



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS PARA OBTENER
NANOCRISTALES DE Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ POR EL MÉTODO SOL-GEL
POLIMERIZADO CON ACRILAMIDA”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

PRESENTA:
LIC. SANDRA IRENE EGUÍA EGUÍA

TUTOR
DRA. ELIZABETH CHAVIRA MARTÍNEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR
DRA. MARÍA HERLINDA MONTIEL SANCHEZ
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
DR. JOSÉ OCOTLÁN FLORES FLORES
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

MÉXICO, D.F.

FEBRERO 2014



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.

No te rindas
No te rindas, aún estás a tiempo
de alcanzar y comenzar de nuevo,
aceptar tus sombras, enterrar tus miedos,
liberar el lastre, retomar el vuelo.
No te rindas que la vida es eso,
continuar el viaje,
perseguir tus sueños,
destrabar el tiempo,
correr los escombros y destapar el cielo.
No te rindas, por favor no cedas,
aunque el frío queme,
aunque el miedo muerda,
aunque el sol se esconda y se calle el viento,
aún hay fuego en tu alma,
aún hay vida en tus sueños,
porque la vida es tuya y tuyo también el deseo,
porque lo has querido y porque te quiero.
Porque existe el vino y el amor, es cierto
porque no hay heridas que no cure el tiempo,
abrir las puertas quitar los cerrojos,
abandonar las murallas que te protegieron.
Vivir la vida y aceptar el reto,
recuperar la risa, ensayar el canto,
bajar la guardia y extender las manos,
desplegar las alas e intentar de nuevo,
celebrar la vida y retomar los cielos.
No te rindas por favor no cedas,
aunque el frío queme,
aunque el miedo muerda,
aunque el sol se esconda y se calle el viento,
aún hay fuego en tu alma,
aún hay vida en tus sueños,
porque cada día es un comienzo,
porque esta es la hora y el mejor momento,
porque no estas sola,
porque yo te quiero.

Mario Benedetti

Agradecimientos

Agradezco a mis directores de tesis que contribuyeron a este trabajo; Dra. Elizabeth Chavira Martínez, Dra. María Herlinda Montiel Sánchez y Dr. José Ocotlán Flores Flores.

Agradezco al Dr. Agustín Conde Gallardo del CINVESTAV por permitirme utilizar su magnetómetro de muestra vibrante, al Profr. Raúl Gonzáles Gómez y al técnico Jose Luis Pérez Mazariego de la Facultad de Ciencias de la UNAM por las mediciones realizadas en el espectrómetro Moessbauer y al Dr. Carlos Quintanar Sierra por su apoyo en la interpretación de los resultados de Moessbauer obtenidos.

Agradezco a los técnicos del IIM-UNAM que me brindaron su apoyo en las caracterizaciones de las muestras; Q.F.B. Damaris Cabrero Palomino (análisis térmico), M.C. Adriana Tejeda Cruz (DRX), Dr. Omar Novelo Peralta (MEB), Ing. Carlos Flores (AFM).

Agradezco también al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme sus instalaciones para la realización de mis estudios y al CONACYT por la beca otorgada durante la maestría.

Dedicatoria

Dedico este trabajo principalmente a mi familia; a mis padres y a mi hermano, gracias por todo su apoyo brindado, comprensión y cariño. Su fortaleza me dieron los ánimos para seguir adelante día a día, sobre todo en los momentos más difíciles.

A mis amigos que desde la licenciatura me han acompañado en este viaje; Chayito, Erika, Caro, Tania y Marcelo; gracias por apoyarme y recordarme siempre un pedacito de mi tierra!!.

A mis amigos del IIM; los que me acompañaron en la maestría y a los que me apoyaron en el laboratorio; no pongo nombres porque no quiero olvidar mencionar a nadie y son muchos XD; muchas gracias por todo su apoyo, pero principalmente por su amistad, eso es algo que siempre llevare conmigo.

Gracias a todos por estar en una etapa más en mi vida, pero sobre todo les agradezco por permitirme estar en una etapa más en las tuyas y permitirme conocerlos....

Mil gracias!!

Sandra Eguía

Índice general

Lista de figuras	VI
Resumen	1
Objetivos	3
1. Antecedentes	4
1.1. Clasificación de los óxidos de hierro	7
1.1.1. Principales óxidos de hierro	11
1.1.2. Transiciones estructurales con la composición	13
1.2. Magnetismo en materiales	14
1.2.1. Clasificación de los materiales magnéticos	16
1.2.2. Magnetización, permeabilidad y el campo magnético	22
1.2.3. Ciclo de histéresis	24
1.2.4. Comportamiento magnético de los óxidos de hierro	26
1.3. Estados de oxidación del hierro	28
2. Método Sol-Gel	30
2.1. Efecto del pH en la reacción	31
2.2. Ventajas del método sol-gel	32
2.3. Método sol-gel vía acrilamida	33
3. Desarrollo Experimental	36
3.1. Materiales y equipos	36
3.2. Metodología para la formación del gel	37
3.3. Procedimiento experimental	38

3.3.1. Experimento #1	38
3.3.2. Experimento: efecto del pH en la reacción	40
3.3.3. Experimento #2	41
3.3.4. Experimento #3	43
3.3.5. Experimento #4	46
4. Resultados y discusión	50
4.1. Análisis Térmico	50
4.2. Difracción de Rayos X	53
4.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	58
4.4. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	62
4.5. Espectroscopia Moessbauer	70
4.6. Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)	79
5. Conclusiones	86
5.1. Perspectivas	89
Bibliografía	90
A. Técnicas de caracterización	95
B. Cantidad de precursores utilizados para la formación del gel	113

Índice de figuras

1.1. Propiedades generales de los óxidos de hierro [9].	9
1.2. Estructuras cristalinas de a) hematita y b) magnetita. [20]	10
1.3. Estructura cristalina tipo espinela de la maghemita. [10]	10
1.4. Dipolos magnéticos, a) el espín del electrón produce un campo magnético con una dirección que depende del número cuántico m_s , b) los electrones que giran en orbital en torno al núcleo crean un campo magnético alrededor del átomo [32]	15
1.5. Orientación de momentos dipolares magnéticos de diversos estados magnéticos [31]	16
1.6. Efecto de la temperatura sobre el ciclo de histéresis.	19
1.7. Espines antiferromagnéticos.	20
1.8. Espines ferrimagnéticos.	20
1.9. Variación de M con H en distintos sistemas: a) diamagnéticos, b) paramagnéticos, c) ferromagnéticos, d) antiferromagnéticos. [35]	21
1.10. Variación de la coercitividad de nanopartículas magnéticas con el tamaño. [6]	22
1.11. Curva inicial de magnetización.	24
1.12. Ciclo de histéresis.	25
1.13. Curvas $M - H$ características.	26
1.14. Ciclo de histéresis en donde se muestra la coercitividad H_c , la magnetización de saturación M_s y la magnetización remanente M_r . [6]	27
2.1. Esquema de la reacción del método sol-gel.	32
2.2. Representación estructural de la acrilamida y la bisacrilamida.	33

2.3. Formación de las cadenas de acrilamida y su entrecruzamiento con la bisacrilamida.	34
3.1. Gel formado del experimento #1	39
3.2. Gel dentro del microondas	40
3.3. Efecto del pH: A) después de ser agitados, B) después de 8 horas en reposo, C) después de agitarse, luego de estar 24 horas en reposo.	41
3.4. Gel formado bajo una atmósfera inerte.	42
3.5. Disolución bajo una atmósfera de argón	44
3.6. Matraz bola colocado en un baño de aceite.	44
3.7. A)Gel formado y B) gel seco	45
3.8. Disolución bajo una atmósfera y temperatura ambiente	47
3.9. Disolución bajo una atmósfera inerte y a una temperatura de 80 °C.	47
3.10. A) Gel formado y B) gel seco.	48
4.1. Análisis térmico (TGA-DSC) del experimento #1	51
4.2. Análisis térmico (TGA-DSC) del experimento #2	52
4.3. Análisis térmico (TGA-DSC) del experimento #3.	52
4.4. Análisis térmico (TGA-DSC) del experimento #4.	53
4.5. Difractogramas indexados correspondientes al experimento #1	54
4.6. Difractogramas correspondientes al experimento #2	55
4.7. Difractogramas correspondientes al experimento #3	56
4.8. Difractogramas correspondientes al experimento #4	57
4.9. Micrografías del experimento #1, A) TA (temperatura ambiente), B) 200° C, C) 400° C y D) 600 °C	58
4.10. Micrografías del experimento #2, A) TA (temperatura ambiente), B) 400° C y C) 600 °C	59
4.11. Micrografías del experimento #3, A) TA (temperatura ambiente), B) 200° C, C) 400° C y D) 600 °C	60
4.12. Micrografías del experimento #4, A) TA (temperatura ambiente), B) 150 °C , C) 300 °C , D) 450° y E) 600° C.	61
4.13. Análisis AFM de la muestra 1 – 400.	62
4.14. Análisis de tamaño de partícula de la muestra 1 – 400.	63
4.15. Análisis AFM de la muestra 1 – 600.	64

4.16. Análisis de tamaño de partícula de la muestra 1 – 600.	64
4.17. Análisis AFM de la muestra 2 – <i>TA</i>	65
4.18. Análisis de tamaño de partícula de la muestra 2 – <i>TA</i>	65
4.19. Análisis AFM de la muestra 2 – 600.	66
4.20. Análisis de tamaño de partícula de la muestra 2 – 600.	66
4.21. Análisis AFM de la muestra 3 – 600.	67
4.22. Análisis de tamaño de partícula de la muestra 3 – 600.	67
4.23. Análisis AFM de la muestra 4 – 450.	68
4.24. Análisis AFM de la muestra 4 – 600.	68
4.25. Análisis de tamaño de partícula de la muestra 4 – 450.	69
4.26. Análisis de tamaño de partícula de la muestra 4 – 600.	70
4.27. Espectro Moessbauer de la muestra 1 – <i>TA</i>	71
4.28. Espectro Moessbauer de la muestra 1 – 200.	72
4.29. Espectro Moessbauer de la muestra 1 – 400.	73
4.30. Espectro Moessbauer de la muestra 1 – 600.	73
4.31. Espectro Moessbauer de la muestra 2 – 400.	75
4.32. Espectro Moessbauer de la muestra 2 – 600.	75
4.33. Espectro Moessbauer de la muestra 3 – 400.	77
4.34. Espectro Moessbauer de la muestra 4 – 600.	78
4.35. Curva de histéresis de la muestra 1 – <i>TA</i>	80
4.36. Curva de histéresis de la muestra 2 – <i>TA</i>	80
4.37. Curva de histéresis de la muestra 3 – <i>TA</i>	81
4.38. Curva de histéresis de la muestra 3 – 200	82
4.39. Curva de histéresis de la muestra 3 – 400	82
4.40. Curva de histéresis de la muestra 4 – <i>TA</i>	83
4.41. Curva de histéresis de la muestra 4 – 150	84
A.1. Esquema de un termograma.	96
A.2. Esquema de la colocación de la muestra en el horno de la balanza termogravimétrica.	97
A.3. Termograma típico de un polímero semicristalino.	98
A.4. Diagrama de la evolución del espectro continuo de rayos x.	99
A.5. Diagrama de un difractograma de polvos.	100

A.6. Diagrama que representa las diversas señales que se generan con la interacción del haz de electrones sobre la muestra y las regiones en las cuales se detectan estas señales.	100
A.7. Diagrama del microscopio electrónico de barrido.	101
A.8. Curva de fuerza interatómica en función de la distancia.	102
A.9. Imágenes de AFM de una superficie con una gota de agua.	103
A.10. Representación esquemática del proceso de absorción y emisión resonantes de rayos gamma.	104
A.11. Espectro Mossbauer de transmisión en función del corrimiento Doppler.	105
A.12. Diagrama de un espectro Mossbauer.	110
A.13. Esquema general del magnetómetro de muestra vibrante.	112

Resumen

En años recientes el diseño y la síntesis de nanomateriales magnéticos ha adquirido un gran interés debido a la gran variedad de aplicaciones que poseen, sobre todo de carácter biológico y biomédico. Son usados ampliamente en la industria como catalizadores, pigmentos, dispositivos magnéticos para el almacenamiento de información, etc.; en el área biológica y biomédica se utilizan en terapia contra el cáncer para la destrucción de tumores mediante hipertermia, al aprovecharse la capacidad que poseen estas partículas para producir calor en respuesta a la aplicación de campos magnéticos externos, como agentes de contraste en imagen de resonancia magnética (RM), en la entrega controlada de medicamentos, etc., por lo tanto, la ingeniería de estos materiales demanda un conocimiento profundo de aspectos físicos y químicos. [1, 2, 3]

Las nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro son partículas sintéticas con un tamaño de grano entre 10 y 100 nm. Los óxidos más abundantes en la naturaleza son la magnetita Fe_3O_4 , maghemita $\gamma - Fe_2O_3$ y hematita $\alpha - Fe_2O_3$; además son los más estudiados debido a la diversidad de aplicaciones en las que son utilizados. Es por todo esto, que la innovación en los procesos de síntesis de óxidos de hierro es un aspecto interesante. Una variedad de métodos han sido reportados en la literatura para sintetizarlos, tales como el método de co-precipitación, descomposición y/o reducción térmica, microemulsión, sol-gel, síntesis hidrotérmica, entre otros. [4, 5, 6]

En la presente tesis se ha estudiado por medio del método sol-gel polimerizado con acrilamida la relación de las condiciones de síntesis para la formación de nano-cristales de Fe_3O_4 , $\gamma - Fe_2O_3$ y $\alpha - Fe_2O_3$ y sus propiedades; esto con el objetivo de analizar las ventajas y desventajas que otorga el método para sintetizar estos tipos de óxidos de hierro. De acuerdo con la literatura, las ventajas de esta técnica es que es económica, rápida, fácilmente reproducible y fácil para obtener cristales de escala nanométrica. [7]

En este trabajo se realizaron cuatro experimentos en donde, en cada uno de ellos se modificaron las condiciones de síntesis como: atmósfera, pH y tratamiento térmico. Para analizar los nanocristales obtenidos se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización: la estabilidad térmica fue analizada por termogravimetría, la identificación de fases de cada uno de los productos mediante difracción de rayos x y espectroscopia Moessbauer, la morfología por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo; para las muestras más relevantes, el análisis del tamaño de los cristales se realizó por microscopía de fuerza atómica y la descripción de las propiedades magnéticas fue llevada a cabo por magnetometría de muestra vibrante.

Mediante difracción de rayos x y espectroscopia Mossbauer se identificaron cristales sintetizados como hematita, magnetita y maghemita. Por microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica se observó la presencia de cristales con distinta morfología y diferentes tamaños a escala nanométrica, también se muestra que se encuentran aglomerados.

Las propiedades magnéticas y el tamaño de grano en los cristales depende del tratamiento térmico que se les aplica. Las muestras realizadas bajo una atmósfera inerte indican un comportamiento ferrimagnético.

Objetivos

Objetivo General

Estudiar por medio del método sol-gel polimerizado con acrilamida la relación de las condiciones de síntesis para la formación de nano-cristales de magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) y hematita ($\alpha - Fe_2O_3$); y sus propiedades.

Objetivos Particulares

1. Desarrollar y optimizar el método de síntesis con la finalidad de obtener nano-cristales de un tamaño entre 10 y 100 nm.
2. Analizar las ventajas y desventajas que proporciona la técnica para la formación de nano-cristales de óxidos de hierro.
3. Caracterizar los nano-cristales sintetizados para determinar su tamaño, forma y fase cristalina.
4. Analizar el comportamiento magnético de los nano-cristales.

Capítulo 1

Antecedentes

Los óxidos de hierro han tenido una gran importancia desde tiempos inmemoriales en el desarrollo social y tecnológico del hombre. De ellos hay un gran número de aplicaciones en diferentes campos, donde el más común en las primeras épocas de su utilización fue su empleo como pinturas. [8]

Los óxidos de hierro existen en una gran variedad de estructuras y ocurren en una gran variedad de composiciones, desde las geológicas hasta las de escala nanométrica. Estos materiales han ganado un creciente interés en los campos de la nanociencia y nanotecnología debido a las propiedades físico-químicas nuevas y únicas que se obtienen de acuerdo a su tamaño de grano y morfología. [9, 10]

Procesos comunes como la oxidación del hierro y de estructuras que lo contienen, han impulsado un vasto número de investigaciones en las últimas décadas que buscan conocer con mayor profundidad las propiedades y el desempeño de los óxidos de hierro; muchas publicaciones han descrito rutas eficientes en el control del tamaño, morfología y composición al igual que lo barato y fácil del proceso para producirlos a grandes escalas. Algunos de los métodos más utilizados son: co-precipitación, descomposición térmica de materiales orgánicos, microemulsión, síntesis hidrotermal y sol-gel.[8, 11]

La coprecipitación es un método simple utilizado para sintetizar nano-cristales de ferritas a partir de sales ferrosas como nitratos, cloratos, sulfatos y percloratos. Con la apropiada proporción de las sales precursoras es posible obtener nano-cristales de forma esférica. La descomposición

térmica en condiciones apropiadas produce nano-cristales monodispersos a gran escala debido a que los precursores utilizados son baratos. Con este método se han preparado nano-cristales de wustita, magnetita y maghemita. En el método de microemulsión se controla el tamaño y la distribución de los nano-cristales. Se han sintetizado una gran variedad de ferritas incluyendo de magnetita, níquel-zinc y ferritas de bismuto por medio de esta técnica. El método hidrotermal utiliza soluciones acuosas a altas temperaturas; esta técnica es muy efectiva para controlar el tamaño y forma de los nano-cristales. Se han producido nanotubos, nanocubos y cristales romboédricos de maghemita y hematita. En el método sol-gel, usando alcóxidos metálicos como precursores, se han preparado nano-cristales de una gran variedad de compuestos entre los cuales se han producido de hematita de forma esférica. [11]

En el 2012 en el Congreso de materiales en China, Yan Wei y sus colaboradores presentaron su trabajo que consistió en sintetizar nano-cristales de magnetita (Fe_3O_4) por el método de co-precipitación utilizando ácido oléico y citrato de sodio como modificadores. Se realizaron cuatro experimentos en donde se modificaron las condiciones de síntesis como temperatura y concentración de ácido oléico y citrato de sodio. Los nano-cristales obtenidos tienen un tamaño de 12, 13 y 14 nm y sus curvas de histéresis presentan un comportamiento ferrimagnético. [12]

Hyeon y colaboradores reportaron una síntesis de nano-cristales de óxidos monodispersados y con un alto grado de cristalinidad por el método de descomposición térmica de pentacarbonilo de hierro en presencia de ácido oléico a $100\text{ }^\circ C$. Los resultados muestran nano-cristales monodispersos de maghemita con un tamaño de grano entre 4 y 16 nm. [13]

Se han sintetizado nanopulvos de Fe_3O_4 sin el uso de surfactantes por el método hidrotermal, por Wang y su equipo de trabajo. Los nanopulvos con una escala de 40 nm se obtuvieron a una temperatura de $140\text{ }^\circ C$ con una magnetización de saturación de $85,8\text{ } \frac{emu}{g}$. [14]

Por el método de microemulsión, Vidal-Vidal y su equipo de trabajo sintetizaron nano-cristales monodispersos de maghemita con una forma esférica. Los nano-cristales fueron recubiertos con oleilamina mostrando una alta cristalinidad y una magnetización de saturación; $33,2\text{ } \frac{Am^2}{kg}$. [15]

El proceso sol-gel ha sido usado para la preparación de vidrios y cerámicos por años. Hay varios métodos de preparación en la tecnología de sol-gel, los cuales dependen de los precursores em-

pleados: precursores inorgánicos y precursores alcóxidos. Algunos métodos son más versátiles que otros e involucran la disolución de compuestos organometálicos en determinados disolventes, seguida por una serie de reacciones químicas de hidrólisis. [16]

Algunas publicaciones que se han realizado sobre la síntesis de óxidos de hierro nanoestructurados utilizando el método sol-gel se muestran a continuación:

- Jing Xu y sus colaboradores en el 2006 sintetizaron nano-cristales de magnetita por el método sol-gel combinándolo con un recocido al vacío. Se utilizaron como materiales precursores el nitrato ferrico y etilenglicol y el proceso se realizó entre temperaturas de 200 y 400 °C. Se obtuvieron diversos tamaños de grano de magnetita, que varían entre 18 y 25 nm. Mediante difracción de rayos x se observó que el tamaño de las nano-cristales se incrementa y su cristalinidad mejora conforme la temperatura durante la síntesis se incrementa. [17]
- Corredor Acuña y Echeverría Echeverría sintetizaron óxidos nanométricos puros y en presencia de cerio. Agregaron al método sol-gel soluciones concentradas de cloruros y nitratos, obteniendo akaganeitas puras ($\beta - FeOOH$) de 40 nm y hematitas mezcladas con óxido de cerio (IV) con una fracción del 37% de hematita superparamagnética (tamaño menor de 40 nm). [10]
- Gino Picasso junto con sus colegas prepararon nano-cristales de magnetita por el método sol-gel aplicando dos variantes: por crecimiento del sol a partir de precursor nitrato y etilenglicol como disolvente y agente reductor y por hidrólisis forzada y control estérico a partir de precursor sulfato y citrato de sodio. El espectro Moessbauer de la muestra realizado a temperatura ambiente detectó la presencia de 2 sextetos conformados por 2 sitios: uno octaédrico (Fe^{2+} , Fe^{3+}) y otro tetraédrico (Fe^{3+}). El tamaño de grano de las muestras de magnetita se estimó a partir del tamaño de la cristalita según la ecuación de Scherrer obteniéndose un diámetro medio en el rango de 2 a 20 nm. [18]

1.1. Clasificación de los óxidos de hierro

Existen 15 óxidos, oxihidroxidos e hidróxidos de hierro. Todos ellos están constituidos de iones de Fe, O e OH. Solo difieren en su composición, el estado de valencia del Fe y en su estructura cristalina.

