilizando una radiación $K\alpha$ de Co ($\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$) para una muestra de magnetita y una de maghemita. También se registraron utilizando una radiación $K\alpha$ de Cu (1.5418 \AA). Se usó la fuente de cobalto porque los átomos de hierro fluorescen en la región de rayos X producidos por la fuente de cobre y consecuentemente disminuyen la relación señal/ruido. Se concluyó que no se puede diferenciar claramente entre la magnetita y la maghemita, a partir de estos difractogramas, usando una fuente de rayos-X de cobalto o cobre. Sin embargo, sí se puede descartar la existencia de otros óxidos, o hidróxidos de hierro, como los que aparecen en el anexo A.1.

El parámetro de red para la celda cúbica de las NPs de magnetita se calculó utilizando los siguientes planos (220), (311), (400), (422), (511) y (440). La expresión matemática utilizada fue la siguiente:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Donde d corresponde a la distancia interplanar y a corresponde al parámetro de celda.

plano	(220)	(311)	(400)	(422)	(511)	(440)	promedio
$d \text{ (\AA)}$	2,97	2,53	2,10	1,71	1,61	1,48	
$a \text{ (\AA)}$	8,389	8,394	8,388	8,385	8,387	8,383	8,39

Este parámetro a coincide con el informado en la literatura (Véase Anexo A.1).

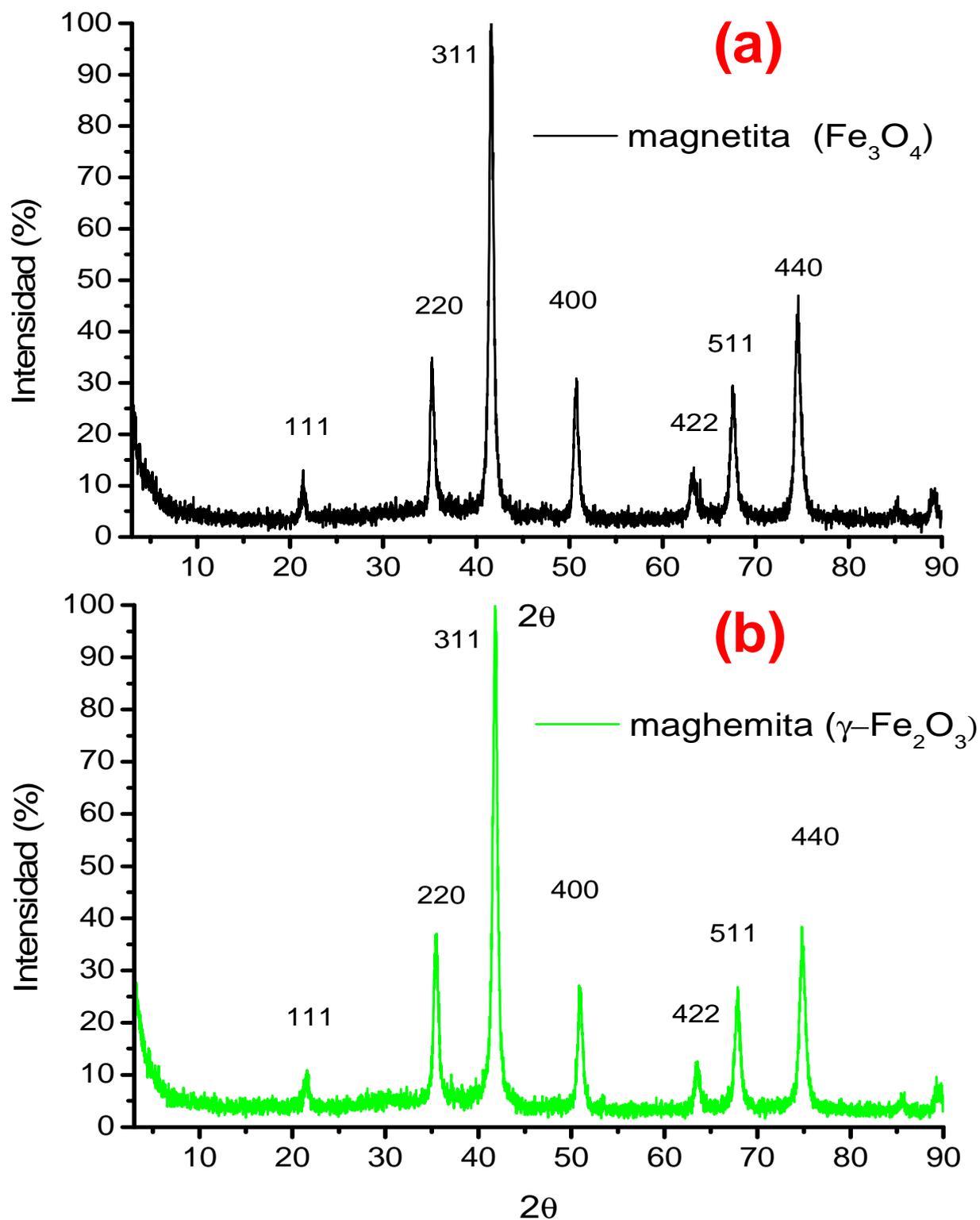


Figura 17. Difractogramas de rayos X en polvo, utilizando una fuente de cobalto ($\lambda = 1.7902 \text{ \AA}$) para una muestra de magnetita (a) y otra de maghemita (b), sin modificadores de superficie, preparadas en agua.

6.1.4. Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM)

Para la confirmación de que las dimensiones de la magnetita estuviera en el intervalo nanométrico, a una muestra de magnetita se le realizó el análisis por HR-TEM y cuyos resultados se muestran en la Figura 18.

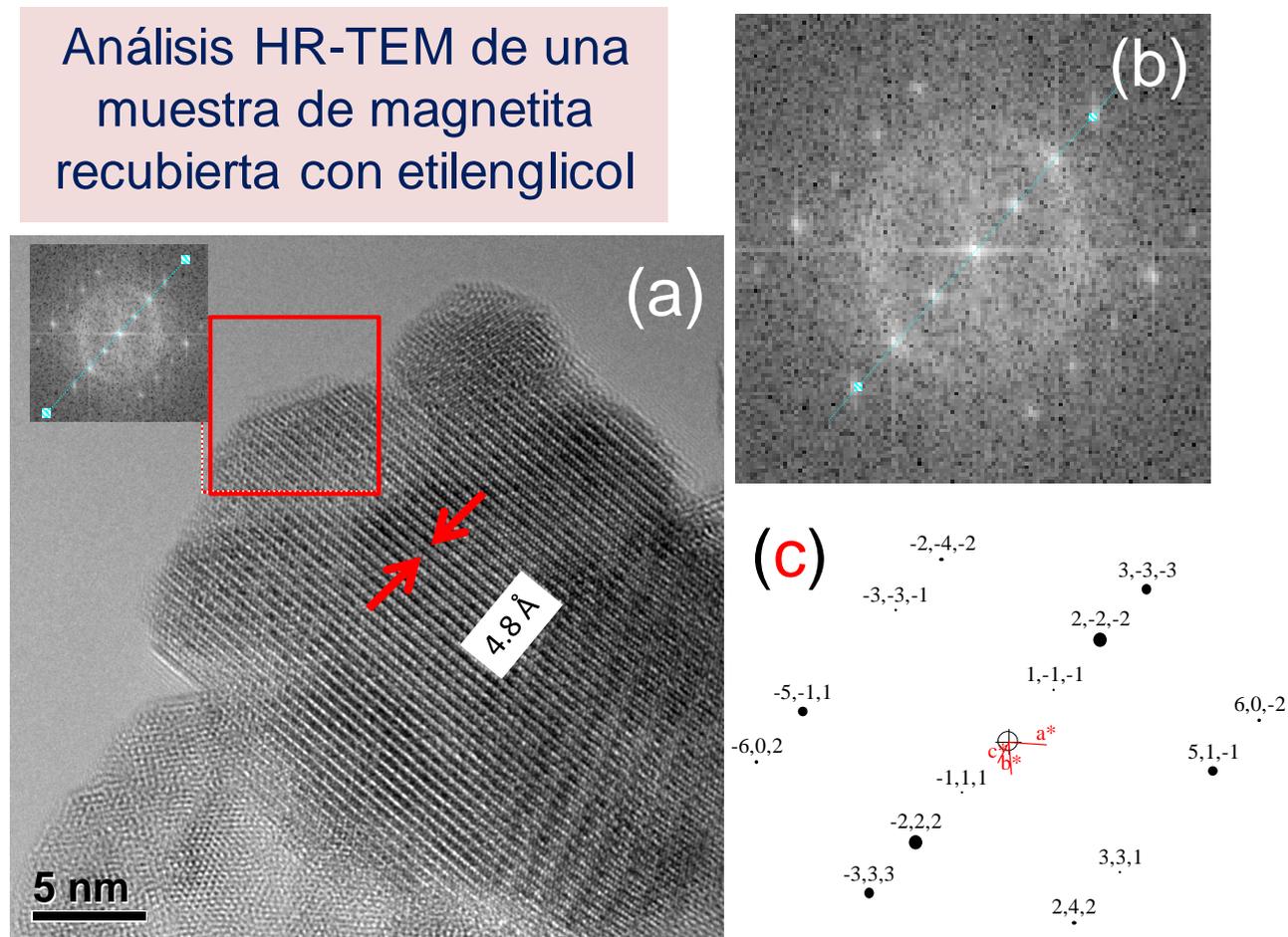


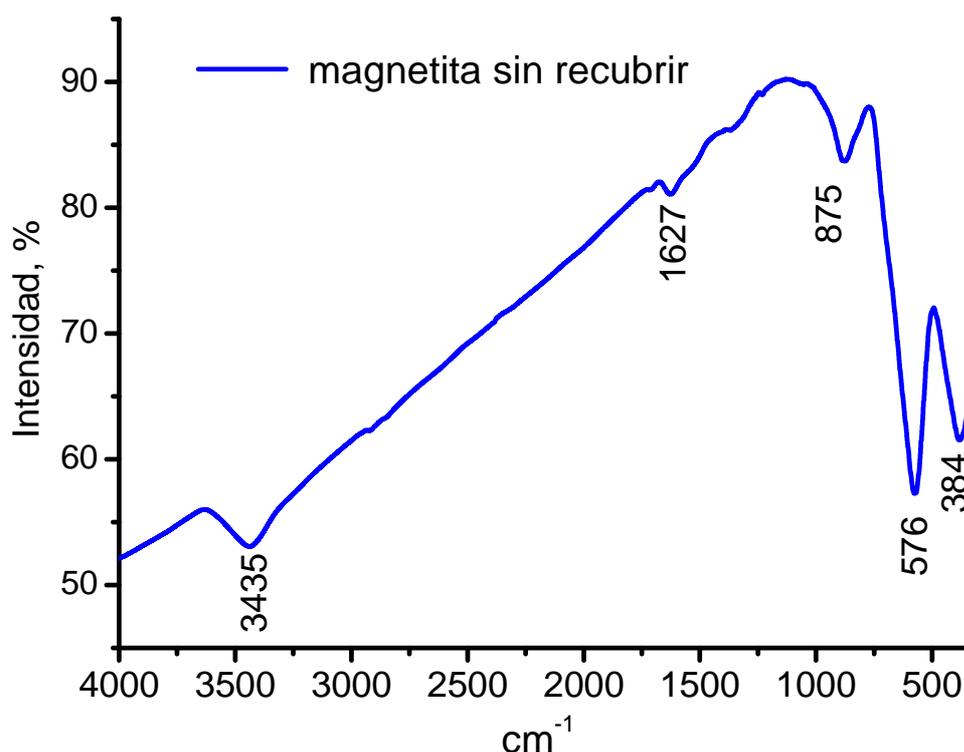
Figura 18. (a) Análisis HR-TEM de una muestra de magnetita recubierta con etilenglicol, preparada en agua; (b) imagen FFT de zona que aparece en el recuadro en (a), (c) reflexiones de la red recíproca simulada en *CaRIne* a partir de una NP cuyo eje de zona es $[1, -2, 3]$.

De la Figura 18a, claramente se pueden determinar una distancia interplanar de 4.8 Å que corresponde a la familia de planos (111) de la magnetita. Todas las puntos brillantes observados en la Figura 18b, coinciden muy bien con las distancias interplanares para la familia de planos presentados en la Figura 18c.

6.1.5. Espectroscopia de absorción en el infrarrojo (FTIR) y en el modo de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).

En la Figura 19 se muestra el espectro FTIR de una muestra de magnetita preparada en agua donde se destacan dos cosas:

- (i) Las bandas correspondientes al agua (3435 y 1627 cm^{-1}) lo que confirma la presencia de agua en la superficie de las NPs de magnetita [12,59].
- (ii) La presencia de una banda en 384 cm^{-1} que no fue encontrada en la literatura revisada, posiblemente se debe a que los espectrofotómetros de IR estaban diseñados para medir a partir de 400 cm^{-1} [12,59, 60]. Por su valor de energía se sugiere que corresponde a un modo vibracional Fe-O, (de acuerdo con química de coordinación, las interacciones metal-ligante generalmente aparecen en esta región del IR).



Banda (cm^{-1})	3435	1627	875	576	384
Asignación	ν (OH)	δ (HOH)	δ (Fe-O-H)	ν (Fe-O)	ν (Fe-O)

Figura 19. Espectros FTIR de tres muestras de magnetita preparadas en agua.

Por ATR-FTIR se obtuvieron espectros muy similares (no mostrados aquí).

Los espectros de ATR-FTIR para una muestra de magnetita recubierta con etilenglicol aparecen en la Figura 20. Se destaca la presencia de una nueva banda en 1651 cm^{-1} que sugiere la formación de un grupo carboxilato como resultado de la posible oxidación del

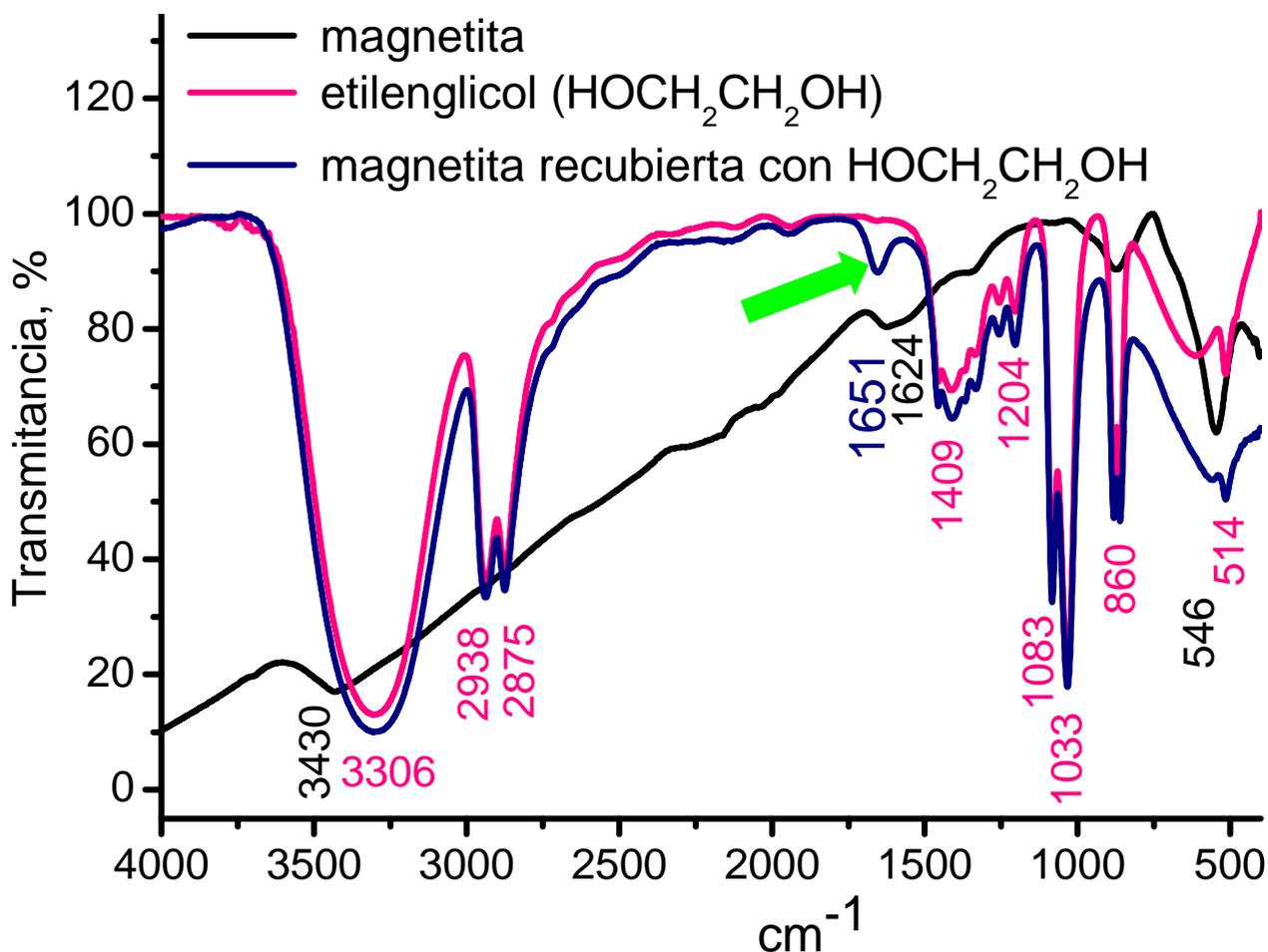


Figura 20. Espectros de ATR-FTIR para una muestra de magnetita preparada en agua y posteriormente recubierta con etilenglicol.

etilenglicol. Cuando se recubren las NPs de magnetita con glicerina esta banda aparece en 1650 cm^{-1} , Figura 21. Fujita *et al.* [58] informaron acerca de la presencia de una banda en 1649 cm^{-1} que corresponde a la vibración asimétrica del grupo C=O del grupo oxalato (Ox) en el compuesto $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{Ox})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Ekström *et al.* [61] informaron sobre una banda intensa en 1668 cm^{-1} debido a la vibración asimétrica del grupo carboxilato del ácido glioxílico (HCO-COOH), adsorbido sobre la superficie de TiO_2 .

Cuando las NPs de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) se recubrieron con etilenglicol, se obtuvo una nueva banda en 1654 cm^{-1} , Anexo A.8. Estos resultados son importantes en la medida

que constituyen una prueba de la interacción entre los átomos de oxígeno de un diol, o un triol y la superficie de las NPs de Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Esta interacción podría aprovecharse, por ejemplo, en la búsqueda de nuevas moléculas orgánicas, o más específicamente hablando de polioles, para el recubrimiento de Fe_3O_4 superparamagnética, empleada en terapia contra el cáncer (hipertermia).

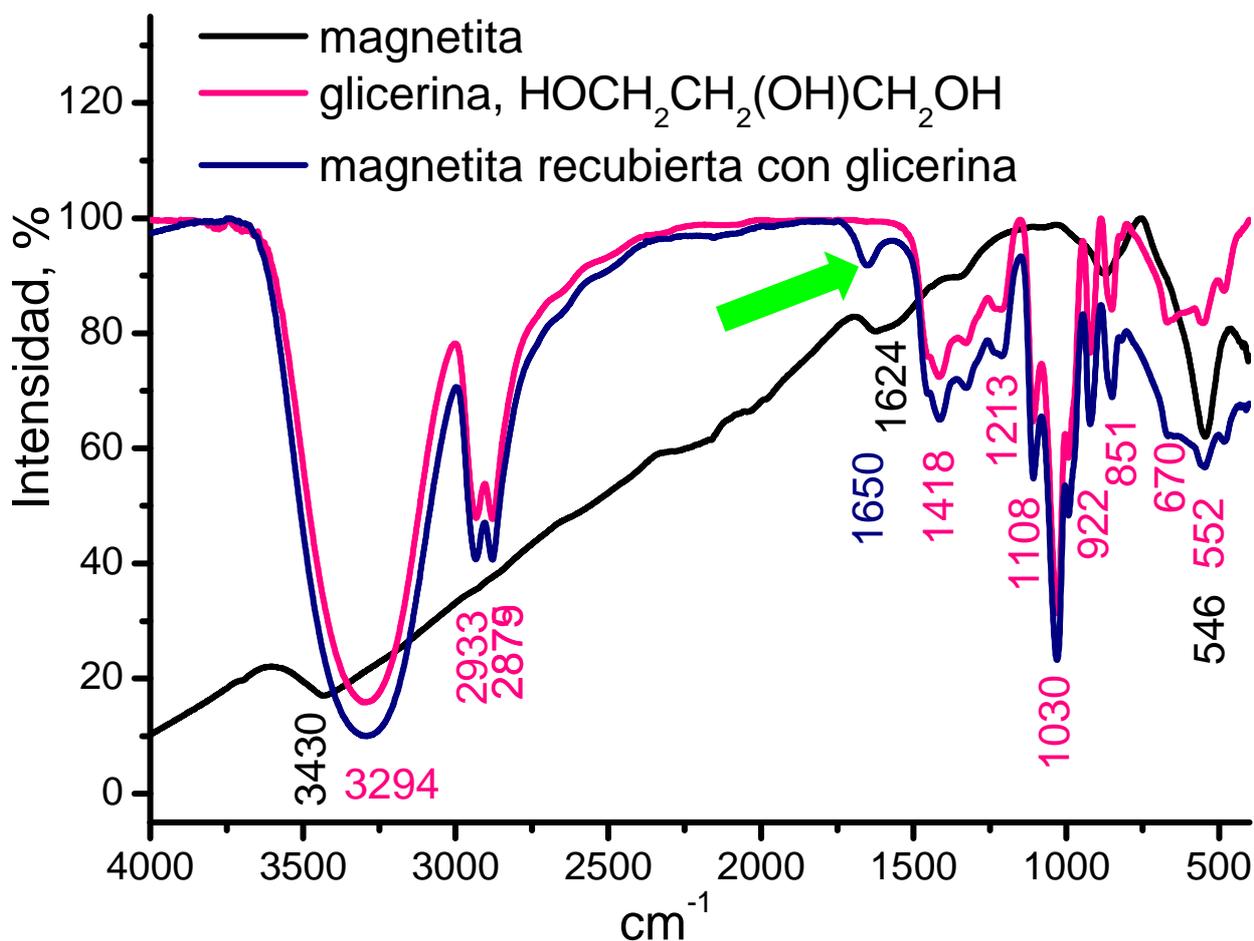


Figura 21. Espectros de ATR-FTIR para una muestra de magnetita preparada en agua y posteriormente recubierta con glicerina.

6.1.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

En la Figura 22 aparecen los resultados del TGA para dos muestras de magnetita, sin recubrir, estos análisis se hicieron por duplicado, en atmósfera de aire y de nitrógeno, respectivamente. En estos casos, a temperaturas inferiores a 125 °C, se observó una

pérdida de masa de aproximadamente 1.5%, que se debe al agua adsorbida en la superficie de la magnetita; mientras que en el intervalo de 125 hasta 190 °C, hay un aumento de masa, en el caso de la muestra con atmosfera de aire, como resultado de la oxidación de la magnetita a maghemita.

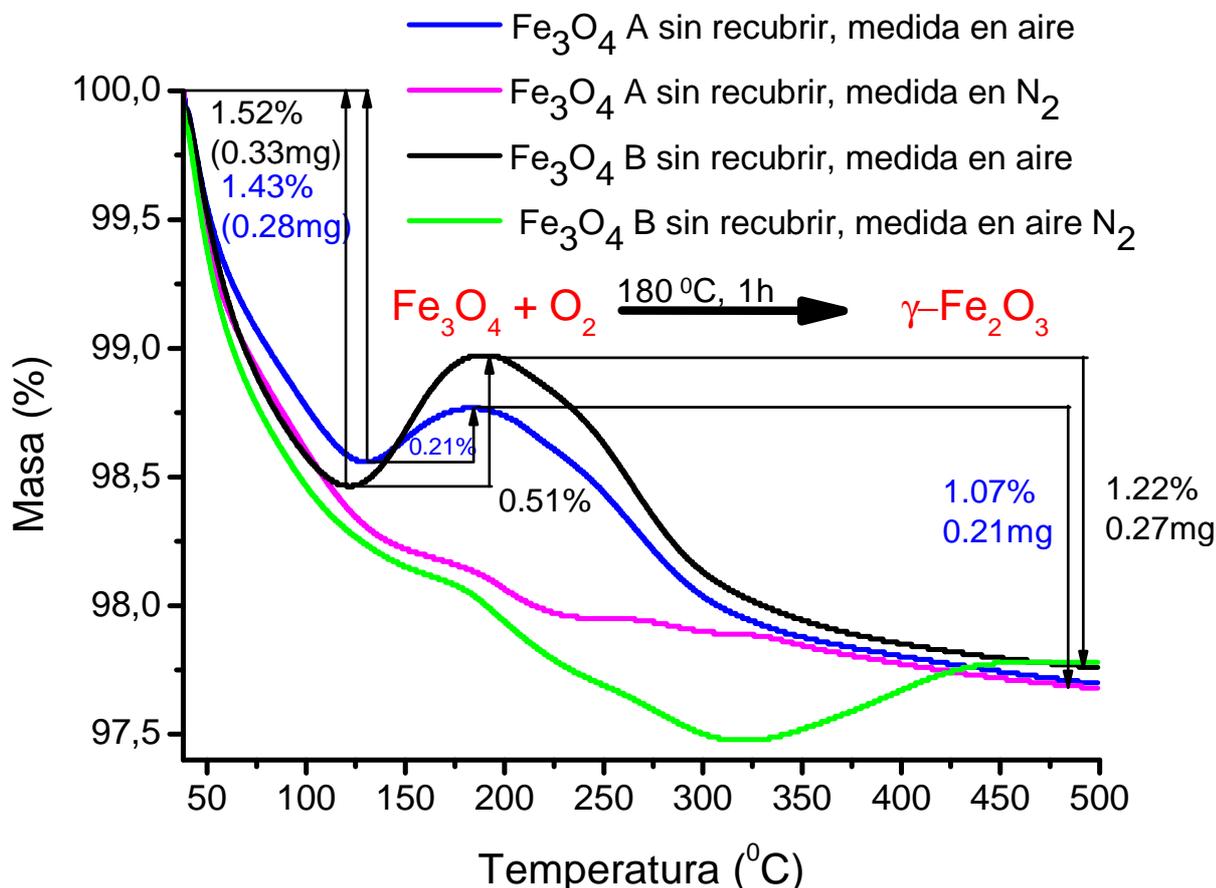


Figura 22. Análisis termogravimétrico (TGA), hechos por duplicado, de dos muestras de magnetita preparadas en agua, sin recubrir, utilizando atmósfera de aire y nitrógeno.

Cuando se realizó el TGA para una muestra de Fe_3O_4 en atmósfera de aire, preparada en una mezcla etilenglicol-agua (30:70), Figura 23, se encontró que la tasa máxima de ganancia de peso ocurre a 200 °C. Cuando la muestra de Fe_3O_4 se preparó en agua, esta tasa máxima ocurre a 151 °C. La diferencia de temperaturas refuerza la idea que el etilenglicol disminuye, o al menos, retrasa la oxidación de la magnetita a la maghemita. La tasa máxima de pérdida de etilenglicol en la superficie la magnetita fue alrededor de 248 °C.

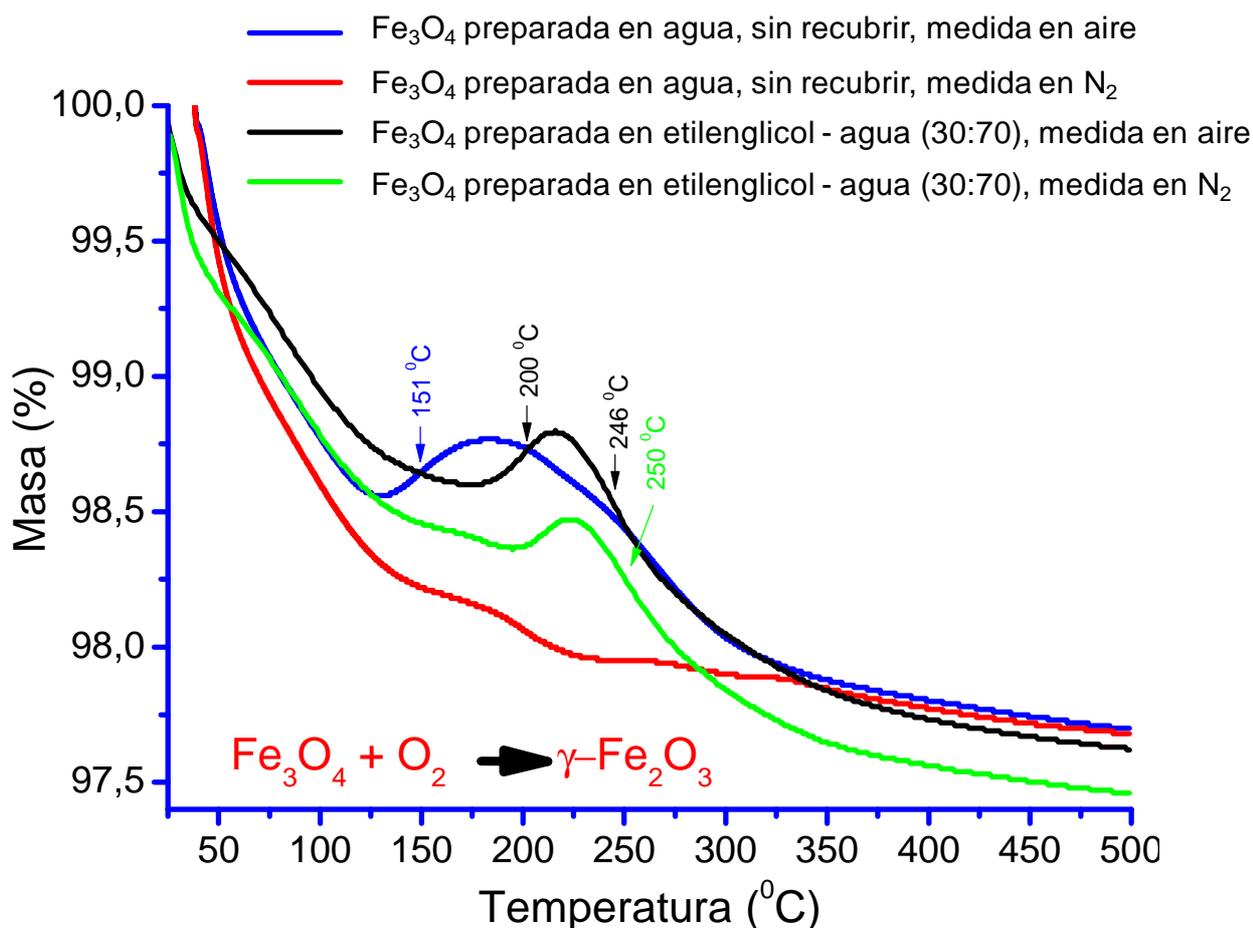


Figura 23. Análisis termogravimétrico, hecho por duplicado, de dos muestras de magnetita, utilizando atmósfera de aire y nitrógeno.