Tabla 1.1: Oxihidróxidos, hidróxidos e óxidos de hierro. [9]

Oxihidróxidos e hidróxidos	
Fórmula	Mineral
$\alpha - FeOOH$	Goethita
$\gamma - FeOOH$	Lepidocrocita
$\beta - FeOOH$	Akaganeita
$\delta - FeOOH$	Sintético
$\delta' - FeOOH$	Feroxihita
$Fe_5HO_8 - 4H_2O$	Ferrihidrita
$Fe(OH)_3$	Bernalita
$Fe(OH)_2$	Sintético
Óxidos	
$\alpha - Fe_2O_3$	Hematita
Fe_3O_4	Magnetita
$\gamma - Fe_2O_3$	Maghemita
$\beta - Fe_2O_3$	Sintético
$\varepsilon - Fe_2O_3$	
FeO	Wustita

A continuación se mencionan algunas características importantes y en el cuadro 1.1 se muestran las propiedades generales.

- Goethita $\alpha - FeOOH$.- es uno de los compuestos de hierro más estables termodinámicamente a temperatura ambiente, por lo cual es la primera forma y también el último miembro de muchas transformaciones. Tiene una estructura ortorrómbica. [9]
- Lepidocrocita $\gamma - FeOOH$.- se encuentra en la naturaleza, por ejemplo, en suelos, biota y herrumbre.[9]

- Akaganeita $\beta - FeOOH$.- raramente se encuentra en la naturaleza; se encuentra en ambientes ricos en Cl. Tiene una estructura basada en un empaquetamiento cúbico compacto centrado en el cuerpo y contiene bajos niveles de iones cloruros o fluoruros. Tiene una estructura tetragonal. [9]
- $\delta - FeOOH$ (sintético), feroxihita $\delta - FeOOH$.- ambos son materiales ferrimagnéticos. La forma $\delta - FeOOH$ es pobremente cristalina y solo se ha obtenido en el laboratorio. Mientras la feroxihita raramente se encuentra en la superficie. [9]
- Ferrihidrita.- este es un óxido pobremente ordenado y menos estable, se transforma en compuestos más estables. [9]
- Bernalita $Fe(OH)_3$.- óxido de hierro verdoso, solo ha sido encontrada en una muestra mineral en un museo.[9]
- Hematita $\alpha - Fe_2O_3$.- es el mineral de Fe más antiguo conocido y ampliamente distribuido en suelos y rocas. Su color es rojo y tiene una estructura tipo corundum la cual se basa en un empaquetamiento aniónico hcp. Tiene una masa de 70 % de Fe y 30 % de O; es romboédrica. Como la gohetita, la hematita es extremadamente estable y es frecuentemente el miembro final de transformaciones de otros óxidos. [9, 11]
- Magnetita Fe_3O_4 .- mineral ferrimagnético que contiene tanto Fe^{II} como Fe^{III} , dentro de su estructura cristalina. Presenta una estructura tipo espinela inversa ¹. [9]
- Maghemita $\gamma - Fe_2O_3$.- material ferrimagnético, isoestructural a la magnetita, pero con deficiencia de sitios catiónicos. Es muy poco abundante en la naturaleza, se puede obtener por oxidación de la magnetita o por deshidratación de la lepidocrocita. [9]
- Wustita FeO .- óxido de hierro negro, que contiene sólo Fe divalente. Esta basada en un arreglo aniónico ccp. [9]

¹La fórmula química general del grupo espinela es XY_2O_4 o $X_8Y_{16}O_{32}$ por celda unitaria, en donde X y Y pueden ser diversos cationes con valencias variables. En la magnetita $X = Fe^{2+}$ y $Y = Fe^{3+}$. En la estructura de espinela inversa 8 de los 16 cationes Y ocupan las ocho posiciones tetraédricas dando lugar a la fórmula $Y(YX)O_4$, para el caso de la magnetita es $Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})O_4$. [19]

	Goethita	Lepidocrocita	Akaganetita	Feroxihiita	Ferrihidrita	Hematita	Magnetita	Maghemita	Wustita
Sistema cristalino	Ortorr6mbico	Ortorr6mbico	Tetragonal (monoclinico)	Hexagonal	Hexagonal	Trigonal	C6bico	C6bico o tetragonal	C6bico
Dimensiones de celda (nm)	a = 0.4608 b = 0.9958 c = 0.30215	a = 0.388 b = 1.254 c = 0.307	a = 1 b = 0.3023 c = 1.0513	a = 0.293 b = 0.460	a = 0.506 b = 0.9460	a = 0.50340 b = 1.3752	a = 0.839	a = 0.834	a = 0.4302
Densidad (g cm ⁻³)	4.26	4.09	3.56	4.20	3.96	5.26	5.18	4.87	5.9
Vacancias octa6dricas ocupadas	1/2	1/2	1/2	1/2	<2/3	2/3	-	-	-
Color	Amarillo caf6	Naranja	Amarillo caf6	Rojo caf6	Rojo caf6	Rojo	Negro	Rojizo caf6	Negro
Tipo de magnetismo	Antiferromag.	Antiferromag.	Antiferromag.	Ferrimag.	Esperomag.	D6bilmente ferromag. o antiferromag.	Ferrimag.	Ferrimag.	Antiferromag.
N6el (Curie) temperatura (K)	400	77	290	440-460	25-225 ^{a)}	956	850	820-986	230-211

a) Temperatura de bloqueo

Figura 1.1: Propiedades generales de los 6xidos de hierro [9].

El grado de orden estructural y el tama1o del cristal de los 6xidos de hierro depende de las condiciones bajo las cuales fueron formados. Estos compuestos consisten en arreglos de iones de Fe y O^{2-} o OH^- . Como los aniones son mucho m6s grandes que los cationes (el radio del i6n O^{2-} es 0,14 nm, mientras que para Fe^{III} y Fe^{II} son 0,065 y 0,082 nm, respectivamente) la posici6n de los aniones gobierna la estructura del cristal y facilita la interconversi6n topol6gica entre diversos 6xidos de hierro. [9]

Los 6xidos m6talicos mixtos que contienen Fe^{III} , est6n compuestos casi invariablemente por ordenaciones compactas de 6tomos de ox6geno, con Fe^{III} en los intersticios. En la mayor6a de los casos el hierro se encuentra en estado trivalente. Estos compuestos consisten en empaquetamientos compactos de arreglos de aniones, donde el empaquetamiento hexagonal compacto (hcp) y el empaquetamiento c6bico compacto (ccp) son los m6s frecuentes. Generalmente en sus estructuras cristalinas se forman vacancias octa6dricas y tetra6dricas que parcialmente se encuentran ocupadas por Fe trivalente o divalente. Varios de estos compuesto difieren principalmente en la forma en el cual las unidades estructurales b6sicas son acomodadas en el espacio. [9]

Las estructuras de goethita y hematita están todas basadas en un apilamiento aniónico hcp con diferente orden en la posición de los cationes, figura 1.2 a). La maghemita y la magnetita tienen una estructura cúbica donde $\frac{1}{3}$ de los intersticios son tetraédricamente coordinados con oxígeno, figuras 1.2 b) y 1.3. En la magnetita ambas posiciones están llenas con iones de Fe. La magnetita es una espínela, lo cual significa, que contiene posiciones tetraedrales completamente ocupadas con Fe^{3+} y algunas octaédricas por iguales cantidades de Fe^{3+} y Fe^{2+} , en esta misma estructura, en la maghemita solo $\frac{5}{6}$ de los sitios totales disponibles se encuentran ocupados por Fe^{3+} únicamente, los sitios restantes están vacantes. [20]

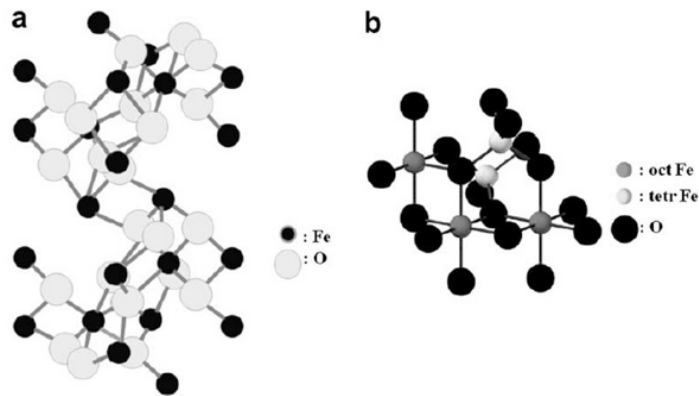


Figura 1.2: Estructuras cristalinas de a) hematita y b) magnetita. [20]

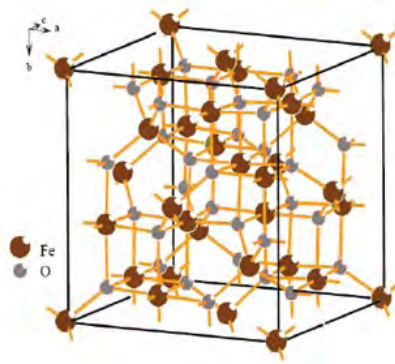


Figura 1.3: Estructura cristalina tipo espinela de la maghemita. [10]

1.1.1. Principales óxidos de hierro

La mayoría de los óxidos de hierro tienen importancia en el ámbito tecnológico, por ser compuestos ferromagnéticos, ferrimagnéticos y antiferromagnéticos. Dentro de estos, los óxidos $\alpha - Fe_2O_3$ (hematita), $\gamma - Fe_2O_3$ (maghemita) y Fe_3O_4 (magnetita) son los más abundantes en la naturaleza y se encuentran también como productos de los procesos de corrosión de estructuras ferrosas. Estos óxidos presentan una gran utilidad en aplicaciones como pigmentos en diversos materiales y por sus propiedades magnéticas son importantes en diversas áreas como biofísica, medicina, ciencia de los suelos y astrofísica. [20]

Tabla 1.2: Propiedades físicas y magnéticas de los óxidos de hierro. [20]

Propiedad	Hematita	Magnetita	Maghemita
Fórmula	$\alpha - Fe_2O_3$	Fe_3O_4	$\gamma - Fe_2O_3$
Densidad (gcm^3)	5,26	5,18	4,87
Punto de fusión ($^{\circ}C$)	1350	1583 – 1597	-
Tipo de magnetismo	Débilmente ferromagnético o antiferromagnético	Ferrimagnético	Ferrimagnético
Temperatura de Curie (K)	956	850	820 – 986
Sistema cristalino	Trigonal o hexagonal	Cúbico	Cúbico o tetragonal
Tipo de estructura	Corundum	Espínela inversa	Espínela inversa
Parámetros de red (nm)	$a = 0,5034$, $c = 1,375$ (hexagonal) $a = 0,5427$ (trigonal)	$a = 0,8396$	$a = 0,8347$ (cúbico) $a = 0,8347$, $c = 2,501$ (tetragonal)

Magnetita

La magnetita de fórmula Fe_3O_4 , es un material ferrimagnético, constituido por óxido ferroso-diférrico, es uno de los óxidos más abundantes en la naturaleza. Su fórmula química también se puede escribir como $Fe^{2+}(Fe^{3+})_2O_4$. El nombre IUPAC del producto químico es óxido de hierro (II y III) y su nombre común es óxido ferroso férrico. La fórmula para magnetita también puede ser escrita como $FeO(Fe_2O_3)$, que es una parte de wustita (FeO) y una parte de hematita (Fe_2O_3). Tiene una estructura tipo espinela inversa, de sistema cristalino cúbico (con

parametro $a_0 = 8,396\text{\AA}$); la estructura esta compuesta por 64 sitios tetraedrales y 32 sitios octaedrales, designados respectivamente como sitios A y B. Su espectro Moessbauer a temperatura ambiente muestra dos sitios cristalinos, uno tetraédrico (sitio A) ocupado por Fe^{3+} y otro octaédrico (sitio B) ocupado por Fe^{3+} y Fe^{2+} en cantidades iguales. Esta distribución es expresada como $(Fe^{3+})_{tet}[Fe^{2+}Fe^{3+}]_{oct}O_{32}$. [6, 11, 21, 22, 23, 24, 25]

Los momentos magnéticos de todos los iones Fe^{3+} en las posiciones octaédricas están alineados entre sí, sin embargo están dirigidos en sentido opuesto a los iones Fe^{3+} de las posiciones tetraédricas, los cuales también están alineados. Por otra parte todos los iones Fe^{2+} tienen sus momentos magnéticos alineados en la misma dirección, por lo que el momento total es responsable de la magnetización espontánea del material. Es decir, su fuerte magnetismo se debe al fenómeno de ferrimagnetismo: los momentos magnéticos de los distintos cationes de hierro del sistema se encuentran fuertemente acoplados, por interacciones antiferromagnéticas, pero de tal forma que en cada celda unitaria resulta un momento magnético no compensado. La suma de estos momentos magnéticos no compensados, fuertemente acoplados entre sí, es la responsable de que la magnetita sea un imán. [21, 23]

Maghemita

La maghemita es $\gamma - Fe_2O_3$, de color marrón, de carácter semiconductor a aislante y a temperatura ambiente es un compuesto ferrimagnético, por lo que también se conoce como hematita magnética. Tiene una estructura cristalina cúbica tipo espinela inversa. Es poco abundante en la naturaleza, se puede obtener por oxidación de la magnetita o por hidratación de la lepidocrocita. En condiciones ambientales, este óxido de hierro es termodinámicamente menos estable que la hematita. La temperatura de Curie (T_C) de la maghemita se encuentra alrededor de los 900 K. [10, 11, 25]

La estructura magnética de la maghemita consiste de dos subredes que corresponden a Fe localizados sobre sitios tetraédricos (A) y sobre sitios octaédricos (B). Todos los átomos poseen el mismo estado de oxidación (Fe^{3+}), ver figura 1.3. Para compensar este exceso de carga positiva se crean vacantes catiónicas al azar en los huecos octaédricos. El parámetro de red es ligeramente inferior al de la magnetita ($a = 8,34\text{\AA}$) debido a la ausencia de cationes Fe^{2+} que poseen mayor tamaño. [25, 26]

Hematita

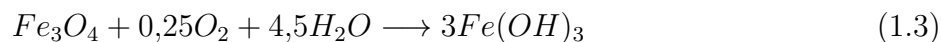
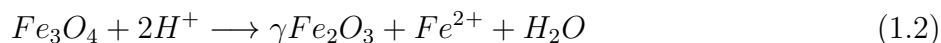
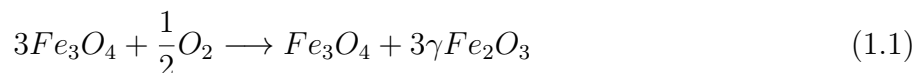
La hematita, conocida también como óxido de hierro III, cuya fórmula química es $\alpha - Fe_2O_3$, tiene una masa de 70 % de Fe y 30 % de O. Es antiferromagnética por debajo de la transición de Morin (T_M), que es cerca de los 260 K. Entre esta temperatura y la temperatura de Néel (T_N), cerca de los 948 K, exhibe un débil comportamiento ferromagnético. Este débil comportamiento ferromagnético es debido a un pequeño desorden de los ejes de espín que difieren del antiparalelismo exacto. Las propiedades magnéticas de este óxido de hierro están muy relacionadas con la morfología y el tamaño de partícula. [10, 11]

En la hematita, los oxígenos están situados en un arreglo hexagonal compacto, con iones Fe(III) ocupando sitios octaedrales, como se observa en la figura 1.2. [24]

1.1.2. Transiciones estructurales con la composición

Estructuralmente, tanto la magnetita (Fe_3O_4), como la maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) pertenecen al grupo denominado ferritas tipo espinela, por su similitud estructural con dicho mineral, espinela = $MgAl_2O_4$. La estructura esta determinada por el arreglo compacto de los aniones de oxígeno. Los cationes ocupan diferentes posiciones intersticiales relativas a estas capas de aniones. [3]

La pureza de la magnetita estequiométrica solo se verifica cuando existe una relación 2 : 1 Fe^{3+}/Fe^{2+} . Sin embargo, este mineral, es termodinámicamente inestable en el medio ambiente, por lo que se transforma espontáneamente a maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$), en un proceso de oxidación a temperatura ambiente o en un medio de pH ácido (ver reacciones 1.1 1.2) y posteriormente a hematita ($\alpha - Fe_2O_3$) en un proceso de oxidación a temperaturas elevadas (ver reacción 1.3). La oxidación de iones ferrosos está siempre correlacionada con la migración de cationes para mantener el balance de carga.[3]



1.2. Magnetismo en materiales

En una definición general, el magnetismo es la propiedad de los materiales de responder con fuerzas de atracción o repulsión a nivel atómico o subatómico a un campo magnético aplicado. Estos campos magnéticos son creados por corrientes eléctricas y por materiales naturales o sintéticos.

Los efectos magnéticos ocurren en todos los estados de la materia; gases, líquidos y sólidos en cierto grado; como consecuencia de que la materia se forma de partículas cargadas en movimiento, pero la mayor proximidad de los átomos en un sólido puede promover mayores efectos cooperativos, especialmente cuando los momentos magnéticos de los átomos están alineados.[3]

El magnetismo en los materiales se atribuye al movimiento de los electrones de los átomos que lo componen, orbital y espín. El campo y las fuerzas magnéticas se generan debido a estos dos tipos de movimiento de los electrones alrededor del núcleo, donde cada uno tiene un momento magnético asociado.[27, 28]

El movimiento orbital de un electrón alrededor del núcleo se parece al movimiento que realiza una corriente alrededor de un circuito de alambre. El momento magnético del electrón, debido a este movimiento es calculado por la siguiente ecuación:

$$\mu = \frac{eh}{4\pi m} [29]$$

donde e es la carga del electrón, h es la constante de Plank y m es la masa del electrón.

El movimiento de espín es una propiedad de los electrones en todos los estados de la materia y en todas las temperaturas. Cuando el electrón gira hay un momento magnético asociado con ese movimiento. El momento magnético de un electrón debido a su giro se conoce como magnetón de Bohr (μ_B). Esta es una constante fundamental y esta definida como:

$$\mu_B = \frac{qh}{4\pi m_e} = 9,274 \times 10^{-24} Am^2 [29]$$

donde q es la carga del electrón, h es la constante de Planck y m_e es la masa del electrón. Este momento está dirigido a lo largo del eje del espín del electrón. [30, 31]

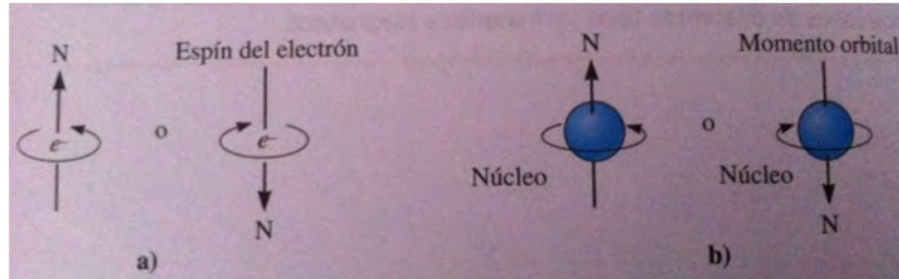


Figura 1.4: Dipolos magnéticos, a) el espín del electrón produce un campo magnético con una dirección que depende del número cuántico m_s , b) los electrones que giran en orbital en torno al núcleo crean un campo magnético alrededor del átomo [32]

Como sabemos, el núcleo del átomo está formado por protones y neutrones. Estos también tienen un espín, pero el momento magnético total debido a su espín es mucho menor que el de los electrones. Normalmente no se encuentran los efectos magnéticos de un núcleo con la excepción de aplicaciones como la resonancia magnética nuclear (RMN). [31]

Existen dos efectos que hacen que la mayoría de los materiales en la naturaleza sean no magnéticos. En primer lugar se debe considerar el momento magnético de los átomos. De acuerdo con el principio de exclusión de Pauli, dos electrones dentro de la misma orbita deben tener espines opuestos. Esto significa que su espín electrónico derive momentos magnéticos que tengan signos opuestos y se cancelen. El segundo efecto es que los momentos orbitales de los electrones también se cancelan entre sí. De esta forma, en una capa atómica llena por completo, el espín de todos los electrones y momentos orbitales se cancelan. Algunos elementos, por ejemplo los elementos de transición (3d, 4d, 5d parcialmente llenos), los lantánidos (4f parcialmente llenos) y actínidos (5f parcialmente llenos) tienen un momento magnético neto debido a uno o varios electrones no apareados. [31]

En muchos elementos, existen momentos magnéticos para átomos individuales libres, pero cuando los átomos forman materiales cristalinos estos momentos se cancelan. Es decir, existen varios

materiales hechos de elementos con átomos que tienen un momento neto pero que no exhiben un comportamiento magnético. Por ejemplo, el ión del Fe^{2+} tiene un momento magnético de $4\mu_B$ (cuatro veces el momento magnético de un electrón), no obstante los cristales del $FeCl_2$ no son magnéticos.[31]

1.2.1. Clasificación de los materiales magnéticos

Estrictamente hablando no existe ningún material no magnético. Todo está formado por átomos, los átomos están formados por electrones que giran alrededor de los átomos, igual que una espira portadora de corriente que genera un campo magnético. Entonces, toda la materia responde a un campo magnético. La forma en que se mide la escala de esta respuesta entre electrones y átomos de un material determina si este es muy magnético o poco magnético. Los materiales se clasifican de acuerdo a la respuesta que tienen a un campo magnético aplicado. Las orientaciones de los momentos magnéticos en un material ayudan a identificar las diferentes formas de magnetismo observados en la naturaleza. Existen 5 formas básicas de magnetismo: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo. [31, 32]

Los materiales con momentos magnéticos permanentes se llaman paramagnéticos y los que no poseen esta propiedad se les conoce como, diamagnéticos. Si los momentos magnéticos permanentes interactúan colectivamente para producir un orden magnético de largo alcance puede aparecer una magnetización espontánea. Estos materiales se llaman ferromagnéticos o ferrimagnéticos, según el tipo de ordenamiento magnético. En los materiales antiferromagnéticos existe orden de largo alcance pero la magnetización espontánea es nula. [22]

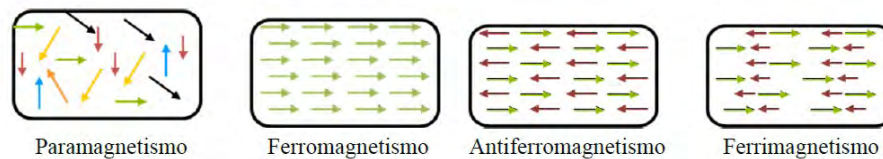


Figura 1.5: **Orientación de momentos dipolares magnéticos de diversos estados magnéticos [31]**

El término no magnético por lo general significa que el material no es ferromagnético ni ferri-

magnético. [31]

Diamagnetismo

El diamagnetismo es una propiedad de todos los materiales, a los cuales al aplicarles un campo magnético se generan pequeños dipolos magnéticos en sus átomos constituyentes que se oponen al campo aplicado, debido a la regla de Lenz ². [33, 34]

Las características esenciales del diamagnetismo son: [28, 30, 31, 34]

- Los materiales se magnetizan débilmente en el sentido opuesto al campo magnético aplicado, haciendo que la magnetización sea menor a cero.
- La susceptibilidad magnética es negativa y pequeña $\chi < 0$ y la permeabilidad relativa es ligeramente menor que 1.