6.1.7. Espectroscopía de dispersión Raman.

Para confirmar el efecto del etilenglicol en la oxidación de la Fe_3O_4 a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, se registraron los espectros de dispersión Raman para una muestra de Fe_3O_4 preparada en agua y en una mezcla de disolventes etilenglicol : agua (10:90). En la Figura 24 se ve claramente que cuando una muestra de Fe_3O_4 se calienta a 180°C , durante 1 hora el espectro de dispersión Raman coincide con el espectro de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ informado en la literatura [12,63]. En el caso de la muestra de Fe_3O_4 preparada en una mezcla de etilenglicol-agua (10:90), el espectro de dispersión Raman no se asemeja al de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Este resultado refuerza la hipótesis que el etilenglicol disminuye la oxidación de Fe_3O_4 a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

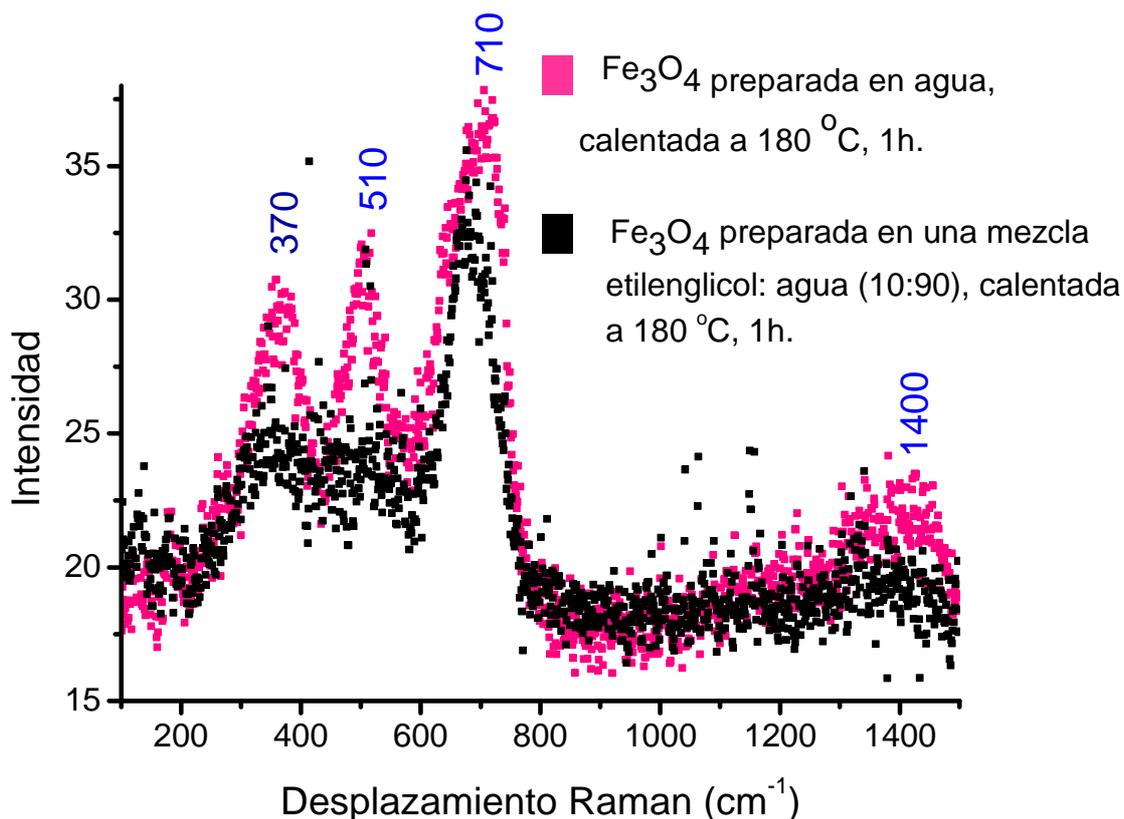


Figura 24. Espectro de dispersión Raman de NPs de Fe₃O₄ preparadas en (a) agua y en (b) etilenglicol-agua (10:90) y posterior calentamiento a 180 °C (1h), usando un láser de longitud de onda igual a 633 nm.

6.1.8. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

En la Figura 25 se presenta la curva del ciclo de histéresis por magnetometría de muestra vibrante para una muestra de magnetita sin recubrir. Un ciclo de histéresis magnética típico de la γ -Fe₂O₃ aparece en el Anexo 18. Los resultados del ciclo de histéresis magnética están en la Tabla 7. Los resultados más importantes y su interpretación son los siguientes:

- Por los valores de magnetización de saturación (M_s) y del campo coercitivo (H_c) y la forma de las curvas de histéresis, se puede afirmar que corresponden a materiales ferrimagnéticos blandos, tanto para la Fe₃O₄, como la γ -Fe₂O₃ [1].

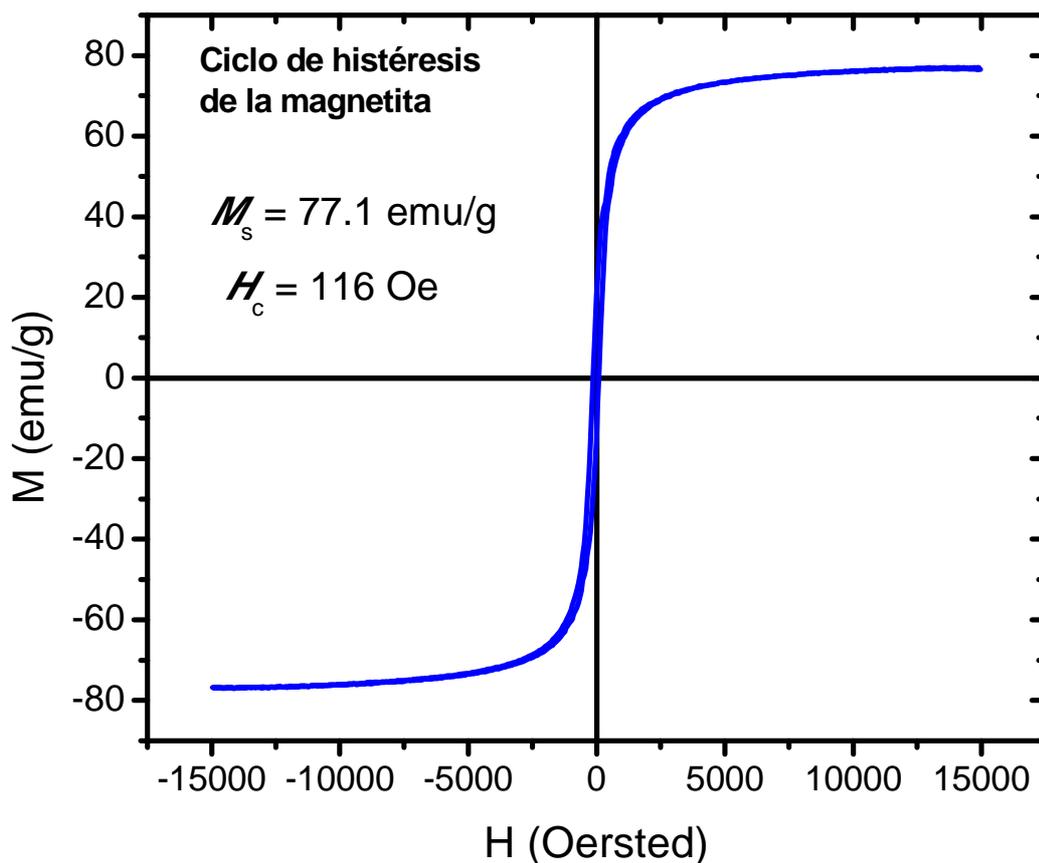


Figura 25. Ciclo de histéresis de una muestra de Fe_3O_4 ($\phi = 16\text{nm}$) sin recubrimiento por magnetometría de muestra vibrante. La muestra analizada se sintetizó tres meses antes de esta medición.

Tabla 7. Valores de (M_s) y (H_c) para NPs de magnetita y maghemita de diferentes tamaños sintetizados en H_2O y en 2 mezclas etilenglicol agua.

Oxido de Fe	Disolvente $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	Tamaño (nm) (a)
Fe_3O_4	0:100	77.1	116	16
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0:100	72.5	110	*
Fe_3O_4	10:90	74.5	161	25
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	10:90	66.8	142	*
Fe_3O_4	30:70	84.2	170	26
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	30:70	72.5	147	*

(a) = calculados usando el FWHM de los planos (220), (311), (400), (511) y (440) y la ecuación de Scherrer. * No se midieron los difractogramas de rayos X.

- El campo coercitivo aumenta con el tamaño de las NPs tanto para la Fe_3O_4 como la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Una posible explicación para este comportamiento puede ser debido al cambio en la anisotropía de superficie que está asociado a la disminución del tamaño de las NPs. Es pertinente recordar que los diámetros críticos de monodominio para la Fe_3O_4 y la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ son de 26 y 32 nm, respectivamente [62].
- Los valores de magnetización de saturación siempre fueron mayores para la Fe_3O_4 que el correspondiente a la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y son parecidos a los publicados en la literatura [4], 82 y 70 emu/g, para la Fe_3O_4 y la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectivamente.

6.2 Resultados de la síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de bismuto (BiFeO_3)

Los resultados de la síntesis y caracterización de las NPs de BiFeO_3 se presentaran en el siguiente estricto orden:

La sección **6.2.1.** hace referencia a los resultados obtenidos para las NPs de BiFeO_3 empleando la metodología de la Figura 11a.

La sección **6.2.2.** hace referencia a los resultados obtenidos para las NPs de BiFeO_3 empleando la metodología de la Figura 11b.

La sección **6.2.3.** hace referencia a los resultados obtenidos para las NPs de BiFeO_3 empleando la metodología de la Figura 11c.

6.2.1. Síntesis y caracterización de las NPs de BiFeO_3 utilizando citrato de sodio (procedimiento de la Figura 11a).

6.2.1.1. Difracción de rayos X en polvos (XRD)

La formación de las NPs de BiFeO_3 , sintetizadas usando citrato de Na para la formación de los precursores para su obtención, fue confirmada por difracción de rayos X en polvos, tal como se indica en la Figura 26. De igual forma se identificó una reflexión en $2\theta = 35.5$ que coincide con la reflexión más intensa de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, usando una fuente de Cu, y que es la única reflexión que no pertenece a las NPs de BiFeO_3 . Con base en este resultado, se deduce que la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es un subproducto.

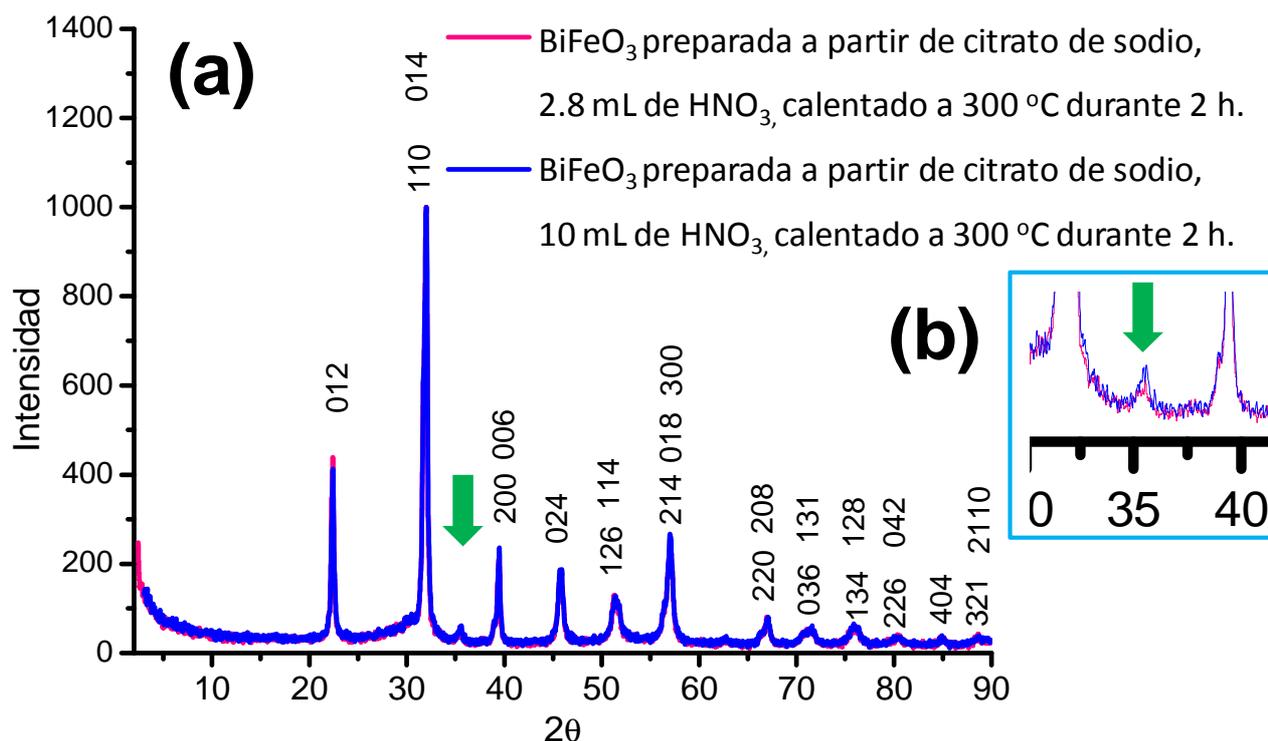


Figura 26. (a) Difractograma de rayos X en polvos de NPs de BiFeO₃ ($\phi = 22$ nm), tratadas con CH₃COOH, preparadas usando como precursor de la combustión citrato de Na con 2,8 y 10 mL de HNO₃ (64,7%). (b) Ampliación de la reflexión en $2\theta = 35.5$ de un subproducto, posiblemente γ -Fe₂O₃. (Número PDF de la ICDD para la BiFeO₃: 861518).

Otro resultado destacado es que con el tratamiento con CH₃COOH, un ácido débil, se logró la remoción del Bi₂O₃, que es uno de los principales subproductos formados durante la síntesis de la NPs de BiFeO₃. Hasta ahora, todas las publicaciones consultadas, para la remoción de este óxido, han utilizado HNO₃, un ácido fuerte, favoreciendo la disolución de la propia ferrita de bismuto.

6.2.1.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 27 se muestra una análisis global de la BiFeO₃, en una región de aproximadamente 7 μ m x 7 μ m, donde se encontró que el % atómico de Bi en la muestra está por debajo del valor esperado. Este porcentaje de Bi faltante probablemente se debe a la formación de Bi₂O₃, (subproducto identificado por la difracción de rayos X, no mostrado aquí), y que fue posteriormente removido, con el tratamiento con CH₃COOH presentado en la Figura 12.

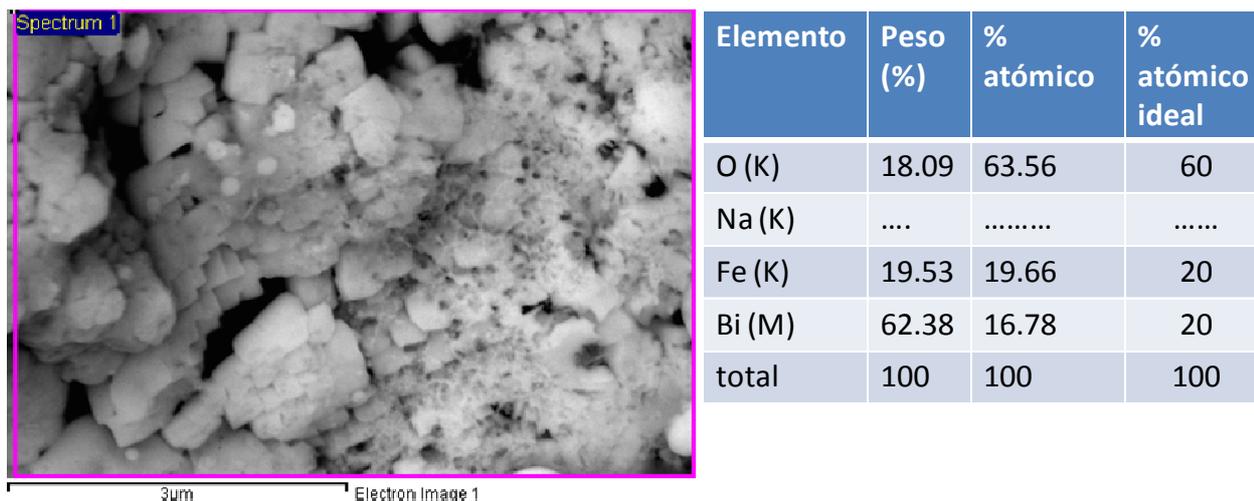


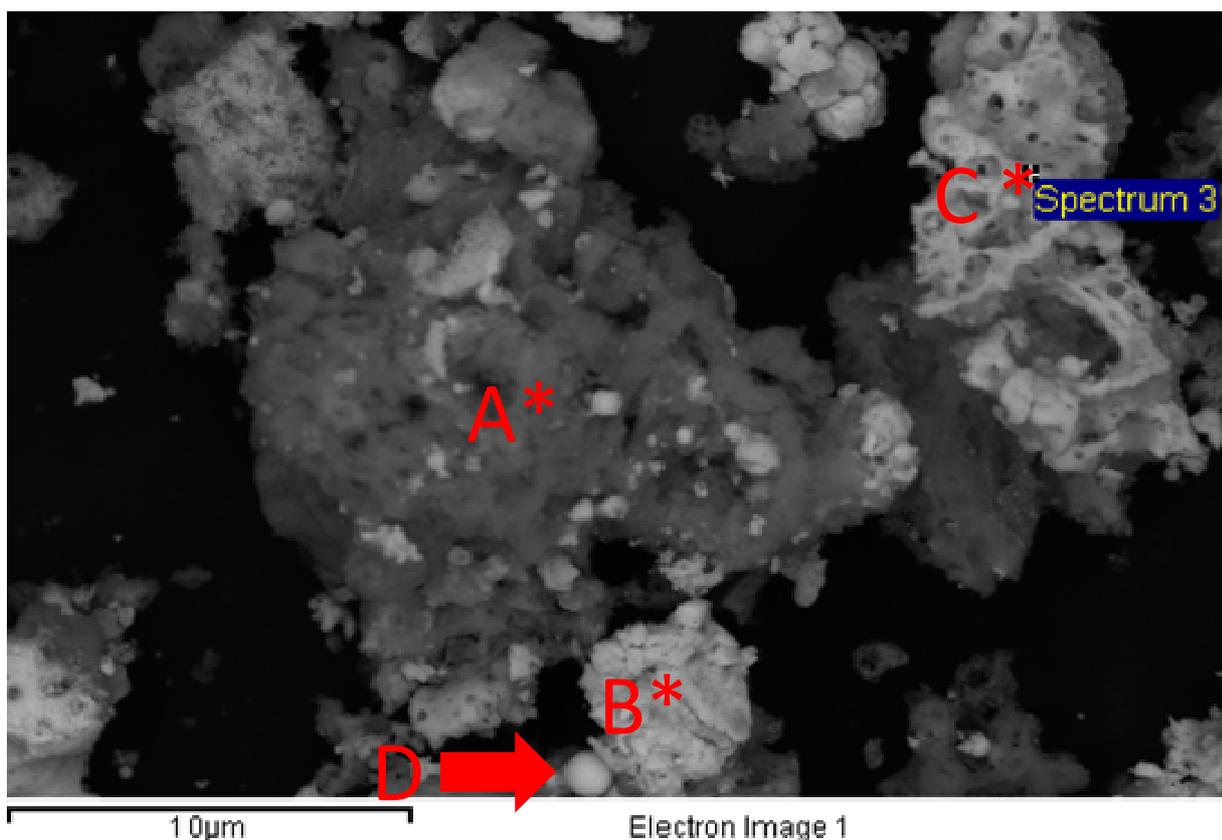
Figura 27. Análisis por espectroscopia de energía dispersada de rayos X (SEM-EDS) en toda la imagen de una muestra de BiFeO_3 ($\varnothing = 22$ nm), usando citrato de sodio, y calentado a 300°C , durante 2 horas.

En la Figura 28 se muestran 4 zonas **puntuales**, señaladas con asteriscos y la flecha roja, de una muestra de BiFeO_3 ($\varnothing = 22$ nm), así como los resultados correspondientes a los análisis de energía dispersada de rayos X (SEM-EDS):

- (i) En general, esta región de la muestra tiene una distribución de los elementos cuyos porcentajes son muy heterogéneos.
- (ii) La zona B tiene el mayor % de bismuto, que es el elemento con mayor número atómico ($Z= 83$) de la muestra, y por tanto la imagen es más clara.
- (iii) En la zona A el contenido de hierro es muy alto comparado con el de bismuto y esto puede ser la causa de los altos valores de magnetización de saturación y de campo coercitivo, registrados en la Tabla 7; y de la reflexión en $2\theta = 35.5$, Figura 22.
- (iv) En la zona D hay una esfera cuyo contenido de sodio es muy alto (8.4%) y cuya formación puede estar relacionada con la similitud en el radio iónico de Shannon, del Na^+ y Bi^{3+} , tal como se indica en la Tabla 8.

Tabla 8. Radio aniónico de Shannon (\AA) del Na^+ y el Bi^{3+} [64].

Elemento/coordinación	IV	V	VI	VIII
Na^+	0.99	1	1.02	1.18
Bi^{3+}		0.96	1.03	1,17



Elemento	% atómico zona A	% atómico zona B	% atómico zona C	% atómico Zona D (esfera)
O (K)	64.79	28.60	77.78	64.93
Na (K)	1.45	8.4
Fe (K)	31.40	45.78	10.83	11.98
Bi (M)	2.39	25.62	11.39	14.69
total	100	100	100	100

Figura 28. Análisis por espectroscopia de energía dispersada de rayos X (SEM-EDS) en 4 zonas puntuales de una muestra de BiFeO_3 ($\varnothing = 22 \text{ nm}$) usando como precursor de la combustión citrato de sodio, calentado a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

6.2.1.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Gran parte de los nitratos que no participaron en la reacción de combustión fueron removidos como NaNO_3 con los lavados con agua desionizada. Al evaporar el agua de

lavados, se obtuvieron unos cristales blancos cuyo espectro ATR-FTIR se presenta en la Figura del Anexo A.9.

De la Figura 29 se deduce que en las muestras de BiFeO_3 , aproximadamente un 2 % de nitratos permanece en la muestra, y que no fue posible removerlos como NaNO_3 . Posiblemente estos nitratos pueden estar coordinados en los átomos de Fe^{3+} y Bi^{3+} en la superficie de las NPs de BiFeO_3 y/o las fases secundarias.

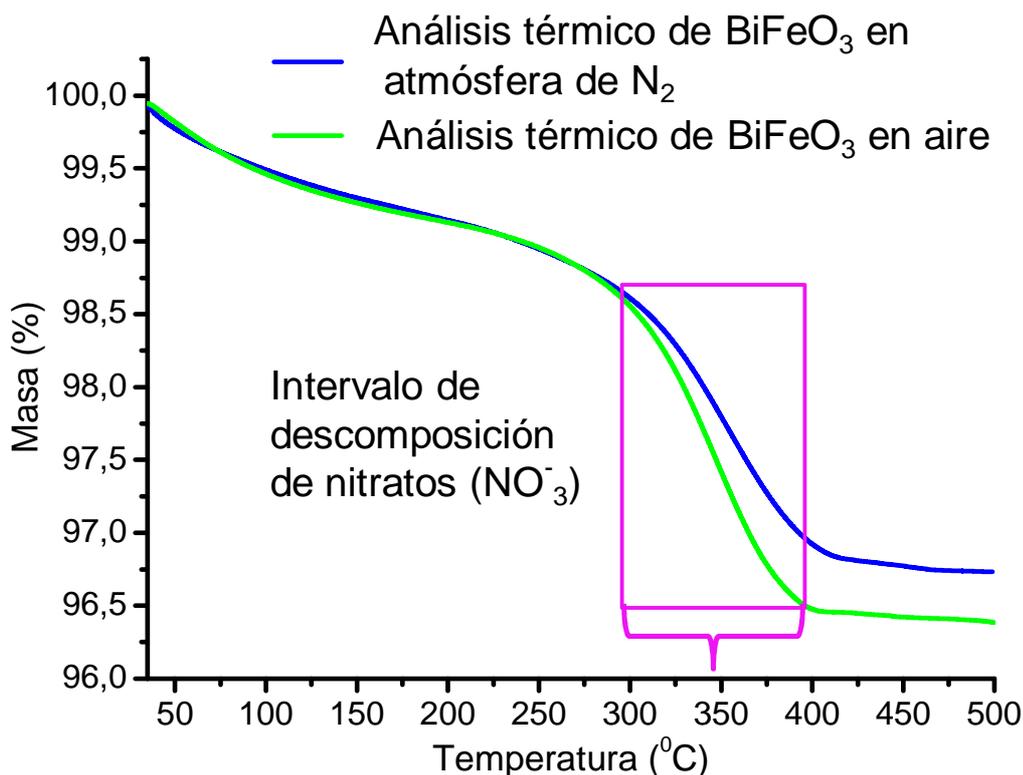


Figura 29. Análisis termogravimétrico (TGA) de una muestra de BiFeO_3 ($\varnothing = 22$ nm) usando citrato de sodio como precursor, calentado a 300 °C durante 2 horas.

6.2.1.4. Magnetometría de muestra vibrante (SVM)

Para confirmar la presencia de al menos una fase magnética como subproducto, se realizó la medición por VSM y cuyos resultados se registran en la Tabla 9. En el Anexo A.6.1 se comparan los valores de magnetización de saturación (M_s) y campo coercitivo (H_c) obtenidos en esta tesis, con los previamente documentados en la literatura (entradas 8 a 27). Claramente se puede notar que los valores de H_c , registrados en este trabajo, son mayores comparado a las NPs de tamaño similar (entradas 10, 21, 22, 25,

26); incluso los valores son mayores que los agrupados en la Tabla 7 para la γ -Fe₂O₃, aunque nuestros valores de Ms son mucho menores.

Tabla 9. Propiedades magnéticas de las NPs de BiFeO₃ (\varnothing =22 nm) preparadas usando citrato de sodio como precursor de la reacción de formación de las NPs.

Muestra de BiFeO ₃	Ms (emu/g)	Hc (Oe)	Tamaño de las NPs (nm)	Subproducto identificado por XRD	Condiciones de preparación de las NPs en que difieren las dos muestras.
1	4.4	190	22	γ -Fe ₂ O ₃	2.8 mL de HNO ₃ (64,4%),
2	5.67	210	22	γ -Fe ₂ O ₃	10 mL de HNO ₃ (64,4%)

6.2.2 Síntesis y caracterización de las NPs de BiFeO₃ utilizando ácido tartárico (procedimiento de la Figura 11b).

Se intentó sintetizar NPs de BiFeO₃ con ácido tartárico y con tartrato de sodio para formar los precursores para la reacción de combustión, sin embargo, con tartrato de sodio sólo se obtuvo un polvo de color café que no fue posible caracterizarlos por XRD, o ATR-FTIR, debido a su naturaleza amorfa. Consecuentemente, a continuación se muestran, se analizan y discuten los resultados asociados a las NPs de BiFeO₃ preparadas con ácido tartárico.

6.2.2.1. Espectroscopia de absorción electrónica mediante la técnica de reflectancia difusa (UV-visible- DRS).

Utilizando el espectro UV-visible-DRS (véase Anexo A.10., espectro a) y las gráficas de Tauc (Figuras 30 y 31) se determinaron los valores de brecha energética de estas NPs de BiFeO₃.

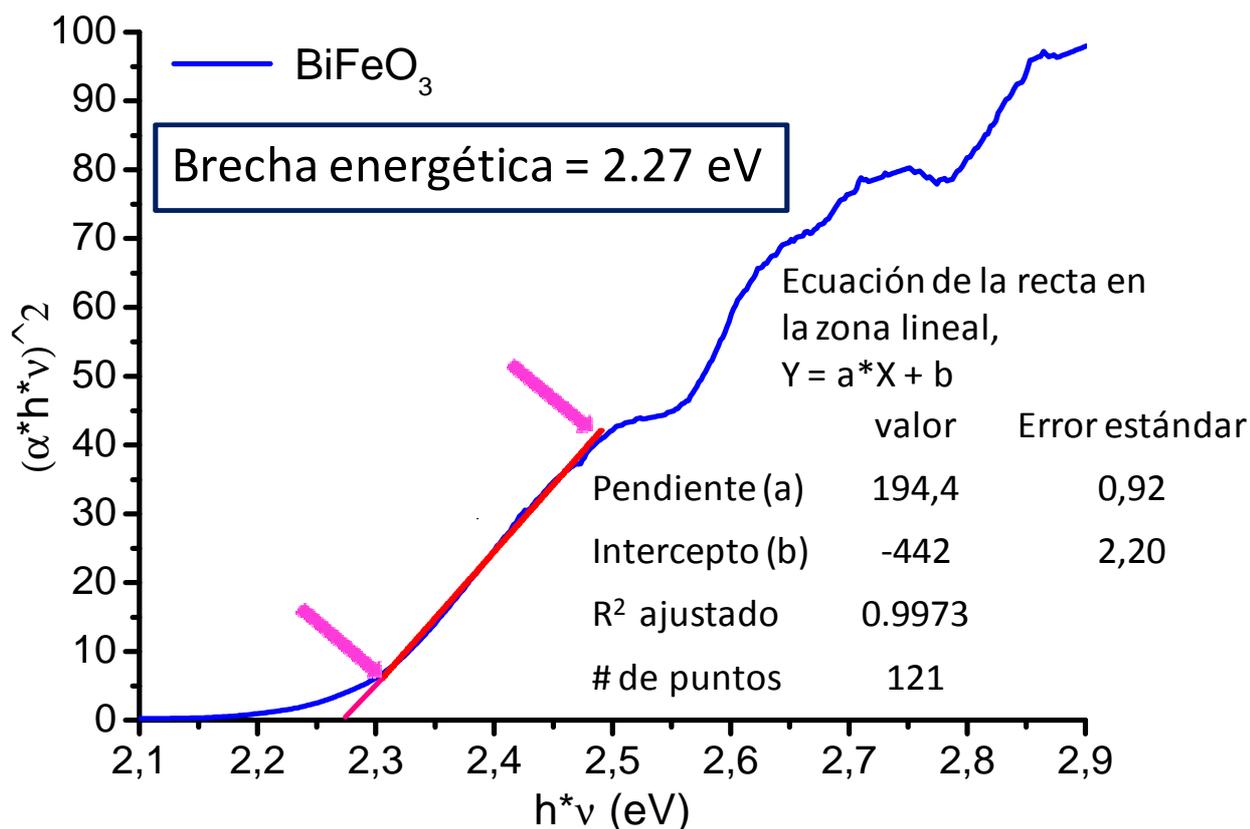


Figura 30. Gráfica de Tauc para el cálculo de brecha energética para una muestra de BiFeO₃ ($\phi = 25$ nm), para una transición electrónica directa.

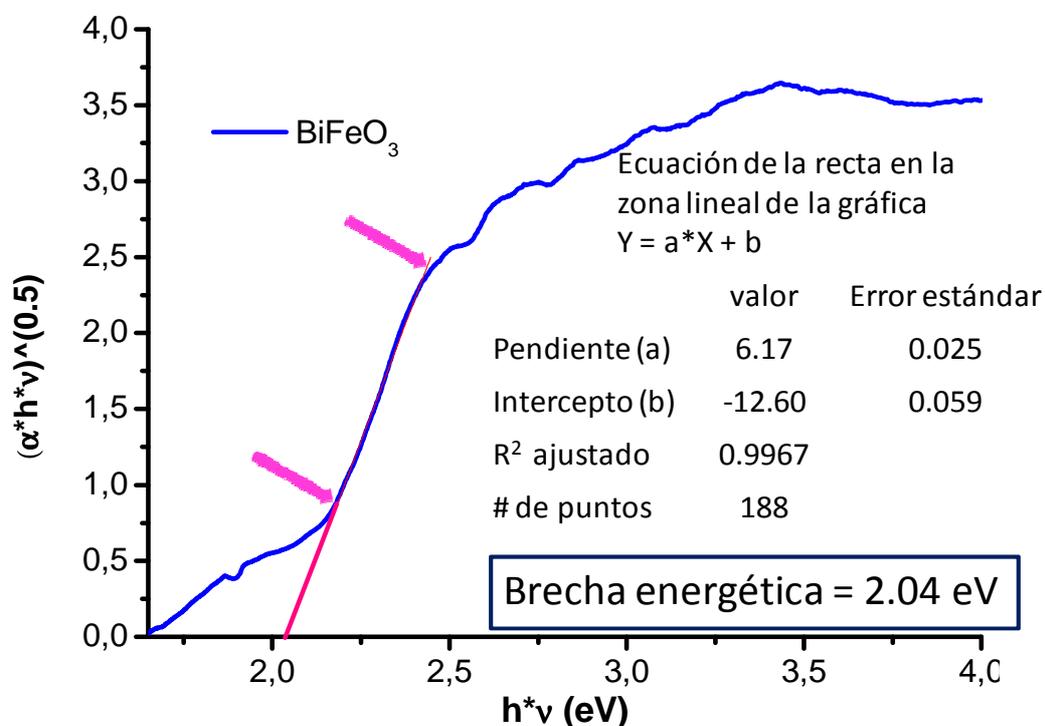


Figura 31. Gráfica de Tauc para el cálculo de brecha energética para una muestra de BiFeO₃ ($\phi = 25$ nm) para una transición electrónica indirecta.

Se determinó que en las NPs de diámetro de 25 nm ocurre una transición directa cuyo valor de energía es de 2.27 eV y una transición indirecta cuyo valor de energía es de $2.04 \pm E_{\text{fonón}}$ eV, donde $E_{\text{fonón}}$ es la energía del fonón de la red cristalina de la BiFeO_3 que participa en la transición. Esta es la primera vez que para NPs de BiFeO_3 , en un mismo trabajo, se dan a conocer los valores de las energías de brecha, tanto una transición directa, como una indirecta, tal como se puede constatar en Anexo A.4.

6.2.2.2. Difracción de rayos X en polvos (XRD)

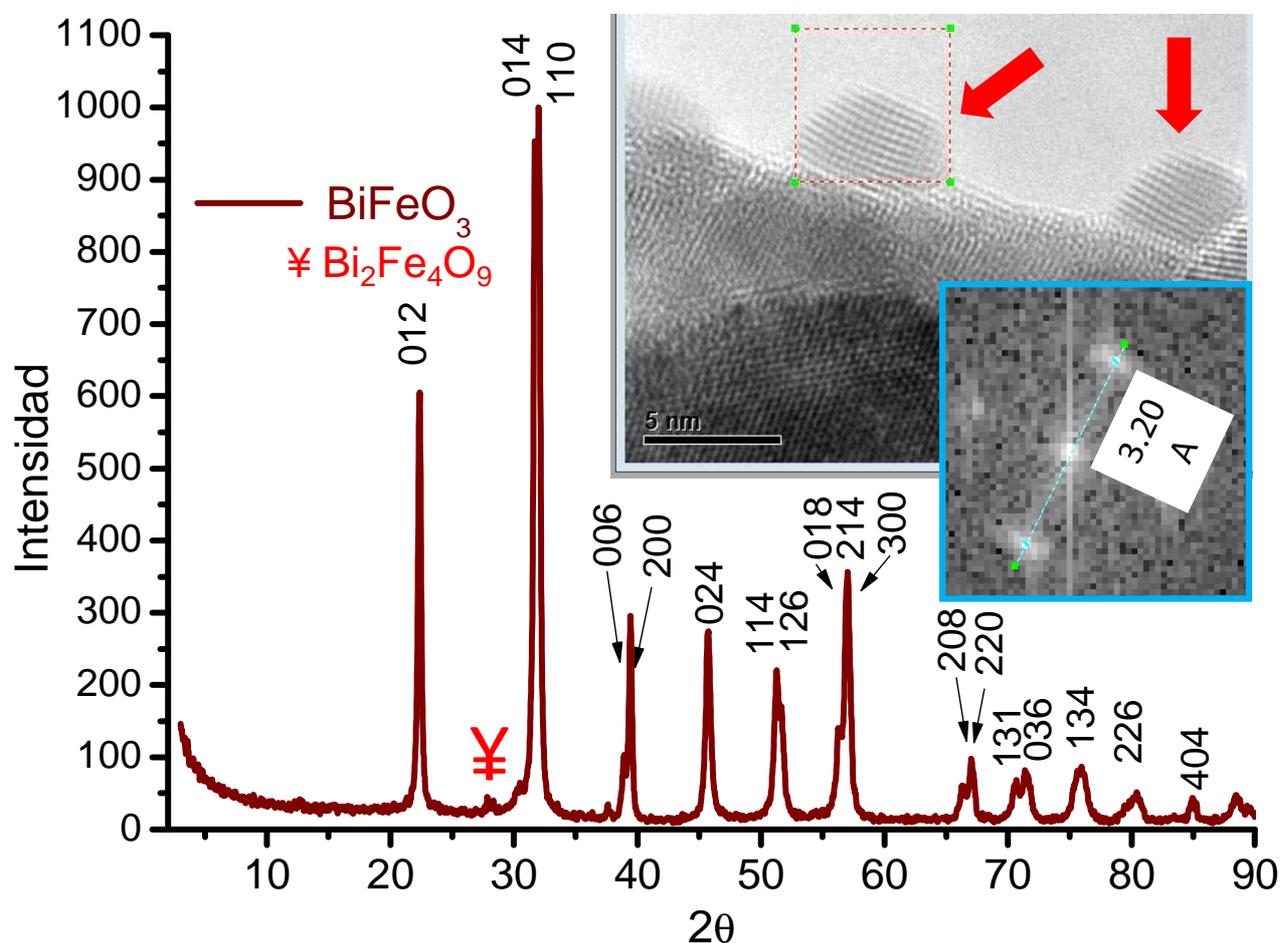


Figura 32. Difractograma típico de NPs de BiFeO_3 ($\phi = 25$ nm) utilizando ácido tartárico para promover la formación de los precursores. La imagen HR-TEM insertada corresponde al subproducto $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\phi \approx 5$ nm) y su correspondiente transformada de Fourier reducida.

En la Figura 32 se muestra el difractograma de NPs de BiFeO_3 ($\phi = 25$ nm), utilizando ácido tartárico para promover la formación de los precursores. La imagen HR-TEM insertada corresponde al subproducto, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($\phi \approx 5$ nm) y su correspondiente transformada de Fourier reducida. El tamaño de las NPs de BiFeO_3 se calculó usando la ecuación de Scherrer. Las NPs de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ de aproximadamente 14 nm. Cabe mencionar que NPs con esta composición, de dimensiones mayores, han sido previamente preparadas y caracterizadas por otros investigadores [65, 66].

6.2.2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 33 se muestra una imagen SEM de agregados de NPs de BiFeO_3 , donde se puede inferir que el tamaño de las NPs individuales efectivamente está en el intervalo nanométrico y que su forma es alargada.

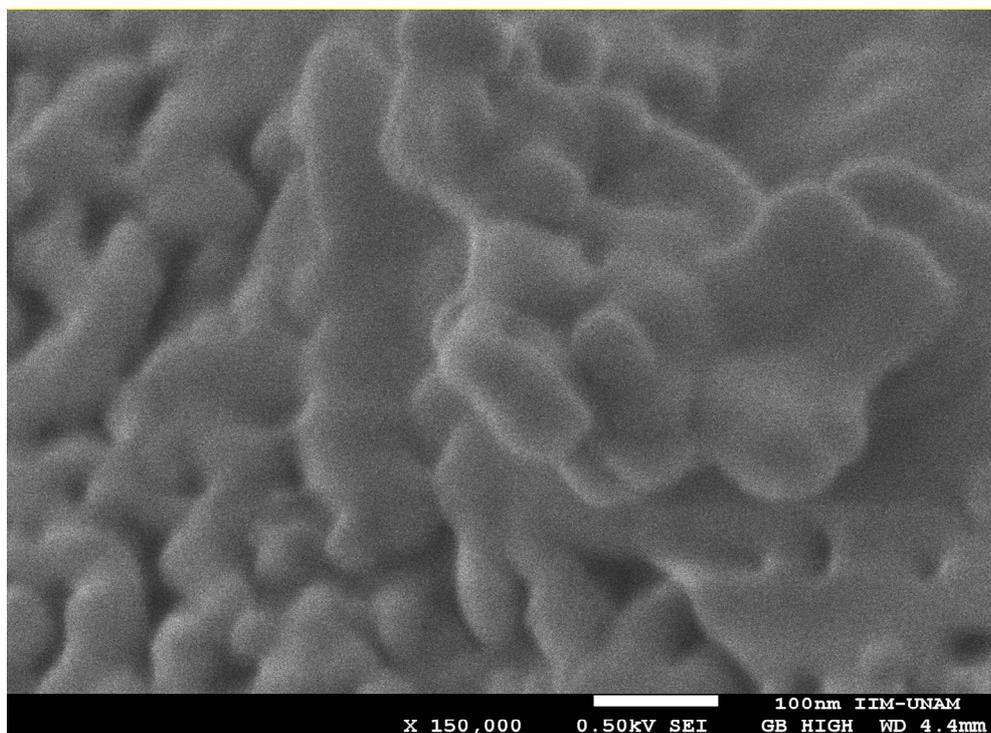


Figura 33. Imagen de microscopía de barrido electrónico (SEM) de una muestra de BiFeO_3 ($\phi = 25$ nm) usando ácido tartárico como precursor de la combustión.

Para determinar la relación de átomos de Fe y Bi en las NPs, se realizó un análisis elemental usando espectroscopia de energía dispersada de rayos X (SEM/EDS) en dos zonas **puntuales** de la muestra, Figura 34. En los resultados obtenidos, la relación de átomos de de Bi:Fe en las zonas A y B fue de 0.91 y 1.04 respectivamente. El valor de esta relación de Bi:Fe en el caso ideal en la $\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{O}_3$, es de 1. El contraste en la zona B

se debe a que las NPs de BiFeO_3 son no conductoras, y por consiguiente los electrones provenientes de la fuente se empiezan a acumular en la superficie de la muestra que se está analizando.

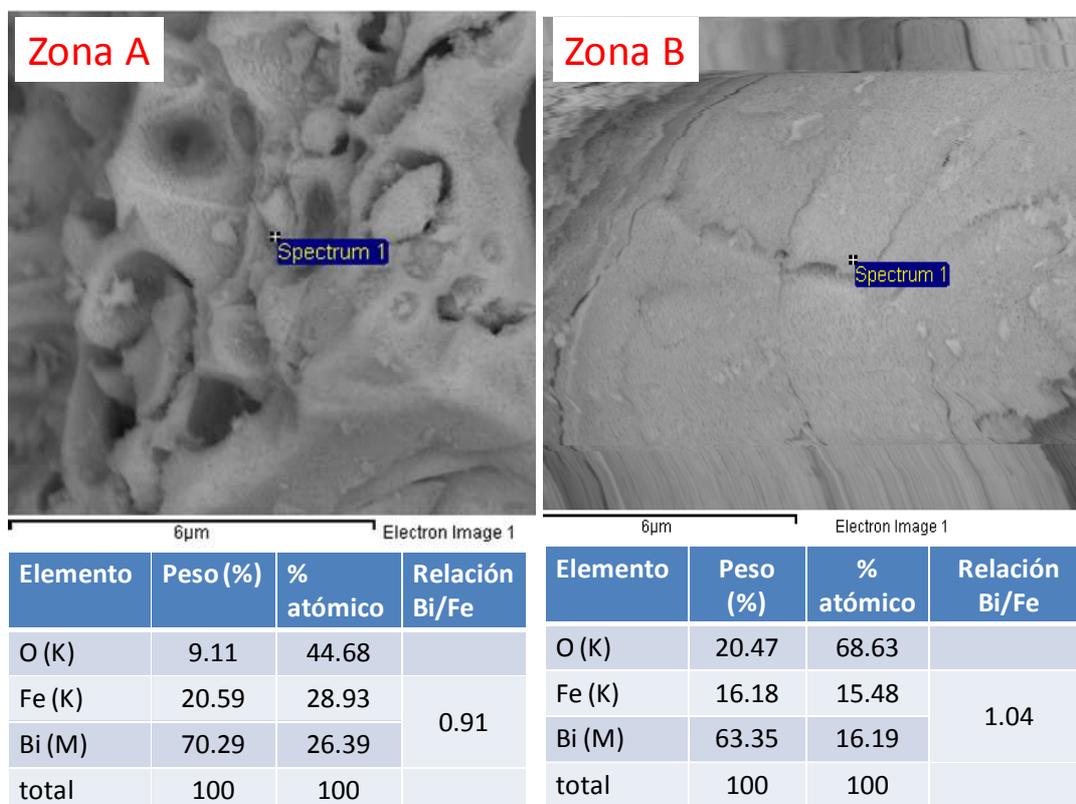


Figura 34. Análisis por espectroscopia de energía dispersada de rayos X (SEM/EDS) en dos zonas representativas de una muestra de BiFeO_3 ($\varnothing = 25$ nm) usando ácido tartárico para la formación de los precursores.

6.2.2.4. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

En la Figura 35 aparece el análisis de una imagen HR-TEM de una NP de BiFeO_3 en forma de elipse de dimensiones aproximada de 14×19 nm y una distancia entre planos de 3.92 \AA . Este resultado es una prueba más de la BiFeO_3 esta nanoestructurada. El único subproducto, a nivel de trazas, plenamente identificado por HR-TEM, fueron NPs de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, como las mostradas en la Figura 32 y que son fácilmente rotadas por el haz de electrones del microscopio. Se cuenta con una secuencia grande de micrografías, que certifican esta afirmación. No está incluida esa serie en este manuscrito.

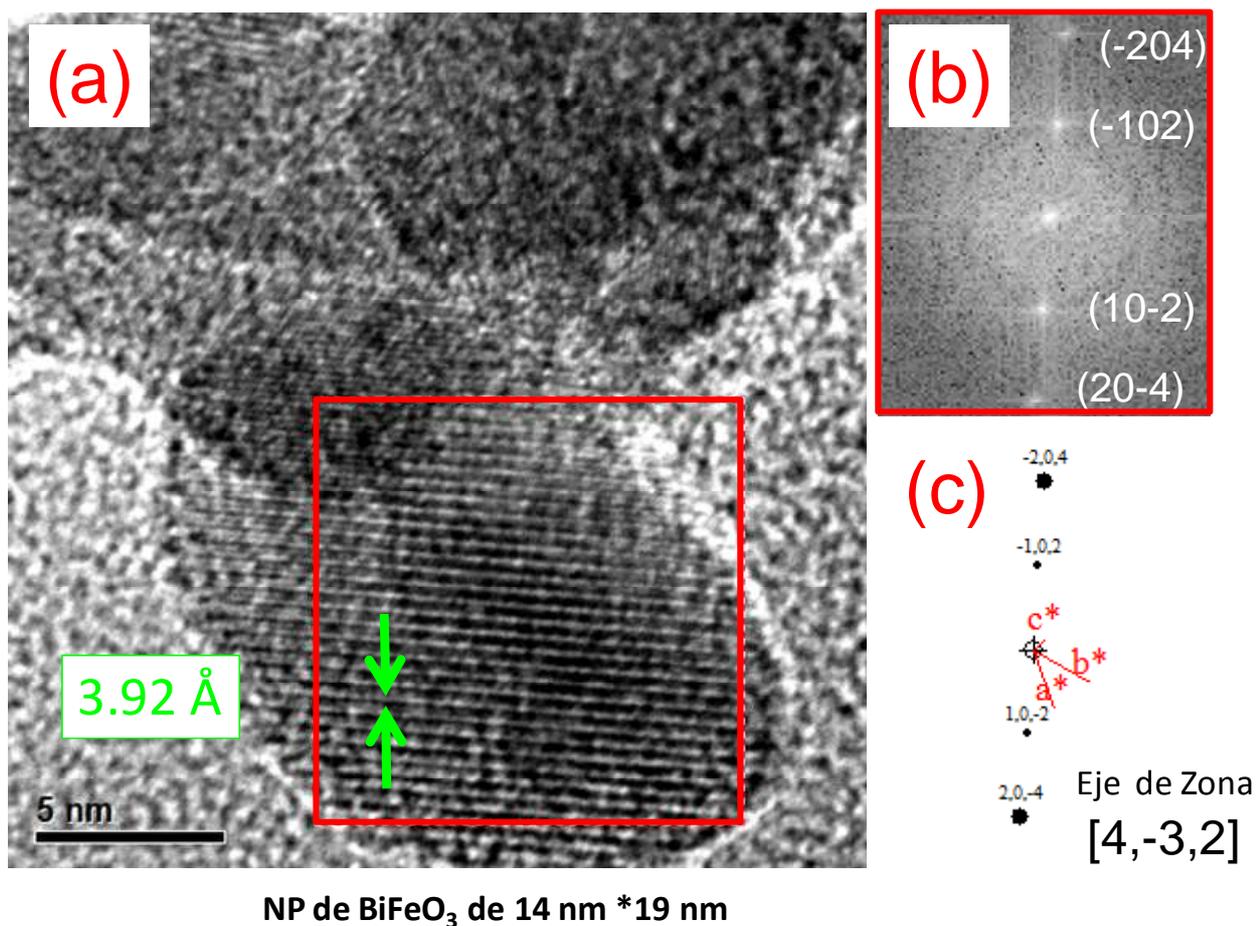


Figura 35. (a) Micrografía HR-TEM de NPs de BiFeO₃ preparadas usando ácido tartárico para la formación de precursor de la reacción, (b) imagen FFT de zona que aparece en el recuadro en (a), (c) reflexiones de la red recíproca simulada a partir de una NP cuyo eje de zona es [4, -3, 2].

6.2.2.5. Espectroscopia de absorción en el infrarojo en el modo de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).

La técnica ATR-FTIR se usó para confirmar, o descartar, la presencia en cantidades apreciables de NO₃⁻ (remanentes de la reacción) cuya banda más intensa debe aparecer alrededor de 1350 cm⁻¹. De la Figura 36 se puede inferir que en la NPs de BiFeO₃ no tienen cantidades apreciable de NO₃⁻.

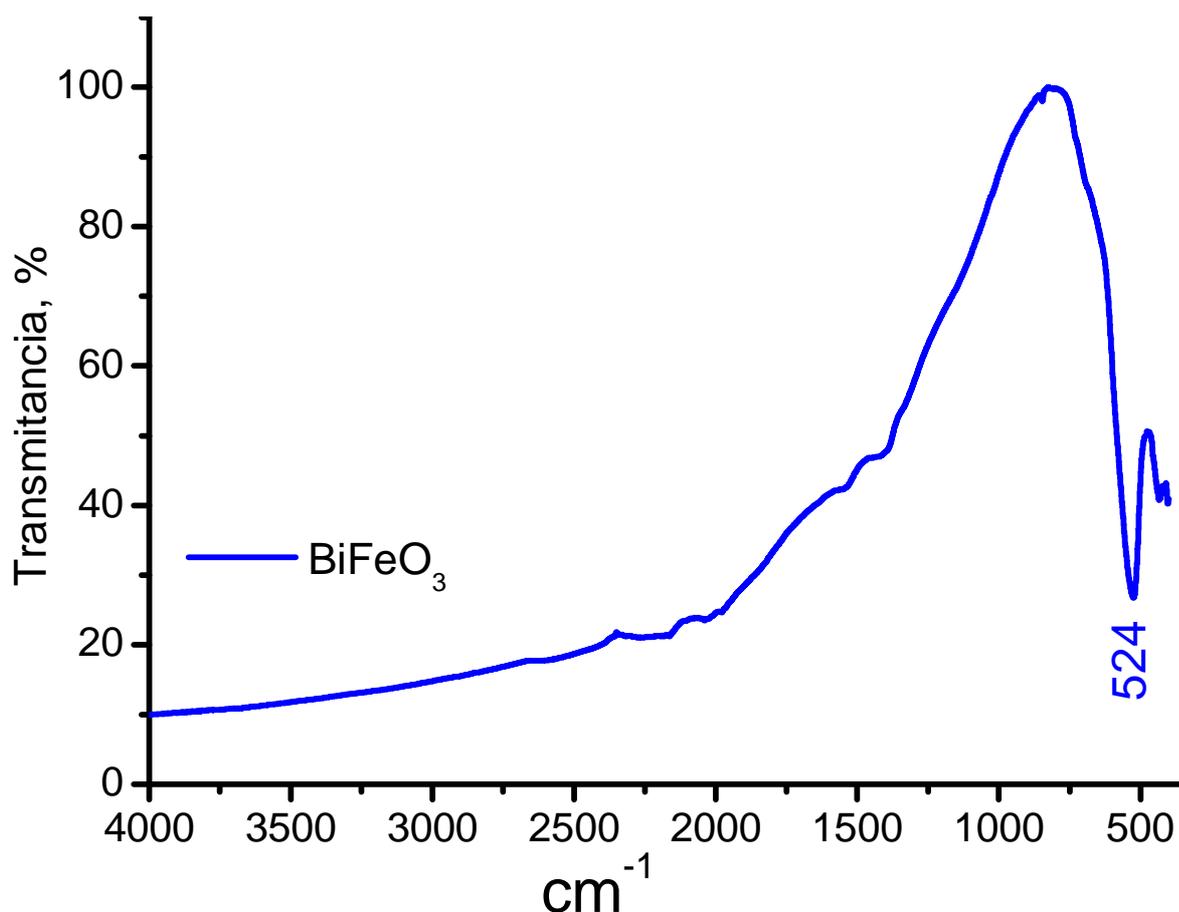


Figura 36. Espectro ATR-FTIR de una muestra de BiFeO₃ (ϕ =25 nm) preparada usando ácido tartárico para promover la formación de los precursores de la reacción.

6.2.2.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

Con el TGA se estableció que alrededor de 260 °C (trayecto B en las Figuras 37 y 38) ocurre una pérdida de masa de la muestra de alrededor de 0.18% y que se sugiere proviene de la descomposición de los restos de acetatos que permanecieron en la superficie de las NPs después del tratamiento con CH₃COOH. La pérdida de masa de 0.082% (tramo C) indicado en la Figura 38 se atribuye a una posible descomposición de residuos de NO₃⁻ sobre la superficie de las NPs de BiFeO₃. Alrededor de 616 °C ocurre una pequeña pérdida de masa cuya causa no ha sido aun establecida.

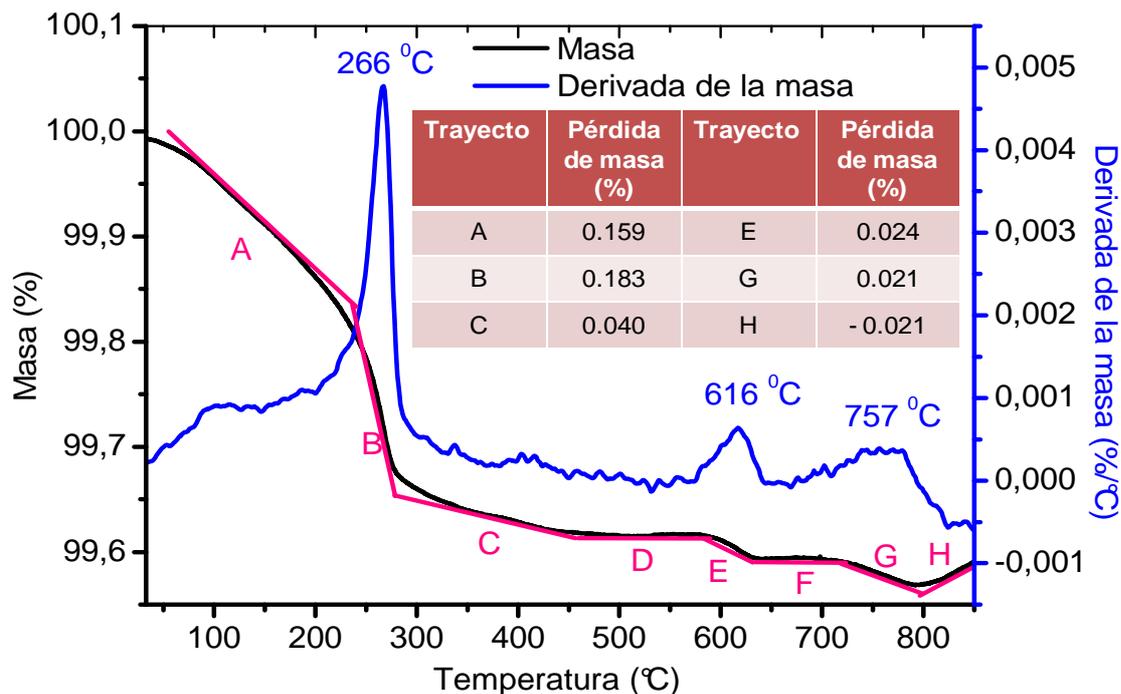


Figura 37. Análisis termogravimétrico (TGA), en atmósfera de N_2 y rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, de NPs de $BiFeO_3$ (masa = 9.8050 mg) preparada usando ácido tartárico como precursor de la reacción de combustión.

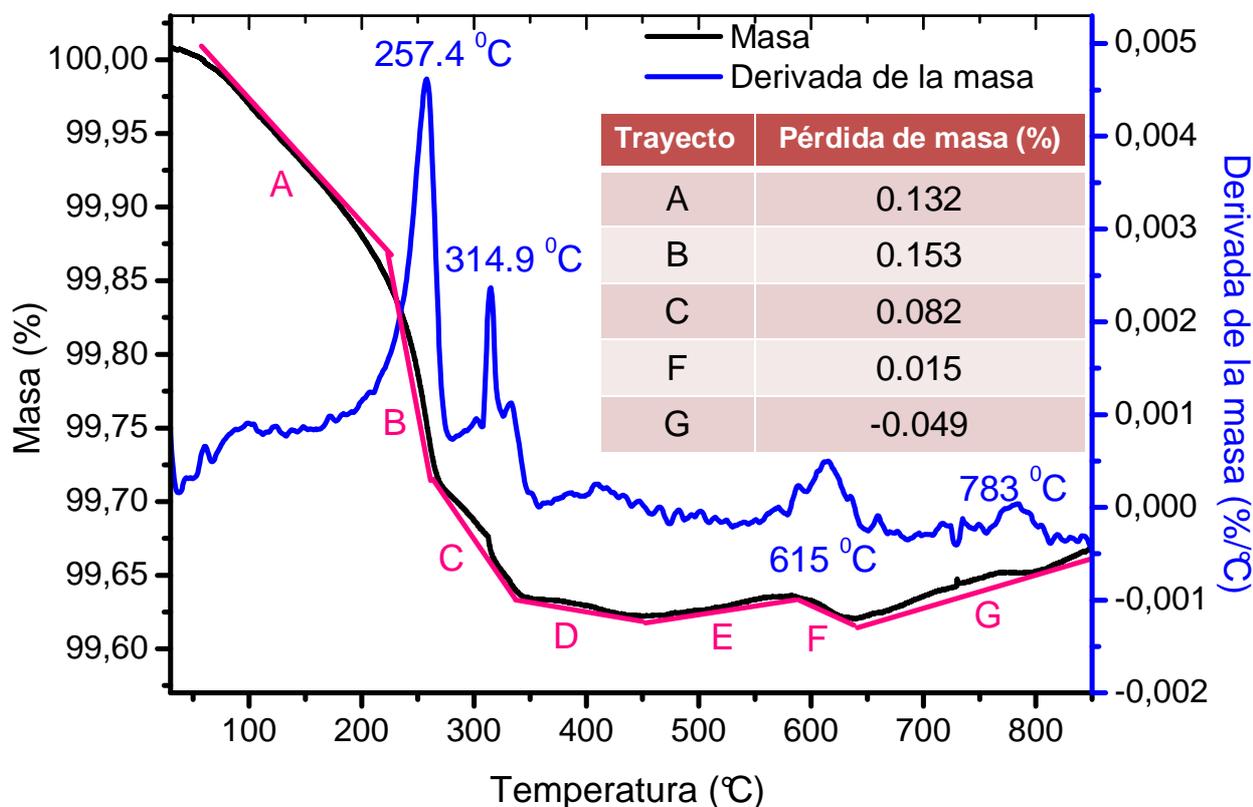


Figura 38. Análisis termogravimétrico (TGA), en atmósfera de aire y rampa de calentamiento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, de NPs de $BiFeO_3$ (masa = 6.8710 mg) preparada usando ácido tartárico para la formación del precursor de la reacción de combustión.

6.2.2.7. Espectroscopia de dispersión Raman.

De acuerdo con la teoría de grupos, la BiFeO_3 tiene 18 modos de fonones ópticos, ($4A_1 + 5A_2 + 9E$), de los cuales 13 modos son activos tanto en IR como en Raman ($4A_1$ y $9E$) [67]. En la Figura 39 se presenta el espectro de dispersión Raman para una muestra de BiFeO_3 con brecha energética de 2.27 eV. Todas las bandas del espectro corresponden a unos de los 13 modos fundamentales activos en Raman y cuyos valores aparecen en el Anexo A.11., y coinciden en forma aceptable con los valores reportados en la literatura.

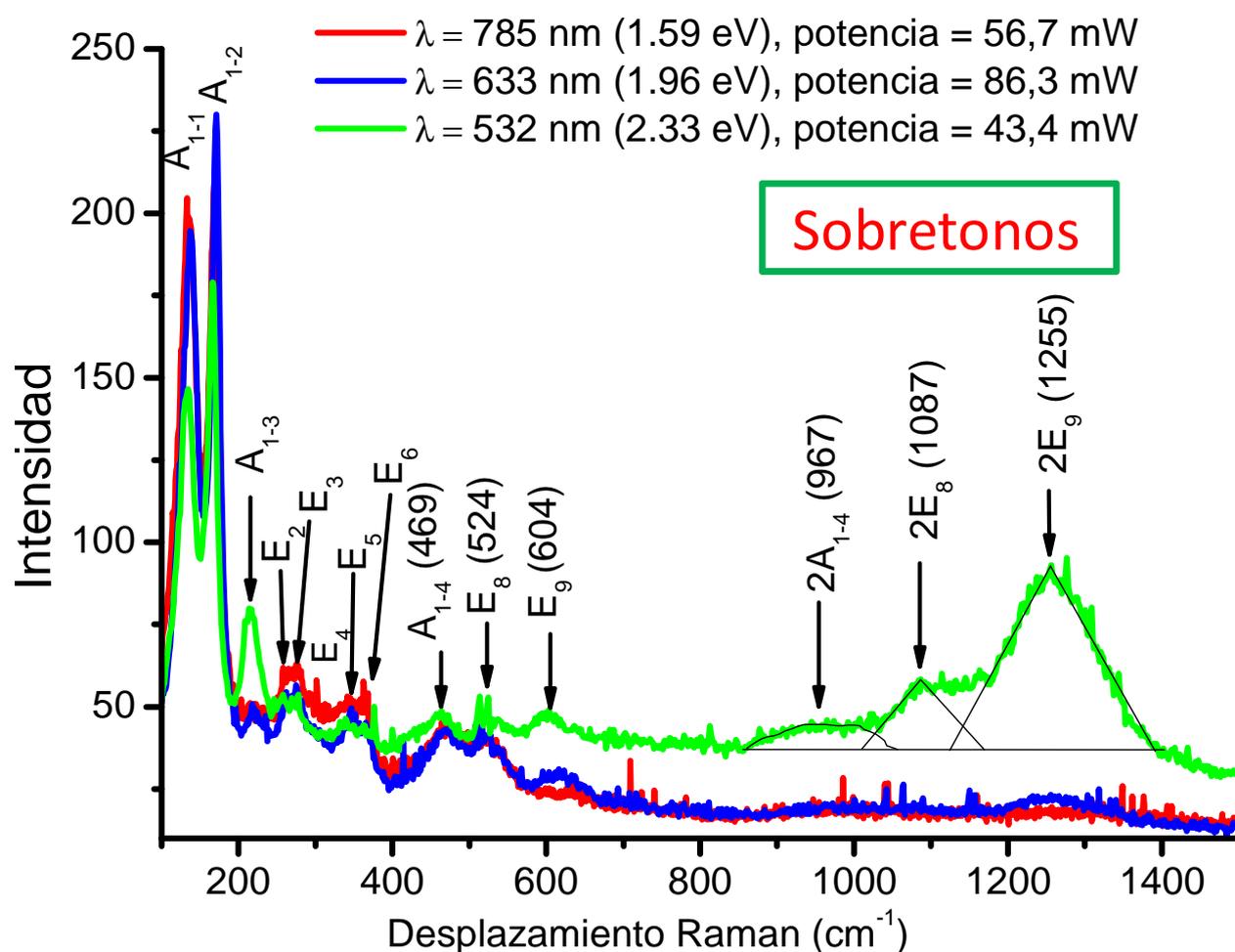


Figura 39. Espectro de dispersión Raman de NPs de BiFeO_3 ($\phi = 25 \text{ nm}$) y brecha energética de 2.27 eV, medida con tres fuentes láser de diferente longitud de onda.