Materiales como el cobre, la plata, el silicio, el oro y la alúmina son diamagnéticos a temperatura ambiente. Los superconductores son diamagnéticos perfectos ($\chi = -1$); pierden su superconductividad a altas temperaturas o en presencia de un campo magnético. [31]

Paramagnetismo

Un material paramagnético se caracteriza por la orientación al azar de sus dipolos magnéticos, los cuales solo pueden estar alineados en presencia de un campo magnético externo y a lo largo de toda su dirección. Dicho efecto desaparece cuando se elimina el campo aplicado y también disminuye al aumentar la temperatura, ya que el movimiento térmico distribuye de forma aleatoria la dirección de los dipolos magnéticos. Este tipo de materiales no poseen la magnetización de remanencia, lo cual significa que cuando un campo magnético externo es apagado, los dipolos magnéticos internos se aleatorizan de nuevo, no se requiere energía adicional para desmagnetizar el material y, por lo tanto, el cero inicial del momento magnético neto se recupera de forma espontánea. Un nano-cristal con tal comportamiento magnético es superparamagnético. [23, 27]

Las características esenciales del paramagnetismo son: [28, 30, 31]

²Cuando se produce una variación del flujo magnético que atraviesa una superficie, el campo magnético debido a la corriente inducida genera un flujo magnético sobre la misma superficie que se opone a dicha variación. Es decir, la Ley de Lenz explica que el sentido de la corriente inducida es opuesta a las causas que lo producen.

- Los materiales se magnetizan débilmente en el mismo sentido que el campo magnético aplicado. Este efecto se pierde tan pronto como se retira el campo magnético.
- La susceptibilidad magnética es positiva y pequeña y la permeabilidad relativa es ligeramente mayor que 1.
- La intensidad de la respuesta es muy pequeña, y los efectos son prácticamente difíciles de detectar, excepto a temperaturas extremadamente bajas o a campos aplicados muy intensos.

Este efecto se encuentra en metales como el aluminio, el titanio y las aleaciones de cobre. Los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos arriba de la temperatura de Curie presentan un comportamiento paramagnético. [31]

Ferromagnetismo

El ferromagnetismo es un fenómeno físico en el que se produce un ordenamiento magnético de todos los momentos magnéticos de una muestra en la misma dirección. Las propiedades ferromagnéticas son debidas al modo en que los espines de los electrones internos desapareados se alinean en la red cristalina. [23, 27]

En estos materiales los momentos magnéticos individuales de grandes grupos de átomos o moléculas se mantienen alineados entre sí debido a un fuerte acoplamiento, aún en ausencia del campo magnético exterior. Estos grupos se denominan dominios, y actúan como un pequeño imán permanente. Cuando se aplica un campo magnético externo a un material ferromagnético que se encuentra desinmantado, los dominios magnéticos cuyos momentos están inicialmente paralelos al campo incidente crecen a expensas de los dominios menos favorablemente orientados. El fenómeno es fuertemente dependiente de la temperatura ya que la energía térmica hace que los dipolos magnéticos se desvíen de su alineamiento. A cierta temperatura, denominada Temperatura de Curie, el ferromagnetismo desaparece completamente y el material se torna paramagnético. [27, 30]

Las características esenciales del ferromagnetismo son: [28, 30, 31]

- Los materiales se magnetizan fuertemente en el mismo sentido que el campo magnético aplicado, incluso para campos magnéticos pequeños.

- La susceptibilidad magnética es positiva y grande ($0,1$ a 10^7) al igual que la permeabilidad relativa.

Cuando se incrementa la temperatura de un material ferromagnético o ferrimagnético, la energía térmica adicional incrementa la movilidad de los dominios, facilitándoles su alineación pero también impidiéndoles que se conserven alineados cuando se elimina el campo. En consecuencia, tanto la magnetización de saturación como la remanencia y el campo coercitivo disminuyen todos a temperaturas elevadas (ver figura 1.6). Si la temperatura excede la temperatura de Curie (T_c) ya no se presenta un comportamiento ferromagnético o ferrimagnético, ahora el material se comporta como paramagnético. La temperatura de Curie que depende del material, puede modificarse utilizando elementos de aleación.[31]

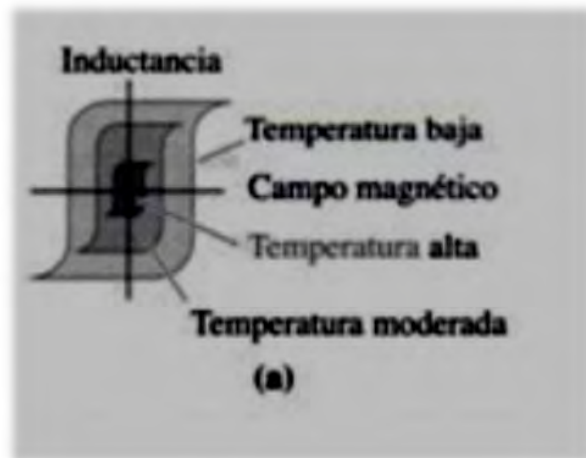


Figura 1.6: Efecto de la temperatura sobre el ciclo de histéresis.

Antiferromagnetismo

Los materiales antiferromagnéticos tienen un estado natural en el cual los espines atómicos de átomos adyacentes son opuestos, de manera que el momento magnético neto es nulo. Este estado natural hace difícil que el material se magnetice. La susceptibilidad magnética es pequeña y positiva (alrededor de 10^{-3}) y la permeabilidad relativa es ligeramente mayor que 1. [6, 28, 30]

Por encima de una temperatura crítica, llamada temperatura de Neel un material antiferromagnético tiene un comportamiento paramagnético. [30]

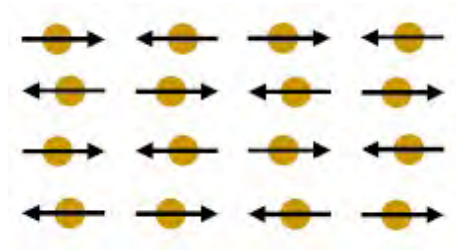


Figura 1.7: **Espines antiferromagnéticos.**

Ferrimagnetismo

El ferrimagnetismo representa una posición de intermedio entre el ferro y el antiferromagnetismo. El ferrimagnetismo se produce en materiales que poseen iones diferentes (como los óxidos mixtos) los cuales tienen distintas magnitudes para sus momentos magnéticos. Cuando estos se alinean en forma antiparalela, se produce un momento magnético neto en una dirección, que en algunos casos puede ser muy intensa. Al igual que los materiales ferromagnéticos, la susceptibilidad magnética y la permeabilidad relativa son grandes y positivas. [27, 30, 33]

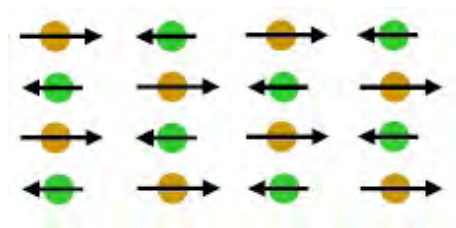


Figura 1.8: **Espines ferrimagnéticos.**

Ejemplos de materiales ferrimagnéticos incluyen numerosos materiales cerámicos como la ferrita de níquel zinc, la ferrita de manganeso zinc y la magnetita. [21, 31]

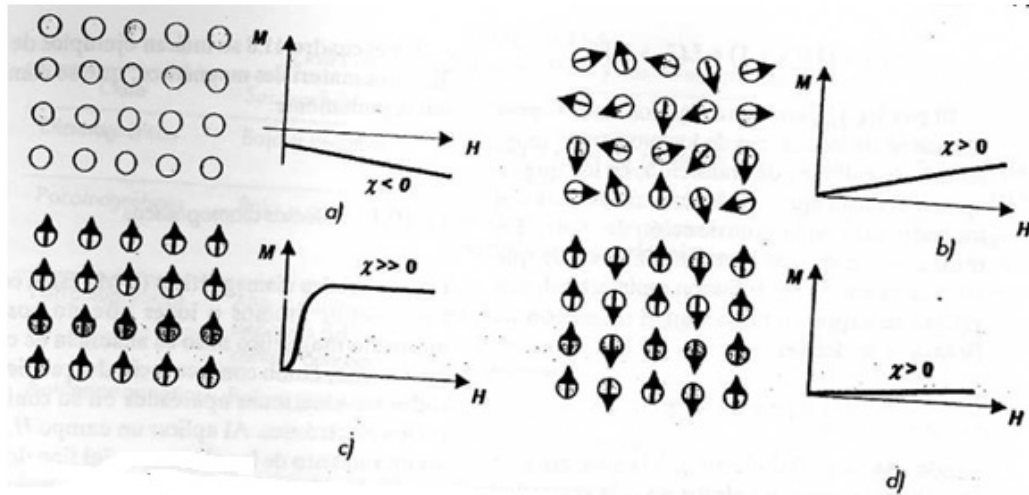


Figura 1.9: Variación de M con H en distintos sistemas: a) diamagnéticos, b) paramagnéticos, c) ferromagnéticos, d) antiferromagnéticos. [35]

Superparamagnetismo

El superparamagnetismo es una propiedad asociada a la nanoestructura de los materiales magnéticos y surge cuando la energía térmica es suficientemente alta para superar la energía de anisotropía cristalina ³ de la partícula (ver figura 1.10) explicando como la coercitividad de los cristales varía cuando su tamaño disminuye, hasta que el estado superparamagnético es alcanzado. [6, 27]

Una mayor reducción del tamaño, por debajo de un cierto valor del radio, llamado radio superparamagnético (r_{sp}), induce una transición magnética en los cristales provocando que, tanto los nano-cristales ferro y ferrimagnéticos, se conviertan en superparamagnéticos y por lo tanto posean altos momentos magnéticos bajo el efecto de un campo magnético, careciendo de un momento magnético remanente. [6]

³La energía de anisotropía cristalina esta relacionada con la dirección cristalográfica a la cual los materiales magnéticos tienden a alinearse con mayor facilidad, a estas direcciones se les conoce como ejes preferenciales o ejes de fácil magnetización. Es más fácil magnetizar o desmagnetizar los materiales si el campo magnético externo es aplicado a lo largo de estas direcciones. [27]

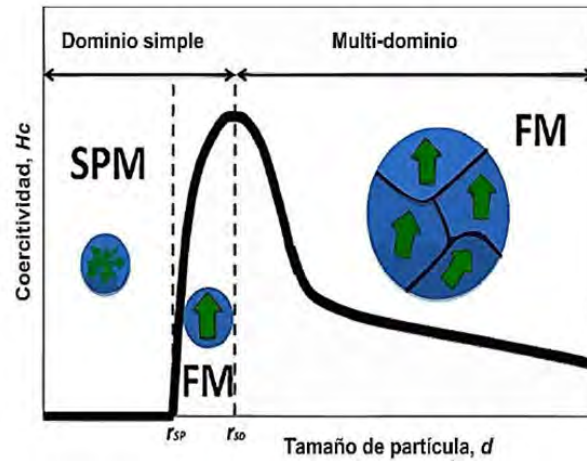


Figura 1.10: Variación de la coercitividad de nanopartículas magnéticas con el tamaño. [6]

1.2.2. Magnetización, permeabilidad y el campo magnético

Al introducir un material dentro de un campo H , en dicho material se orientan sus momentos magnéticos (interacción magnética entre el momento angular y el espín de los electrones atómicos). El comportamiento que resulta del material es llamado inducción magnética, densidad de flujo o inductancia B . La relación entre B y H es característica de cada material. En algunos materiales y el vacío B es una función lineal de H . [21, 33]

Cuando se aplica un campo magnético en un vacío se inducen líneas de flujo magnético (inductancia, B). Este número de líneas está relacionado con el campo aplicado por medio de

$$B = \mu_0 H$$

donde B es la inductancia, H es el campo magnético y μ_0 es una constante llamada permeabilidad magnética del vacío. En el SI, H está en unidades de $\frac{\text{ampere}(A)}{\text{metro}(m)}$, B está en Tesla T y μ_0 es $4\pi \times 10^{-7} \frac{\text{weber}}{\text{Am}}$ también llamado $\frac{\text{Henry}}{m}$.

Cuando se coloca un material dentro del campo magnético, la densidad del flujo magnético queda determinada por la forma en que los dipolos magnéticos, inducidos y permanentes, interactúan con el campo. La densidad de flujo ahora es

$$B = \mu H$$

donde μ es la permeabilidad del material dentro del campo. Si los momentos magnéticos refuerzan el campo aplicado, entonces $\mu > \mu_0$ se crea un número mayor de líneas de flujo que pueden realizar trabajo y se amplifica el campo magnético.

Se puede describir la influencia del material magnético mediante la permeabilidad relativa μ_r , donde

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$$

Una permeabilidad relativa grande significa que el material amplifica el efecto del campo magnético. Un material con una permeabilidad magnética más elevada (por ejemplo, el hierro) acepta el flujo magnético con más facilidad. [31]

La magnetización representa el aumento en la inductancia debida al material del núcleo, de modo que la ecuación para la inductancia se puede escribir como

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M$$

donde, M es la magnetización del medio, definida como el momento magnético por unidad de volumen. Se define como $\frac{m}{V}$ y es una propiedad de cada material y depende tanto de los momentos dipolares magnéticos de los iones, átomos y/o moléculas constituyentes así como de la interacción entre estos momentos. Sus unidades en el SI son $\frac{\text{amperes}(A)}{\text{metro}(M)}$. La primera parte de la ecuación representa el efecto del campo magnético aplicado y la segunda es el efecto del material magnético presente.[3, 31]

La relación entre M y H es llamada susceptibilidad magnética χ . Esta magnitud indica como es la respuesta de un material a un campo magnético aplicado. En el sistema internacional no tiene dimensiones .[3]

$$\chi = \frac{M}{H}$$

Tanto μ_r (permeabilidad relativa) como χ se refieren al grado en que el material aumenta con el campo magnético y están relacionadas por

$$\mu_r = 1 + \chi$$

1.2.3. Ciclo de histéresis

Los materiales ferro y ferrimagnéticos presentan ciclo de histéresis, cuando son sometidos a la magnetización y desmagnetización aplicando un campo magnético externo (H). Cuando se impone un campo magnético sobre el material, los dominios que están prácticamente alineados en relación con el campo crecen a expensas de los dominios no alineados. Para que crezcan los dominios, las paredes de Bloch deben moverse; el campo proporciona la fuerza requerida para este movimiento. Inicialmente los dominios crecen con dificultad y se requieren grandes incrementos en el campo para producir apenas un poco de magnetización. Conforme aumenta la intensidad del campo, los dominios con orientación favorable crecen con mayor facilidad y, al mismo tiempo. La magnetización de saturación se produce cuando todos los dominios están orientados en dirección al campo magnético, es la magnetización más elevada que puede lograrse en el material. La no linealidad en esta curva se relaciona con las características termodinámicas de la deformación de los dominios magnéticos y las interacciones entre dominios. A esta curva se le conoce como curva de magnetización inicial, fig. 1.11. [27, 30, 31]

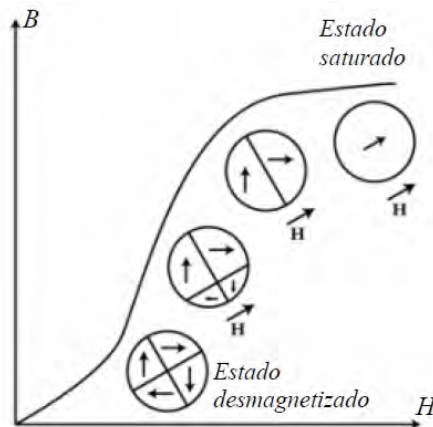


Figura 1.11: Curva inicial de magnetización.

En la figura 1.12 se esquematiza una manipulación más compleja. La curva inicia en el origen en un estado desmagnetizado(1), a medida que aumenta el campo magnético más y más domi-

nios se van agregando a la alineación paralela hasta que todos están alineados en el estado de saturación (2) donde hay un campo de inducción de saturación B_{sat} y la curva B del estado desmagnetizado al estado B_s es llamada curva normal de inducción. Un aumento en el campo no creará nuevas aleaciones. Si, en cambio, desde el estado de saturación (2) se disminuye la intensidad del campo, se observa que el sistema no sigue la trayectoria previa, dado que los mecanismos de alineación de dominios, los movimientos de las fronteras de dominios y la agitación térmica son mecanismos altamente no lineales. Cuando el campo magnético aplicado llega a cero (3), el material queda magnetizado, creando un campo de inducción residual B_r (remanencia). Si se aumenta ahora el campo en valores negativos el material queda efectivamente desmagnetizado al llegar al valor de coercitividad o campo magnético coercitivo $-H_c$ (4), que es el campo magnético inverso requerido para reducir la inducción a cero. Si se continua aumentando la intensidad del campo magnético, las situaciones anteriores se repiten sobre una curva simétrica en los puntos (6) y (7). Si se repite esta operación, el sistema recorre siempre el mismo ciclo, conocido como ciclo de histéresis.[3, 30]

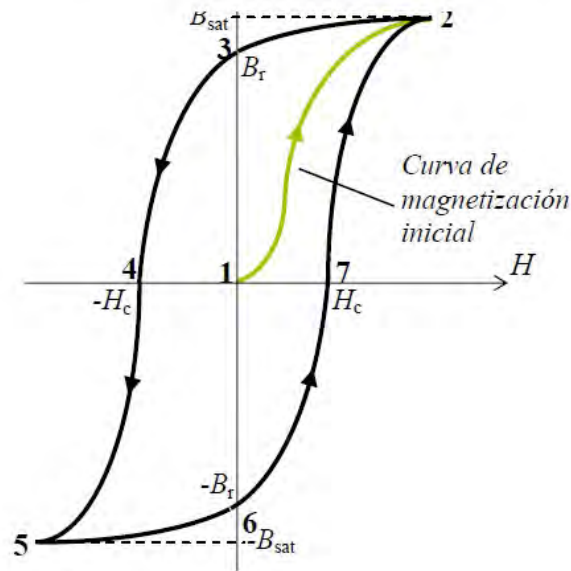


Figura 1.12: Ciclo de histéresis.

A estos gráficos de M o B vs H son llamadas curvas de magnetización y son características de cada material 1.14. [3]

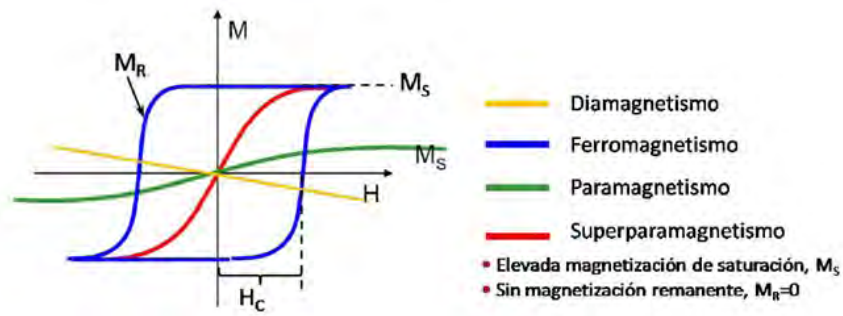


Figura 1.13: Curvas $M - H$ características.