Adicionalmente, a altas frecuencias del espectro, aparecen 3 bandas ($2A_{1-4}$, $2E_8$ y $2E_9$) que corresponden a dispersiones Raman de doble-fonón aumentada por resonancia, es decir, son sobretonos de 3 modos fundamentales (A_{1-4} , E_8 y E_9). Estos 3 sobretonos sólo

se observaron utilizando el láser de 2.33 eV ($\lambda = 532$ nm), y para el caso del sobretono $2E_g$, la banda es aproximadamente 10 veces más intensa que el modo fundamental E_g . La presencia e intensidad de estos sobretonos confirman la presencia de la brecha energética de 2.27 eV, determinada por medio de absorción electrónica en el modo de reflectancia difusa en la Figura 30.

La razón fundamental por la cual sólo se observaron estos sobretonos con el láser de 2.33 eV, es que este valor de energía difiere en 0.06 eV (483 cm^{-1}), del valor de la brecha energética de las NPs de BiFeO_3 (2.27 eV) usadas en la medición, y por lo tanto, puede ocurrir dispersión Raman resonante tal como se muestra en la Figura 40. Cuando ocurre este fenómeno de resonancia, la probabilidad de que los fotones provenientes del láser se dispersen inelásticamente es mayor y por consiguiente aumente la intensidad de los sobretonos ostensiblemente. Este valor de energía de 0.06 eV (483 cm^{-1}) está muy cercano al valor de energía del modo fundamental A_{1-4} (469 cm^{-1}) y es exactamente la mitad del sobretono $2A_{1-4}$ (967 cm^{-1}).

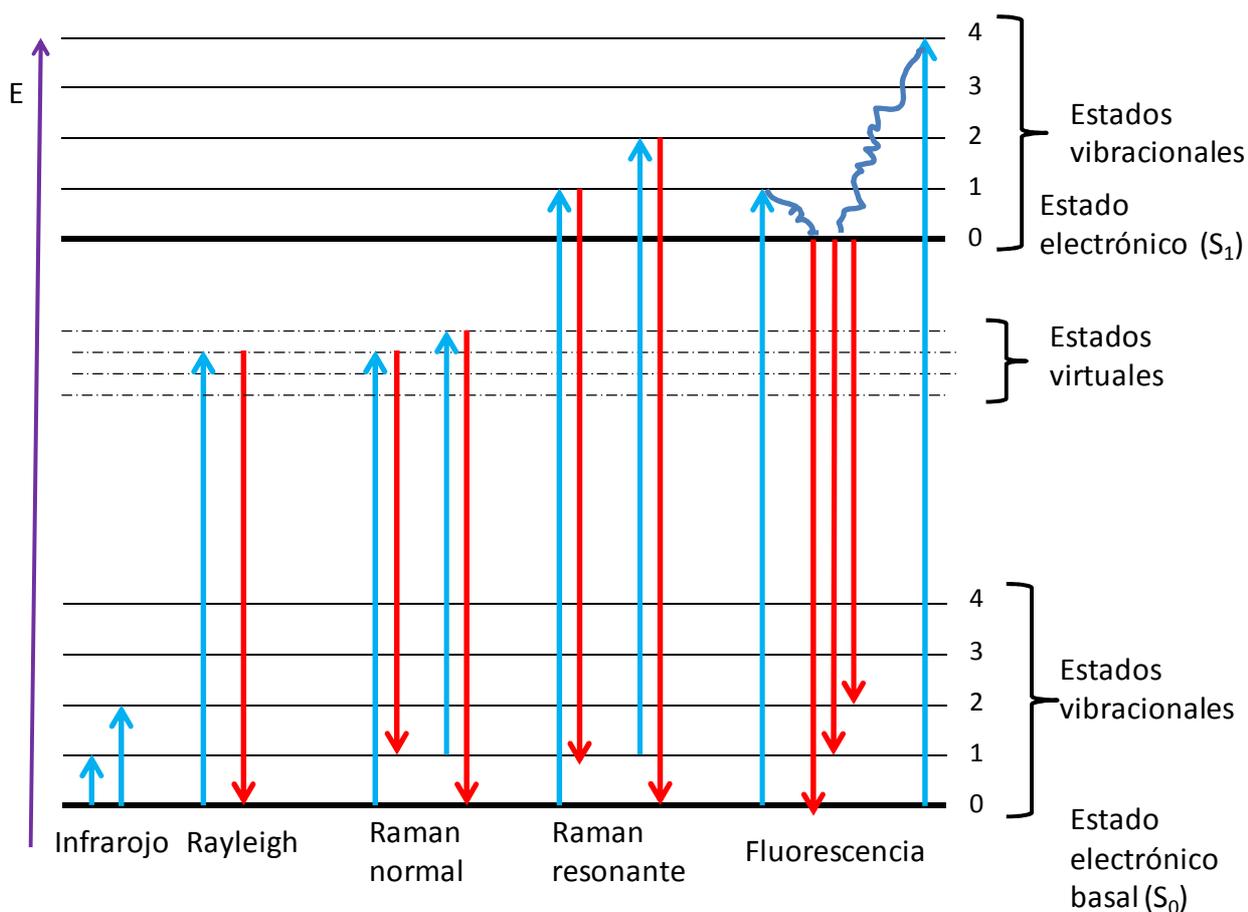


Figura 40. Esquema de Dispersión Rayleigh, Raman normal, Raman resonante y fluorescencia [82, 83].

Sólo dos publicaciones han dado cuenta de estos sobretonos en BiFeO_3 [67; 75]. Y. Yang *et al.* [67] encontraron este tipo de sobretonos en cristales cúbicos de BiFeO_3 de 300 nm. Ramírez *et al* [75] informaron estos sobretonos asociados a películas delgadas de 4.5 μm , y monocristales cuyo diámetro no fue especificado. En estos dos trabajos no se determinaron los valores de brecha energética, o propiedades magnéticas de la BiFeO_3 . Esta tesis es el primer trabajo que, en forma simultánea, se documenta tanto la intensidad de los sobretonos Raman, como el valor de la brecha energética de las NPs de BiFeO_3 .

Otro resultado novedoso que aparece en la Figura 39, cuando se utilizó la fuente láser de 2.33 eV ($\lambda = 532$ nm), el modo fundamental A_{1-3} es aproximadamente 4 veces más intenso, comparado con la intensidad del mismo modo, usando el láser 1.96 eV ($\lambda = 633$ nm).

El modo fundamental E_8 que aparece a un desplazamiento Raman de 524 cm^{-1} corresponde exactamente en energía con la única banda de absorción, claramente identificada, en el espectro ATR-FTIR, Figura 36. Este resultado nos permite concluir que la espectroscopia de dispersión Raman es una técnica más adecuada que ATR-FTIR para identificar los modos vibracionales fundamentales de las NPs de BiFeO_3 .

6.2.2.8. Espectroscopía Mössbauer

En el espectro Mössbauer mostrado en la Figura 41, se puede ver que hay una superposición de absorción magnética (sextuplete) y cuadrupolar (dobletes). De los valores de desplazamiento isomérico de la Tabla 10 y los Anexos 12.1 y 12.2, se pudo determinar la presencia de Fe^{3+} y Fe^{2+} , aunque este último solo se encontró en el ajuste del espectro de la muestra que se midió a 300 K. La presencia de Fe^{2+} en las nanopartículas de BiFeO_3 normalmente se atribuye a las vacancias de O^{2-} en la estructura [42, 84]. Recientemente, Prado *et al.* [84] informaron sobre la presencia de dos sextupletes para estas NPs de BiFeO_3 , y no pudieron establecer claramente si los dobletes se asocian a NPs superparamagnéticas, o se deben a la presencia de cationes Fe^{2+} o Fe^{3+} de bajo espín, en cantidades cercanas al 2%. Otro resultado interesante es el incremento en la magnitud del campo magnético hiperfino (Bhf) cuando las NPs de BiFeO_3 se enfrían a 77 K. Esta tendencia coincide con los resultados informados por Palewicz *et al.* [85]. Hasta la fecha no tenemos una explicación clara sobre el origen de este aumento en el Bhf al disminuir la temperatura.

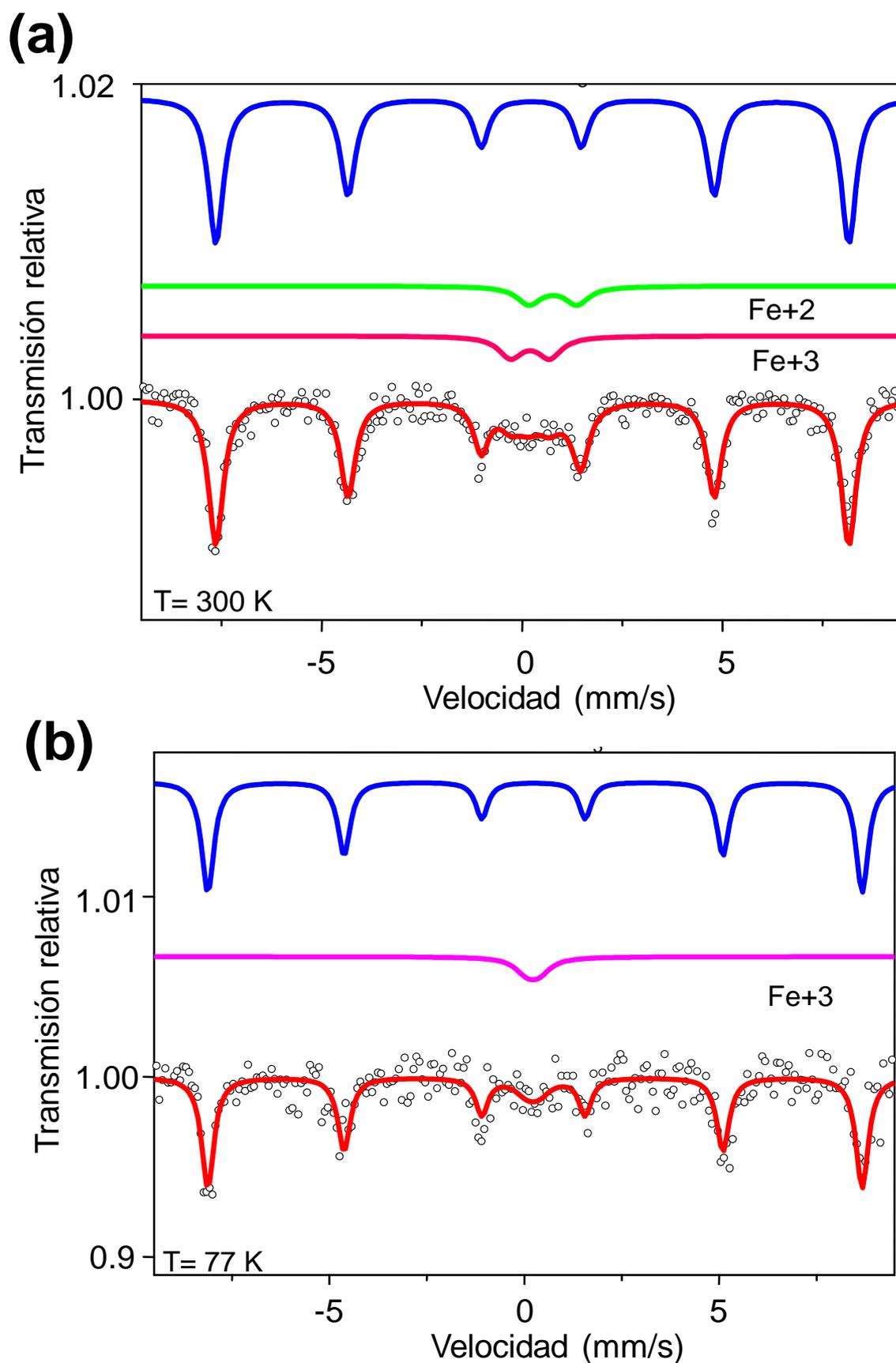


Figura 41. Espectros Mössbauer para las NPs de BiFeO_3 , obtenidas usando ácido tartárico para la formación de los precursores, medidos a **(a)** 300K y **(b)** 77K.

Tabla 10. Parámetros Mössbauer de los espectros presentados en la Figura 41, correspondientes a las NPs de BiFeO₃, obtenidas usando ácido tartárico para la formación de los precursores.

Figura	Especie de Fe	Temperatura (K)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Bhf (Teslas)	Área relativa (%)
41a	sexteto	300	0.24	0.02	48.9	82.5
	Fe ⁺² (doblete)		0.77	1.20	--	8.0
	Fe ⁺³ (doblete)		0.20	0.97	--	9,5
41b	sexteto	77	0.25	0.04	52.0	89.6
	Fe ⁺³ (doblete)		0.21	0.32	--	10.4

δ = Desplazamiento isomérico dado relativa a α -Fe, a temperatura ambiente

Δ = Desdoblamiento cuadrupolar;

Bhf = Campo magnético hiperfino;

Error: $\delta = \pm 0.01$ mm/s; $\Delta = \pm 0.01$ mm/s; $\Gamma = \text{Bhf} = \pm 0.2$ T.

6.2.2.9. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Los valores de Ms y Hc de las NPs de BiFeO₃ ($\varnothing = 25$ nm) están en el anexo A.6.1. (entradas 3, 4, 5 y 6). Las entradas 3 y 4 corresponden a NPs de BiFeO₃ sin tratamiento con CH₃COOH, mientras que las entradas 5 y 6 corresponden a NPs de BiFeO₃ tratadas con CH₃COOH. Los resultados más relevantes y su interpretación fueron los siguientes:

- (i) Las NPs de BiFeO₃ tratadas con CH₃COOH (entradas 5 y 6) tienen menor valor de Ms y Hc en comparación con las NPs que no fueron tratadas con ácido acético (entradas 3 y 4). La posible explicación es que el CH₃COOH removió parte del hierro amorfo magnético, que no fue consumido en la formación de las NPs de BiFeO₃. (En el Anexo 19 aparece una curva del ciclo de histéresis magnética típica para NPs de BiFeO₃, utilizando ácido tartárico en la metodología de síntesis).
- (ii) Todas las NPs de BiFeO₃ preparadas usando ácido tartárico (entradas 3 a 6) son atraídas por un imán de NdFe (de dimensiones 1.875" x 0.875" x 0.393").

Cabe mencionar que los valores de M_s y H_c tienen una contribución tanto de las NPs de BiFeO_3 como las del subproducto $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_4$. Q. Zhang *et al.* [65] claramente demostró que en las NPs de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_4$ el valor de M_s aumenta cuando el diámetro de las NPs disminuye (véase anexo A.6.2). En el presente trabajo, las NPs $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_4$ identificadas por HR-TEM tienen un diámetro de $\approx 5\text{nm}$ y por lo tanto deben tener un valor de M_s mayor al de las NPs medidas por Q. Zhang *et al.*[65].

6.2.3 Síntesis y caracterización de las NPs de BiFeO_3 utilizando glicina (procedimiento de la Figura 11c).

6.2.3.1. Espectroscopia de absorción electrónica mediante la técnica de reflectancia difusa (UV-visible-DRS).

Los resultados por UV-visible-DRS (véase Anexo A.10., espectro b y c) permitieron determinar los valores de la brecha energética tanto para la transición electrónica directa (2.30 eV) como para la indirecta ($2.08 \pm E_{\text{fonón}}$ eV), a partir de las correspondientes gráficas de Tauc, Figuras 42 y 43, respectivamente. Estos valores son muy parecidos a los determinados a partir de las Figuras 30 y 31, para NPs de BiFeO_3 obtenidas usando ácido tartárico para la formación de los precursores de la reacción.

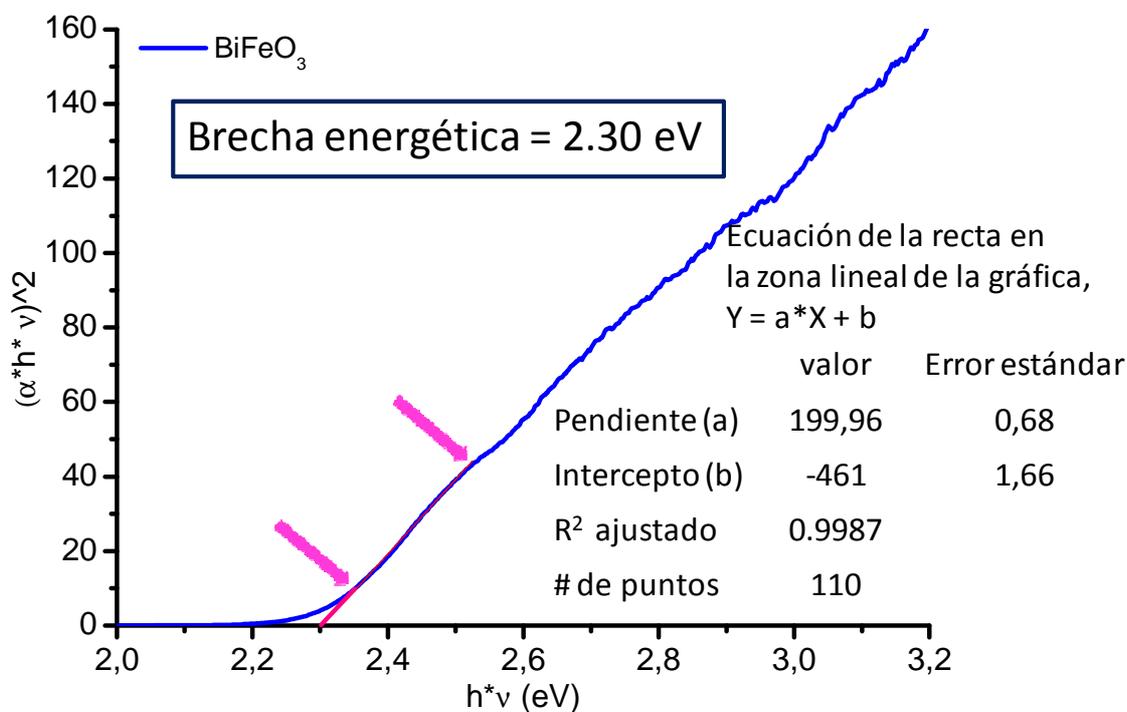


Figura 42. Gráfica de Tauc para el cálculo de brecha energética de NPs de BiFeO_3 ($\varnothing = 23\text{ nm}$) utilizando una transición electrónica directa.

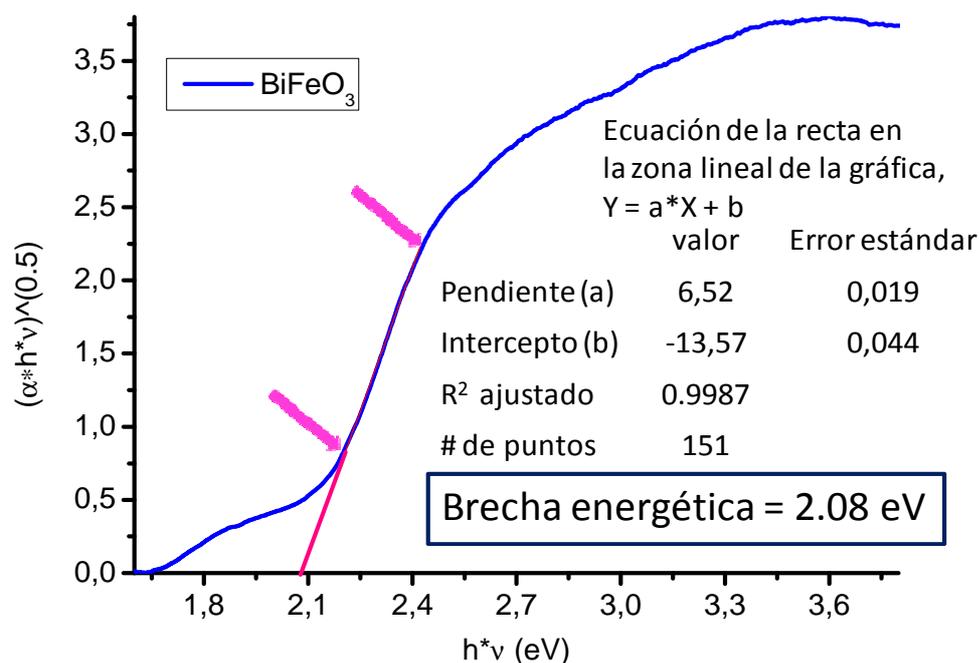


Figura 43. Gráfica de Tauc para el cálculo de brecha energética de NPs de BiFeO₃ ($\phi = 23$ nm) utilizando una transición electrónica indirecta.

6.2.3.2. Difracción de rayos X en polvos (XRD)

De la Figura 44a se puede establecer que cuando se usa glicina como especie precursora de la formación de las NPs de BiFeO₃ y se calienta a 350 °C, durante 1 hora, se forma una fase sólida magnética cuyas principales distancias interplanares aparecen en la Tabla 11, y se señalan con un triángulo en la Figura 44.

No obstante que el pico principal está ubicado en $2\theta = 28.20$ y coincide con el principal de la Bi₂Fe₄O₉, se puede afirmar que esta especie no es la fase obtenida. También se determinó que a 350 °C, ya se ha iniciado la formación de las NPs de BiFeO₃, y que parte de la muestra aun es una fase amorfa.

Tabla 11. Principales distancias interplanares presentes en la fase magnética precursora de la BiFeO₃ indicadas en la Figura 43 con un triángulo.

2θ	8.85	23.76	28.20	34.71	54.35
Distancia Interplanar (Å)	10.25	3.735	3.166	2.581	1.684

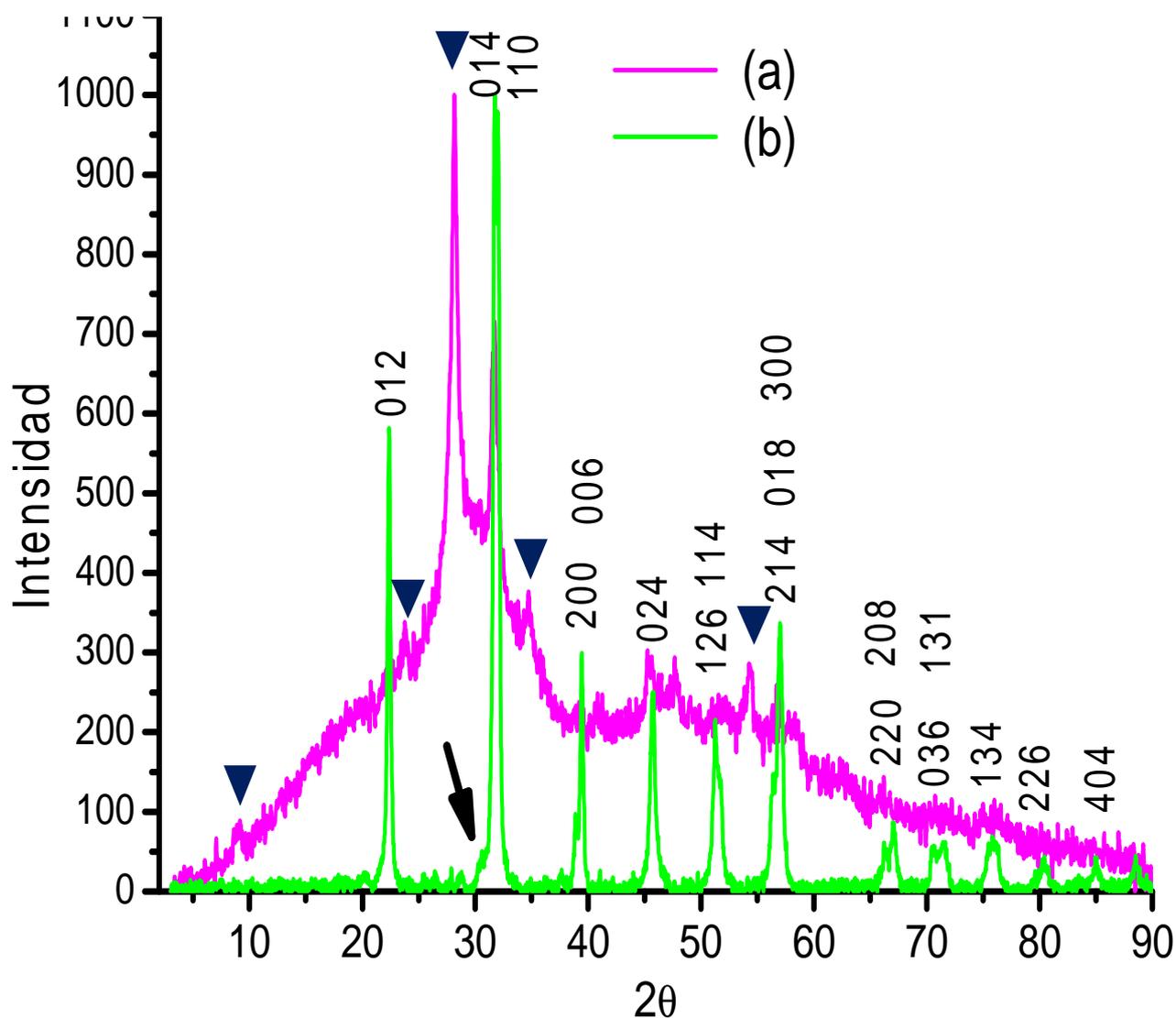


Figura 44. Precursor de glicina para la formación de NPs de BiFeO_3 calentado **(a)** durante 1h a 350°C y **(b)** durante 1h a 350°C y luego 1h a 500°C .

Cuando esta fase no identificada se calienta a 500°C , durante 1 hora, se observaron dos cambios muy significativos. El primero fue que en el difractograma sólo se observan los picos que corresponden a la BiFeO_3 y el pico principal del $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, señalado por una flecha negra en la Figura 44, cuya reflexión más intensa corresponde al plano (103) y a una distancia interplanar de 2.948 \AA . El tamaño obtenido de estas NPs de BiFeO_3 , usando la ecuación de Scherrer fue de 23 nm. El segundo cambio fue que estas NPs no son atraídas por un imán de Nd-Fe (de dimensiones $1.875'' \times 0.875'' \times 0.393''$). Por primera vez en el presente trabajo, se logró obtener este tipo de NPs de BiFeO_3 . Es importante

mencionar que estas muestras de NPs de BiFeO_3 , no se trataron con CH_3COOH , porque no se formó Bi_2O_3 en cantidades detectables por la difracción de rayos X en polvos.

6.2.3.3. Espectroscopia de absorción en el infrarojo en el modo de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR)

Por medio del espectro ATR-FTIR exhibido en la Figura 45, se puede sugerir que la muestra probablemente tiene trazas de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$. Las bandas en 846 y 1389 cm^{-1} , corresponden a vibraciones del CO_3^{2-} [76]; la banda en 525 cm^{-1} es propia de la BiFeO_3 debido a la vibración Fe-O y Bi-O. Por otra parte, la banda en 1474 cm^{-1} , está pendiente de interpretar, aunque existe la posibilidad de que sean trazas de iones NO_3^- coordinados al Bi^{3+} y/o al Fe^{3+} .

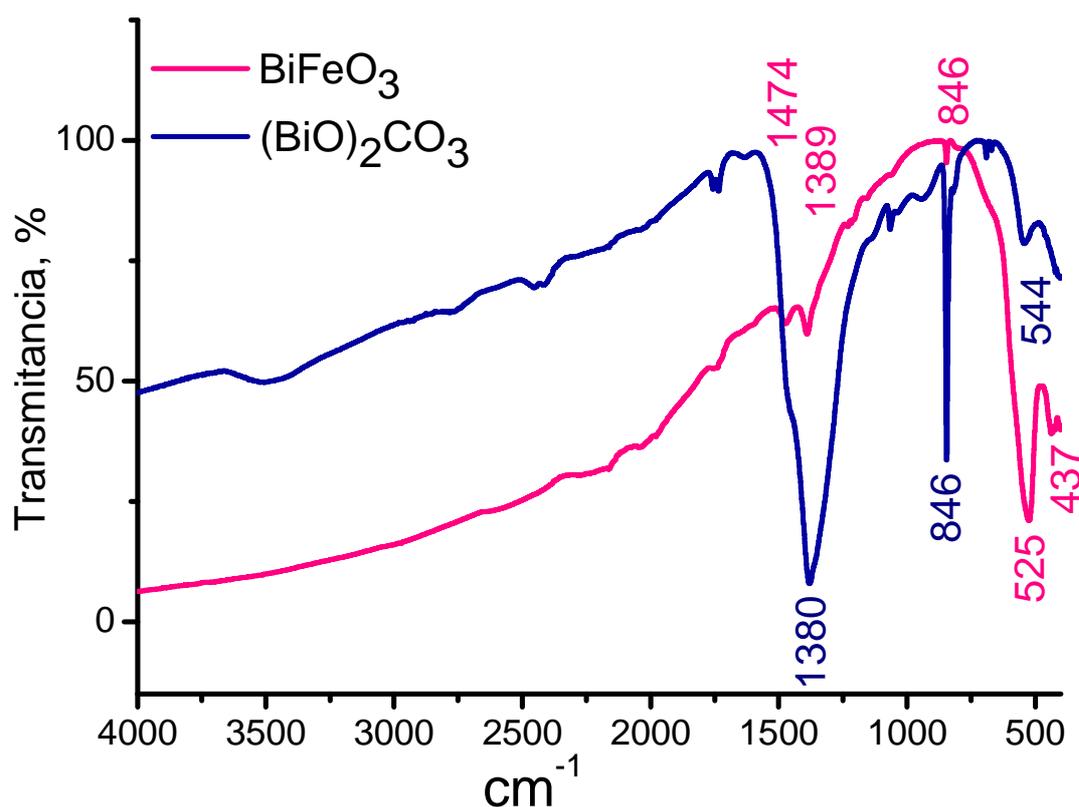


Figura 45. Espectro de absorción ATR-FTIR de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ y de NPs de BiFeO_3 ($\phi = 23$ nm) usando glicina como precursor de la reacción.

6.2.3.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

El segmento A en la Figura 46, corresponde posiblemente a pérdida de agua adsorbida en la superficie de las NPs de BiFeO_3 ; la sección B, cuya pendiente es la más pronunciada, corresponde a descomposición de nitratos remanentes de la reacción, cuyo máximo se presenta en 346°C . A partir de 600°C y hasta 850°C se observa una ganancia de masa de 0.073% en atmósfera de N_2 (segmento D, en la Figura 46) y de 0.099% en atmósfera de aire (etapa E, en la Figura 47). Una posible explicación a este pequeño aumento de masa, incluso en atmósfera de N_2 , puede ser debido a un rearrreglo microestructural de las NPs de BiFeO_3 , o de remanentes de algún subproducto, como puede ser el $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$, de tal forma que una pequeña parte del gas de arrastre (N_2 o aire) quede atrapado en los microporos de la muestra.

Como trabajo futuro, las muestras se calentarán a 800°C , durante 3 horas, y luego se medirán los posibles cambios en la muestra a través del difractograma de rayos X en polvos.

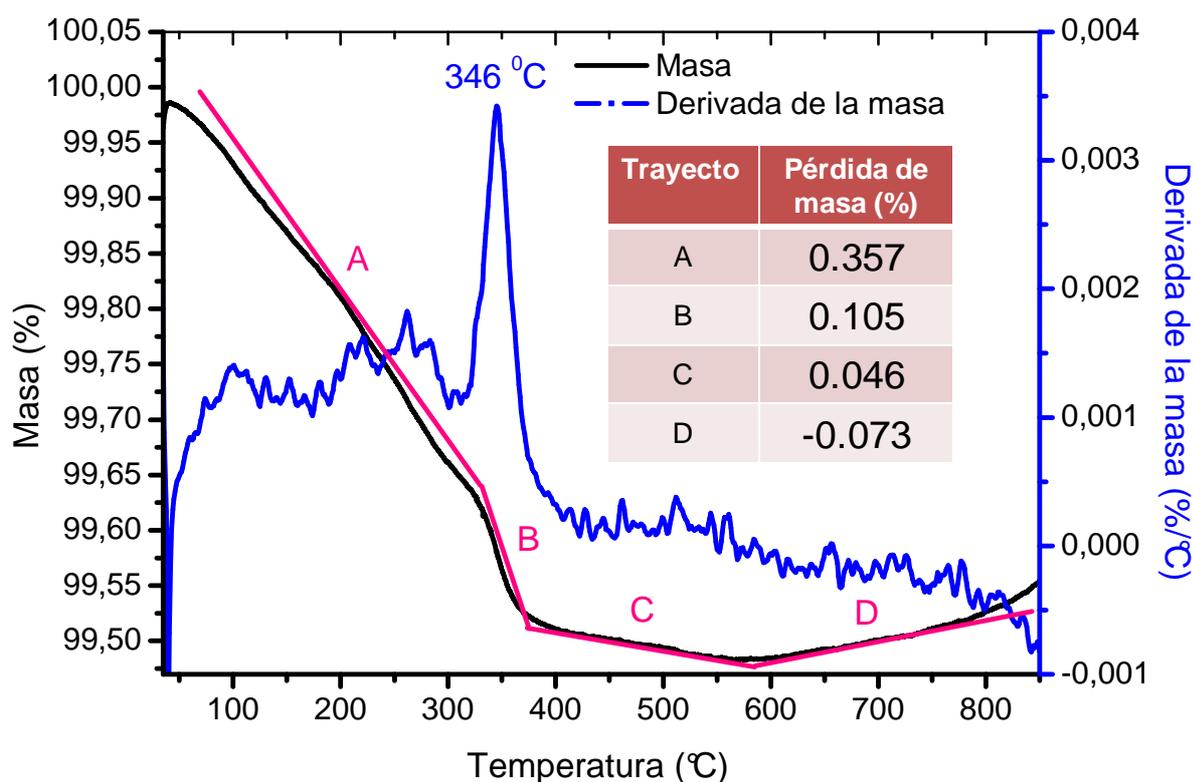


Figura 46. TGA en atmósfera de N_2 y rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, de NPs de BiFeO_3 (masa = 3.2940 mg) preparadas usando glicina como precursor de la reacción.

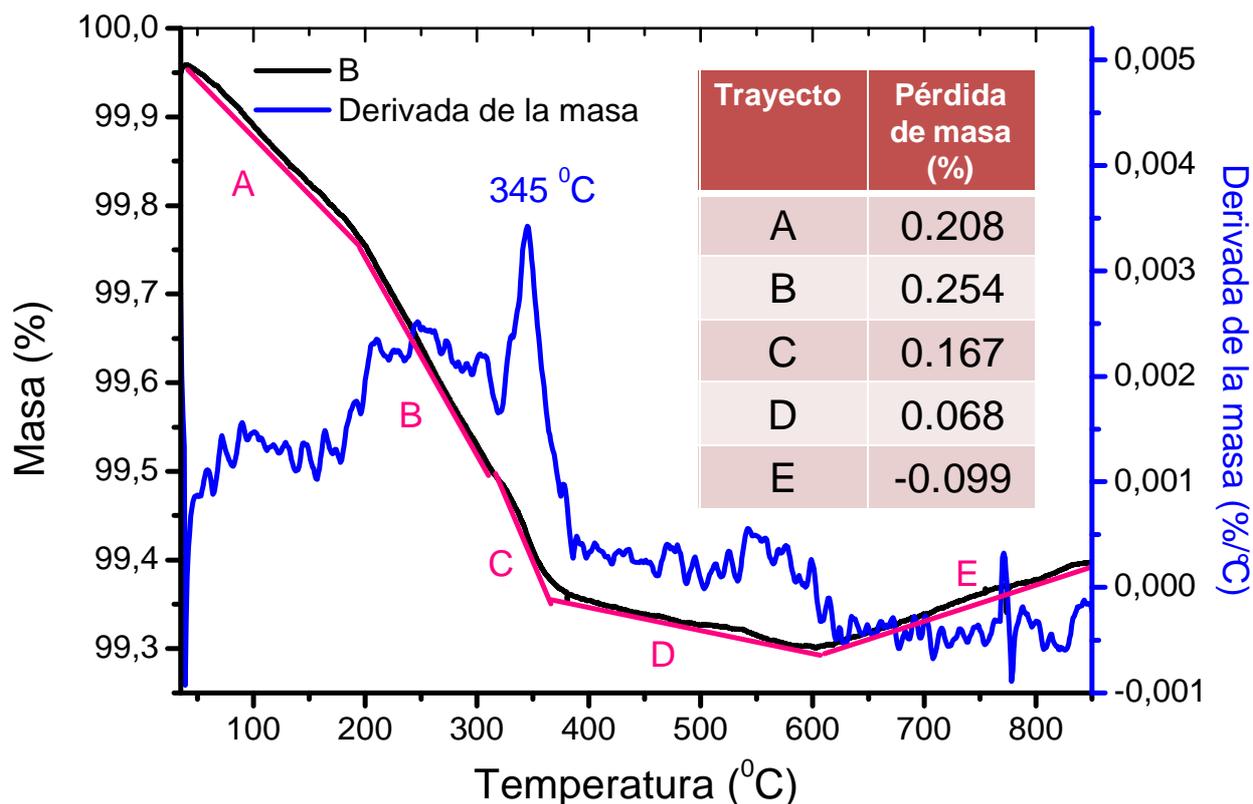


Figura 47. TGA en atmósfera de aire y rampa de calentamiento de 5 °C/min, de NPs de BiFeO_3 (masa = 2.9630 mg) preparadas usando glicina como precursor de la reacción.

6.2.3.5. Espectroscopía Mössbauer

De la Tabla 12 y del espectro Mössbauer mostrado en la Figura 48a, y sus correspondientes ajustes, se pudo determinar la presencia de Fe^{2+} y Fe^{3+} , con una coordinación octaédrica, en el intermediario magnético obtenido usando glicina para la formación del precursor previo a la combustión. Cuando este intermediario se calienta a 500 °C, durante 1 hora más, en el espectro Mössbauer aparece un sextuplete correspondiente a la absorción magnética y desaparece el doblete de la absorción cuadrupolar de la especie. Fe^{2+} , Figura 48b. La ausencia de Fe^{2+} es un resultado interesante porque su presencia puede estar asociada a las indeseables vacancias de O^{2-} que aumentan la corriente de fuga, y que es un problema para su aplicación como ferroeléctrico [97].

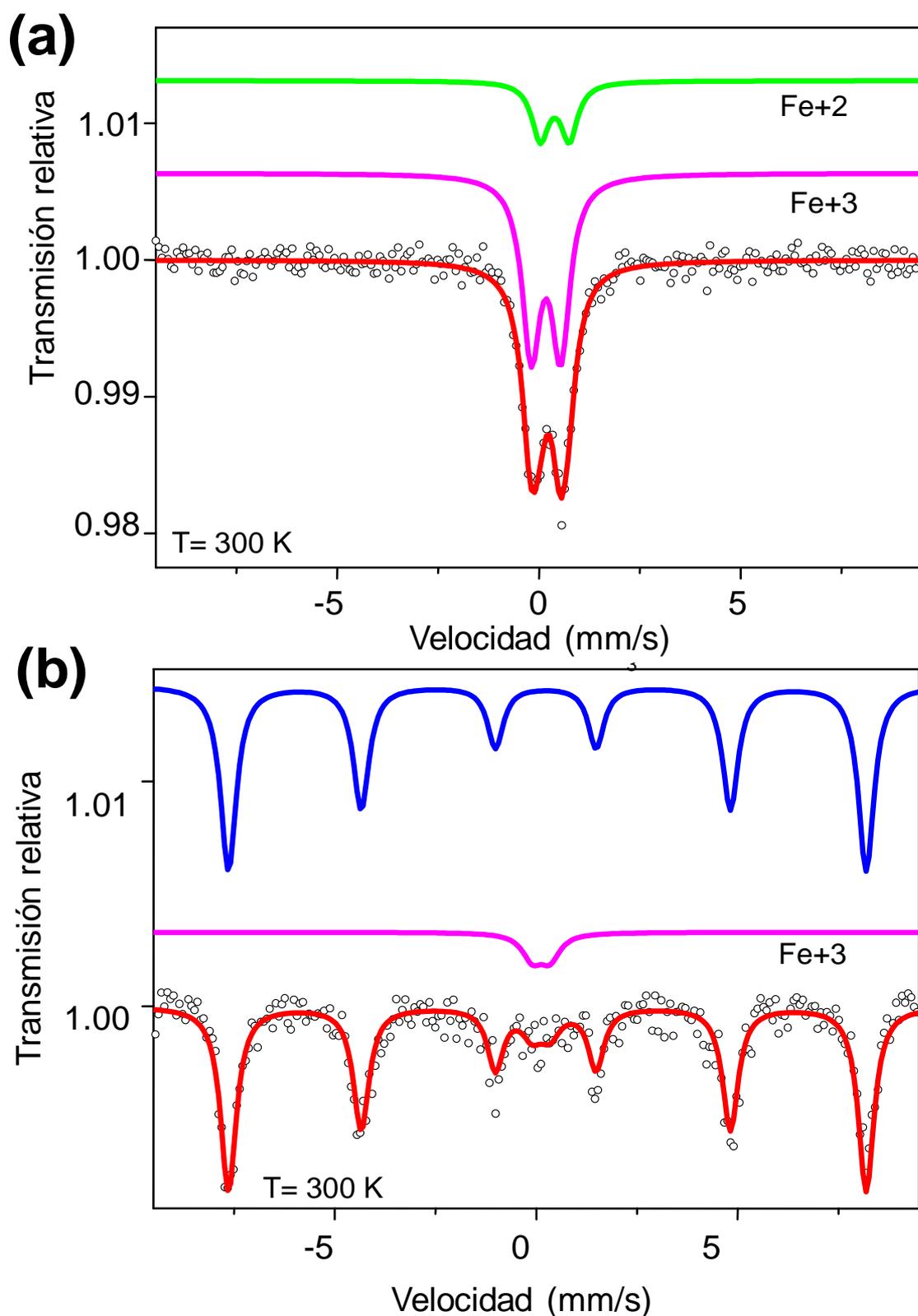


Figura 48 Espectros Mössbauer para las NPs de BiFeO_3 , obtenidas usando glicina para la formación de los precursores, calentado (a) durante 1h a 350°C y (b) durante 1h a 350°C y luego 1h a 500°C .

6.2.3.6. Análisis elemental

Los resultados del análisis elemental, realizado por duplicado, para una muestra de BiFeO_3 aparecen en la Tabla 13.

Tabla 13. Análisis elemental de las NPs de BiFeO_3 preparada usando glicina como precursor de la reacción.

	Peso de la muestra (mg)	Carbono (%)	Hidrógeno (%)	Nitrógeno (%)
Promedio	2.129	0.193	-0.008	0.068
Varianza	0.013	0.000	0.015	0.000
Desviación estándar	0.115	0.020	0.124	0.009

Teniendo en cuenta que no se encontró hidrógeno en el análisis elemental, se puede descartar la presencia de restos de glicina ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$) en la muestra. Si todo el nitrógeno estuviera presente como NO_3^- , el 0.3 % de la muestra sería nitratos. Este valor es aproximadamente el doble de lo encontrado por análisis de TGA, realizado en atmósfera de nitrógeno (0.135%). El 0.193% de carbono proviene de las trazas de $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ y carbono amorfo que queda como subproducto de la combustión.

6.2.3.7. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Al comparar el valor de magnetización de saturación de la BiFeO_3 presentado en la Figura 49, con los resultados informados en la literatura, compilados en el anexo A.6.1., se pueden resaltar dos aspectos relevantes. El primero es que utilizando glicina como precursor de la reacción de combustión, se obtienen valores de magnetización de saturación (M_s) muy pequeños (0.06 emu/g), únicamente comparables con los obtenidos con otro precursor aminoácido, la L-alanina (entradas 8 y 9 en el anexo A.6.1.). El segundo atributo sobresaliente es que se obtuvo un campo coercitivo (H_c) también, muy pequeño, que está por debajo del límite de detección del magnetómetro utilizado.

Una posible explicación de estas dos características que exhiben las NPs de la ferrita de bismuto sintetizadas con glicina, se basa en los valores de los logaritmos de las constantes de formación del anión glicinato enlazado con el H^+ ($\log K = 9.54$), con Fe^{3+} ($\log K = 10.0$) y con Bi^{3+} ($\log K = 10.0$) son muy similares; por tanto, son favorables para

que en medio ácido el Fe^{3+} y Bi^{3+} estén distribuidos adecuadamente para formar la BiFeO_3 , cuando sucede la combustión y de esta manera se evita la formación de fases magnéticas secundarias.

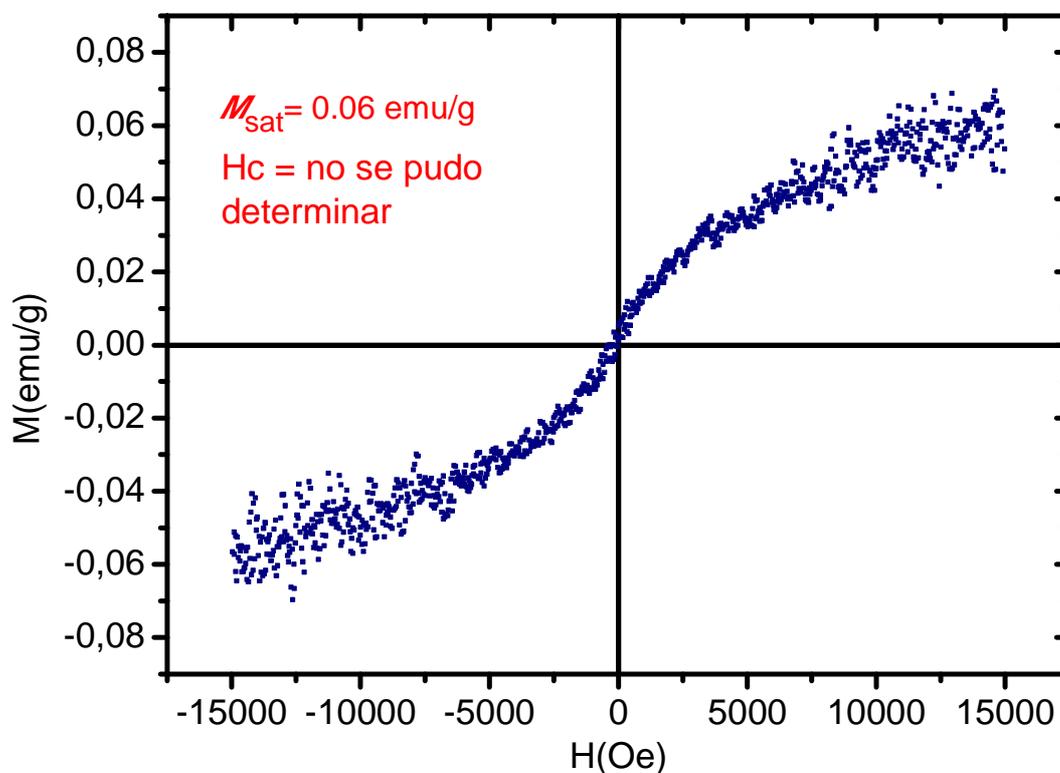


Figura 49. Ciclo de histéresis magnética de NPs BiFeO_3 ($\phi = 23$ nm) utilizando glicina como precursor en la reacción de combustión.

La glicina y la L-alanina tienen los valores de pKa más bajos de todos los precursores utilizados en la reacción de combustión, Tabla 14. En el presente trabajo, la reacción de combustión se llevó a cabo en un medio muy ácido, debido a la presencia del HNO_3 , por lo tanto, parece conveniente usar una especie precursora, con un valor pequeño de pKa, para aumentar la probabilidad de coordinación del grupo carboxilato al Bi^{3+} y Fe^{3+} .

Tabla 14. Valores de pKa para algunos compuestos orgánicos utilizados como precursores en la reacción de combustión para la formación de la BiFeO_3 [50].

Compuesto	pKa	pK _b	Compuesto	pKa
Glicina	2.34	9.58	Ácido cítrico	3.1; 4.8; 6.4
L- Alanina	2.33	9.71	Etilenglicol	14.8
L-Ácido tartárico	2.98; 4,34			

6.3 Reacción de acilación de la anilina con anhídrido acético

A partir de la anilina y anhídrido acético se obtuvo la acetanilida, cuya formación fue confirmada por el espectro ATR-FTIR, tal como se puede apreciar en la Figura 50. El espectro corresponde exactamente al publicado en la base de espectros especializada *Spectral Database for Organic Compounds* (SDBS) organizada por la *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology* (AIST), Japan. El rendimiento de esta reacción informado por Farhadi *et al.* [34] fue de solo 20%, después de 30 minutos de reacción. Sin embargo, cuando repetimos ese experimento, el rendimiento que obtuvimos fue del 60%, en un tiempo de reacción menor a 12 minutos. Es conveniente mencionar, que la referencia [34], es la única publicación que argumenta que las NPs de BiFeO₃ catalizan en forma eficiente la acilación de aminas, alcoholes y fenoles.

Por esta enorme discrepancia, se decidió que no justificaba emplear las NPs de BiFeO₃ para catalizar la acilación y que la información publicada en la referencia [34] simplemente no es confiable.

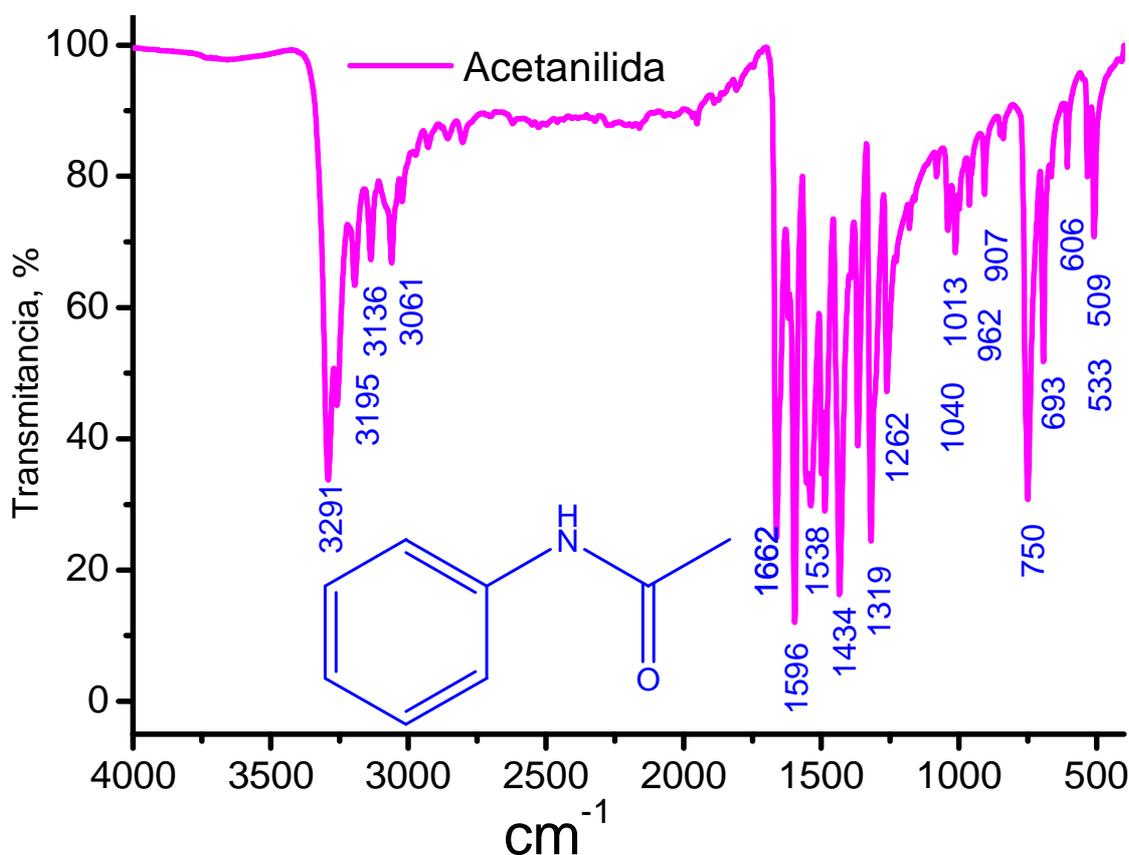


Figura 50. Espectro ATR-FTIR de la acetanilida obtenida a partir de la reacción entre el anhídrido acético y anilina, a temperatura ambiente.

7. Conclusiones

Todos los objetivos propuestos fueron cabalmente logrados. A continuación se mencionan las principales conclusiones que se derivan de esta tesis.

1. Los tamaños de las nanopartículas (NPs) de magnetita (diámetro entre 15 y 30 nm) obtenidos dependen principalmente del % en volumen de etilenglicol usado en las mezclas acuosas para su síntesis.
2. Es posible sintetizar NPs de maghemita a partir de las NPs de magnetita preparadas en agua y en mezclas acuosas de etilenglicol, después de un tratamiento térmico, a 180 °C, durante 1 hora.
3. Cuando las muestras de NPs de magnetita, o maghemita (preparadas en agua) en polvo se suspenden en etilenglicol o glicerina, después de que se lavan y se dejan secar al vacío, aparece una banda de absorción en el espectro ATR-FTIR alrededor de 1650 cm⁻¹ que confirma la interacción magnetita-etilenglicol.
4. Las NPs de magnetita preparadas en mezclas de disolventes etilenglicol-agua (por ejemplo, 10:90) no se oxidaron completamente a maghemita, después de un tratamiento térmico, a 180 °C, durante 1 hora. La evidencia experimental que apoya esta conclusión son los espectros de dispersión Raman.
5. Con respecto a las Nps de BiFeO₃, de diámetros entre 22 y 26 nm, que se obtuvieron utilizando 3 compuestos orgánicos diferentes como precursores del proceso de combustión (citrato de sodio, ácido tartárico y glicina). La glicina produce nanopartículas de BiFeO₃ ($\phi \approx 22$ nm) de gran pureza, con trazas de (BiO)₂CO₃ y posiblemente cantidades no detectables por X-RD de los subproductos: Bi₂O₃, Bi₂Fe₄O₉ y γ -Fe₂O₃ o una fase amorfa. Estos resultados probablemente se pueden asociar a que el H⁺, Bi³⁺ y Fe³⁺ muestran una afinidad similar por el ligante glicinato.
6. En las NPs de BiFeO₃ ($\phi \approx 25$ nm) obtenidas usando ácido tartárico, se obtienen como subproductos Bi₂O₃ y trazas de NPs de Bi₂Fe₄O₉ detectadas únicamente por

HR-TEM ($\phi \approx 5$ nm, aproximadamente). Finalmente, fue posible eliminar eficientemente el Bi_2O_3 , mediante un tratamiento con ácido acético, a 65°C .

7. En las NPs de BiFeO_3 ($\phi \approx 25$ nm) encontramos una transición electrónica directa (2.27 eV) y una transición electrónica indirecta ($2.27 \text{ eV} \pm E_{\text{fonón}}$ eV). Adicionalmente, estas NPs tienen dispersión Raman resonante cuando se utiliza un láser de 532 nm (2.33 eV).
8. Las NPs de BiFeO_3 ($\phi \approx 23$ nm) obtenidas usando glicina para la formación de los precursores de la combustión, tuvieron los valores muy pequeños de magnetización de saturación y campo coercitivo. Es probable que estas sean las muestras de BiFeO_3 de mayor pureza que se obtuvieron en esta tesis.
Sin embargo se requieren estudios adicionales de SEM-EDS para descartar la presencia de fases secundarias amorfas no magnéticas, o fases cristalinas cuyo tamaño sea muy pequeño, que no sea posible detectarlas por difracción de rayos X, en polvo.
9. La espectroscopia de dispersión Raman es una técnica más adecuada que ATR-FTIR para identificar los modos vibracionales fundamentales de las NPs de BiFeO_3 .

8 Bibliografía

1. R. M. Cornell and U. Schwertmann; The iron oxides: structure, properties, reactions and applications, Wiley-VCH GmbH & co. 2003. Capítulos 1, 4, 6, 7, 19 y 20.
2. Feng Dang, Naoya Enomoto, Junichi Hojo, Keiji Enpuku. Synthesis of monodispersed cubic magnetite particles through the addition of small amount of Fe^{3+} into $\text{Fe}(\text{OH})_2$ suspension. *Journal of Crystal Growth*, 312 (2010) pp. 1736-1740.
3. D. L. Leslie-Plecky. and R. D. Rieke. Magnetic properties of nanostructured materials. *Chemistry Materials*; Vol. 8, (1996) pp. 1770-1783.
4. Shouheng Sun and Hao Zeng. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*; Vol. 124, (2002) pp. 8204-8205.
5. Ta-I Yang, Rene N.C. Brown, Leo C. Kempel, Peter Kofinas. Magneto-dielectric properties of polymer- Fe_3O_4 nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 320 (2008); pp. 2714- 2720.
6. Wei Wu, Quanguo He and Changzhong Jiang. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Research Letter*, Vol. 3 (2008) pp. 397-415.
7. Young Soo Kang, Subhash Risbud, John F. Rabolt, and Pieter Stroeve. Synthesis and characterization of nanometer-size Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *Chemistry Materials*; Vol. 8, (1996) pp. 2209-2211.
8. S.P.E. Forsmo. Oxidation of magnetite concentrate powders during storage and drying. *International Journal of Mineral Processing*; Vol. 75, (2005) pp. 135-144.
9. Patricia Berger. Preparation and properties of an aqueous ferrofluid. *Journal of Chemical Education*; Vol. 76, No. 7, (1996) pp. 943-948.
10. Feng Dang, Naoya Enomoto, Junichi Hojo, Keiji Enpuku. A novel method to synthesize monodispersed magnetite nanoparticles. *Chemistry Letters*; Vol. 37, (2008) pp. 530-531.
11. Yan Tang and Qianwang Chen. A simple and practical method for the preparation of magnetite nanowires. *Chemistry Letters*; Vol. 36, (2007) pp. 840-841.
12. Xiucheng Wei, Zhiwei Wei, Liping Zhang, yingqi Liu, Deyan He. Highly water-soluble nanocrystal powders of magnetite and maghemite coated with gluconic

- acid: preparation, structure characterization, and surface coordination. *Journal of Colloidal and Interface Science*; Vol. 354, (2011) pp. 76-81.
13. Yong Xu and Martin A. shoonen. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. *American Mineralogist*; Vol. 85, (2000) pp. 543-556.
 14. A. Cabot, V. F. Puentes, E. Shevchenko, Y. Yin, L. Balcells, M. A. Marcus, S. M. Hughes, and A. P. Alivisatos. Vacancy Coalescence during Oxidation of Iron Nanoparticles. *Journal of American Chemical Society*. Vol. 129 (2007); p.p. 10358-10360.
 15. R. F. Ziolo, E. P. Giannelis, B A. Weinstein, M. P. O'Horo, B. N. Ganguly, V. Mehrotra, M. W. Russell and D. R. Huffman. Matrix-Mediated Synthesis of Nanocrystalline γ -Fe₂O₃: A new optically transparent magnetic material. *Science*, Vol. 257 no. 5067 pp. 219-223.
 16. Vsevolod V. Khikhlovskiy. The renaissance of multiferroics: bismuth ferrite (BiFeO₃) – a candidate multiferroic material in nanoscience. Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Zernike Institute for Advanced Materials, University of Groningen, (2010).
 17. D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco, and S. Fusil. Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO₃ single crystals. *Physical Review B*, Vol 76, 024116. (2007).
 18. Klebson L. Da Silva, Dirk Menzel, Armin Feldhoff, Christian K€ubel, Michael Bruns, Andrea Paesano, Andre D€uvel, Martin Wilkening, Mohammad Ghafari, Horst Hahn, Fred J. Litterst, Paul Heitjans, Klaus D. Becker, and Vladimir Sepelak. Mechanosynthesized BiFeO₃ Nanoparticles with Highly Reactive Surface and Enhanced Magnetization. *Journal of Physical Chemistry C*; Vol. 115 (2011) pp. 7209–7217.
 19. Gustau Catalan and James F. Scott. Physics and applications of bismuth ferrite. *Advanced Materials*; Vol. 21 (2009), pp. 2463–2485.
 20. Mikel Barry Holcomb. Determination of magnetic directions in multiferroics BiFeO₃ thin film. Disponible en: <http://aps-ca.lbl.gov/2007/session2A/aps2a6holcomb.ppt> (visited on april 13th of 2012)
 21. Daniel Khomskii. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. *Physics*; Vol. 2, (2009).

22. J. Silva, A. Reyes, H. Esparza, H. Camacho y L. Fuentes. BiFeO₃: A Review on Synthesis, Doping and crystal structure. *Integrated Ferroelectrics*; Vol. 126, (2011), pp. 47-59.
23. Xiong Wang, Yan'ge Zhang, Zhibin Wu. Magnetic and optical properties of multiferroic bismuth ferrite nanoparticles by tartaric acid-assisted sol-gel strategy. *Materials Letters*; Vol. 64 (2010) pp. 486-488.
24. T. Xian, H. Yang, J.F. Dai, Z.Q. Wei, J.Y. Ma, W.J. Feng. Photocatalytic properties of BiFeO₃ nanoparticles with different sizes. *Materials Letters*; Vol. 65 (2011) pp. 1573-1575.
25. Feng Gao, Xinyi Chen, Kuibo Yin, Shuai Dong, Zhifeng Ren, Fang Yuan, Tao Yu, Zhigang Zou, and Jun-Ming Liu. Visible-light photocatalytic properties of weak magnetic BiFeO₃ nanoparticles. *Advanced Materials*; Vol. 19 (2007), pp. 2889-2892.
26. Peng Chen, Xiaoshan Xu, Christopher Koenigsmann, Alexander C. Santulli, Stanislaus S Wong, and Janice L. Musfeldt. Size-dependent infrared phonon modes and ferroelectric phase transition in BiFeO₃ nanoparticles. *Nano Letters*; Vol. 10, (2010), pp. 4526-4532.
27. Yuning Huo, Yi Jin, Ya Zhang. Citric acid assisted solvothermal synthesis of BiFeO₃ microspheres with high visible-light photocatalytic activity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*; Vol. 331, (2010) pp. 15-20.
28. Upendra A. Joshi, Jum Suk Jang, Pramod H. Borse, and Jae Sung Lee. Microwave synthesis of single-crystalline perovskite BiFeO₃ nanocubes for photoelectrode and photocatalytic applications. *Applied Physics Letter*, Vol. 92, 242106 (2008).
29. Y. Zhao, J. Miao, X. Zhang, Y. Chen, X. G. Xu and Y. Jiang. Ultra-thin BiFeO₃ nanowires prepared by a sol-gel combustion method: an investigation of its multiferroic and optical properties. *Journal of Material Science: Mater Electron*; (2011). DOI 10.1007/s10854-011-0379-9.
30. K. Takahashi, N. Kida, and M. Tonouchi. Terahertz Radiation by an Ultrafast Spontaneous Polarization Modulation of Multiferroic BiFeO₃ Thin Films. *Physics Review Letters*; Vol. 96, 117402 (2006).
31. S. R. Basu, L. W. Martin, Y. H. Chu, M. Gajek, R. Ramesh, R. C. Rai, X. Xu, and J. L. Musfeldt. Photoconductivity in BiFeO₃ thin films. *Applied Physics Letter*; Vol. 92, 091905 (2008).