1.2.4. Comportamiento magnético de los óxidos de hierro

El principal tipo de interacción magnética entre los iones de Fe entre sitios adyacentes en un sólido es la interacción electrostática de intercambio ⁴. En los óxidos de hierro, los iones de Fe^{2+} o los iones de Fe^{3+} que están rodeados por iones O^{2-} o OH^- ; experimentan interacciones de intercambio mediante la intervención del ligante. Este proceso se conoce como superintercambio. Las interacciones de superintercambio en óxidos de hierro muestran una dependencia en la distancia y el ángulo del enlace $Fe - O$. [6]

La hematita tiene un comportamiento paramagnético por encima de la temperatura de Curie (956 K). A temperatura ambiente es débilmente ferromagnética y a la temperatura de Morin (260 K) presentan un comportamiento antiferromagnético. El comportamiento magnético de la hematita depende de la cristalinidad y del tamaño del grano. La magnetita es ferrimagnética a temperatura ambiente y su temperatura de Curie es de 850 K. Los cristales de magnetita menores a 6 nm son superparamagnéticos a temperatura ambiente, aunque sus propiedades magnéticas dependen del método de síntesis utilizado. La maghemita es ferrimagnética a temperatura ambiente, inestable a altas temperaturas y pierde su susceptibilidad con el tiempo. Los cristales de maghemita menores a 10 nm son superparamagnéticos a temperatura ambiente. [20]

⁴Es la energía que da origen a las propiedades magnéticas de los materiales por la interacción entre momentos magnéticos entre átomos vecinos. Tiende a alinear a los espines de los electrones y en consecuencia proporciona la fuerza motriz para alinear los momentos dipolares magnéticos paralelos unos a otros. [27, 28]

Propiedades magnéticas

Existen tres parámetros principales para describir la fuerza y la magnetización de un material: [6]

- Coercitividad H_c : representa la energía mínima para la inversión de la magnetización del material.
- Saturación de magnetización M_s : indica el valor máximo de magnetización que el material puede alcanzar bajo el efecto de campos altos
- Magnetización remanente M_r : indica la magnetización residual al aplicar un campo cero

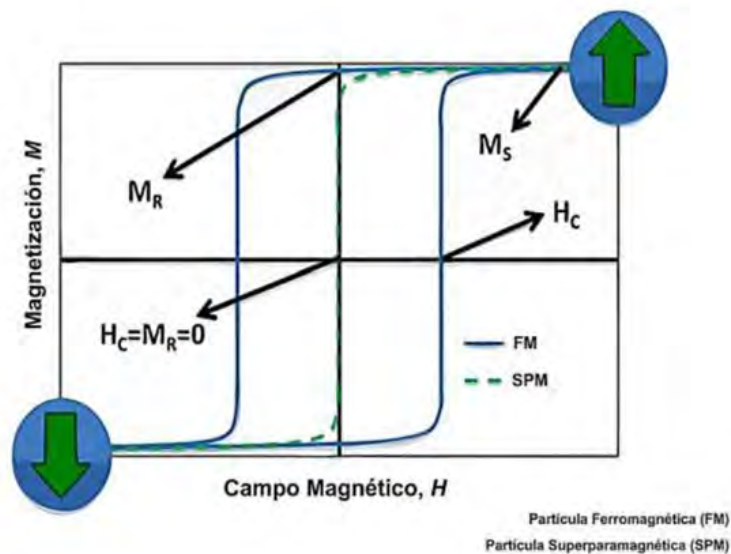


Figura 1.14: Ciclo de histéresis en donde se muestra la coercitividad H_c , la magnetización de saturación M_s y la magnetización remanente M_r . [6]

En la tabla siguiente se muestran los parámetros que describen las propiedades magnéticas en los óxidos de hierro, determinados a temperatura ambiente.

Tabla 1.3:Tamaño de grano, forma y parámetros magnéticos.[10]

Óxido de hierro	Tamaño de grano (nm)	Forma	M_s (<i>emug</i>)	H_c (<i>Oe</i>)	M_r (<i>emug</i>)
Magnetita Fe_3O_4	4	esférico	31,8	12	0
	11,5	esférico	60,1	34	3,9
	47,7	esférico	65,4	156	16,4
	~ 150	esférico	75,6	323	18,9
	~ 200	tubos	60,9	340,2	18,6
Hematita $\alpha - Fe_2O_3$	~ 400	romboédrico	-	99,21	$1,657x10^{-3}$
	~ 230	romboédrico	-	77,75	$1,043x10^{-3}$
	19	en forma de varila	-	31	$1,6x10^{-3}$
	46	cubos	-	10	$6,1x10^{-4}$
	36	cubos	8,6	106	1,9
Maghemita $\gamma - Fe_2O_3$	4,6	casi esférico	55***	510**	-
	27	casi esférico	48***	680**	-
	~ 200	tubos	42,7	342,2	13,56

* Las mediciones fueron realizadas en un ciclo de histéresis no-saturado.

* Determinado a una temperatura de 5 K

1.3. Estados de oxidación del hierro

Un cambio en el estado de oxidación implica la adición o la eliminación de un electrón de valencia y esto se manifiesta en espectroscopia Moessbauer mediante el corrimiento isomérico. Para el hierro los estados de oxidación más comunes son: Fe^{2+} y Fe^{3+} con configuraciones electrónicas de $[Ar]3d^6$ y $[Ar]3d^5$ respectivamente. La oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} involucra la pérdida de un electrón $3d$ y causa una reducción en la coraza de los electrones s externos, provocando una variación de la densidad electrónica, lo cual se manifiesta en la disminución del corrimiento isomérico. [8]

Tabla Parámetros hiperfinos de los principales óxidos de hierro [46]

Mineral	Fórmula	Temperatura (K)	$Hhf(KOe)$	IS (mm/s)	Δ (mm/s)
Hematita	$\alpha - Fe_2O_3$	298	515	0,38	0,12
Maghemita	$\gamma - Fe_2O_3$		488	0,27	
Magnetita	Fe_3O_4	300	499	0,41	
			491 (sitio A)		
			453 (sitio B)		

En este capítulo se revisaron los métodos de síntesis más utilizados para la elaboración de los óxidos de hierro, así como se mencionaron algunos trabajos realizados con cada una de las técnicas. Luego se observaron los tipos de óxidos de hierro que existen y sus características, haciendo más énfasis en magnetita Fe_3O_4 , maghemita $\gamma - Fe_2O_3$ y hematita $\alpha - Fe_2O_3$, que son los óxidos estudiados en este trabajo. Después se habla de algunos conceptos básicos del magnetismo como: orden magnético, ciclo de histéresis y propiedades magnéticas de los óxidos de hierro. En el siguiente capítulo se analizará con detalle el método de síntesis utilizado.

Capítulo 2

Método Sol-Gel

Durante los últimos años se ha incrementado el interés por la técnica sol-gel, porque se puede utilizar en una gran variedad de materiales (cerámicos, semiconductores, entre otros). El método ofrece la posibilidad de controlar el tamaño, la distribución y forma de los cristales. Mediante esta técnica se pueden obtener fibras, películas y monolitos. [36]

El proceso involucra la formación de un sol, el cual es una dispersión de moléculas coloidales en un medio diferente al de las moléculas (sólido-líquido, sólido-gas y líquido-gas). El sol es preparado por una mezcla de soluciones concentradas que contienen los cationes de interés. Generalmente se utilizan dispersiones coloidales o precursores inorgánicos. Los coloides son moléculas sólidas con diámetros de 1 – 100 nm y se mantienen unidas mediante fuerzas electrostáticas o del tipo Van der Waals. El sol es desestabilizado, generalmente con agua. La presencia del agua modifica el pH del sol y reduce la repulsión entre las partículas. También puede ser desestabilizado por medio de diferentes procesos (evaporación, reacciones de condensación, etc) incrementando la concentración y agregación del coloide para formar un gel, que es una red rígida interconectada con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es más grande que un micrómetro.[36, 37]

Dependiendo de la absorción del agua en la disolución, dos diferentes geles pueden ser obtenidos como resultado de la desestabilización del sol. Si se tiene un exceso al usar agua, el gel es una red continua de agregados formados por los cristales, al cual se le nombra gel coloidal o aquagel. Si se utiliza poca cantidad de agua y además es agregada de manera lenta a la disolución, los cristales del sol se incrementan en tamaño por la reacción de condensación- polimerización.

Esto da como resultado un gel polimérico, también conocido como alcogel. [38]

La característica más importante de las reacciones sol-gel es el mecanismo de mezclado de los reactivos, lo cual ocurre a nivel molecular eliminando la barrera de difusión de los cationes durante el proceso de calcinación. Como resultado de esto se obtiene un producto homogéneo, de escala nanométrica. [38]

El proceso de sol-gel consiste en tres pasos:[38]

- Formación del sol, el cual es una formación coloidal de iones metálicos disueltos, los cuales pueden estar en forma de quelato¹.
- La solución coloidal (sol) se transforma en un gel. Para que esto se pueda realizar, se debe mezclar el sol en un compuesto químico que se puede polimerizar.
- El gel se somete a un proceso de calentamiento para eliminar el material orgánico y obtener el producto deseado.

Una etapa importante en las reacciones sol-gel es la formación de quelatos de iones metálicos. Para esto se adiciona una sustancia que actúe como agente quelante, como lo es el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y el ácido cítrico (AC). Después de obtener un gel o polímero este se somete a un proceso de calentamiento lento en donde la fase orgánica se descompone. En esta etapa los iones metálicos comienzan a quedar libres y reaccionan para formar el material deseado (ver figura 2.1). [38]

2.1. Efecto del pH en la reacción

La síntesis de materiales sol-gel puede realizarse en condiciones ácidas (pH de 1.5 a 6), en condiciones básicas (pH de 8 a 11) o en condiciones neutras (pH =7) para ello pueden usarse diferentes catalizadores de hidrólisis. Para la síntesis de materiales gelados a pH ácido, se usan ácidos fuertes como HCl , H_2SO_4 , HF , *etc.*; así como débiles como el ácido acético, oxálico o

¹Quelato se refiere a la formación de anillos que incluyen al centro metálico en compuestos de coordinación. La formación de este tipo de compuestos se da cuando un ligante con más de un diente se coordina a un mismo centro metálico. [39]



Figura 2.1: Esquema de la reacción del método sol-gel.

fórmico. Para la gelación a pH neutro se puede usar una solución buffer² y a pH básico se emplea amoníaco.

En condiciones fuertemente ácidas la hidrólisis ocurre muy rápido y el tiempo para la formación del gel se incrementa sustancialmente. [37]

2.2. Ventajas del método sol-gel

A continuación se enumeran algunas de las ventajas que presenta este método con respecto a las técnicas tradicionales de síntesis: [37]

- Alta homogeneidad y pureza de los materiales.
- Control del tamaño de grano.
- Gran estabilidad térmica.
- Distribución de tamaño de poro controlada y bien definida.

²Son soluciones que contienen un donador y aceptor de la misma especie en cantidades estequiométricas [8]

2.3. Método sol-gel vía acrilamida

Uno de los métodos sol-gel que se ha utilizado para la producción de nanomateriales cerámicos, es la reacción química de polimerización con acrilamida. Las ventajas de esta técnica es que es económica, rápida, fácilmente reproducible y fácil para obtener cristales de escala nanométrica. [38, 40]

Este proceso se explica por el mecanismo de reacción en cadena. La reacción en cadena comienza con la activación de la acrilamida. Cuando la cadena de la acrilamida (ver 2.2) crece, los sitios activos se desplazan a la parte final de la cadena, que está libre. La bisacrilamida ($N - N'$ metilenbisacrilamida), que consiste en dos unidades de acrilamida con los grupos $-CONH_2$ unidos a través de un grupo metileno (ver 2.2), puede unir las dos cadenas en crecimiento, para permitir la formación de cadenas entrecruzadas, como se muestra en 2.3, [40]

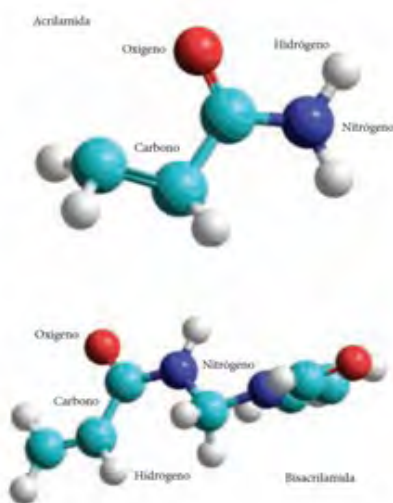


Figura 2.2: Representación estructural de la acrilamida y la bisacrilamida.

El paso más importante en el método sol-gel polimerizado con acrilamida es la creación de un gel polimérico, que es un arreglo de cadenas entrecruzadas que forman una red. La polimerización de la acrilamida ocurre a través de un mecanismo de radicales libres, la cual se puede iniciar por dos métodos; por temperatura (termopolimerización) y por radiación ultravioleta (fotopolimerización). En el primer caso la polimerización se activa por el termo-iniciador $\alpha - \alpha'$

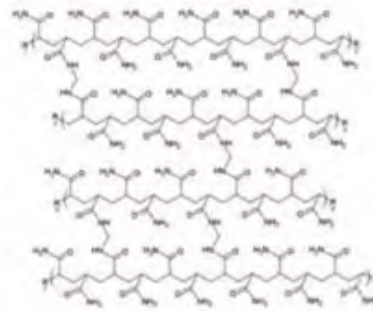


Figura 2.3: **Formación de las cadenas de acrilamida y su entrecruzamiento con la bisacrilamida.**

azoisobutironitrilo (AIBN) que funciona como catalizador, lo que permite iniciar la reacción de polimerización cuando la reacción alcanza una temperatura de alrededor de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. En el segundo caso se utiliza como catalizador 2,2 dietoxiacetofenona que al recibir la radiación UV induce una gelación homogénea a temperatura ambiente. Para promover la formación del gel se adiciona *N* – *N'* metilenbisacrilamida (MBA) que funciona como agente de entrecruzamiento. En ambos casos, la gelación ocurre muy rápido. En este trabajo se utilizó el mecanismo por temperatura para iniciar la polimerización de la acrilamida. [38, 40]

Generalmente el proceso de polimerización por acrilamida se realiza en un medio acuoso a pH neutro, pero también se puede realizar en un intervalo de pH de 1 a 10.

Para la síntesis como primer paso, se preparan soluciones acuosas de los cationes correspondientes y se quelatan con EDTA (ácido etilendiamino tetraacético), controlando el pH y la temperatura de manera que se conserven los cationes en la solución, para evitar cualquier tipo de reacción posterior a la polimerización. Después se agrega la acrilamida para iniciar con la polimerización y se incrementa la temperatura hasta alcanzar $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, para que al agregar la bisacrilamida se produzca una reticulación del gel. La formación de estas redes dentro del polímero favorece la formación de nano-cristales en el compuesto en preparación. Finalmente para acelerar la reacción de polimerización, se agrega α – α' -azoisobutironitrilo (AIBN). El gel resultante se calienta en un horno de microondas, para obtener un gel seco, llamado xerogel, el cual se somete a tratamientos térmicos para obtener el material nanocéramico. [40]

En este capítulo se reviso con detalle el método de síntesis utilizado para la elaboración de los nano-cristales de magnetita, maghemita y hematita, el cual es el método sol-gel polimerizado con acrilamida. Se menciona de manera general el proceso de la técnica sol-gel y específicamente la reacción del sol-gel vía acrilamida.

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

3.1. Materiales y equipos

A continuación se mencionan los reactivos y el equipo utilizado durante el desarrollo experimental del presente trabajo.

Tabla 3.1: Reactivos empleados

Sustancias	Descripción
Óxido de hierro I y II - Fe_3O_4	Aldrich $\geq 98\%$
Agua destilada	
Ácido clorhídrico - HCl	J.T. Baker 36,5 – 38 %
Hidróxido de amonio - NH_4OH	J.T. Baker 28 – 30 %
Acilamida - C_3H_5NO	Sigma 99 %
Metilénbisacrilamida, MBA- N-N' $C_7H_{10}N_2O_2$	Sigma $\geq 98\%$
Azobisisobutironitrilo, AIBN- $\alpha - \alpha - C_8H_{12}N_4$	Fluka $\geq 98(AT)$
Ácido etilendiamino tetracético, EDTA - $C_{10}H_{16}N_2O_8$	Sigma- Aldrich ACS Reagent 99,4 – 100 %
Gas argón	Praxair comprimido 4,8, pureza 99 %

Tabla 3.2: Equipo empleado

Equipo	Marca
Camapana	
Microondas para Secado	SEV
Mufla (atmósfera inerte)	Thermolyne 600 Furnace
Mufla (atmósfera ambiente)	Thermolyne 400 Furnace
Balanza analítica	Pioneer
Difractómetro de Rayos X para Polvos	Siemens D5000, $Cu - K\alpha$
Parrilla Eléctrica con agitación	Thermo Scientific
Microscopio Electrónico de Barrido	Jeol 7600 F
Análisis Térmico	SDT Q600 TA Instruments
Microscopio de fuerza atómica	Jeol JSPM- 4210
Magnetometría de muestra vibrante), Dynacool	Quantum Design
Espectrometro Mossbauer	

3.2. Metodología para la formación del gel

La metodología básica que se realizó en cada experimento para la formación del gel fue la siguiente:

1. Para la formación del gel se verifica que la disolución, una vez precipitada, se encuentre en un medio neutro ($pH = 7$). Si no es así se agrega agua destilada o hidróxido de amonio, si la disolución es básica o ácida, respectivamente.
2. Se aumenta la temperatura de la disolución hasta llegar a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.
3. Como primer paso para la formación del gel, se agrego el EDTA¹ a la disolución, el cual permite formar un gel que encapsula los cristales.
4. Luego se agrega a la muestra la acrilamida (ver apéndice B) para iniciar la polimerización.
5. Después la metilenbisacrilamida (ver apéndice B) con el cual se produce una reticulación del gel
6. Por último el azobisisobutironitrilo (ver apéndice B) utilizado como catalizador.

¹ Para obtener la cantidad que se le agrega a la disolución de EDTA, ver apéndice B.

7. Segundos después se forma el gel.
8. El gel obtenido es colocado en un microondas bajo una atmósfera de argón para secarlo.
9. El producto final es molido en un mortero de agata.
10. El polvo obtenido es coloca en una mufla realizandole diversos tratamientos térmicos para eliminar la fase orgánica del material y obtener el material deseado.
11. Para la caracterización del producto final se aplicaron las siguientes técnicas:
 - Difracción de rayos X
 - Microscopía electrónica de barrido
 - Espectroscopia Moessbauer
 - Magnetometría de muestra vibrante (VSM)
 - Analisis termogavimetrico (TGA- DSC)
 - Microscopía de fuerza atómica

3.3. Procedimiento experimental

Para obtener nano-cristales de magnetita, maghemita y hematita mediante el método sol-gel vía acrilamida se llevaron a cabo cuatro experimentos, modificando en cada uno las condiciones de síntesis. Con el objetivo de hacer más claro el desarrollo experimental, en las siguientes secciones se describe con detalle cada experimento realizado conforme se desarrolla cada trabajo.

3.3.1. Experimento #1

En un vaso de precipitado de 200 ml con agitador magnético se disolvieron 0,6 g de Fe_3O_4 en 150 ml de agua destilada, manteniendose la disolución en agitación constante a temperatura y atmósfera ambiente, durante 48 horas. Para lograr que la disolución precipite se agregaron 5 ml de HCl , se mantiene la agitación constante por un tiempo de 2 horas. Después de este tiempo, como la disolución aún no ha precipitado se le agregan 10 ml más de HCl con 50 ml de agua destilada y se aumenta la temperatura a $80\text{ }^{\circ}C$, en un lapso de 6 horas. La disolución se dejo

agitando 2 horas más, hasta la precipitación del óxido de hierro.

Para iniciar con la formación del gel, la disolución se cambió a un vaso de precipitado de 700 ml y para neutralizarla se agregaron 100 ml de agua destilada y 7 ml de NH_4OH para obtener un pH de 7. La formación del gel se realizó bajo una atmósfera ambiente.

Las cantidades de los reactivos, utilizados para la formación del gel se visualizan en la siguiente tabla:

Tabla 3.3: Formación del gel

Reactivos	Cantidades (g)
Acrilamida - C_3H_5NO	15
Metilbisacrilamida, MBA- N-N - $C_7H_{10}N_2O_2$	1,5
Azobisisobutironitrilo, AIBN- α - α - $C_8H_{12}N_4$	1,5
Ácido etilendiamino tetracético, EDTA - $C_{10}H_{16}N_2O_8$	0,757

El gel resultante es el que se observa en la figura 3.1.



Figura 3.1: Gel formado del experimento #1

Una vez frío el gel se coloca en el microondas para secado, bajo una atmósfera inerte (argón), figura 3.2.



Figura 3.2: Gel dentro del microondas

Todos los tratamientos térmicos realizados fueron bajo una atmósfera ambiente. A continuación se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.4: Tratamientos térmicos

Temperatura (°C)	Tiempo (h)
200	48
400	24
600	24

Después de realizar los diversos tratamientos térmicos, las muestras fueron caracterizadas.

La siguiente tabla muestra la nomenclatura que tendrán las muestras del experimento #1 para poder distinguirlas en las caracterizaciones:

Tabla 3.5: Nomenclatura de las muestras

Tratamiento térmico (°C)	Nomenclatura de la muestra
Temperatura ambiente	1 – TA
200	1 – 200
400	1 – 400
600	1 – 600

3.3.2. Experimento: efecto del pH en la reacción

Para saber en que medio se favorece la síntesis de las nanopartículas de Fe_3O_4 , $\gamma - Fe_2O_3$ y $\alpha - Fe_2O_3$ se colocaron en dos pequeños vasos los reactivos que aparecen en la tabla siguiente:

Tabla 3.6: Efecto del pH en la reacción

Reactivo	Vaso 1	Vaso 2
Agua destilada	4 ml	4 ml
Fe_3O_4	0,11 g	0,11 g
HCl	1 ml	
NH_4OH		1 ml

Una vez colocado los reactivos en cada uno de los vasos pequeños, ambos vasos son agitados, para disolver el reactivo en el agua destilada.