32. V. Fruth, E. Tenea, M. Gartner, M. Anastasescu, D. Berger, R. Ramer, M. Zaharescu. Preparation of BiFeO₃ films by wet chemical method and their characterization. *Journal of the European Ceramic Society*; Vol. 27 (2007) pp. 937–940.
33. Jun Yang, Xiaoci Li, Junyi Zhou, Yu Tang, Yuanming Zhang, Yongwang Li. Factors controlling pure-phase magnetic BiFeO₃ powders synthesized by solution combustion synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*; Vol. 509 (2011) pp. 9271– 9277.
34. Saeid Farhadi; Masoumeh Zaidi; Bismuth ferrite (BiFeO₃) nanopowder prepared by sucrose-assisted combustion method: a novel and reusable heterogeneous catalyst for acetylation of amines, alcohols under solvent-free conditions; *Journal of Molecular Catalysis A*; Vol. 299 (2009) pp. 18-25.
35. Sen K, Singh K., Gautam A. and Singh M. Interesting properties of nano multiferroic BiCo_xFe_{1-x}O₃ ceramic. *Nanotechnology and Nanoscience*, Vol. 1, No. 1, 2010, pp. 22-30.
36. Montes Gina, Perales Oscar, Rentería Boris, Galvez Marco and Guinel Maxime. Tuning of magnetic properties in cobalt-doped nanocrystalline bismuth ferrite. *Material Research Society Symposium Proceeding*; Vol. 1368.
37. Yuan-Hua Lin, Qinghui Jiang, Yao Wang, Ce-Wen Nan, Lin Chen, Jian Yu. Enhancement of ferromagnetic properties in BiFeO₃ polycrystalline ceramic by La doping. *Applied Physics Letters*; Vol. 90, 172507. (2007).
38. J. Li, H. He, F. Lü, Y. Duan and D. Song. Size-dependence of Magnetic Properties of Bismuth Ferrite Nanopowders. *Materials Research Society symposium proceeding*; Vol. 676, (2001), Y7.7.1 - Y7.7.6.
39. Yuan-Hua Lin, Qinghui Jiang, Yao Wang, and Ce-Wen Nan. Enhancement of ferromagnetic properties in BiFeO₃ polycrystalline ceramic by La doping. *Applied Physics Letters*; Vol. 90, 172507, (2007).
40. Toshiyuki Mashino, Shinji Kimura, Daiki Shigeoka, Tomoyuki Hiroki, Hikaru, Katayanagi, Yuki Moro and Yuko Ichiyangi. Synthesis of multiferroic BiFeO₃ nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series* 200, 072041 (2010).
41. R. Mazumder, P. Sujatha Devi, D. Bhattacharya, P. Choudhury, and A. Sen. Ferromagnetism in nanoscale BiFeO₃. *Applied Physics Letter*; Vol. 91, 062510. (2007)

42. Tae-Jin Park, Georgia C. Papaefthymiou, Arthur J. Viescas, Arnold R. Moodenbaugh, and Stanislaus S. Wong. Size-Dependent Magnetic Properties of Single-Crystalline Multiferroic BiFeO₃ Nanoparticles. *Nano Letter*, vol. 7, No 3 (2007). pp. 766-772.
43. Yongming Hu, Linfeng Fei, Yiling Zhang, Jikang Yuan, Yu Wang, and Haoshuang Gu. Synthesis of bismuth ferrite nanoparticles via wet chemical route at low temperature. *Journal of Nanomaterials*, vol. 2011, Article ID 797639, 6 páginas. doi:10.1155/2011/797639)
44. Sudipta Goswami, Dipten Bhattacharya, and P. Choudhury. Particle size dependence of magnetization and non-centrosymmetry in nanoscale BiFeO₃. *Journal of Applied Physics*; Vol. 109, 07D737 (2011).
45. S. Vijayanand, H. S. Potdar, and P. A. Joya. Origin of high room temperature ferromagnetic moment of nanocrystalline multiferroic BiFeO₃. *Applied Physics Letters*; Vol. 94, 182507. (2009)
46. Jiangtao Wu; Shaoyu Mao; Zuo-Guang Ye; Zhaoxiong Xie and Lansun Zheng. Room-temperature ferromagnetic/ferroelectric BiFeO₃ synthesized by a self-catalyzed fast reaction process. *Journal of Material Chemistry*; Vol. 20 (2010), pp. 6512-6516.
47. A. F. Holleman and E. Wiberg. *Inorganic Chemistry*. (2001), Academic Press. pp 771.
48. Jan Näslund, Ingmar Persson, and Magnus Sandström. Solvation of the Bismuth(III) Ion by Water, Dimethyl Sulfoxide, N,N'-Dimethylpropyleneurea, and N,N-Dimethylthioformamide. An EXAFS, Large-Angle X-ray Scattering, and Crystallographic Structural Study. *Inorganic Chemistry*; Vol. 39 (18) (2000), pp 4012–4021.
49. Robert M. Smith and Arthur Martell. *Critical stability constants*. New York: Plenum press (1977). Vol. 3 (pp. 128, 161-163); Vol. 5 (pp. 393-395); Vol. 6 (pp 341,343).
50. David R. Lide. *CRC handbook of chemistry and physics*; 90 ed. Boca Raton: CRC Press (2010). pp 3-120, 3-270; 7-24, 7-25, 8-43, 8-43.
51. Terrence B. Field, Janet L. McCourt, and W.A. E. McBryde. Composition and stability of Iron and copper citrate complexes in aqueous solution. *Canadian Journal of Chemistry*; Vol. 52, (1974), pp. 3119-3124.

52. Walenty Szczepaniak and Maria Ren. Use of a bismuth ion-selective electrode for investigation of bismuth complexes of citric and malic acids. *Talanta*; Vol. 33, No. 4 (1986), pp. 371-373.
53. Randall E. Hamm, Charles M Shull, and David Grant. Citrate complexes with iron (II) and iron (III). *Journal of the American Chemical Society*; Vol. 76 (8), (1954), pp. 2111-2114.
54. Hiroshi Yokoi, Tsuyoshi Mitani, Yasuyoshi Mori and Satoshi Kawata. Complex formation between iron (III) and tartaric and citric acids in a wide pH range 1 to 13 as studied by magnetic susceptibility measurements. *Chemistry Letters* No 2, (1994). pp 281-284.
55. C.F. Timberlake. Iron-tartrate complexes. *Journal of the Chemical Society*, (1964). pp. 1229- 1240.
56. Robert D. Hancock, Ignacy Cukrowsky, Johannes Baloyi and Jeremiah Mashishi. The affinity of bismuth (III) for nitrogen-donor ligands. *Journal of Chemical Society, Dalton Transaction*, (1993) pp. 2895-2899.
57. Anuario estadístico de la minería mexicana ampliada 2010, edición 2011 Capítulo 1
58. J. Fujita, A. E. Martell, and K. Nakamoto. Infrared spectra of metal chelate compounds. VI. A normal coordinate treatment of oxalate metal complexes. *Journal of Chemical Physics.*, Vol. 36(1962) pp. 324.
59. Feng Dang, Naoya Enomoto, Junichi Hojo, Keiji Enpuku. Sonochemical synthesis of monodispersed magnetite nanoparticles by using an ethanol-water mixed solvent. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16 (2010) pp. 649-654.
60. Kun Yang, Huabei peng, Yuhua wen, Ning Li. Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Applied Surface Science*, 256 (2010) pp. 3093-3097.
61. G. Niklas Ekström and A. James McQuillan. In situ infrared spectroscopy of glyoxylic acid adsorption and photocatalysis on TiO₂ in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry B*; Vol.103, (1999), pp. 10562-10565.
62. Sergey p. Gubin. *Magnetic nanoparticles*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. kGaA. (2009). pp. 197-219, 229-24
63. D. L.A. de Faria, S. Venâncio Silva and M.T. de Oliveira. Raman micro spectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*. Vol. 28 (1997) pp. 873-878.

64. Disponible en <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php> (visited on april 13th of 2012).
65. Qiang Zhang, Wenjie Gong, Jiaheng Wang, Xinkun Ning, Zhenhua Wang, Xinguo Zhao, Weijun Ren, and Zhidong Zhang. Size-Dependent Magnetic, Photoabsorbing, and Photocatalytic Properties of Single-Crystalline $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Semiconductor Nanocrystals. *Journal of Physical Chemical C*; Vol.115, pp. 25241–25246.
66. Z. M. Tian, S. L. Yuan, X. L. Wang, X. F. Zheng, S. Y. Yin. Size effect on magnetic and ferroelectric properties in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ multiferroic ceramics. *Journal of Applied Physics*; Vol. 106, 103912, (2009).
67. Y. Yang, J.Y.Sun, K.Zhu, Y.L.Liu, J.Chen, X.R.Xing. Raman study of BiFeO_3 with different excitation wavelengths. *Physica B*; Vol. 404 (2009) pp. 171–174.
68. Adhish Jaiswal, Raja Das, Tuhin Maity, K. Vivekanand, Suguna Adyanthaya, and Pankaj Poddar. Temperature-Dependent Raman and Dielectric Spectroscopy of BiFeO_3 Nanoparticles: Signatures of Spin-Phonon and Magnetoelectric Coupling. *Journal of Physical Chemistry C*; Vol. 114, pp. 12432–12439.
69. Deepti Kothari, V. Raghavendra Reddy, V.G. Sathe, Ajay Gupta, A. Banerjee, A.M. Awasthi. Raman scattering study of polycrystalline magnetoelectric BiFeO_3 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 320 (2008), pp. 548–552.
70. H. Fukumura, H. Harima, K. Kisoda, M. Tamada, Y. Noguchi, M. Miyayama. Raman scattering study of multiferroic BiFeO_3 single crystal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; Vol. 310 (2007). pp. 367–369.
71. Quingyu Xu, Haifa Zai, D. wu, T. Qiu, and M. X. Xu. The magnetic properties of $\text{Bi}(\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{O}_3$ ceramics. *Applied Physics Letters* Vol. 95; 112510 (2009).
72. R. P. S. M. Lobo; R. L. Moreira; D. Lebeugle; and D. Colson. Infrared phonon dynamics of a multiferroic BiFeO_3 single crystal. *Physical Review B*. Vol. 76; 172105 (2007).
73. Manoj K. Singh, Hyun M. Jang, Sangwoo Ryu, and Moon-Ho Jo. Polarized Raman scattering of multiferroic BiFeO_3 epitaxial films with rhombohedral $R3c$ symmetry. *Applied Physics Letters*, Vol. 88, 042907 (2006).
74. G. L. Yuan, Siu Wing Or, Helen Lai Chan, and Z. G. Liu. Reduced ferroelectric coercivity in multiferroic $\text{Bi}_{0.825}\text{Nd}_{0.175}\text{FeO}_3$ thin film. *Journal of Applied Physics*; 101, 024106 (2007).

75. Two-phonon coupling to the antiferromagnetic phase transition in multiferroic BiFeO₃. M. O. Ramirez, M. Krishnamurthi, S. Denev, A. Kumar, S.Y. Yang, Y.H. Chu, E. Saiz, J. Seidel, A. P. Pyatakov, A. Bush, D. Viehland, J. Orenstein, R. Ramesh, and V. Gopalan. *Applied Physics Letters*, Vol. 92, 022511 (2008).
76. Peter Taylor, S. Sunder, and Vincent J. Lopata. Structure, spectra, and stability of solid bismuth carbonates. *Canadian Journal of Chemistry*; Vol. 62, (1984), pp. 2863-2873.
77. E. Dagotto. *Nanoscale Phase separation and colossal magnetoresistance: The physics of manganites and related compounds*. Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York (1999-). pp. 11.
78. Hang-Chen Ding and Chun-Gang Duan. Electric-field control of magnetic ordering in the tetragonal-like BiFeO₃. *Europhysics Letters*; Vol. 97 No. 57007 (2012).
79. J. Tauc; R. Grigorovici and A. Vanu. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi*; Vol. 15 (1966); pp. 627-637.
80. J. Tauc. *The optical properties of solids*. New York: Academic Press; 1966.
81. <http://ned.ipac.caltech.edu/level5/Sept03/Li/Li4.html> (visited on april 12th of 2012)
82. John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto and Chris W. Brown. *Introductory Raman Spectroscopy*; 2 ed., Elsevier (2003). pp.16.
83. Ewen Smith and Geoffrey Dent. *Modern Raman Spectroscopy- A Practical Approach*. John Wiley & Sons Ltd.; (2005). pp. Capítulos 1, 3 y 4.
84. J. Prado-Gonjál, D. Ávilaa, M.E. Villafuerte-Castrejónb, F. González-Garcíac, L. Fuentesd, R.W. Gómeze, J.L. Pérez-Mazariegoe, V. Marquinae, E. Morána. Structural, microstructural and Mössbauer study of BiFeO₃ synthesized at low temperature by a microwave-hydrothermal method. *Solid State Sciences*, Vol. 13 (2011). pp. 2030-2036.
85. A. Palewicz, T. Szumiata, R. Przeniosła, I. Sosnowska, I. Margiolak. Search for new modulations in the BiFeO₃ structure: SR diffraction and Mössbauer studies. *Solid State Communications*; Vol. 140 (2006). pp. 359–363.
86. Disponible en <http://www.ak-guetlich.chemie.uni-mainz.de/100.php> en el enlace de *teaching*. (visited don april 12th of 2012).
87. Helmunt Kronmüller and Manfred Fähnle. *Micromagnetism and the microstructure of ferromagnetic solids*. Cambridge University Press; (2003). pp. 104-106.
88. Andri Stefánsson. Iron (III) Hydrolysis and Solubility at 25 °C. *Environmental Science & Technology*; Vol. 41, NO (17), (2007). pp 6117–6123.

89. Jean Pierre Jolivet. Metal oxide chemistry and synthesis: from solution to solid state. Wiley-VCH (2000). pp. 86-90, 171-173, 294-301.
90. J. E. Huheey; E.A. Keiter and R.L. Keiter. Química Inorgánica: principios de estructura y reactividad. Oxford University Press, 1993. pp.425, 426 y 438.
91. Amalio Fernández Pacheco. Studies of Nanoconstrictions, Nanowires and Fe₃O₄ Thin Films: Electrical Conduction and Magnetic Properties. Fabrication by Focused Electron/Ion Beam. Springer- Verlag (2011). pp. 51-54.
92. Matthias Opel. Spintronic oxides grown by laser-MBE. Journal Of Physics D: Applied Physics; Vol. 45 (2012); No 033001 (31pp).
93. J. B. Goodenough. Magnetism and the chemical bond. New York: Interscience Publishers, 1963.
94. Masatsugu Suzuki and Itsuko S. Suzuki. Lecture note on solid state physics: Superexchange interaction. Department of Physics, State University of New York at Binghamton (2009). pp 32-43.
95. Seong-Joo Lee and Soonchil Lee. The spin structure of maghemite investigated by ⁵⁷Fe NMR. New Journal of Physics. Vol. 8 (2006) 98.
96. K. Lefmann, F. Bødker, S. N. Klausen, M. F. Hansen, K. N. Clausen, P.-A. Lindgard and S. Mørup. A neutron scattering study of spin precession in ferrimagnetic maghemite nanoparticles. Europhysica. Letters, Vol. 54, # 4, (2001).pp. 526–532.
97. H. Yang, Y. Q. Wang, H. Wang, and Q. X. Jia. Oxygen concentration and its effect on the leakage current in BiFeO₃ thin films. Applied Physics Letters; Vol. 96, No. 012909 (2010).

Anexos

Anexo A.1. Propiedades generales de algunos óxidos e hidróxidos de hierro [1]

	Goetita	Lepidocrocita	Akaganéita	Schwertmannita	Feroxihita
Sistema cristalino	ortorrómbico	ortorrómbico	monoclínico	tetragonal	hexagonal
Dimensiones de la celda unidad (nm)	a= 0.9956 b= 0.30215 c= 0.4608	a= 0.307 b= 1.253 c= 0.388	a= 1.0546 b= 0.3031 c= 1.0483	a= 1.065 c= 0.604	a= 0.293 c= 0.456
Unidades fórmula por celda	4	4	8	2	2
Densidad g/cm ⁻³	4.26	4.09		3.8	4.20
Ocupación octaédrica	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
Color	amarillo-café	naranjado	amarillo-café	naranjado-café	rojo-café
Dureza (escala de Mohs)	5-5.5	5	-	-	-
Tipo de magnetismo	antiferromagnético	antiferromagnético	antiferromagnético	antiferromagnético	ferrimagnético
Temp. de Néel (Curie) (K)	400	77	290	-	440-460
ΔG_f^0 (kJ/mol)	-488.6	-477.7	-	-	-

	Ferrihidrita	Hematita	Magnetita	Maghemita	Wüstita
Sistema cristalino	Hexagonal	Romboédrico hexagonal	Cúbico	Cúbico o tetragonal	Cúbico
Dimensiones de la celda unidad (nm)	a= 0.2955 c= 0.937	a= 0.50356(1) c= 1.37489(7)	a= 0.8396	a= 0.83474	a= 0.4302-0.4275
Unidades fórmula por celda	4	6	8	8	4
Densidad g/cm ⁻³	3.96	5.26	5.18	4.87	5.9-5.99
Ocupación octaédrica	< 2/3	2/3	-	-	-
Color	rojo-café	rojo	negro	rojizo-café	negro
Dureza (escala de Mohs)	-	6.5	5.5	5	5
Tipo de magnetismo	speromagnético	débilmente ferromagnético o antiferromagnético	ferrimagnético	ferrimagnético	antiferromagnético
Temp. de Néel (Curie) (K)	25-115	956	850	820-986	203-211
ΔG_f^0 (kJ/mol)	38.0-39.5	42.2-43.3	35.7	40.4	-

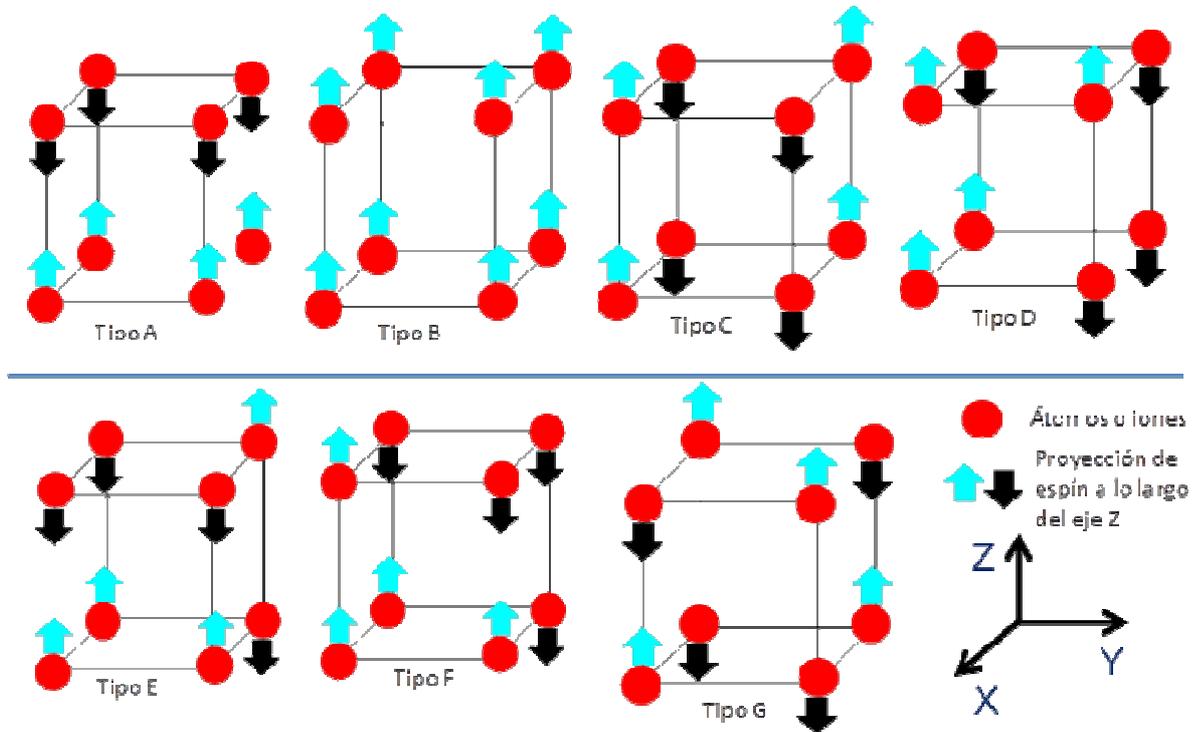
ΔG_f^0 = energía libre estándar de formación.

A.2. Resumen de trabajos sobre la preparación de NPs de Fe₃O₄ preparadas en dispersiones coloidales

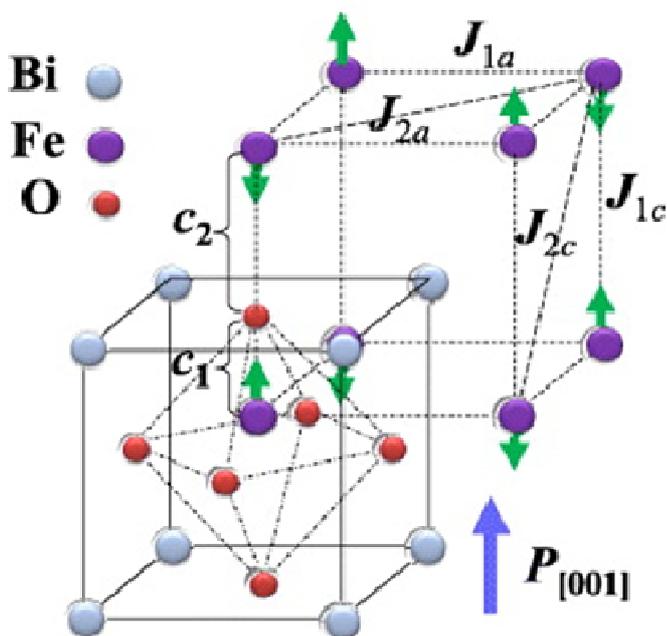
Método	Reactivos y disolventes	pH	Técnicas de caracterización usadas	Relación Fe ²⁺ /Fe ³⁺ en las sales de partida	Tamaños de las nanopartículas obtenidas (nm).	Hc	Ms	Ref.
Suspensión coloidal	FeCl ₃ FeCl ₂ agua	12.3	XRD, TEM, Análisis térmico, VSM	10:0 10:1; 20:1; 30:1	16-40 16 18 20	7.6 mT 3.2 mT 5.2 mT 5.5 mT	0.364 T 0.347 T 0.30 T 0.36 T	[2]
Suspensión coloidal y calentamiento con reflujo	Fe(acac) ₃ etanol, RCOOH RNH ₂ , Ph ₂ O, hexano		XRD, HR-TEM		4, 8, 12, 16	Sp Sp Sp sp	82 emu/g	[4]
Suspensión coloidal	FeCl ₃ ·6H ₂ O FeCl ₂ ·4H ₂ O (CH ₃) ₄ NOH, HCl		XRD,	1:1 1:2 1.3.5				[9]
Suspensión coloidal	FeCl ₃ , FeCl ₂ , H ₂ O	11-12	SEM, TEM,	1:2	8.5 ± 1.3 nm			[7]
Suspensión Coloidal + ultrasonido	FeCl ₂ etanol : agua (20:80)	12.6	XRD, HR-TEM		30			[10]
Proceso hidrotérmico	Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄)·6H ₂ O Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O Polivinil - pirrolidona		XRD, HR-TEM, SEM, VSM dispersión Raman		nanoalambres	97 Oe	69.6 emu/g	[11]
Suspensión coloidal	FeCl ₃ ·6H ₂ O FeCl ₂ ·4H ₂ O, HCl, NaOH, gluconato de sodio		XRD, HR-TEM, VSM, FTIR, dispersión Raman (532 nm),	1:2	10	sp	> 53.1 emu/g	[12]

mT =miliTelsa; T= tesla; sp = superparamagnéticas a temperatura ambiente. VSM = Magnetometría de muestra vibrante.

Anexo A.3.1. Estructuras magnéticas y su tipo. Para cada tipo se representa un octante de la celda unidad magnética. Por ejemplo, las estructuras tipo A tienen planos que son ferromagnéticos, con un acoplamiento antiferromagnético entre planos; las tipo B tienen el arreglo ferromagnético estándar; las tipo G tienen un arreglo antiferromagnético en las tres direcciones (x, y, z) [77].



Anexo A.3.2. Estructura antiferromagnética tipo G en la BiFeO_3 [78]



Anexo A.4. Resumen de valores de brechas energéticas de la BiFeO₃ informados en la literatura.

Nano- o micro estructura	Tamaño (nm)	Brecha energética (eV) (a)	Tipo de transición (en la brecha energética)	Procedimiento o método de síntesis	Técnica utilizadas para caracterizar las nanoestructuras	Ref.
Nanopartícula	60-90	2.6	directa	Sol-Gel asistido por ácido tartárico	XRD, SEM, HRTEM, TG-DTA,	[23]
	52, 70, 95, 110	2.12	indirecta	Xerogel de poliacrilamida	XRD, UV-visible en el modo de reflectancia difusa.(UV-Vis-RD)	[24]
	80-120	2.18	indirecta	Sol-Gel	XRD, SEM, HRTEM, EDS, ICP, UV-Vis-RD	[25]
	3, 11, 16	2.43	directa			[26]
Microesfera (1.5 μm)	14, 24, 29, 44, 53	2.1	indirecta	Método solvotérmico.	XRD, SEM, HRTEM, TG-DTA, ICP, área superficial por el método de BET, UV-Vis-RD	[27]
Nanocubo	50-200	2.1 (principal) 1.7 (hombro)	Absorbancia vs λ	Asistida por la radiación de microondas	XRD, SEM, HRTEM, XPS, UV-visible,	[28]
Nanoalambre	L= 150 D = 10	2.5	indirecta	Sol-Gel asistido por ácido cítrico	XRD, SEM, HRTEM, EDS,	[29]
Película delgada		2.5				[30]
		2.67	directa			[31]
	150-1000	2.59 - 2.78	directa	Sol-Gel asistido por ácido cítrico o alcohol polivinílico	XRD, Elipsometría espectroscópica	[32]
	150-1000	1.84	indirecta	Sol-Gel asistido por ácido cítrico o alcohol polivinílico	XRD, Elipsometría espectroscópica	[32]

(a) El valor de la brecha energética corresponde al tamaño de la nanopartícula resaltado en negrilla en la columna anterior.

Anexo A.5. Resumen de aplicaciones catalíticas de la BiFeO₃ informadas en la literatura.

Tamaño de NPs (nm)	Sustrato	Cantidad de sustrato y catalizador	Técnica utilizada para determinar el sustrato o productos	Principal conclusiones	Ref.
ND	Rodamina B en solución acuosa	1 mg de rodamina B 100 mg de BiFeO ₃ 100 ml de H ₂ O 0.1 mL de H ₂ O ₂ (30%)	Absorción electrónica en la región UV-visible	En 4 horas se removió el 85.1% de rodamina B	[33]
42	23 aminas primarias 20 alcoholes 10 fenoles	1 mmol de anhídrido acético 1 mmol de amina, alcohol o fenol; 0.328 mmoles de BiFeO ₃	¹ H NMR, GC-MS, TLC	Utilizando la BiFeO ₃ de 42 nm se logró la acetilación de aminas, alcoholes y fenoles con rendimientos alrededor del 90%, en tiempos no mayores a 30 minutos y bajo condiciones libres de disolventes.	[34]
80-120	Naranja de metilo	Naranja de metilo = 15 mg/L BiFeO ₃ = 9,15 mg/L	Absorción electrónica en la región UV-visible.	90% de naranja de metilo fue decolorizado después de 16 horas, utilizando radiación con $\lambda \geq 420$ nm.	[25]
52	Naranja de metilo	Naranja de metilo = 10 mg/L BiFeO ₃ = 2500 mg/L	Absorción electrónica en la región UV-visible.	71% de naranja de metilo fue decolorizado después de 6 horas, utilizando radiación con $\lambda = 365$ nm. Utilizando radiación con $\lambda \geq 450$, durante 14 h, el % de decolorización fue de 39%.	[24]
29	Azul de metileno	Azul de metileno = 10 mg/L BiFeO ₃ = 50 mg/L 50 mL de H ₂ O	Absorción electrónica en la región visible.	86% de azul de metileno es degradado después de 4 horas, utilizando radiación con $\lambda \geq 420$	[27]

ND = no disponible. λ = Longitud de onda

Anexo A.6.1. Propiedades magnéticas de la BiFeO₃ informadas en la literatura.

Entrada	Reactivo usado para promover la reacción	Ms (emu/g)	Hc (Oe)	Tamaño de las NPs (nm)	Subproducto identificado y técnica usada	Referencia
1	Citrato de sodio	4.4	190	22	γ -Fe ₂ O ₃ (b)	Tesis (a)
2	Citrato de sodio	5.67	210	22	γ -Fe ₂ O ₃ (b)	Tesis (a)
3	Ácido tartárico	2.6	140	22	(e)	Tesis (a)
4	Ácido tartárico	3.6	114	26	(e)	Tesis (a)
5	Ácido tartárico	0.42	107	26		Tesis (a)
6	Ácido tartárico	0.32	108	25	Bi ₂ Fe ₄ O ₉ (c)	Tesis (a)
7	Glicina	0.06	(d)	23	(BiO) ₂ CO ₃	Tesis (a)
8	L -alanina	0.035	36		Bi ₂₅ FeO ₃₉	[35]
9	L-alanina	0.075	-----	32		[33]
10	Etilenglicol	0.1 (f)	19	22		[36]
11	Ácido cítrico	0.35 (g)	--	31-38		[37]
12	Ácido cítrico y un agente de dispersión	0.3	-----	26		[38]
13	Ácido tartárico y etilenglicol	0.35	----	60-90	Bi ₂ Fe ₄ O ₉	[23]
14	Estado sólido (sinterización)	0.35	-----	-----	Bi ₂ Fe ₄ O ₉	[39]
15		0.35	-----	40		[40]
16	Glicina	≈ 1		25		[41]

Continuación Anexo A.6.1. Propiedades magnéticas de la BiFeO₃ informadas en la literatura.

Entrada	Reactivo usado para promover la reacción	Ms (emu/g)	Hc (Oe)	Tamaño de las NPs (nm)	Subproducto identificado y técnica usada	Referencia
17	Etilenglicol	0.36	1550	95		[42]
18	Etilenglicol	0.53	775	75		[42]
19	Etilenglicol	0.90	425	51		[42]
20	Etilenglicol	1.22	305	41		[42]
21	Etilenglicol	1.55	58	14		[42]
22	Ácido tartárico y ácido cítrico	≈ 1	60-90	30		[43]
23	Ácido tartárico y ácido cítrico	≈ 5	60-90	12		[43]
24	Ácido tartárico y ácido cítrico	≈ 10	60-90	4		[43]
25	No indicado	≈ 3.5	≈ 120	25		[44]
26	Glicina	5.1	147	26	Fe ₃ O ₄	[45]
27	Ácido tartárico	10	140	100		[46]

- (a) Realizado en el presente trabajo; (b) el pico más intenso identificado por XRD; (c) NPs identificadas por HR-TEM ($\varnothing = 5$ nm); (d) No se pudo determinar porque está en el límite de resolución del equipo; (e) muestras sin tratamiento con CH₃COOH. (f) La magnetización de saturación se midió a 70 KOe y no se alcanzó la saturación; (g) La magnetización de saturación se midió a 50 KOe y no se alcanzó la saturación;

**Anexo A.6.2. Propiedades magnéticas de la $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ informadas en la literatura.
(Temperatura de Néel = 260 K).**

Entrada	Ms (emu/g)	Hc (Oe)	Tamaño de las NPs (nm)	Ref.	Temperatura de medición y campo magnético externo al cual se determinó Ms.
1	≈ 0.17		14 ± 2	65	295K, a 20000 Oersted
2	≈ 0.4		14 ± 2	65	200K, a 20000 Oersted
3	≈ 0.31		21 ± 1	65	200K, a 20000 Oersted
4	≈ 0.17		32 ± 1	65	200K, a 20000 Oersted
5	≈ 0.12		42 ± 1	65	200K, a 20000 Oersted
6	≈ 0.8		57 ± 4	65	200K, a 20000 Oersted
7	0.58	240	60	66	300K, a 20000 Oersted

Anexo A.7. Constantes de formación de OH⁻, citrato, tartrato y glicinato con Fe³⁺, Bi³⁺ y H⁺, a 25 °C y fuerza iónica de 0.1.

	H ⁺	Ref	Fe ³⁺ ,	Ref	Bi ³⁺	Ref
OH ⁻	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$ Log K= 13.78		$Fe^{3+} + OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+}$ Log K= 11.26	[49]	$Bi^{3+} + OH^- \rightleftharpoons Bi(OH)^{2+}$ Log K= 12.36	[49]
			$Fe^{3+} + 2OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_2^+$ Log K= 21.7	[49]	$Bi^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons Bi(OH)_3$ Log K= 31.9	[49]
			$3Fe^{3+} + 4OH^- \rightleftharpoons Fe_3(OH)_4^{5+}$ Log K= 51.0	[49]	$Bi^{3+} + 4OH^- \rightleftharpoons Bi(OH)_4^-$ Log K= 32.8	[49]
					$6Bi^{3+} + 12OH^- \rightleftharpoons [Bi_6(OH)_{12}]^{6+}$ Log K= 164.95	[49]
					$6Bi^{3+} + 12H_2O \rightleftharpoons [Bi_6O_4(OH)_4]^{6+} + 12H^+$ K= 0.85 ± 0.1 Log β = - 0.0706 pH = 0.097; [Bi ³⁺] = 0.8 M; FI = 5,6	[48] [48] [48]
Ácido cítrico	$H^+ + L^{3-} \rightleftharpoons [HL]^{2-}$ Log K = 6.40 Log K = 5.69	[50] [49]	$Fe^{3+} + L^{3-} + H^+ \rightleftharpoons [Fe(HL)]^+$ Log K= 12.37 ± 0.18 Log K= 11.44 Log β = 12.6 Intervalo de pH = 0 – 3	[51] [53] [54] [54]	$Bi^{3+} + 2L^{3-} \rightleftharpoons [Bi(L)_2]^{3-}$ Log β = 13.48 Log β = 15.8 (a 37 °C)	[52] [49]
	$[HL]^{2-} + H^+ \rightleftharpoons [H_2L]^-$ Log K = 4.76 Log K = 4.35	[50] [49]	$Fe^{3+} + L^{3-} \rightleftharpoons Fe(L)$ Log K= 11.16 ± 0.07 Log K= 11.85 Log β = 10.4 Intervalo de pH = 0.5 – 5	[51] [53] [54] [54]	$Bi^{3+} + L^{3-} \rightleftharpoons [Bi(L)]$ Log K= 10.78 (a 37 °C)	[49]

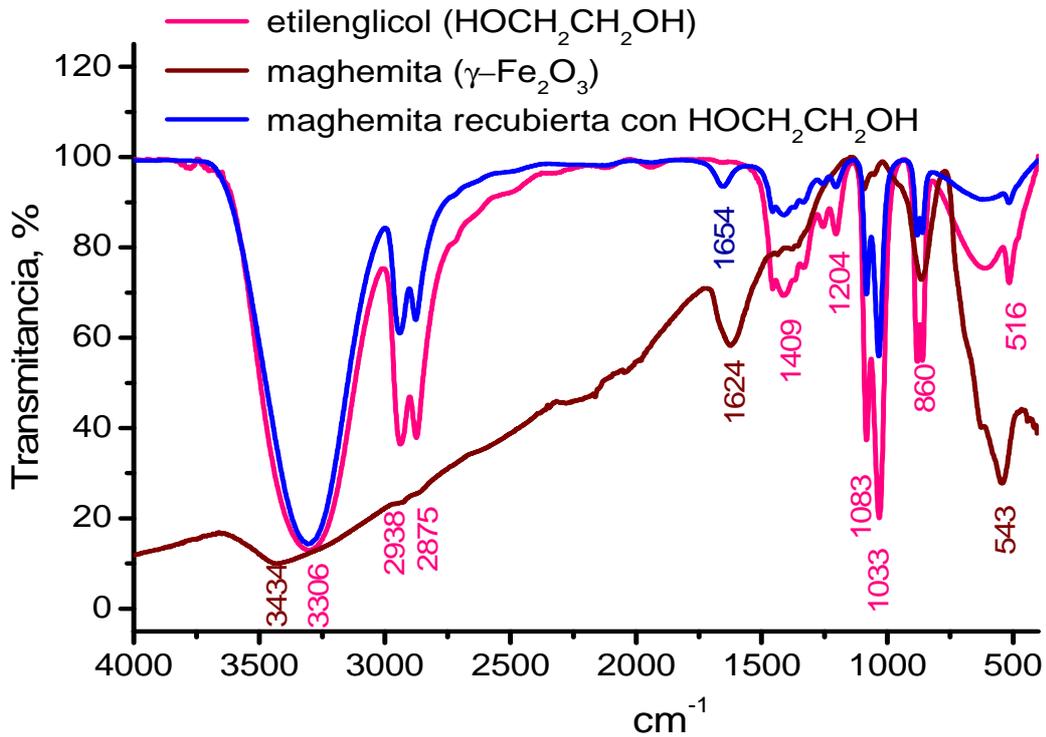
Continuación Anexo A.7. Constantes de formación de OH⁻, citrato, tartrato y glicinato con Fe³⁺, Bi³⁺ y H⁺, a 25 °C y fuerza iónica de 0.1.

	H ⁺	Ref	Fe ³⁺ ,	Ref	Bi ³⁺	Ref
Ácido cítrico	$[H_2L]^- + H^+ \rightleftharpoons [H_3L]$ Log K = 3.13 Log K = 2.87	[50] [49]	$Fe^{3+} + L^{3-} \rightleftharpoons [Fe(OH)L]^- + H^+$ Log K = 8.38 ± 0.64 Log K = 9.40 Log β = 6.0 Intervalo de pH = 3 – 8	[51] [53] [54] [54]		
			$Fe^{3+} + 2 L^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons [Fe(L)_2]^-$ Log β = 22 Intervalo de pH = 1.5 – 4.5	[54] [54]		
			$2Fe^{3+} + L^{3-} \rightleftharpoons Fe_2L(-H)_3 + 3H^+$ Log K = 8.3 Intervalo de pH = 1.5 – 9.5	[54] [54]		
L-(+)- Ácido tartárico	$H^+ + L^{2-} \rightleftharpoons [HL]^-$ Log K = 4.34	[50]	$Fe^{3+} + L^{2-} \rightleftharpoons [Fe(L)]^+$ Log K = 6.49 Log β = 6.4 Intervalo de pH = 0 – 3	[55] [54]	$Bi(OH)_3 + L^{2-} \rightleftharpoons [Bi(OH)_2(L)]^{2-} + H_2O$ Log K = 0.9	[49]
	$[HL]^- + H^+ \rightleftharpoons H_2L$ Log K = 2.98	[50]	$2Fe^{3+} + 2L^{2-} \rightleftharpoons Fe_2L_2(-H)_2 + 2H^+$ Log β = 11.87	[55]	$[Bi(OH)_2(L)]^{2-} + H^+ \rightleftharpoons [Bi(OH)_2L]^-$ Log K = 4.13	[49]
			$2Fe^{3+} + 2L^{2-} \rightleftharpoons [Fe_2L_2(-H)_3] + 3H^+$ Log β = 9.05 Log β = 8.0 Intervalo de pH = 2 – 5	[55] [54]	$[Bi(OH)_2(L)]^{2-} + Bi(OH)_3 \rightleftharpoons [Bi_2(OH)_4(L)]^{2-} + H_2O$ Log K = 1.0	[49]
			$3Fe^{3+} + 3L^{2-} \rightleftharpoons Fe_3L_3(-H)_6 + 6H^+$ Log β = 9.48 Log β = 7.2. Intervalo de pH = 3 – 7	[55] [54]	$[Bi(OH)_2(L)]^{2-} + L^{2-} \rightleftharpoons Bi(L^{4-})(L^{3-}) + H_2O$ Log K = 0.2	[49]

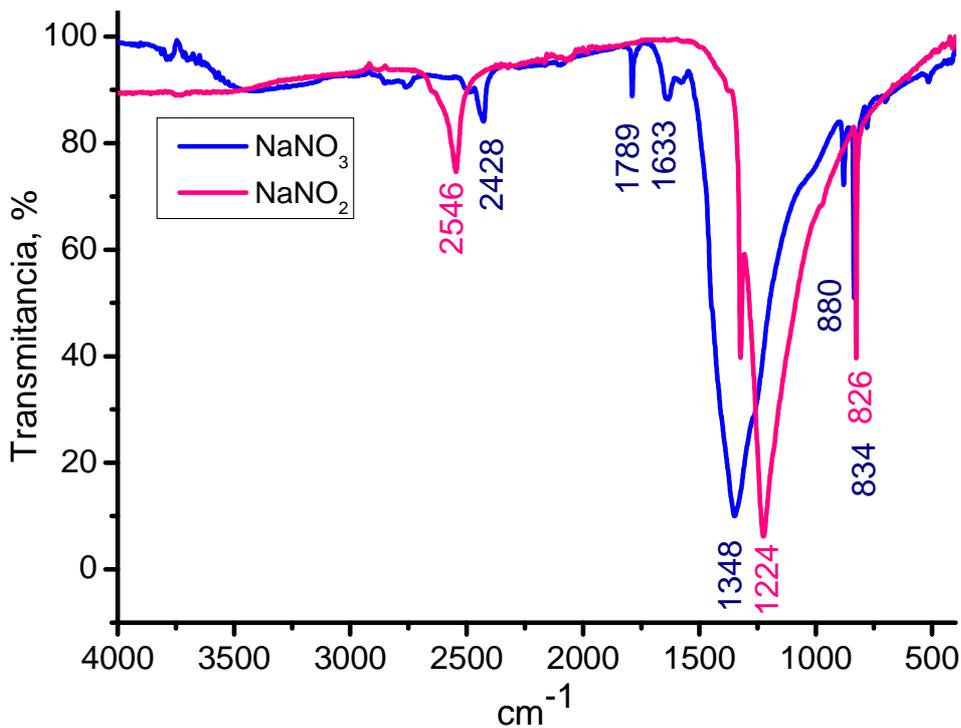
Continuación Anexo A.7. Constantes de formación de OH⁻, citrato, tartrato y glicinato con Fe³⁺, Bi³⁺ y H⁺, a 25 °C y fuerza iónica de 0.1.

	H ⁺	Ref	Fe ³⁺ ,	Ref	Bi ³⁺	Ref
Glicina	$\text{H}^+ + \text{L}^- \rightleftharpoons \text{HL}$ Log K= 9.57	[49]	$\text{Fe}^{3+} + \text{L}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{L})]^{2+}$ Log K= 10.0	[49]	$\text{Bi}^{3+} + \text{L}^- \rightleftharpoons [\text{Bi}(\text{L})]^{2+}$ Log K= 10.0(1)	[56]
	$\text{HL} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}^+$ Log K= 2.36	[49]			$[\text{Bi}(\text{L})]^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Bi}(\text{L})(\text{OH})]^+$ Log K= 9.8 (1)	[56]

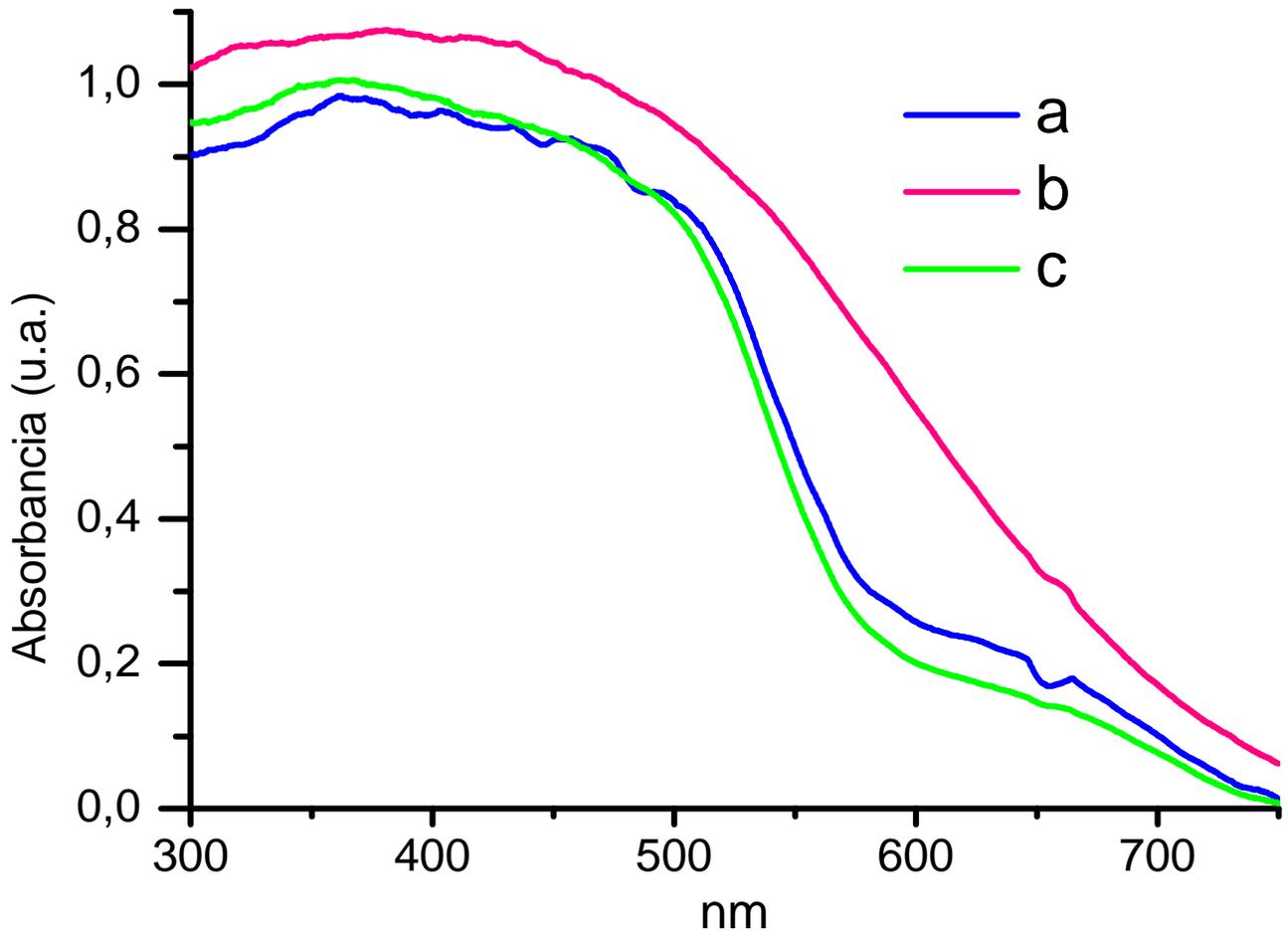
Anexo A.8. Espectros de ATR-FTIR para una muestra de maghemita preparada en agua y posteriormente recubierta con etilenglicol.



Anexo A.9. Espectros de ATR-FTIR de (a) NaNO_3 obtenido al evaporar el H_2O de lavado de las NPs de BiFeO_3 obtenidas usando citrato de sodio para la formación de los precursores y (b) reactivo NaNO_2 para confirmar que los nitratos no se transformaron en nitritos.



Anexo A.10. Espectros de absorción electrónica en el modo reflectancia difusa (UV-visible-DRS) de NPs de BiFeO_3 obtenidas usando como precursores (a) ácido tartárico y calentadas durante 1h a 500°C , (b) glicina y calentadas durante 1h a 350°C ; (c) glicina y calentadas durante 1h a 350°C y luego 1h a 500°C .

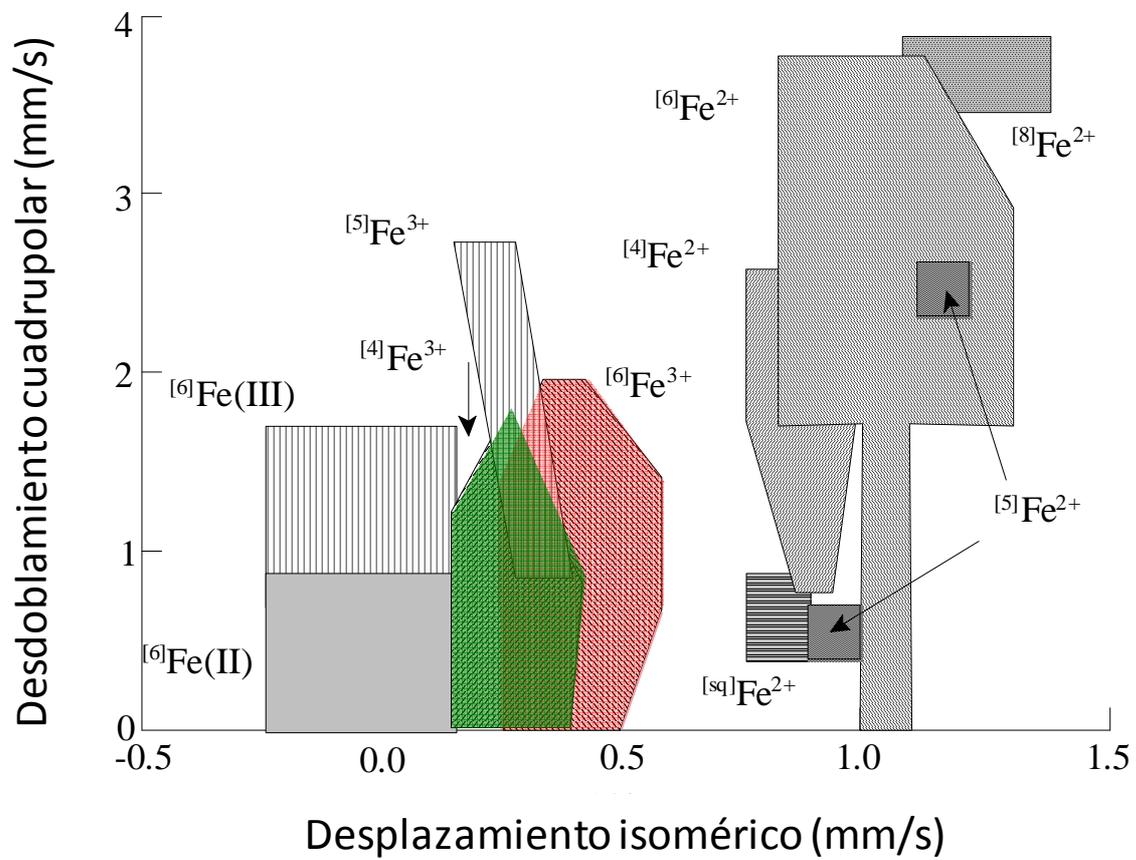


Anexo A.11. Posiciones de los modos de vibración por dispersión Raman (cm^{-1}) para las NPs de BiFeO_3 informadas en la literatura.

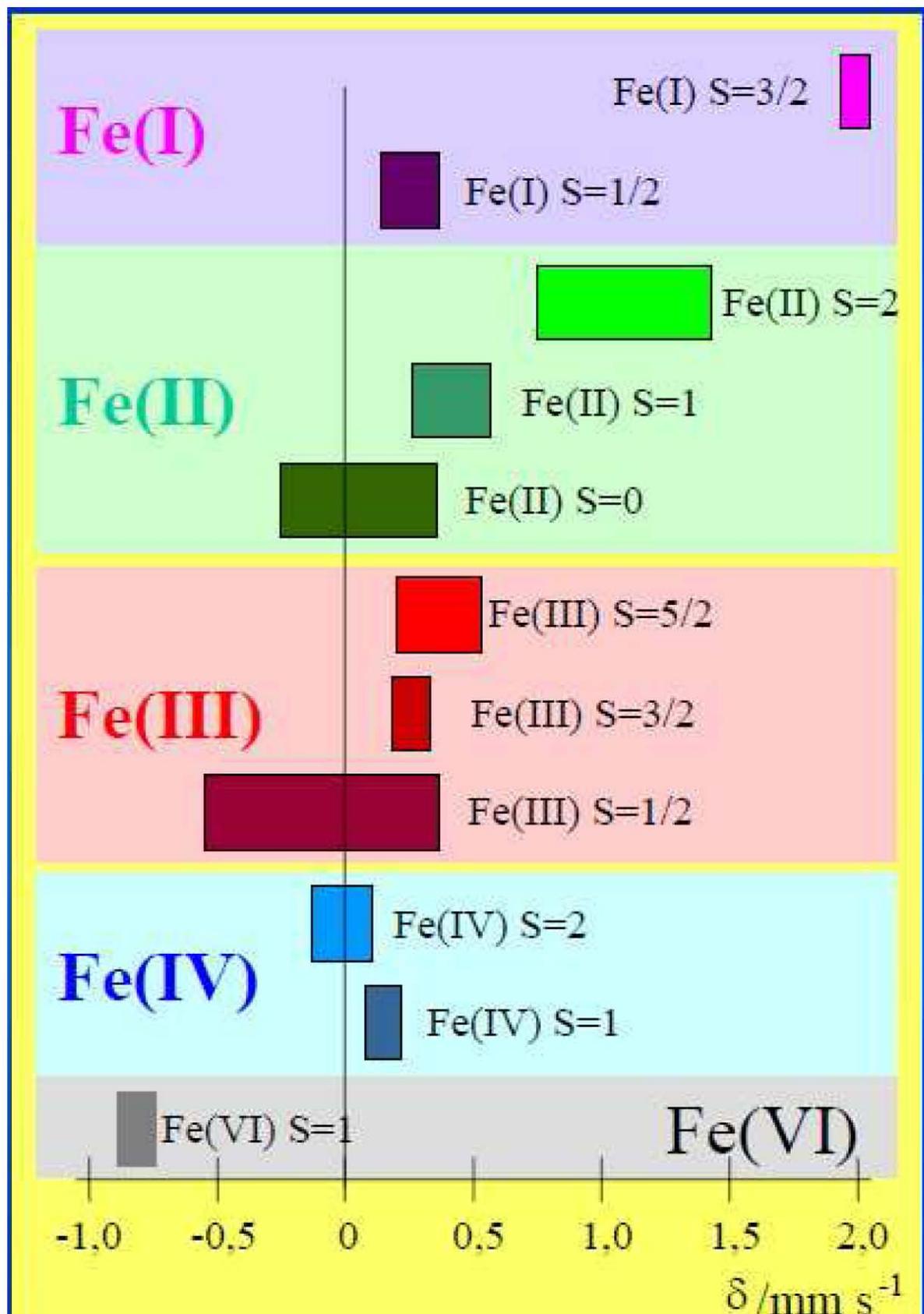
Modos Raman	Presente trabajo	[67]	[68]	[69]	[70] (a)	[71]	[26]	[72]	[73] (c)	[74] (c)
Longitud de onda del láser (nm)	532, 633, 785	470,480, 532, 632,780	633 (20mW)	488	514.5	785	*	*	514.5	*
A ₁ -1	135	139	139	135	136	139	150	126	136	153
A ₁ -2	171	172	169	167	176	171		180	168	177
A ₁ -3	217	217	216	218	227	*	226	215	211	224
A ₁ -4	469	470	425	430	490	*		475	425	
E-1	NM	NM	72	77	77	76	77	66		
E-2	260	262	260	255	265	*		262		270
E-3	275	275	276	283	279	281	279	274	275	299
E-4	*	307	321	321	*		318			
E-5	344	345	348	352	351		351	340	335	355
E-6	367	369	*	*	375	360	385	375	365	473
E-7		429	467	468	473		444	433	456	
E-8	524	521	529	526	525	522	537	521	549	554
E-9	604	613	598	599	*	623	575		597	618
Dispersión Raman de doble-fonón aumentada por resonancia										
2A ₁ -4	967	958								
2E-8	1087	1050								
2E-9	1255	1250								
(b)					147, 437		113	240		

* = no detectado o reportado; NM = no se midió en ese intervalo; (a) Monocristal medido a 4K. (b) picos adicionales reportados. (c) película delgada.

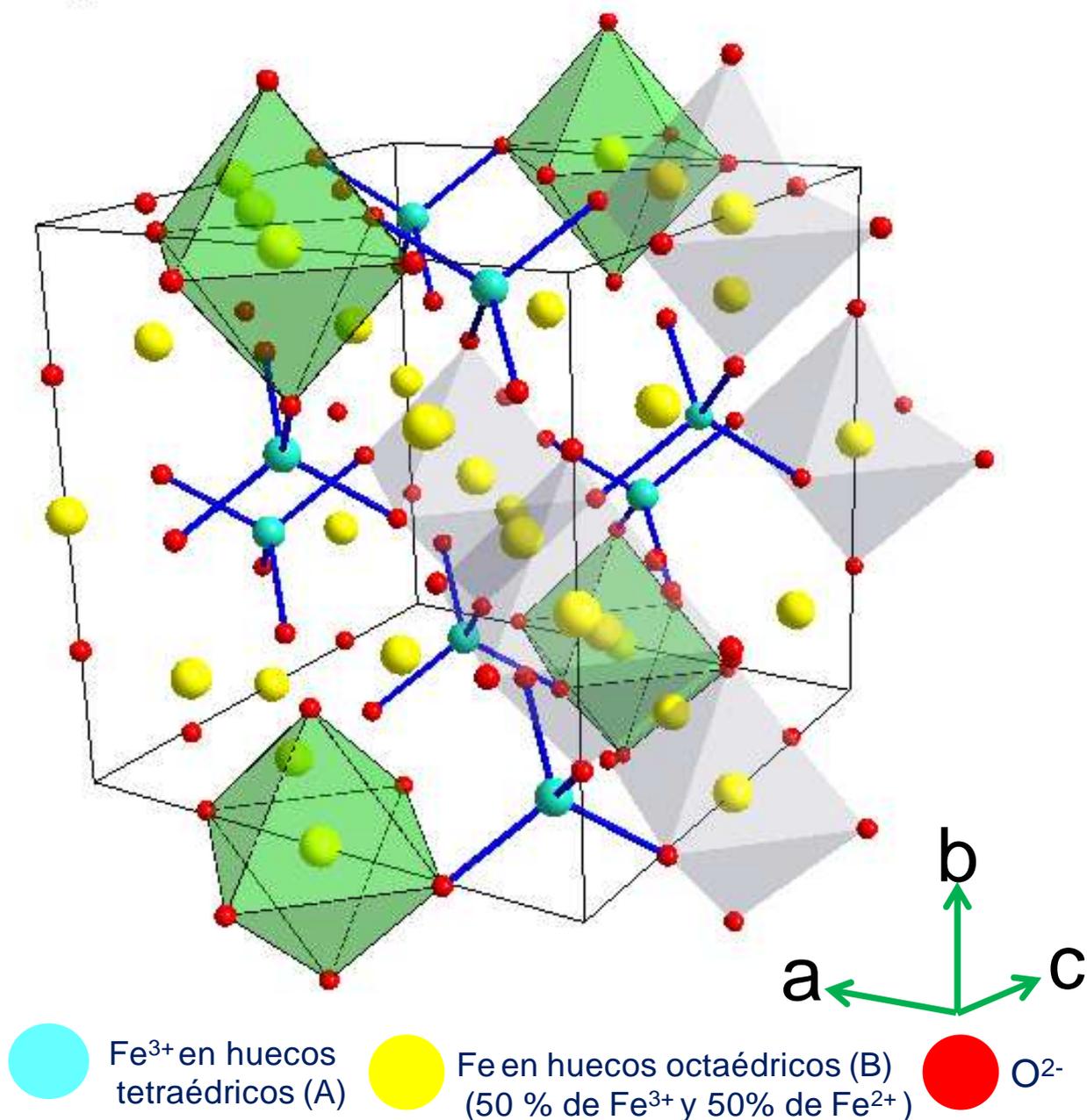
Anexo 12.1. Esquema que indica la variación del desplazamiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar en función del estado de oxidación, estado de spin y coordinación del Fe.



Anexo 12.2. Esquema que indica la variación del desplazamiento isomérico en función del estado de oxidación y número de espines desapareados ($s=1/2$) del Fe. [86]



ANEXO 13: Celda unidad en perspectiva de la magnetita, representada por el grupo espacial $Fd3m$, en la cual 8 cationes de Fe^{3+} (esferas de color celeste) están en intersticios tetraédricos formados por aniones de oxígeno. Los restantes 16 iones (8 de Fe^{2+} y 8 de Fe^{3+}), esferas de color amarillo, están en huecos octaédricos formados por aniones de oxígeno. (por claridad solo se dibujaron algunos octaedros. Aunque los aniones de O^{2-} son de tamaño mayor a los cationes de Fe, su tamaño en la figura se redujo considerablemente para poder visualizar claramente la posición de los cationes de Fe. El software que se usó para hacer este modelado estructura es *Diamond* versión 3.2 demo.



Anexo 14.A. Teoría de campo cristalino aplicado a los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} rodeados por aniones O^{2-} , tal como ocurre en las NPs de Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y BiFeO_3 .

De acuerdo con la teoría de campo cristalino, cuando un campo eléctrico rodea los orbitales 3d de un catión de Fe, ocurre un desdoblamiento de estos orbitales como se muestra en la Figura 50.

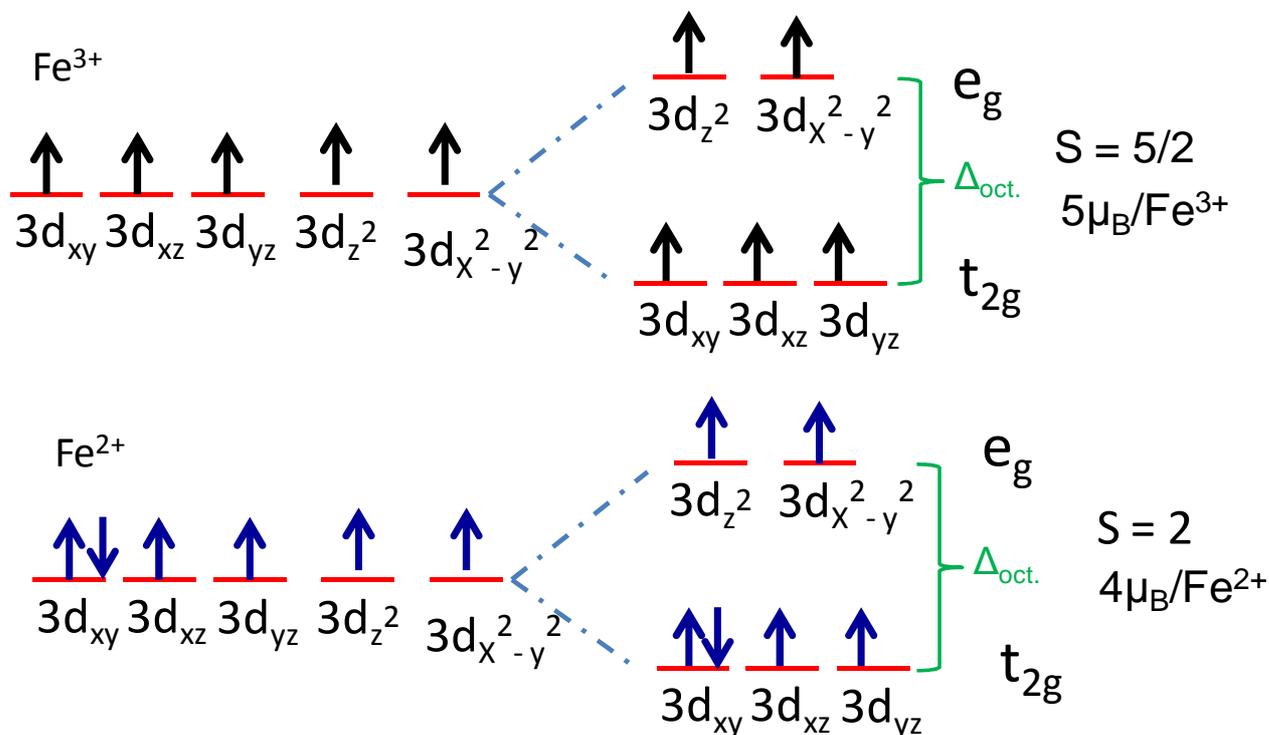


Figura 50. Desdoblamiento de los orbitales 3d de los cationes Fe^{3+} y Fe^{2+} en un entorno de O^{2-} octaédrico (FeO_6).