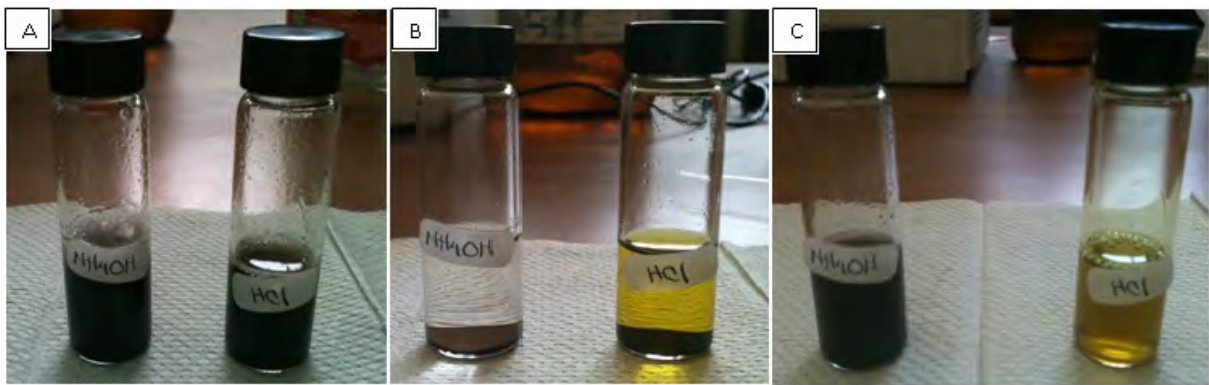


Figura 3.3: Efecto del pH: A) después de ser agitados, B) después de 8 horas en reposo, C) después de agitarse, luego de estar 24 horas en reposo.

Como se observa en las imágenes de la figura 3.3, se demuestra que la formación de los nanocristales de Fe_3O_4 se favorece más en un medio básico que en un medio ácido; ya que en el medio ácido el Fe_3O_4 utilizado se ha oxidado por completo, mientras que en el medio básico permanece el precursor de Fe_3O_4 .

3.3.3. Experimento #2

Como se podrá observar en el siguiente capítulo, en el experimento #1 se obtuvo como resultado la fase de hematita. En el presente experimento con el objetivo de obtener las fases de magnetita y/o maghemita se han modificado: el pH utilizado durante la disolución fue básico,

la formación del gel y los tratamientos térmicos se realizaron bajo una atmósfera inerte.

En un vaso de precipitado de 200 ml con agitador magnético, se disolvieron 0,6 gr de Fe_3O_4 y 14 ml de NH_4OH en 150 ml de agua destilada, a temperatura ambiente. La solución se dejó agitando por 8 horas. Después de este tiempo se fue incrementando la temperatura hasta llegar a los $80\text{ }^\circ C$ en un lapso de 6 horas. La solución se dejó agitando hasta la disolución completa del óxido de hierro. Se midió el pH de la disolución que es igual a 12. Para neutralizar la disolución se agregaron 75 ml de agua destilada y 30 ml de NH_4OH para obtener un pH de 7.

Cuando la disolución se encuentra en un medio neutro, ésta es sometida bajo una atmósfera inerte, con la ayuda del gas argón, para la formación del sol-gel; para el cual se utilizaron las siguientes cantidades de reactivos:

Tabla 3.7: Formación del gel

Reactivos	Cantidades (g)
Acrilamida - C_3H_5NO	15
Metilbisacrilamida, MBA- N-N - $C_7H_{10}N_2O_2$	1,5
Azobisisobutironitrilo, AIBN- α - α - $C_8H_{12}N_4$	1,5
Ácido etilendiamino tetracético, EDTA - $C_{10}H_{16}N_2O_8$	0,757

El gel obtenido se observa en la figura 3.4.



Figura 3.4: Gel formado bajo una atmósfera inerte.

Cuando se obtiene el gel seco, este es llevado a una mufra bajo una atmósfera inerte (gas argón), para realizarle los siguientes tratamientos térmicos:

Tabla 3.8: Tratamientos térmicos

Temperatura (°C)	Tiempo (h)
400	1
600	1

Después de realizar los diversos tratamientos térmicos, las muestras fueron caracterizadas.

La siguiente tabla muestra la nomenclatura que tendrán las muestras del experimento #2 para poder distinguirlas en las caracterizaciones:

Tabla 3.9: Nomenclatura de las muestras

Tratamiento térmico (°C)	Nomenclatura de la muestra
Temperatura ambiente	2 – TA
400	2 – 400
600	2 – 600

3.3.4. Experimento #3

Con el objetivo de obtener la fase de maghemita, se modificó la atmósfera en la disolución del precursor, llevándose ahora a cabo bajo una atmósfera inerte. El resto de los parámetros no fueron modificados.

En un matraz bola de 3 bocas con agitador magnético, se disolvieron 150 ml de agua destilada con 0,6 gr de Fe_3O_4 y 14 ml de NH_4OH bajo una atmósfera inerte (gas argón) y temperatura ambiente. El experimento se realizó como se observa en la figura 3.5.

La disolución se dejó agitando por una hora y media, tiempo en el cual precipitó. Después de precipitar se midió el pH, el cual fue igual a 7.

Una vez que la disolución se encuentra en un medio neutro, el matraz bola se coloca en un baño de aceite, al cual se le fue aumentando la temperatura en intervalos de 30 °C cada 20 minutos; esto con el objetivo de que la temperatura sea uniforme en todo el matraz, figura 3.6.



Figura 3.5: Disolución bajo una atmósfera de argón



Figura 3.6: Matraz bola colocado en un baño de aceite.

Cuando se alcanza $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la disolución, se deja 20 minutos más para que se estabilice. Ya estabilizada se inicia con la formación del gel. Para la formación del gel se utilizaron los siguientes reactivos con sus respectivas cantidades:

Tabla 3.10: Formación del gel

Reactivos	Cantidades (g)
Acrilamida - C_3H_5NO	15
Metilbisacrilamida, MBA- N-N - $C_7H_{10}N_2O_2$	1,5
Azobisisobutironitrilo, AIBN- α - α - $C_8H_{12}N_4$	1,5
Ácido etilendiamino tetracético, EDTA - $C_{10}H_{16}N_2O_8$	0,757

Una vez que se formó el gel, es colocado en plato para que se enfríe y luego llevado al microondas para secarlo, figura 3.7.



Figura 3.7: A) Gel formado y B) gel seco

Una vez hecho polvo, el gel es colocado en una mufla en atmósfera inerte, donde se le realizaron los siguientes tratamientos térmicos:

Tabla 3.11: Tratamientos térmicos

Temperatura (°C)	Tiempo (h)
200	1
400	1
600	1

Después de realizar los diversos tratamientos térmicos, las muestras fueron caracterizadas.

La siguiente tabla muestra la nomenclatura que tendrán las muestras del experimento #3 para poder distinguirlas en las caracterizaciones:

Tabla 3.12: Nomenclatura de las muestras

Tratamiento térmico (°C)	Nomenclatura de la muestra
Temperatura ambiente	3 – TA
200	3 – 200
400	3 – 400
600	3 – 600

3.3.5. Experimento #4

Como se muestra en el siguiente capítulo, en los experimentos pasados se observaron dos fases; magnetita y hematita, y maghemita y hematita. Con el objetivo de obtener solo una fase: magnetita o maghemita se ha realizado el siguiente experimento, en el cual se modificaron los siguientes parámetros con respecto al experimento #3: la disolución del precursor se realizó bajo una atmósfera ambiente, el pH, la cantidad de agua destilada y la cantidad de precursor se modificaron; al igual que los tratamientos térmicos.

En un matraz bola de 3 bocas con agitador magnético, se disolvieron 200 ml de agua destilada con 0,8 gr de Fe_3O_4 y 9 ml de NH_4OH , obteniendo un pH de 10 en la disolución. Bajo una atmósfera y temperatura ambiente, la disolución se mantuvo en agitación constante durante 40 minutos (tiempo que tardó la disolución en precipitar).



Figura 3.8: **Disolución bajo una atmósfera y temperatura ambiente**

Después de que la disolución precipito; se reviso el pH que fue igual a 7. Luego se colocó el matraz de 3 bocas con la disolución, en el baño de aceite y se comenzó a aumentar la temperatura en un tiempo de 30 minutos hasta alcanzar $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, figura 3.9. Una vez alcanzada tal temperatura, la disolución es colocada bajo una atmósfera inerte (gas argón). Finalmente se procede con la formación del gel.



Figura 3.9: **Disolución bajo una atmósfera inerte y a una temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.**

Para la formación del gel se utilizarón los siguientes reactivos con las siguientes cantidades:

Tabla 3.13: Formación del gel

Reactivos	Cantidades (g)
Acrilamida - C_3H_5NO	20
Metilbisacrilamida, MBA- N-N - $C_7H_{10}N_2O_2$	2
Azobisisobutironitrilo, AIBN- α - α - $C_8H_{12}N_4$	2
Ácido etilendiamino tetracético, EDTA - $C_{10}H_{16}N_2O_8$	1,02

Una vez que el gel se ha formado, este se coloca en un plato para que se enfríe a temperatura ambiente; ya que se encuentra frío, es llevado al horno de microondas para secarlo bajo una atmósfera inerte, creada con gas argón.

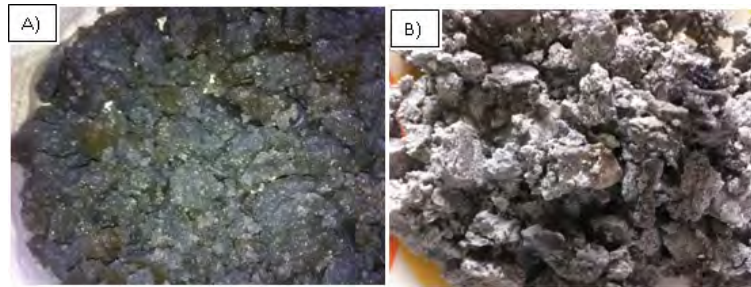


Figura 3.10: A) Gel formado y B) gel seco.

Después de secar el gel, es molido en un mortero de agata. El gel hecho polvo es colocado en una mufla de atmósfera inerte, en donde se le realizan diversos tratamientos térmicos, los cuales se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3.14: Tratamientos térmicos

Temperatura ($^{\circ}C$)	Tiempo (h)
150	2
300	2
450	2
600	2

Después de los tratamientos térmicos todas las muestras fueron caracterizadas.

La siguiente tabla muestra la nomenclatura que tendrán las muestras del experimento #4 para poder distinguirlas en las caracterizaciones:

Tabla 3.15: Nomenclatura de las muestras

Tratamiento térmico (°C)	Nomenclatura de la muestra
Temperatura ambiente	4 – TA
150	4 – 150
300	4 – 300
450	4 – 450
600	4 – 600

En este capítulo se desarrollo la parte experimental del trabajo; la cual consistió de la realización de cuatro experimentos, en donde en cada uno de ellos se modificaron las condiciones de síntesis con el objetivo de obtener nano-cristales de $\alpha - Fe_2O_3$, $\gamma - Fe_2O_3$ y Fe_3O_4 .

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Análisis Térmico

Para conocer la estabilidad térmica del reactivo policristalino se efectuaron mediciones de calorimetría. Se optó por llevar a cabo los análisis TGA y DSC, debido a que estas pruebas nos permiten obtener información importante acerca de la reacción del gel durante su descomposición [41].

Para realizar los análisis de TGA y DSC se utilizó un equipo SDT Q600 marca TA Instruments, donde las muestras fueron colocadas en un portamuestra de alúmina. La muestra del experimento #1 fue analizada bajo un flujo de aire y las muestras de los experimentos #2, #3 y #4 bajo un flujo de argón. El flujo de ambos gases fue de 100 ml/min. Todas las mediciones se realizaron en un intervalo de temperatura ambiente (aprox. 30°) a 800 °C y con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

En la figura 4.1, se muestran las mediciones de TGA y DSC efectuadas al gel obtenido, en el experimento #1. En la curva de TGA la primera pérdida de peso ocurre desde el comienzo hasta los 90 °C, debido a la deshidratación; la segunda pérdida se muestra entre los 90° y 454 °C, esta se atribuye a la descomposición del EDTA en carbonatos y nitratos; y el último porcentaje de peso perdido, el cual es de un 97 %, es a consecuencia de la combustión completa del material orgánico de la matriz del polímero. En la curva de DSC se observan 4 eventos térmicos, que aparecen entre 244° y 483 °C; el máximo evento observado ocurre a los 483 °C,

el cual corresponde a un cambio exotérmico. Este comportamiento exotérmico puede asociarse a la liberación de energía a causa de la descomposición de la parte orgánica del material (acrilamida) y con la pérdida total de peso de la muestra, que se observa en la curva de TGA.

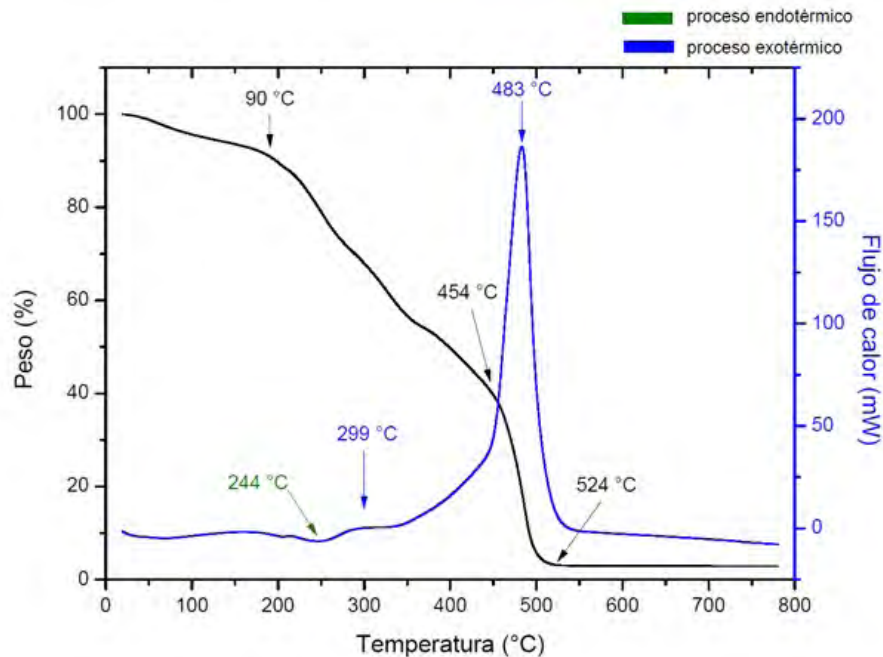


Figura 4.1: **Análisis térmico (TGA-DSC) del experimento #1 .**

Los análisis térmicos de las muestras de los experimentos #2, #3 y #4 se observan en las figuras 4.2, 4.3 y 4.4. En las curvas de TGA, las primeras pérdidas de peso se atribuyen a la evaporación de las moléculas de agua retenidas, provenientes de los solventes empleados. Las pérdidas de peso más importantes ocurren entre 200° y 513 °C , que es el intervalo en el cual se produce la descomposición de la parte orgánica del gel; esta descomposición se atribuye al desprendimiento de gases como nitratos, los cuales son expulsados del sistema mediante el flujo de argón continuo. Esto da lugar a los eventos exotérmicos y endotérmicos que aparecen en las curvas de DSC. Las pérdidas de peso finales fueron de 95,97 %, 91,92 % y 82,98 % para las muestras de los experimentos #2, #3 y #4 respectivamente.

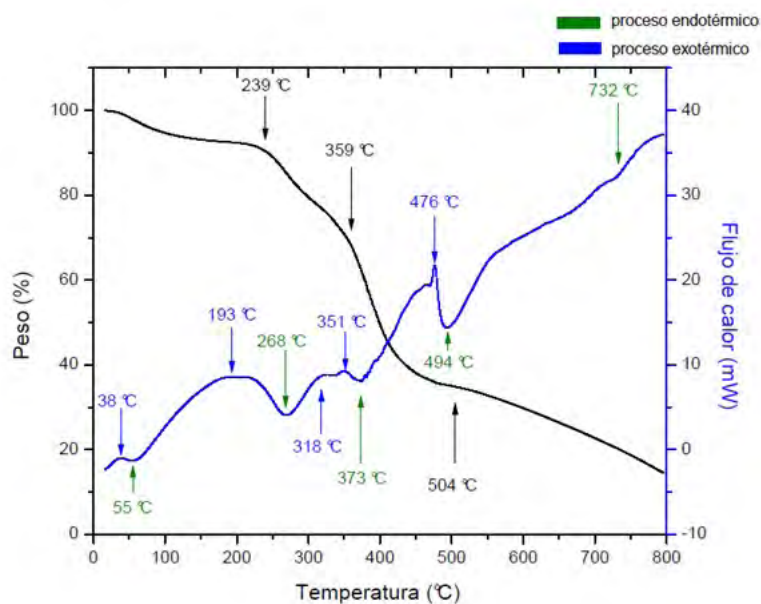


Figura 4.2: Analisis térmico (TGA-DSC) del experimento #2 .

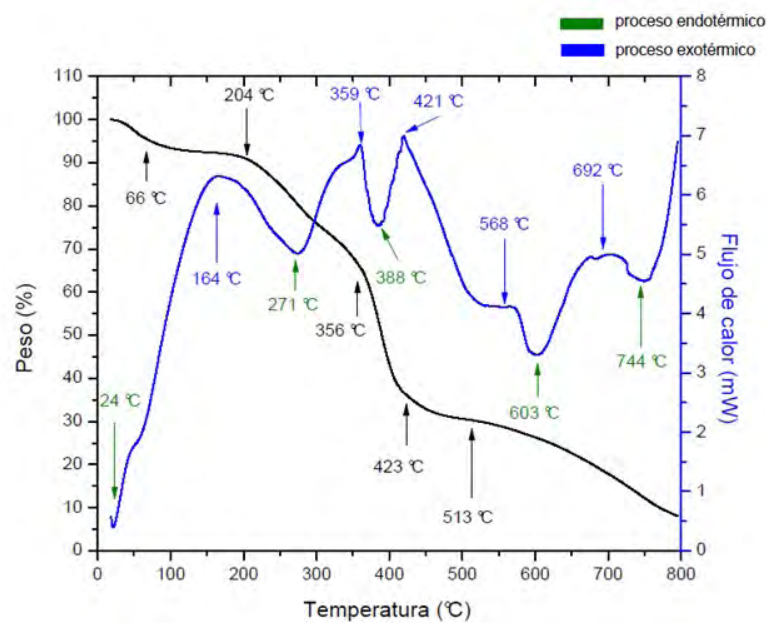


Figura 4.3: Analisis térmico (TGA-DSC) del experimento #3.

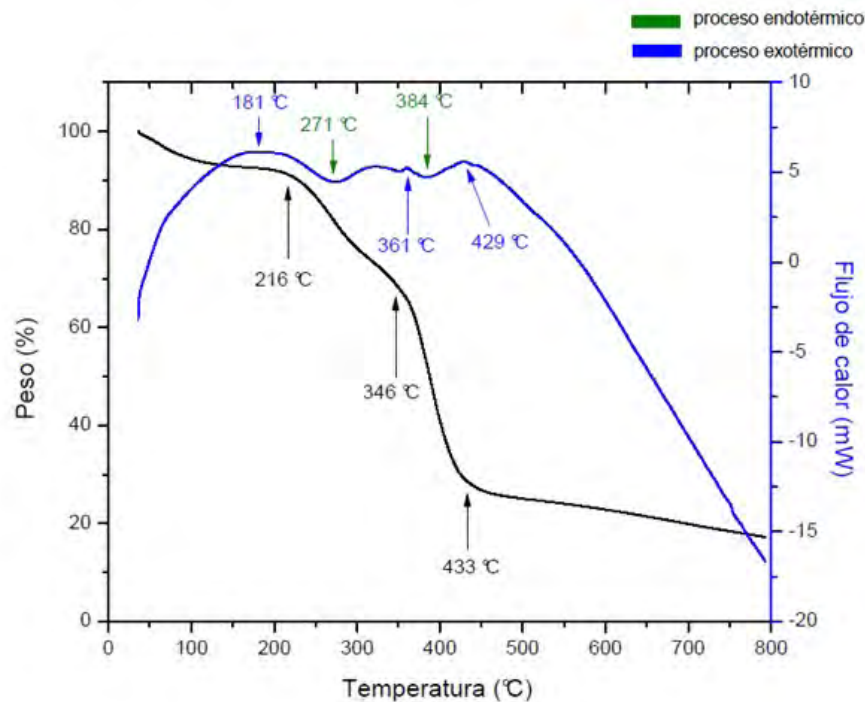


Figura 4.4: **Análisis térmico (TGA-DSC) del experimento #4.**

En la curva DSC del experimento #1 solo se aprecian eventos exotérmicos, los cuales ocurren como consecuencia de la descomposición de diversos compuestos utilizados en la síntesis y en las curvas DSC de los experimentos #2, #3 y #4 además de estos eventos, también se observan procesos endotérmicos causados por el flujo reductor del argón utilizado durante la síntesis y el análisis de las muestras. Estos procesos se pueden atribuir a que existen transformaciones de fase en el material [41].

4.2. Difracción de Rayos X

Para la identificación cristalográfica de las muestras se utilizó la técnica de difracción de rayos x por el método de polvos (DRX). El equipo utilizado fue un difractómetro marca Siemens *D500*, $q - 2q$ con monocromador secundario de grafito y detector de centelleo; se trabajó con una ra-

diación de $C_{\alpha} - K_{\alpha}$ ($\lambda = 0,17903 \text{ nm}$)¹ con un intervalo de medición de 10 a 80 °C en la escala de 2θ , con una velocidad de barrido de $0,7^{\circ}/\text{min}$. Las reflexiones en el patrón de difracción fueron indexados y analizados usando la base de datos del International Centre for Diffraction Data y el software para la identificación es el Match versión 1.10 con una base de datos PDF2 – 2009.

Los patrones de difracción para las muestras del experimento #1 se observan en la figura 4.5. En los difractogramas de TA y 200 °C, las reflexiones que aparecen corresponden a los reactivos de hidróxido de amonio y cloro que se utilizaron durante el proceso de síntesis; mientras que en los difractogramas de 400° y 600 °C, las reflexiones que se muestran concuerdan con la base de datos que identifica a la hematita, PDF 87 – 1164. Estos resultados concuerdan con los resultados de los analisis térmicos observados.

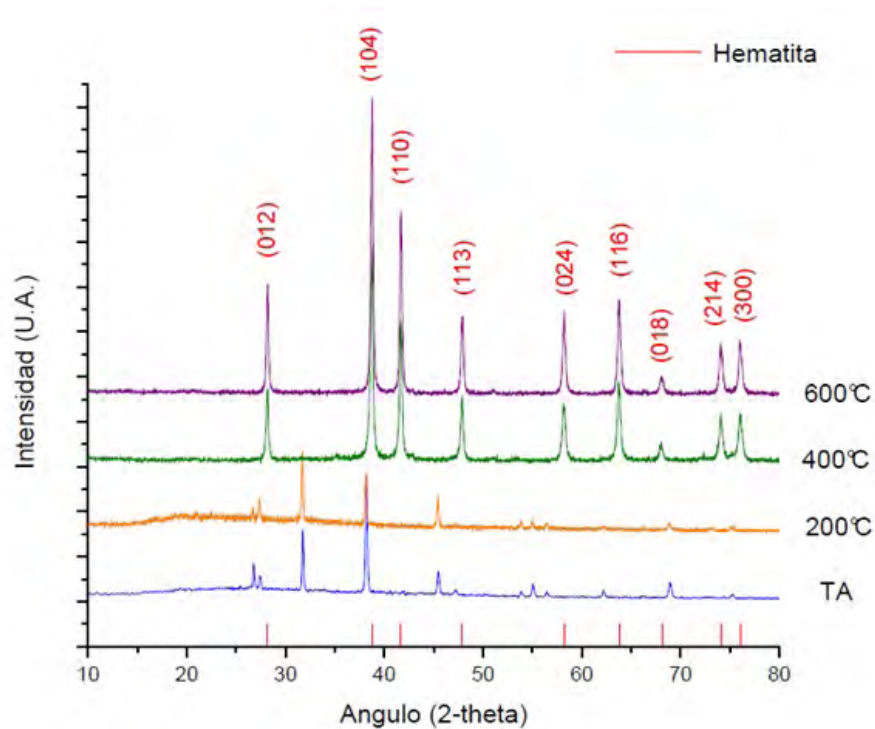


Figura 4.5: Difractogramas indexados correspondientes al experimento #1

¹Se trabajó con una radiación de cobalto para impedir el efecto de fluorescencia que se produce cuando se trabaja con una radiación de cobre en muestras que contienen hierro.

La figura 4.6 contiene los patrones de difracción para las muestras del experimento #2, que se elaboraron en un medio totalmente básico y se utilizó un flujo de gas inerte durante la preparación del gel (como se menciona en el capítulo anterior). El difractograma exhibe que en las muestras de TA y $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, entre las posiciones de 20 y 35° se localiza una parte amorfa, la cual corresponde a la parte orgánica de las muestras. Al examinar el resultado de la muestra de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, se observa la presencia de dos fases; una corresponde a la hematita ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, *PDF* 87 – 1164) y la otra a la magnetita (Fe_3O_4 , *PDF* 99 – 1006948); también se aprecia que la parte amorfa desaparece con el aumento de la temperatura.

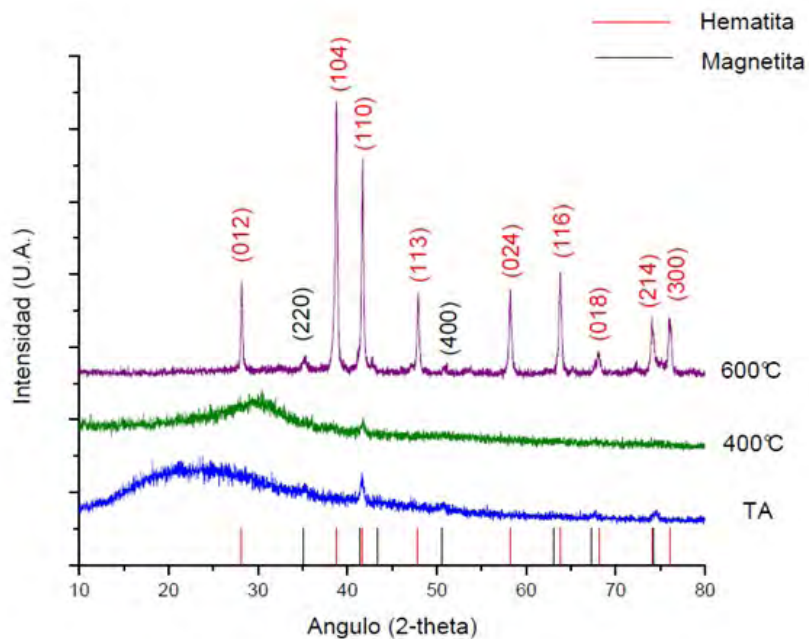


Figura 4.6: **Difractogramas correspondientes al experimento #2**

La figura 4.7 contiene los patrones de difracción de las muestras del experimento #3. En esta imagen se observa que en las muestras de TA y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ existe una parte amorfa, como consecuencia de la presencia del material orgánico utilizado durante la síntesis del gel. A diferencia de los resultados obtenidos para el experimento #2, en estos difractogramas, si se observan reflexiones en la parte amorfa, de hematita y maghemita, debido a que los materiales están en cantidades adecuadas para ser observados en DRX (mayores al 1%). En los patrones de

difracción para las muestras con tratamientos térmicos de 400° y $600^{\circ}C$, se observa aún la coexistencia de ambas fases (maghemita y hematita), porque en cada uno de los patrones se observan mínimo tres reflexiones de cada fase, como consecuencia a esto se puede atribuir que la proporción que existe de las dos fases, es un 50% para cada una. Además en estos difractogramas la parte amorfa desaparece, debido que a partir de $400^{\circ}C$ comienza el proceso de cristalización del material, como efecto de una descomposición por completo del polímero que se formó en el proceso de síntesis.

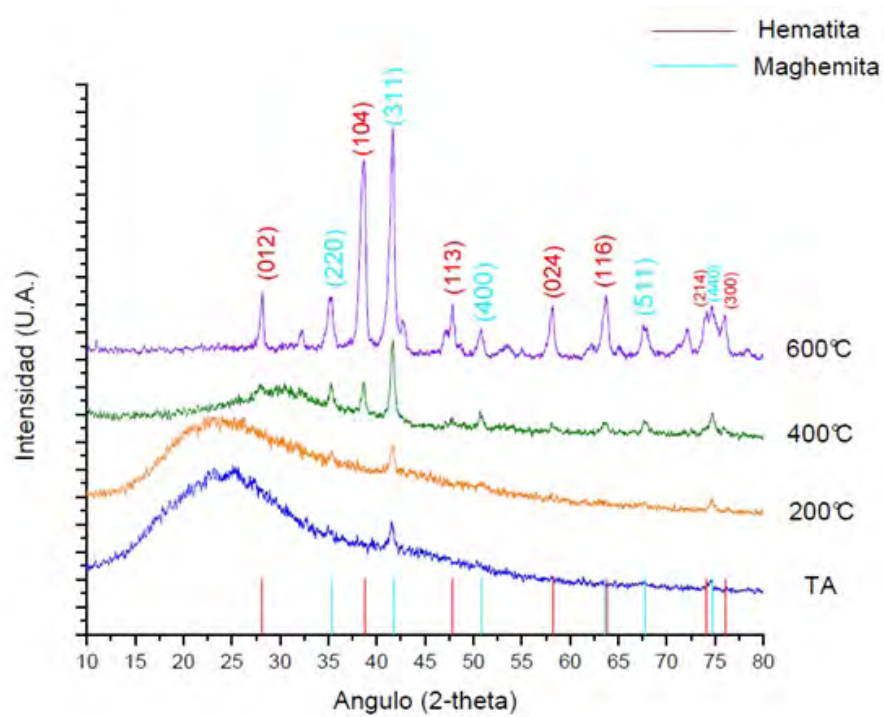


Figura 4.7: Difractogramas correspondientes al experimento #3

En la figura 4.8 se reúnen los patrones de difracción de las muestras del experimento #4. Como se puede apreciar en los difractogramas de las muestras de TA, 150° y $300^{\circ}C$, entre las posiciones de 15° y 35° se observa la parte amorfa, que al igual que en algunos resultados de experimentos anteriores se debe al material orgánico utilizado en la formación del gel. Para los tratamientos térmicos de 450° y $600^{\circ}C$ se muestran los picos bien definidos y se observa mayor proporción de la fase de hematita.

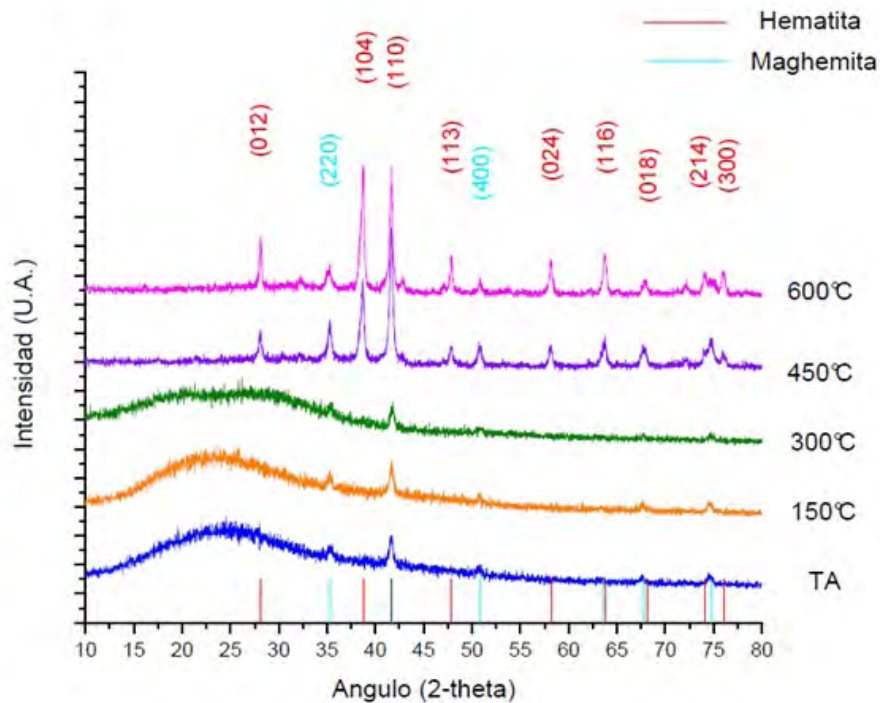


Figura 4.8: **Difractogramas correspondientes al experimento #4**

El hecho de que las reflexiones que se muestran en los difractogramas, se vuelven menos anchas y que la parte amorfa vaya desapareciendo conforme la temperatura aumenta, indica que el tamaño de los granos se incrementa con el aumento de la temperatura y que el polímero utilizado durante la síntesis del material, se va evaporando con este incremento en el tratamiento térmico; asimismo, se contempla que con este aumento de temperatura, existe una transformación de fase en el material, la cual consiste en su mayoría en hematita. Como se corrobora en la literatura [3], esta transformación es debida a que la magnetita es termodinámicamente inestable en el medio ambiente, por lo que se transforma a maghemita y posteriormente a hematita en un proceso de oxidación a altas temperaturas. Aunque en los difractogramas de los experimentos #3 y #4 se detectan algunos picos como reflexiones de maghemita, no es posible concluir por medio de DRX que se tiene este material, debido a que la maghemita es isoestructural a la magnetita. Por lo tanto se deberá utilizar otra técnica para corroborar la presencia de maghemita en las muestras de los experimentos #3 y #4.

4.3. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido modelo *JSM – 7600F*, con la finalidad de conocer la morfología y el tamaño de los policristales después de la molienda y del tiempo de descomposición.

Las micrografías de las muestras del experimento #1 se aprecian en las imágenes 4.9. En la sección A) y B) solo se observan segmentos de bloques que corresponden al gel. En C) a los 400° y D) 600 °C de descomposición del gel, se muestra una formación de granos en forma de hojuelas de tamaño nanométrico, que como se aprecian en las micrografías se encuentran aglomerados. Estos resultados concuerdan con los observados en DRX, en donde se observa la formación de hematita a 400° y 600 °C .

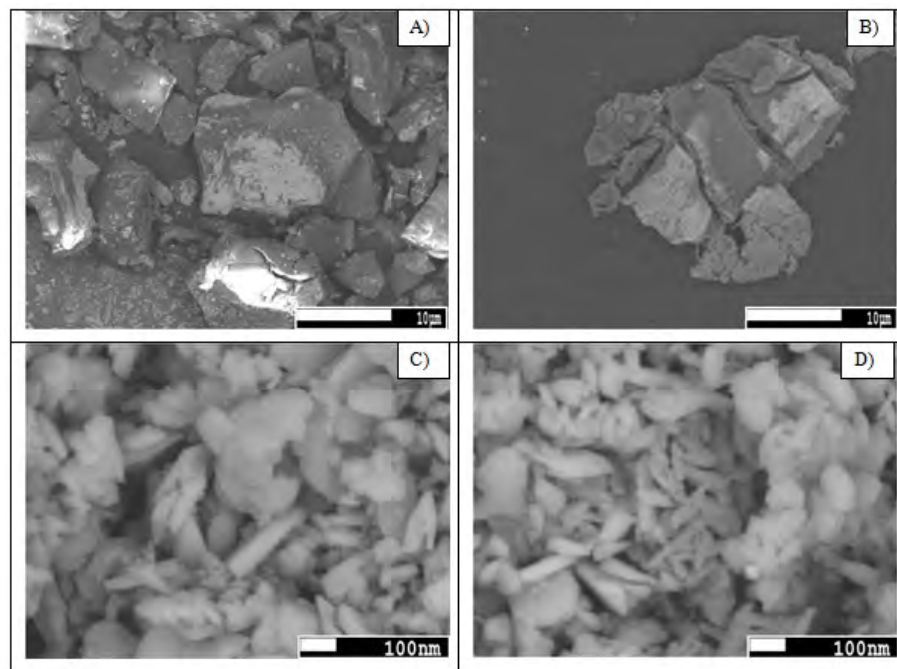


Figura 4.9: Micrografías del experimento #1, A) TA (temperatura ambiente), B) 200° C, C) 400° C y D) 600 °C .

La figura 4.10 presenta las imágenes obtenidas de las muestras del experimento #2; sin tratamiento térmico y procesadas para observar su descomposición paulatinamente a 400° y 600

$^{\circ}C$. En A) se observa la morfología de la muestra sin tratamiento térmico (TA), en la cual se aprecian partículas en forma esférica y tamaño nanométrico, de acuerdo a lo observado en DRX, estos granos esféricos pueden deberse a la encapsulación de los cristales de hematita en el polímero. En B) y C) se muestra que los cristales de tamaño nanométrico comienzan a aglomerarse, perdiendo su forma esférica, como es de esperarse debido a los resultados obtenidos en DRX.

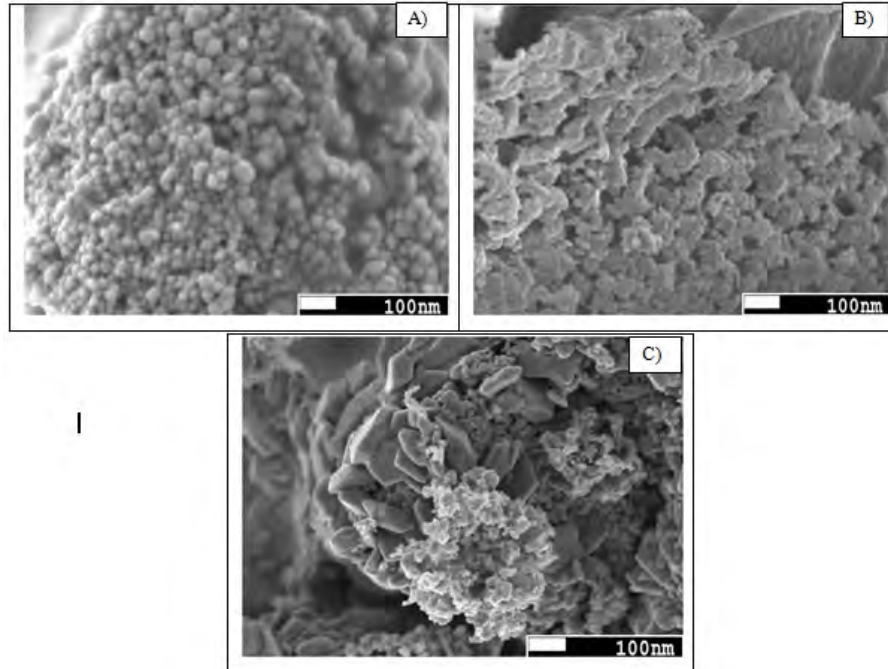


Figura 4.10: Micrografías del experimento #2, A) TA (temperatura ambiente), B) $400^{\circ}C$ y C) $600^{\circ}C$.

De acuerdo a los resultados de DRX y al igual que en las micrografías de TA y $200^{\circ}C$ del experimento #1, en las muestras 4.11 A) y B) sin tratamiento térmico y la procesada a $200^{\circ}C$ del experimento #3, se observan solo bloques del gel. Para las muestras procesadas de 400° y $600^{\circ}C$, los aglomerados presentan un alto grado de cristalización pues aparecen con bordes bien definidos. En los dos casos, los aglomerados están formados por cristales de diferentes formas y tamaños, puede decirse que están en el orden de los nanómetros de acuerdo con la escala de las imágenes.

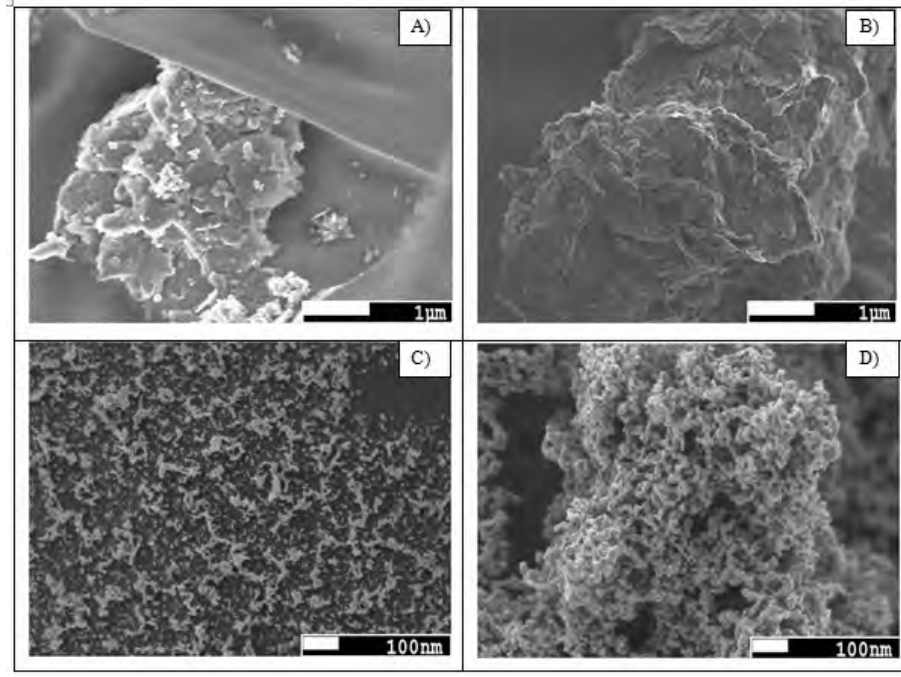


Figura 4.11: Micrografías del experimento #3, A) TA (temperatura ambiente), B) 200° C, C) 400° C y D) 600 °C .

Las micrografías presentadas en las imágenes 4.12 representan las muestras del experimento #4. Como es de esperarse, de acuerdo con los difractogramas en A), B) y C) no aparece granos, solo se observan regiones del gel. A partir de la muestra procesada de 450 °C se comienzan a visualizar granos cristalizados de 1 μm de tamaño aproximadamente y que además se encuentran aglomerados. En E) se observa mejor la aglomeración de los cristales.

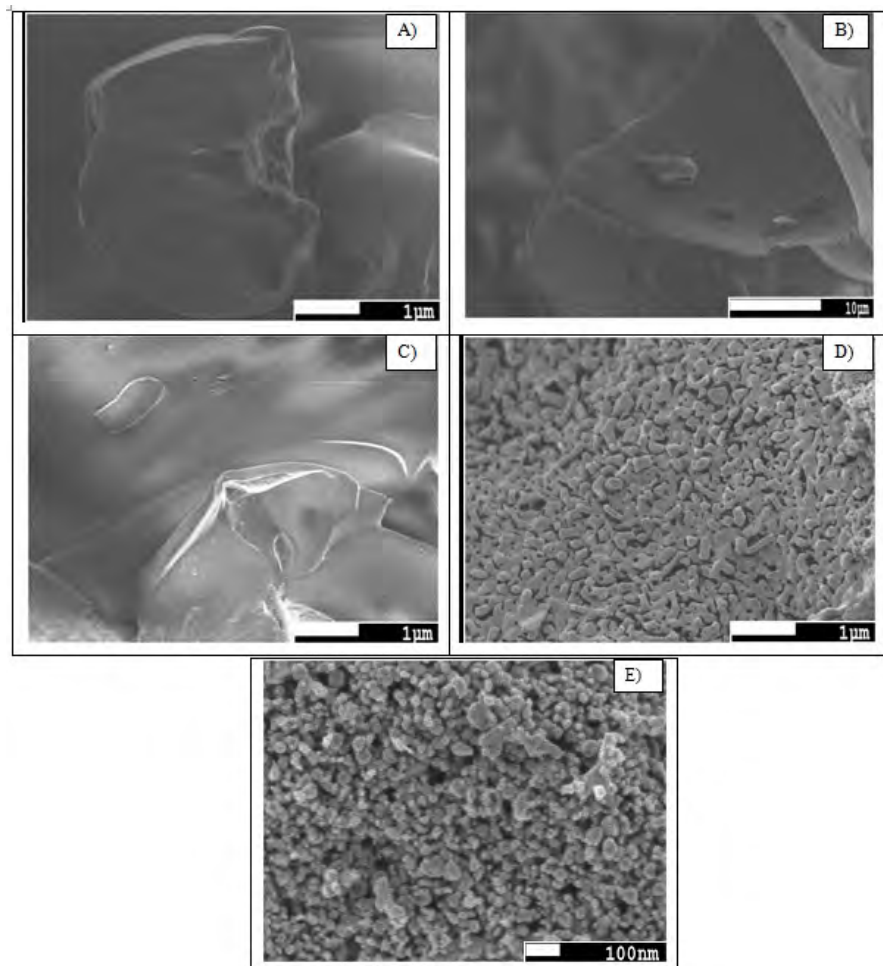


Figura 4.12: Micrografías del experimento #4, A) TA (temperatura ambiente), B) 150 °C , C) 300 °C , D) 450° y E) 600° C.