En la serie espectroquímica [90] el ión O^{2-} está clasificado como un ligante de campo débil o intermedio, similar al agua, como se indica a continuación:

$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{S}^{2-} < \text{SCN}^- < \text{Cl}^- < \text{N}_3^- < \text{F}^- < \text{urea} < \text{OH}^- < \text{Ox} < \text{O}^{2-} < \text{H}_2\text{O} < \text{NCS}^- < \text{pi} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{bpi} < \text{fen} < \text{NO}_2^- < \text{CH}_3^- < \text{CN}^- < \text{CO}$

Donde Ox: oxalato, pi= piridina, en= etilendiamina, bpi = 2.2' biperidina, fen = 1,10-fenantrolina.

De los datos de campo cristalino para los complejos acuosos de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} , que se presentan a continuación [90], se puede notar que el ión Fe^{2+} tiene preferencia por ocupar un sitio octaédrico, como efectivamente ocurre en la magnetita.

Ion	Configuración de campo cristalino octaédrico	Configuración de campo cristalino tetraédrico	Δ_{oct} (cm ⁻¹)	$\Delta_{\text{tet}} = (4/9)\Delta_{\text{o}}$ (cm ⁻¹)	EECC (KJ/mol)		Energía preferencial de sitio octaédrico (kJ/mol)
					Oct.	Tet.	
Fe ³⁺ d ⁵	t _{2g} ³ e _g ²	e _g ² t _{2g} ³	14000	6220	0	0	0
Fe ²⁺ d ⁶	t _{2g} ⁴ e _g ²	e _g ³ t _{2g} ³	9350	4160	44.7	29.9	14.8

Δ_{oct} . = grado en el los orbitales e_g y t_{2g} se separan en un complejo octaédrico

Δ_{tet} . = grado en el los orbitales e_g y t_{2g} se separan en un complejo tetraédrico

EECC= energía de estabilización de campo cristalino.

Oct. = octaédrico; tet. = tetraédrico.

(a) Valores experimentales para el complejo [M(H₂O)₆]³⁺ [90]

Los efectos de campo cristalino para iones Fe²⁺ y Fe³⁺, en campos octaédricos débiles, mostrados en la siguiente tabla [90], indican que energéticamente los dos iones prefieren una configuración de alto espín, es decir, una configuración de campo débil cuando están rodeados por H₂O. Para el O²⁻ debe ocurrir algo muy similar (ver serie espectroquímica).

Campo	Ion	Número de pares de e ⁻ apareados	EECC (cm ⁻¹)	Energía que se opone al apareamiento de electrones kJ/mol y (cm ⁻¹)			E _{total} - EECC (cm ⁻¹)
				E _{Coulómbica}	E _{intercambio}	E _{total} (cm ⁻¹)	
Débil	Fe ³⁺ (d ⁵)	0 (t _{2g} ³ e _g ²)	0.0 $\Delta_{\text{oct}} = \mathbf{0}$	*	*	*	0
	Fe ²⁺ (d ⁶)	1 (t _{2g} ⁴ e _g ²)	0.4 $\Delta_{\text{oct}} =$ 0.4x14000 = 5600	89.2 (7 460)	139.8 (11 690)	229.1 1x(19150)	13550
Fuerte	Fe ³⁺ (d ⁵)	2 (t _{2g} ⁵)	2.0 $\Delta_{\text{oct}} =$ 2x14000 = 28 000	120.2 (10 050)	237.1 (19825)	2x(29875) = 59 750	31750
	Fe ²⁺ (d ⁶)	3 (t _{2g} ⁶)	2.4 $\Delta_{\text{oct}} =$ 2.4x14000 = 33600	89.2 (7 460)	139.8 (11 690)	3x(19150) = 57 450	23850

(a) Los valores corresponden al ion libre y se puede esperar que sean de un 15 a 30% menores en el caso de iones acomplejados.

Anexo 14.B. Ferrimagnetismo en magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

En la Figura 51 se representa la disposición de espines en la magnetita, donde se puede notar que por cada fórmula unidad de Fe_3O_4 , solo el Fe^{2+} contribuye al momento magnético neto observado experimentalmente, es decir, alrededor de $4 \mu_B$ por fórmula unidad [91] o alrededor de $32 \mu_B$ por celda unidad. Todos los cationes Fe^{2+} están alineados en forma paralela.

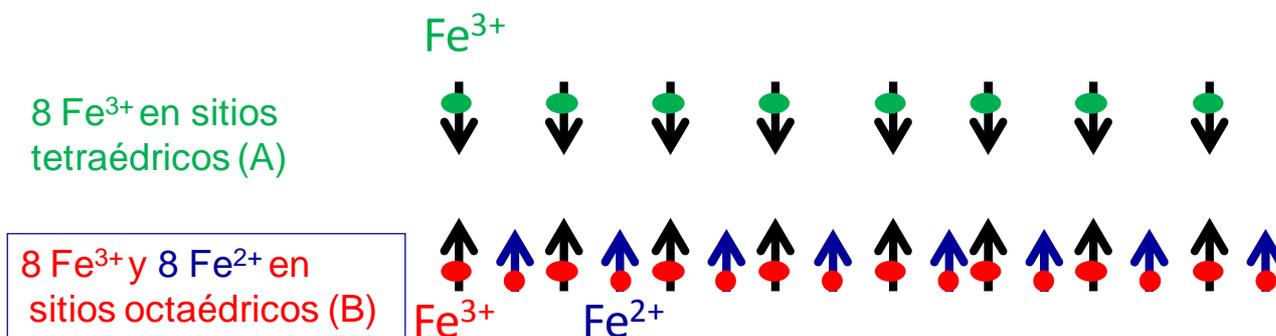


Figura 51. Esquema de la disposición de espines en la Fe_3O_4 donde se muestra que la orientación entre los cationes Fe^{3+} en sitios tetraédricos y octaédricos es antiparalela.

Adaptado de la referencia [92].

La orientación entre los cationes Fe^{3+} en sitios tetraédricos y octaédricos es antiparalela porque para un el ángulo $\text{Fe}_A\text{-O-Fe}_B$ de alrededor de 127° la constante de intercambio es negativa (-28 J(K)) y es de mayor magnitud comparada con las otras constantes de intercambio [1] como se muestra a continuación.

Constante de intercambio	J_{AB}	J_{AA}	J_{BB}
Valor J(K)	-28	-18	3
Tipo de interacción	Antiferromagnética	Antiferromagnética	Ferromagnética

Como se puede ver en la Figura 52, la componente del momento magnético del Fe^{3+} en sitios tetraédricos no son exactamente antiparalelos a los Fe^{3+} en sitios octaédricos y por lo tanto queda una componente de momento magnético que los

hace un material ferrimagnético. Adicionalmente, el número de cationes Fe^{3+} en sitios octaédricos es mayor que los ubicados en sitios tetraédricos [95, 96].

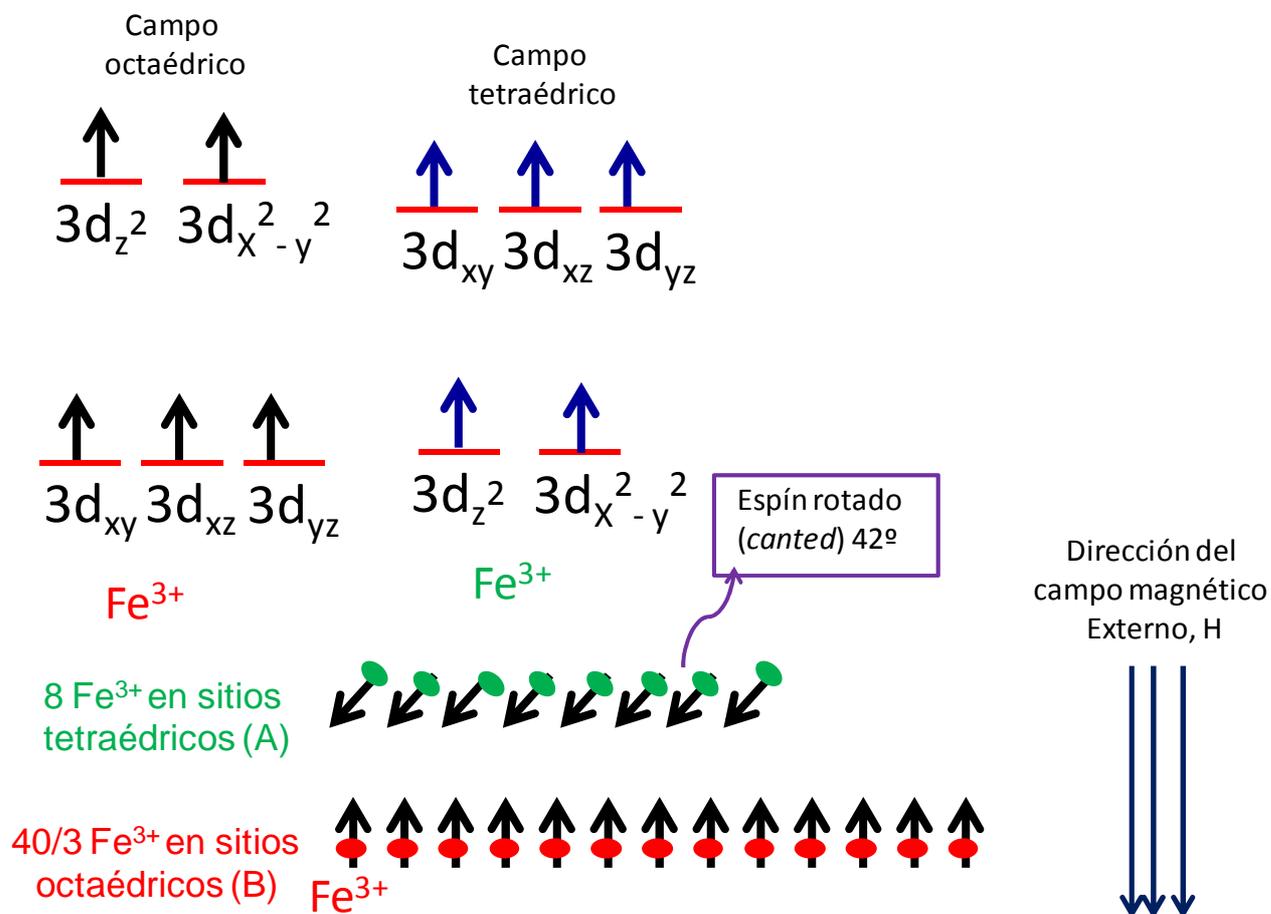


Figura 52. Esquema de la disposición de espines en la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ donde se muestra que la orientación entre los cationes Fe^{3+} en sitios tetraédricos y octaédricos.

Anexo 14.C. Fenómeno de superintercambio y doble intercambio en la magnetita (Fe_3O_4) y reglas de Goodenough–Kanamori–Anderson (GKA).

Dos fenómenos interesantes que ocurren en la magnetita son el de doble intercambio y superintercambio, mediado por un anión O^{2-} , como se ilustra en la Figura 53a.

En la Figura 53b se ilustra el fenómeno de doble intercambio, responsable de la alta conductividad eléctrica en la magnetita (entre 100 y $1000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$).

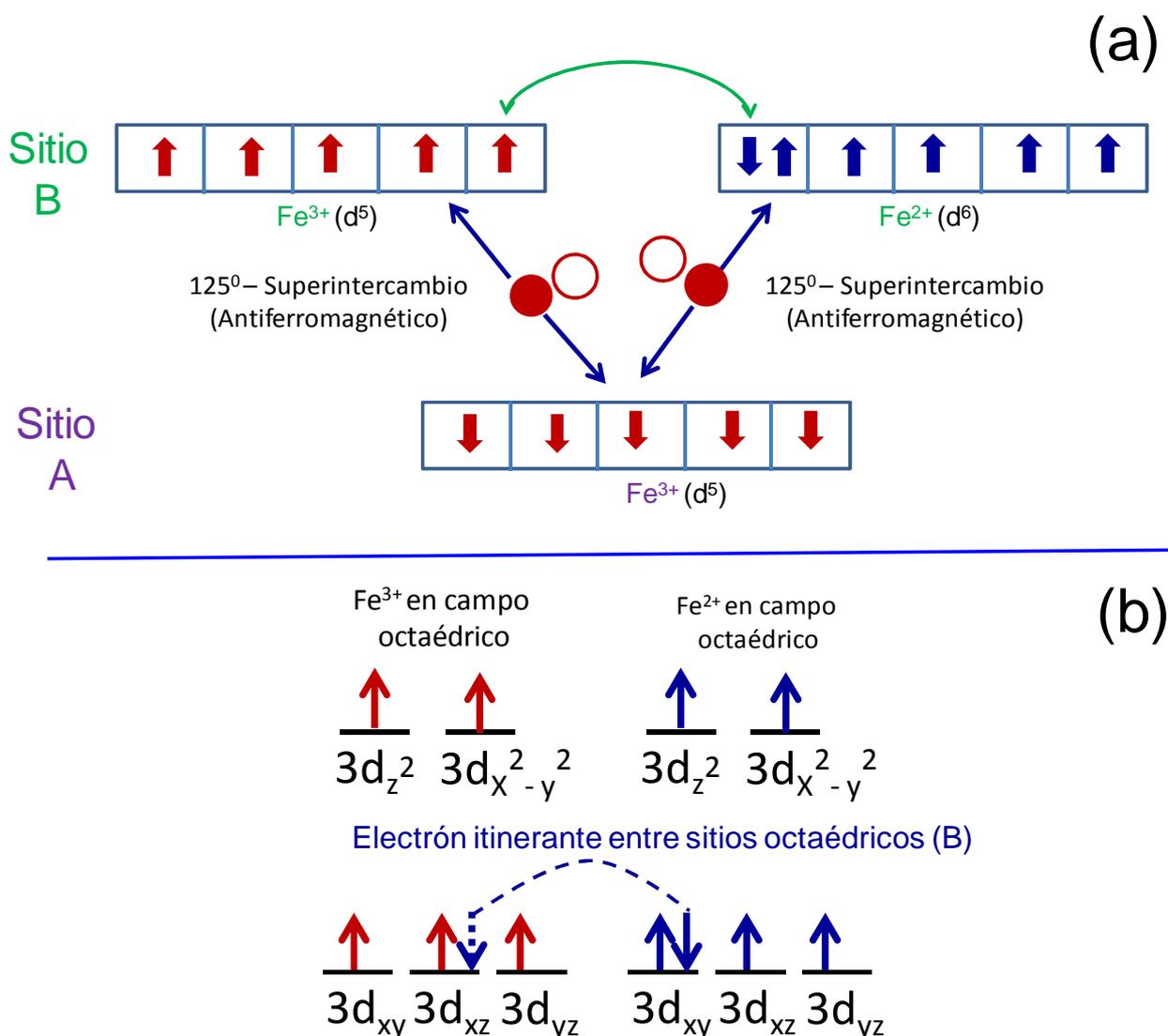


Figura 53. (a) Esquema de los fenómenos de doble intercambio y superintercambio a través del anión O^{2-} que ocurre en la Fe_3O_4 . Los círculos rojos sombreados y vacíos representan los dos electrones en un orbital p del O^{2-} . Adaptado de la referencia [92]; (b) Fenómeno de doble intercambio que indica el electrón itinerante en el Fe^{2+} y el Fe^{3+} en sitios octaédricos.

Una forma de comprender, en términos de interacción entre orbitales atómicos, porque en la magnetita los cationes de Fe^{3+} en sitios tetraédricos y octaédricos están acoplados antiferromagnéticamente, como se mostró en la Figura 53, es conveniente recurrir a las reglas de Goodenough–Kanamori–Anderson (GKA) [93, 94]. En la Figura 54 aparece el acoplamiento entre dos cationes Fe^{3+} a través de un anión O^{2-} , cuyos orbitales d involucrados en la interacción están a 180° (a y b) y 90° (c). El tipo de acoplamiento resultante depende de la ocupación y orientación relativa de los orbitales d interaccionantes.

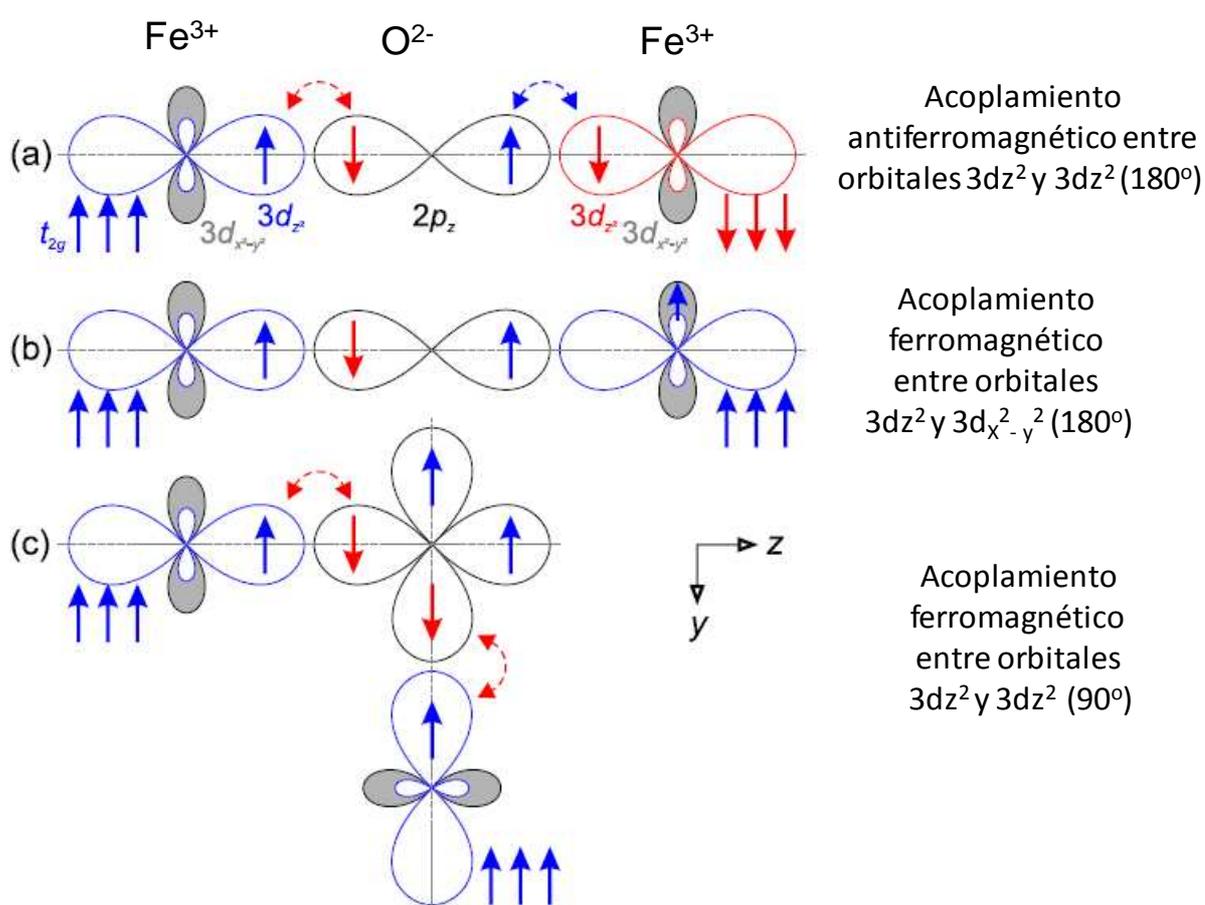


Figura 54. Superintercambio y reglas de Goodenough–Kanamori–Anderson (GKA) ilustrado para el intercambio magnético entre el orbital $3d_{z^2}$ de dos iones Fe^{3+} , a través del orbital $2p_z$ de un ion O^{2-} [adaptado de la referencia 92]. El orbital $3d_{x^2-y^2}$ del Fe^{3+} está sombreado en gris. Los espines de los 3 electrones en orbitales t_{2g} (no mostrados) del Fe^{3+} se representan por la tripleta de flechas azules. En los orbitales e_g ($3d_{x^2-y^2}$ y $3d_{z^2}$), por claridad solo se representa 1 de los 2 espines electrónicos.

Un punto importante a notar en la Figura 54 es que en un mismo catión de Fe^{3+} , los 5 electrones en el orbital 3d deben tener la misma orientación de espín, como establecen las reglas de Hund.

No obstante que en los octaedros FeO_6 en las nanopartículas de BiFeO_3 pueden tener una elongación apical de los aniones de oxígeno, y el consecuente desdoblamiento de los orbitales t_{2g} y e_g por la disminución de la simetría (el efecto Jan-Teller), suponemos que los cationes de Fe aun conservan la configuración de alto espín o capa semillena.

Anexo 14.D. Energía de intercambio.

La interacción de intercambio entre átomos o iones en un sólido, se manifiesta por el arreglo paralelo de los espines (véase Figura 55), esta dado por la siguiente expresión para la energía:

$$E_{\text{ex}} = -2J \mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = -2J (s_1) (s_2) \cos \theta$$

Donde:

E_{ex} = Energía de intercambio

J = integral de intercambio (traslape de las funciones de onda)

\mathbf{S}_1 y \mathbf{S}_2 = son momentos de espín de los dos átomos o cationes interaccionantes.

Para $J > 0$, la energía de intercambio (E_{ex}) es mínima para $\theta = 0$, es decir, espines paralelos como se indica en las reglas de Hund. En este caso se obtiene un orden **ferromagnético**. Para $J < 0$, se obtiene un orden **antiferromagnético**.

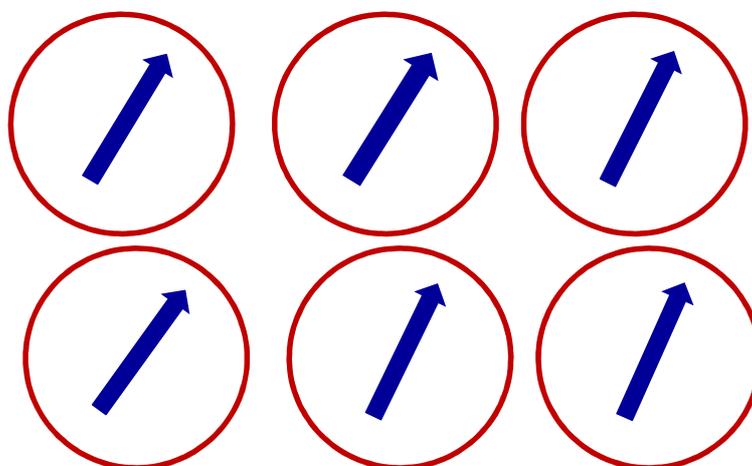


Figura 55. Alineación paralela de espines debido a la interacción de intercambio.

Finalmente, que la energía a total del sistema además de la energía de intercambio, también contribuye la energía de anisotropía.

Anexo 15. Diámetro crítico monodominio para estas NPs de forma esférica de magnetita y maghemita.

La expresión matemática para el cálculo del diámetro crítico monodominio, para NPs de forma esférica, es la siguiente:

$$D_{\text{crítico}}^{\text{monodom.}} = \frac{72}{\mu_0 M_s^2} \sqrt{A \cdot K_1} \quad \text{Donde:}$$

μ_0 = permitividad magnética en el vacío (= $4\pi \times 10^{-7}$ newton/A²)

M_s = magnetización de saturación (A/m)

A = constante de intercambio (J/m)

K = "constante" de anisotropía magnetocristalina (J/m³)

Los valores de M_s , K_1 y A informados en la referencia [62] (p. 214), para NPs de magnetita y maghemita, en el sistema cgs y su equivalente en el Sistema Internacional, se presentan a continuación:

	M_s (emu/cm ³)	M_s (A/m)	K_1 (erg/cm ³)	K_1 (J/m ³)	A (erg/cm)	A (J/m)
γ -Fe ₂ O ₃	350	3.5×10^5	-4.6×10^4	-4.6×10^3	1×10^{-7}	1×10^{-12}
Fe ₃ O ₄	480	4.8×10^5	-1.1×10^5	-1.1×10^4	1×10^{-7}	1×10^{-12}

1 A/m = 10^{-3} emu/cm³; 1 erg = 1×10^{-7} J

Los diámetros críticos monodominio y espesor de la pared de Bloch para NPs de magnetita y maghemita, utilizando los valores de M_s , K_1 y A en el Sistema Internacional, son los siguientes:

	$\mu_0(M_s)^2$ (J/m ³)	$(K_1 A)^{0.5}$ (J/m ²)	Diámetro crítico monodominio (nm)	Espesor de la pared de Bloch, l_w (nm)
γ -Fe ₂ O ₃	1.54×10^5	6.8×10^{-5}	31.8	14.7
Fe ₃ O ₄	2.89×10^5	1.05×10^{-4}	26.1	9.5

Los espesores de la pared de Bloch, l_w , se calcularon utilizando la siguiente ecuación:

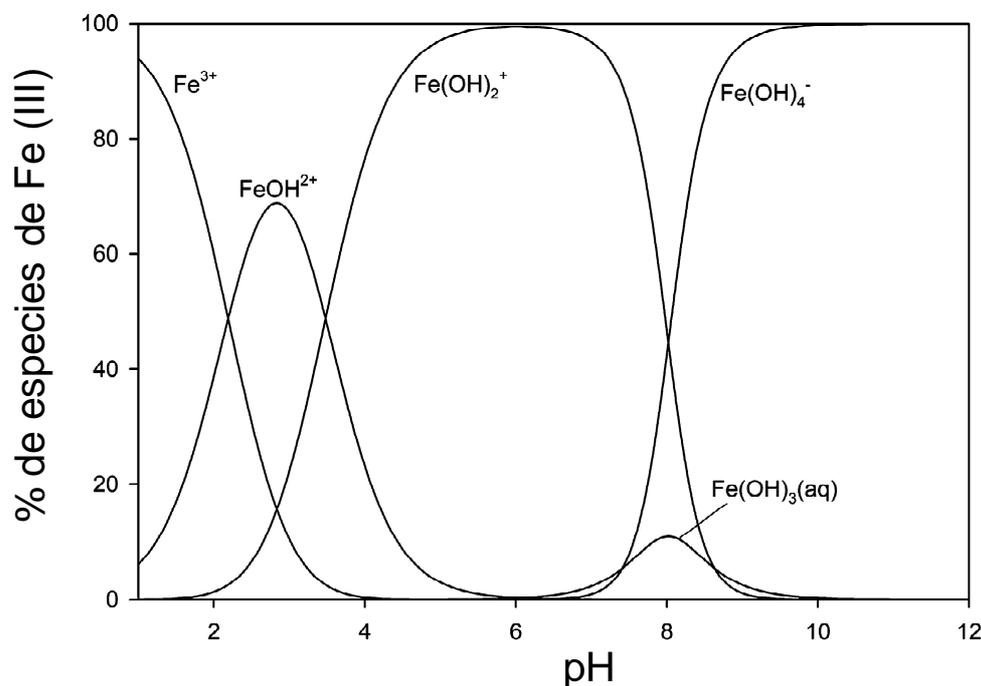
$$l_w = \sqrt{\frac{A}{|K_1|}}$$

Kronmüller *et al.* [87] informaron los siguientes valores de K_1 , K_2 , $\mu_0(Ms)^2$ y $(K_1A)^{0.5}$ para la magnetita con los cuales se obtiene un diámetro crítico monodominio de 124 nm.

$K_1 = -1.1 \times 10^4 \text{ J/m}^3$; $K_2 = -3 \times 10^3 \text{ J/m}^3$; $\mu_0(Ms)^2 = 2.9 \times 10^5 \text{ J/m}^3$; $(K_1A)^{0.5} = 5 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2$

$$D_{\text{crítico}}^{\text{monodom.}} = \frac{72}{2.9 \times 10^5 \frac{\text{J}}{\text{m}^3}} 5 \times 10^{-4} \frac{\text{J}}{\text{m}^2} = \frac{360}{2.9} \times 10^{-9} \text{ m} = 124 \text{ nm}$$

Anexo 16. Diagrama de especiación de Fe (III) en función del pH, utilizando una concentración de Fe total = 10 μM [88].



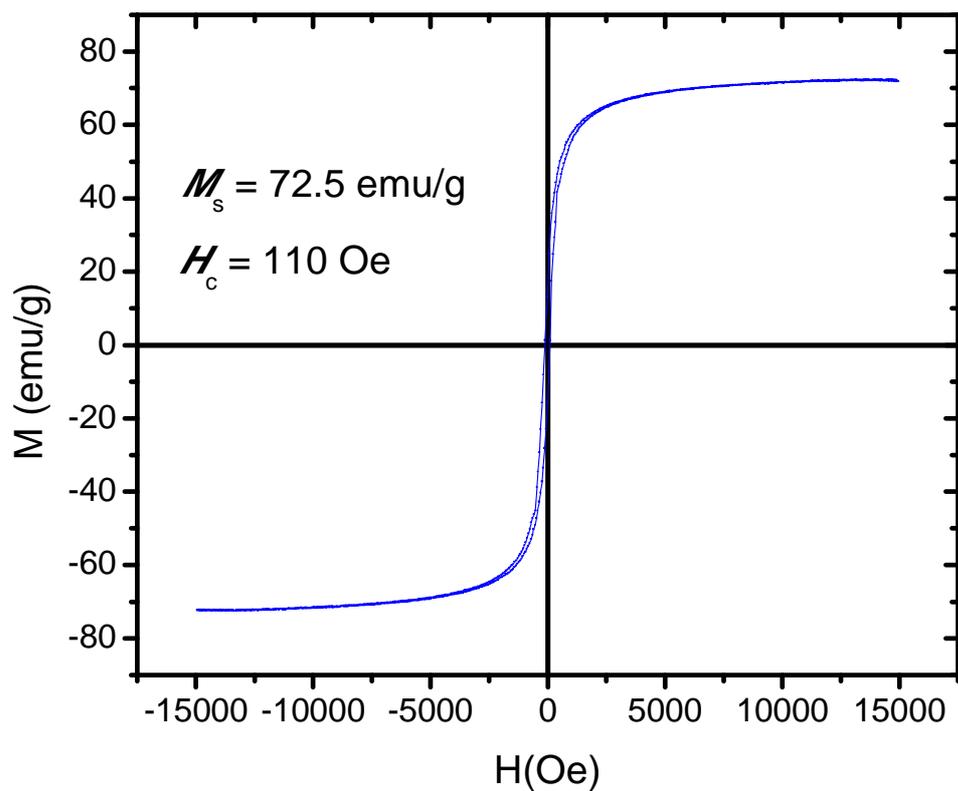
Anexo 17. FWMH y tamaño de nanopartículas de magnetita preparadas en agua y una mezcla etilenglicol-agua. (a)

Disolvente HOCH ₂ CH ₂ OH : H ₂ O	Planos	(220)	(311)	(400)	(511)	(440)	Tamaño Promedio (nm) (b)
0:100	FWMH	0,483	0,497	0,477	0,567	0,645	
	Tamaño (nm)	17	17	18	16	14	16
0:100	FWMH	0,425	0,486	0,508	0,551	0,573	
	Tamaño (nm)	19	17	17	16	16	17
0:100	FWMH	0,567	0,531	0,465	0,74	0,598	
	Tamaño (nm)	14,5	15,7	18,3	12,2	15,6	15
10:90	FWMH	0,284	0,344	0,409	0,40	0,44	
	Tamaño (nm)	28,9	24,2	20,8	22,2	21	24
30:70	FWMH	0,314	0,346	0,309	0,405	0,32	
	Tamaño (nm)	26,2	24,1	27,7	22,3	25	25

(a) se usaron los picos correspondientes a las 5 familias de planos más intensos.

(b) Los tamaños de las nanopartículas no incluye la corrección por ancho instrumental y que se estima debe ser alrededor de 1 nm.

Anexo 18. Ciclo de histéresis magnética de una muestra de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sin recubrimiento por magnetometría de muestra vibrante.



Anexo 19. Ciclo de histéresis magnética de una muestra de NPs de BiFeO_3 ($\varnothing = 25$ nm) preparada usando ácido tartárico para promover la formación de los precursores de la reacción.