De manera general, en las micrografías se aprecia que conforme se aumenta el tratamiento térmico en las muestras éstas tienden a formar cristales que pueden atribuirse a un tamaño nanométrico, de acuerdo con la escala de las fotografías y además con el aumento de la temperatura estos cristales van aumentando de tamaño, lo cual confirma lo observado en los difractogramas en donde el ancho de los picos disminuye conforme la temperatura va aumentando. También se observa que los cristales se encuentran aglomerados.

4.4. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Se utilizó un equipo Jeol JSPM-4210 con una punta de silicio. Por medio de esta técnica solo se analizaron las muestras que en MEB se observaron formaciones de cristales. Este estudio se llevo a cabo con el objetivo de apreciar con mayor detalle la formación de los cristales obtenidos a partir de las diferentes condiciones de síntesis. A continuación se muestran dichos resultados.

El análisis de la muestra 1 – 400 que se observa de la figura 4.14, se realizó en un área de $2,52 \times 2,52 \mu\text{m}$ y el perfil de medición fue en una sección transversal de $2,02 \mu\text{m}$. En la figura se aprecia que los cristales se encuentran aglomerados, al igual que en su micrografía de MEB observada. El valor promedio de los aglomerados es de 131 nm. Por otro lado en la imagen 4.13 se observa con mayor detalle la morfología de la muestra.

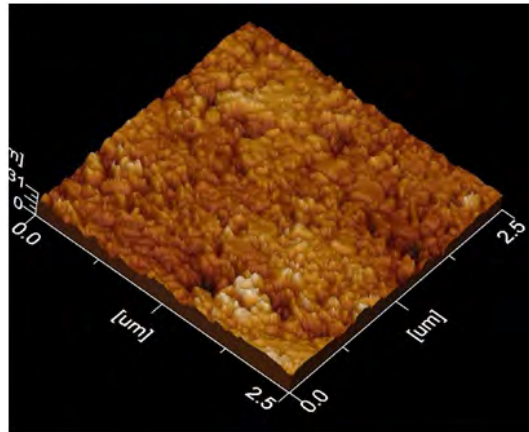


Figura 4.13: Análisis AFM de la muestra 1 – 400.

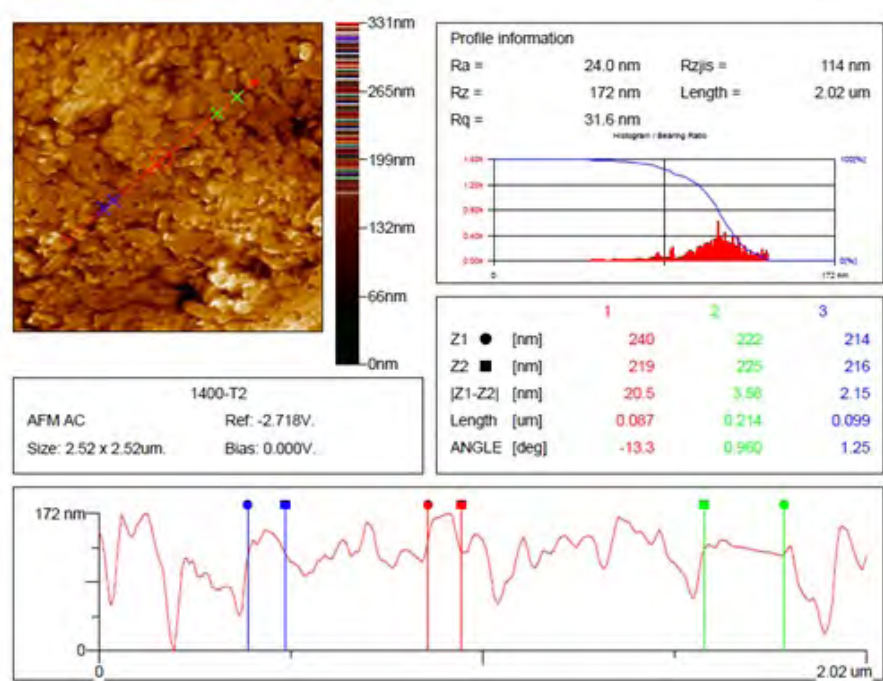


Figura 4.14: Análisis de tamaño de partícula de la muestra 1 – 400.

En la imagen 4.15 se observa la topografía de los aglomerados de los cristales del experimento 1 – 600. En la figura 4.16, se siguen observando aglomeraciones pero a diferencia de la muestra pasada, en esta se llegan a visualizar los cristales que forman los aglomerados. Los polvos fueron analizados en un área de $2,58 \times 2,58 \mu\text{m}$ y el perfil de medición fue de un área seleccionada de $166 \mu\text{m}$. El valor promedio en tamaño de los cristales aglomerados es de 102 nm .

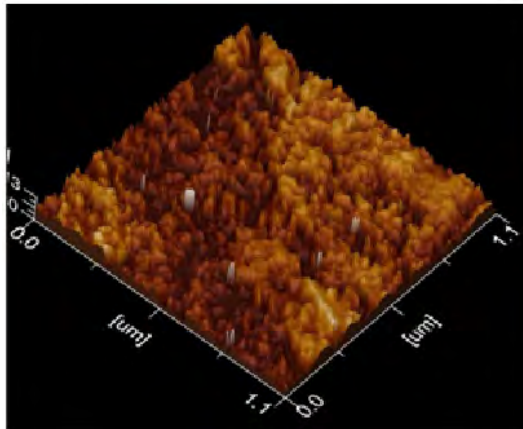


Figura 4.15: Análisis AFM de la muestra 1 – 600.

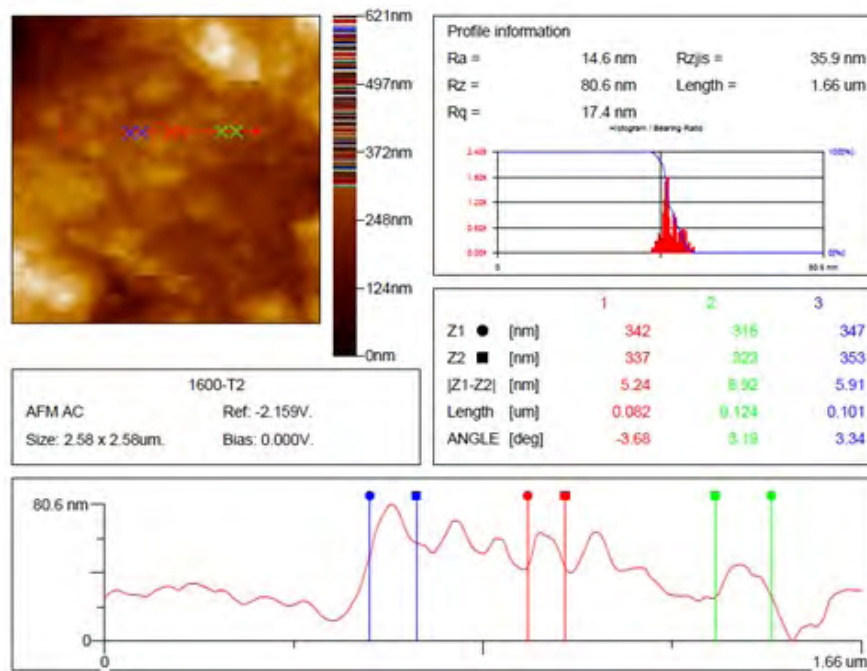


Figura 4.16: Análisis de tamaño de partícula de la muestra 1 – 600.

Al igual que en los resultados de MEB para la muestras del experimento #2, en las figuras 4.17, 4.18, 4.19 y 4.20 se aprecia una topografía semiesférica de cristales aglomerados, donde el valor promedio en tamaño para la muestra 2 – *TA* es de 64 nm y para la muestra 2 – 600 es de 66 nm.

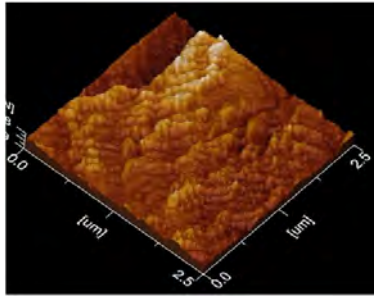


Figura 4.17: Análisis AFM de la muestra 2 – *TA*.

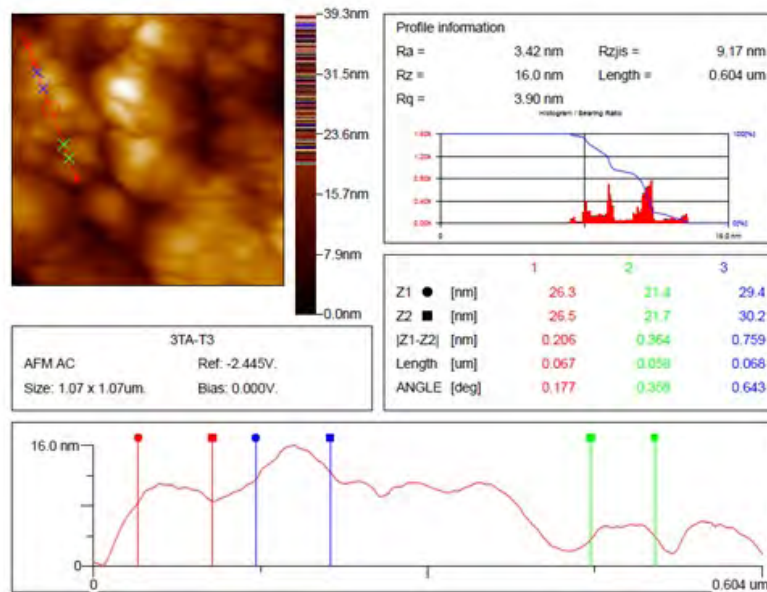


Figura 4.18: Análisis de tamaño de partícula de la muestra 2 – *TA*.

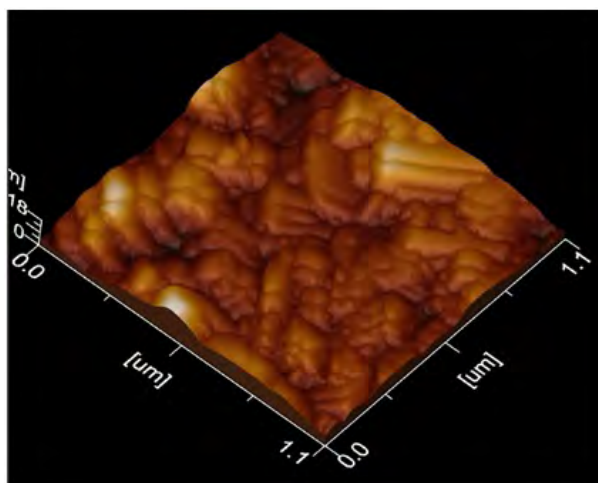


Figura 4.19: Análisis AFM de la muestra 2 – 600.

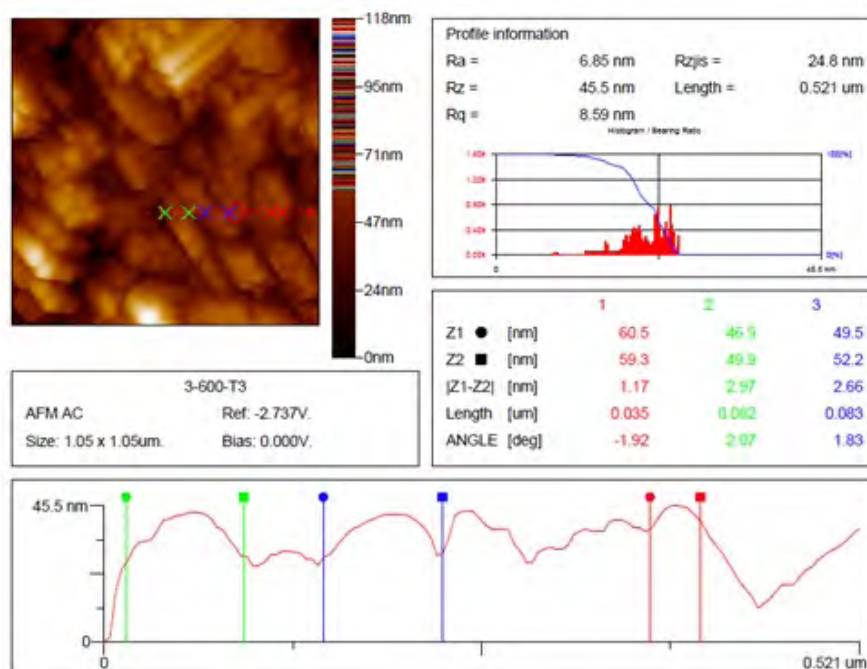


Figura 4.20: Análisis de tamaño de partícula de la muestra 2 – 600.

Las imágenes 4.21 y 4.22 exhiben la topografía y morfología de los cristales de la muestra 3–600. Como se aprecia en las imágenes, se forman cristales de diversos tamaños que se encuentran aglomerados, con un tamaño promedio de 34 nm. Estas aglomeraciones observadas, también se aprecian en la micrografía de MEB correspondiente a la muestra.

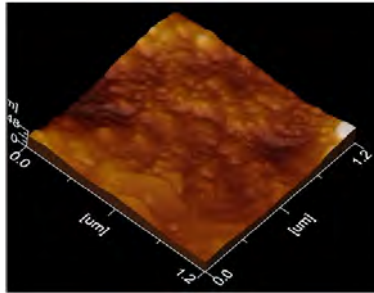


Figura 4.21: Análisis AFM de la muestra 3 – 600.

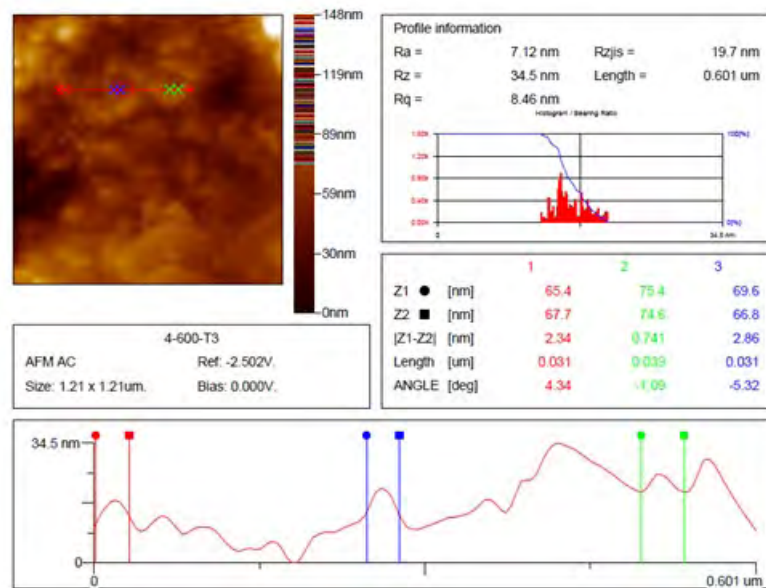


Figura 4.22: Análisis de tamaño de partícula de la muestra 3 – 600.

Al igual que algunos resultados pasados en las imágenes 4.23 y 4.24, se observan aglomerados de cristales. En la figura 4.25 se observan aglomeraciones, como se muestra en la micrografía de MEB, y los cristales que conforman estas aglomeraciones, con un tamaño promedio de 43 nm. En la imagen 4.26 se aprecian cristales de forma esférica y con un tamaño promedio mayor que la muestra anterior, 65 nm.

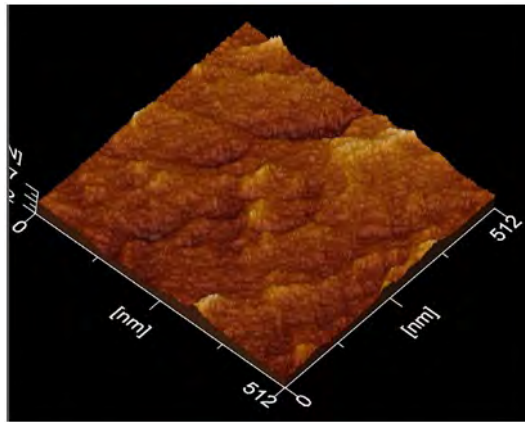


Figura 4.23: Análisis AFM de la muestra 4 – 450.

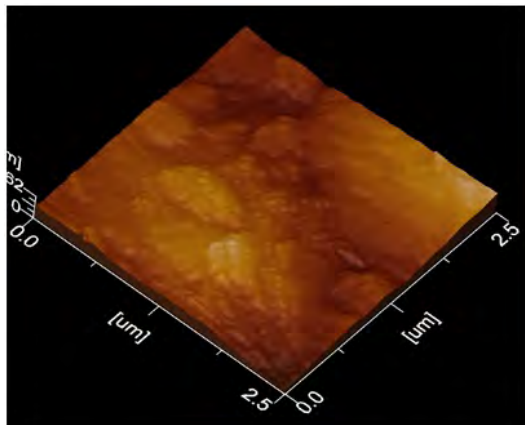


Figura 4.24: Análisis AFM de la muestra 4 – 600.

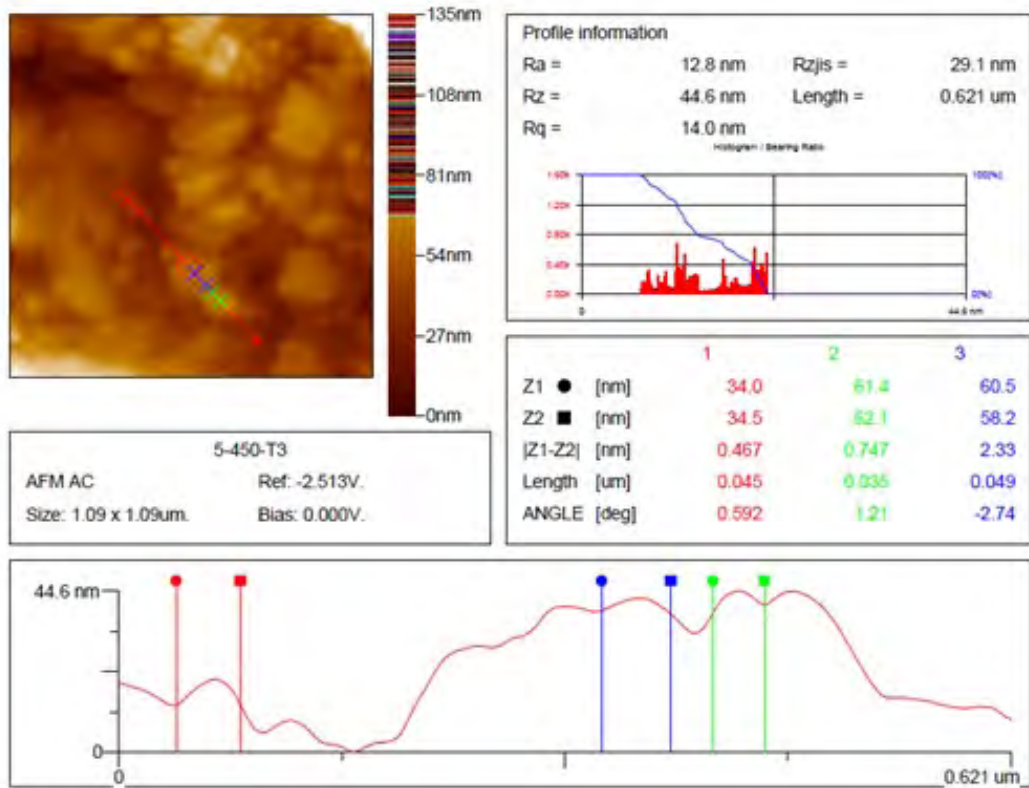


Figura 4.25: Análisis de tamaño de partícula de la muestra 4 – 450.

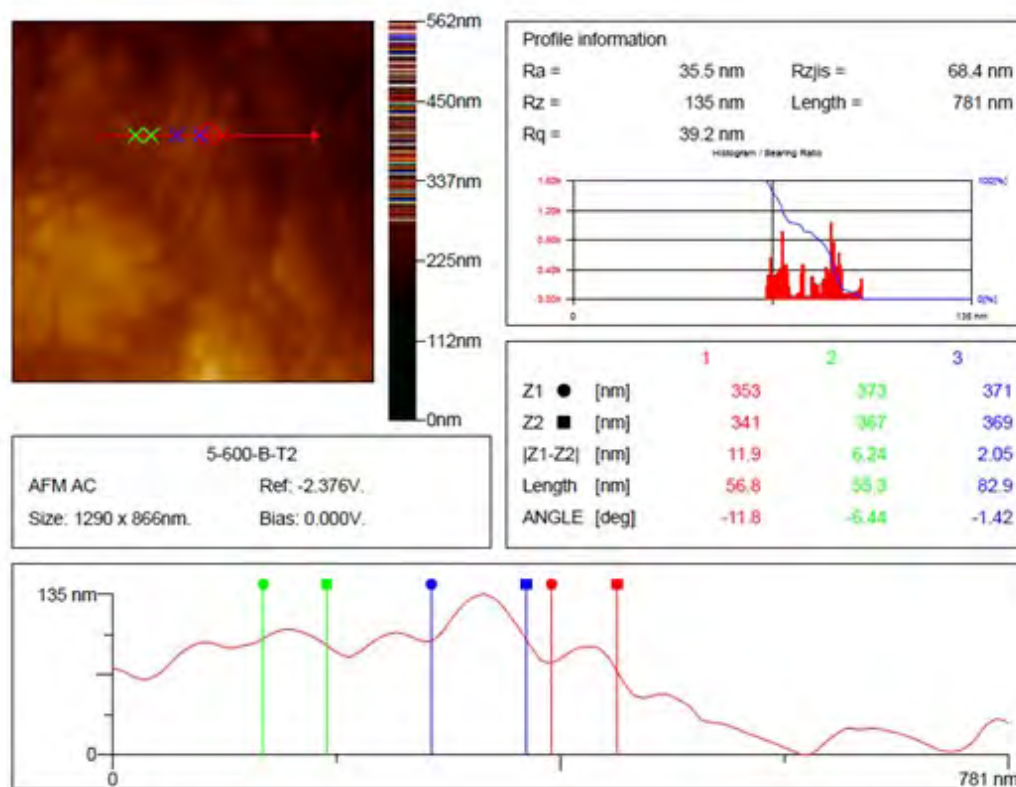


Figura 4.26: Análisis de tamaño de partícula de la muestra 4 – 600.

Como resultado a este análisis se observa que el tamaño de los aglomerados de las muestras es nanométrico, siendo 131 nm el aglomerado de mayor tamaño y 34 nm para el de menor tamaño, por lo tanto se atribuye a que el tamaño de los cristales es nanométrico y esta entre 20 y 100 nm aprox. También se observa que el tamaño de los cristales no es homogéneo, es decir, se tienen diferentes tamaños de grano en una misma muestra.

4.5. Espectroscopia Moessbauer

Para corroborar la estructura cristalina de las muestras observadas por difracción de rayos x se utilizó un espectrómetro Moessbauer operado en modo de transmisión, con una fuente Co^{57} y una matriz de Rh. Los espectros fueron medidos a temperatura ambiente y ajustados para obtener los valores de corrimiento isomérico (δ), desdoblamiento cuadrupolar (Δ), campo hi-

perfino (Hhf) y ancho de línea (Γ).

Las figuras 4.27, 4.28, 4.29 y 4.30 muestran los espectros Moessbauer de las muestras del experimento #1, en donde se nota la presencia de sitios cristalinos magnéticos de Fe. También se exhibe que las cuatro muestras presentan una transición gradual de un espectro con un doblete cuadrupolar a un desdoblamiento magnético (sexteto), conforme la temperatura es incrementada.

A TA (temperatura ambiente), en el espectro se observa un doblete al igual que en el espectro de la muestra con un tratamiento térmico de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. La aparición de estos dobletes en los espectros se adjudican a la presencia de nano-cristales de hematita encapsulados por los precursores utilizados en la síntesis.

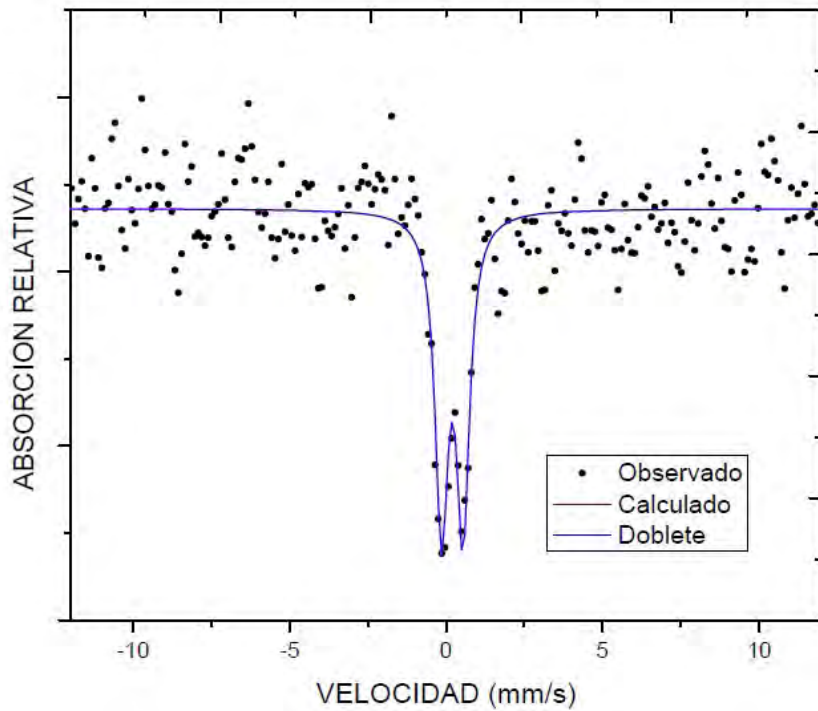


Figura 4.27: Espectro Moessbauer de la muestra 1 – TA.

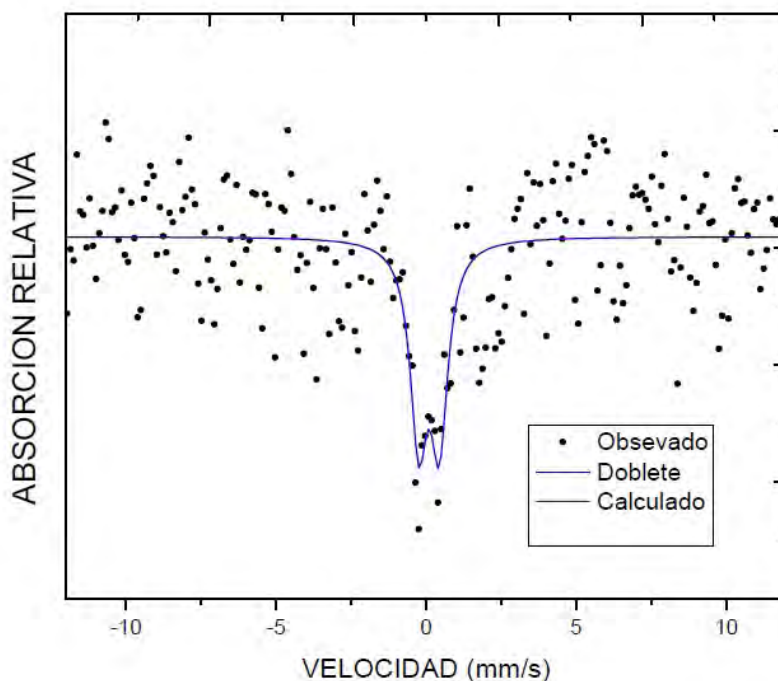


Figura 4.28: **Espectro Moessbauer de la muestra 1 – 200.**

Las muestras 1 – 400 y 1 – 600 mostraron un desdoblamiento cuadrupolar adjudicándose estos a la presencia de nano-cristales de hematita. En la muestra 400 °C, 4.29, el espectro exhibe un doblete y un sexteto magnético, lo cual significa que la muestra sufre un ordenamiento magnético a mayor temperatura . En base a la literatura [46], el campo hiperfino del sexteto magnético, 504,09 KOe, corresponde a la hematita y el doblete se puede atribuir a la presencia de nano-cristales de hematita, debido a que el campo hiperfino disminuye con la presencia de nano-cristales, además en las micrografías de MEB y AFM aparecen aglomeraciones de cristales. Se tiene casi el mismo resultado en la muestra 1 – 600 °C, pero el doblete disminuye, lo cual puede atribuirse a que el tamaño del cristal aumenta, como se observa en el campo hiperfino.

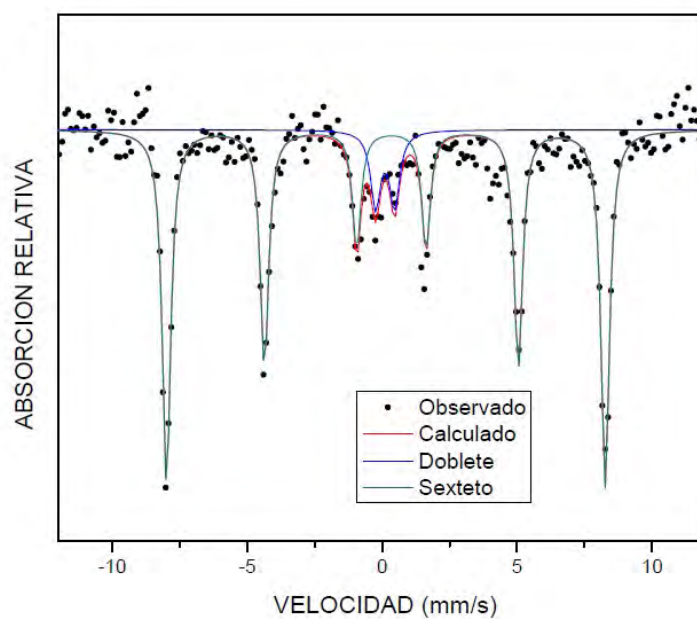


Figura 4.29: Espectro Moessbauer de la muestra 1 – 400.

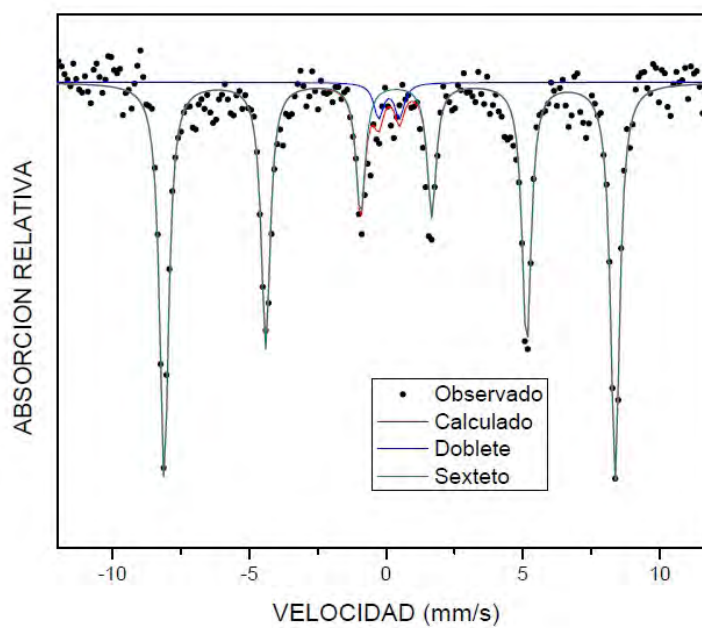


Figura 4.30: Espectro Moessbauer de la muestra 1 – 600.

En siguiente tabla se indican los parámetros hiperfinos calculados a las muestras del experimento #1.

Tabla 4.1: Parámetros hiperfinos del experimento #1

Muestra	Perfil	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	$Hhf(KOe)$	Γ (mm/s)
TA	doblete	0,199	0,692		0,250
200 °C	doblete	0,09	0,69		0,35
400 °C	doblete	0,111	0,71		0,25
	sexteto	0,243	-0,103	504,09	0,189 ¹
600 °C	doblete	0,11	0,76		0,21
	sexteto	0,2510	-0,1189	510,81	0,196 ²

1 Es el mismo ancho de línea para todos los picos del sexteto.

2 Es el mismo ancho de línea para todos los picos del sexteto.

Usualmente el ancho de las líneas esta relacionado con el tamaño de grano, pero en las imágenes de AFM se observo que las partículas están aglomeradas, en consecuencia, esto a el ensanchamiento de línea en los espectros. Los campos hiperfinos de las muestras 1 – 400 y 1 – 600 están ligeramente por debajo del valor del campo hiperfino de la hematita [46], esto indica la presencia de nano-cristales de hematita en la muestra.

En las figuras 4.31 y 4.32 observamos los espectros de las muestras del experimento #2, a 400 °C y 600 °C. Para la muestra TA (temperatura ambiente) no fue posible obtener un análisis debido a que el gel envuelve las partículas de óxido de hierro, por lo tanto el equipo no detecta la presencia de Fe en la muestra y como consecuencia no se puede realizar una medición.

En la muestra 400 °C, se observa un doblete en el espectro, este puede atribuirse a la presencia de nano-cristales. Es importante señalar que estos nano-cristales se atribuyen a una combinación de magnetita y hematita, debido a que la primera puede oxidarse fácilmente y además en DRX se observan reflexiones que corresponden a estas dos fases. Esta información es adicionalmente soportada en la tabla 4.5, con la disminución del corrimiento isómerico, que de acuerdo a la literatura [7], este disminuye cuando existe una oxidación. A 600 °C desaparece el doblete, ahora se muestra un sexteto con un campo hiperfino de 507,3 KOe, que según la literatura

corresponde a la hematita [46].

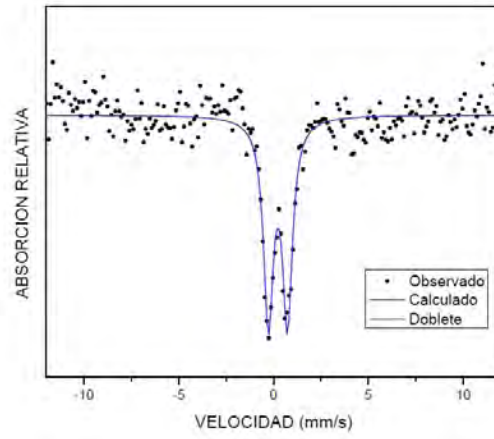


Figura 4.31: Espectro Moessbauer de la muestra 2 – 400.

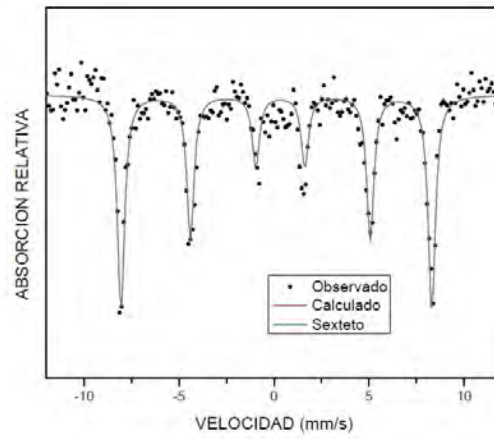


Figura 4.32: Espectro Moessbauer de la muestra 2 – 600.

A continuación se muestra la tabla de los parámetros hiperfinos calculados para las muestras del experimento #2.

Tabla 4.2: Parámetros hiperfinos del experimento #2

Muestra	Perfil	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	$Hhf(KOe)$	Γ (mm/s)
400 °C	doblete	0,231	1,009		0,313
600 °C	sexteto	0,229	-0,104	507,3	0,227 ¹

1 Es el mismo ancho de línea para todos los picos del sexteto.

El campo hiperfino de la muestra 2 – 600 se encuentra por debajo al de la hematita [46], por lo cual y con los resultados obtenidos de MEB Y AFM se corrobora la presencia de nano-cristales de hematita en la muestra. También se observa que el corrimiento isomérico de esta muestra disminuye al de 1 – 400, esto indica un proceso de oxidación ocurrido en la muestra.

De las muestras del experimento #3 analizadas en el espectrómetro de Moessbauer; *TA*, 200 y 400 °C, solo se observo la muestra 400. Como se observa en DRX y MEB las muestras *TA* y 200 tienen un mayor grado de polímero, es por eso que no se pueden ajustar los parámetros para obtener un espectro de estas muestras.

En la muestra 3 – 400, figura 4.33, se exhibe un doblete y un sexteto en el espectro, el cual nos indica la presencia de dos fases, las cuales ya se habían visualizado en DRX. El espectro mostrado se atribuye a la presencia de nano-cristales de maghemita y hematita, ya que el campo hiperfino obtenido es de 496,9 KOe, que de acuerdo a la literatura [46] esta por debajo del campo hiperfino mostrado de la maghemita. Con este resultado se confirma la presencia de maghemita en la muestras del experimento #3.

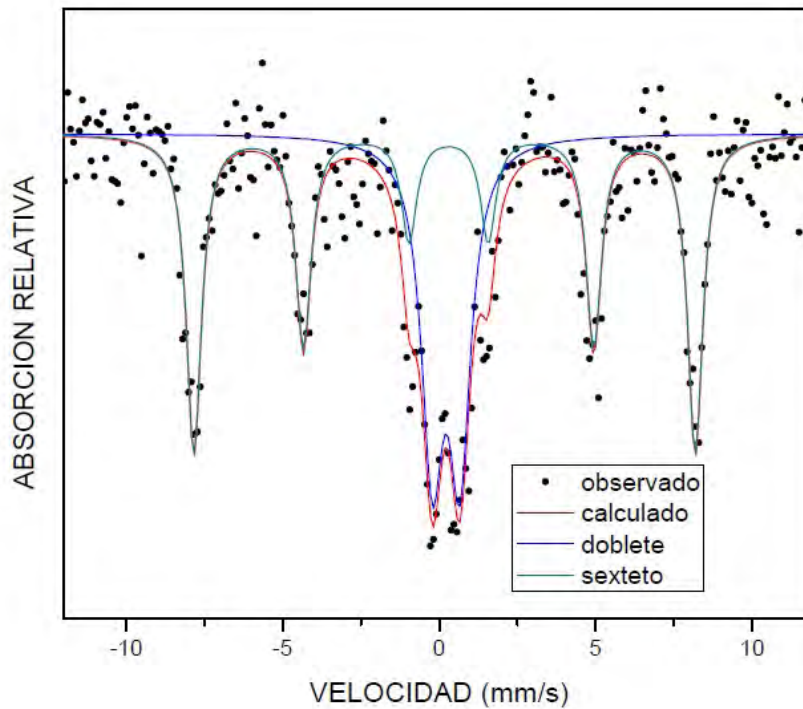


Figura 4.33: Espectro Moessbauer de la muestra 3 – 400.

En siguiente tabla se muestran los parámetros hiperfinos calculados.

Tabla 4.3: Parámetros hiperfinos del experimento #3

Muestra	Perfil	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	$Hhf(KOe)$	Γ (mm/s)
400 °C	doblete	0,224	0,882	496,9	0,420
	sexteto	0,240	-0,064		0,294 ¹

1 Es el mismo ancho de línea para todos los picos del sexteto.

De las muestras *TA*, 150, 300, 450 y 600 del experimento #4, solo se pudo analizar por Moessbauer la muestra 600, porque al igual como se observo en algunas muestras pasadas, el gel envuelve las partículas de óxido de hierro, evitando que se pueda detectar la presencia de Fe, por lo tanto es difícil analizarlo por Moessbauer, se tendrían que dejar correr las muestras por más de una semana en el espectrómetro.

Se exhibe en la figura 4.34 un sexteto que demuestra la presencia de hematita, además de que el campo hiperfino calculado es de 508,57 que de acuerdo a la literatura corresponde a hematita, [46]. Aunque en DRX se observa dos reflexiones de maghemita, con Moessbauer se concluye que es muy mucho menor la cantidad presente de maghemita en la muestra. A continuación en la tabla se exhiben los parámetros hiperfinos calculados para esta muestra.

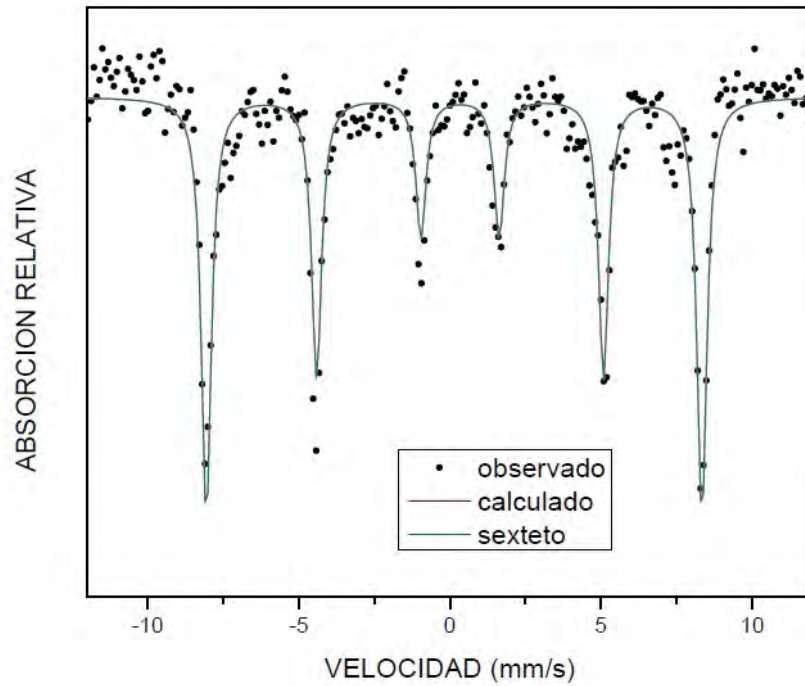


Figura 4.34: Espectro Moessbauer de la muestra 4 – 600.

Tabla 4.4: Parámetros hiperfinos del experimento #4

Muestra	Perfil	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	$Hhf(KOe)$	Γ (mm/s)
600 °C	sexteto	0,243	-0,099	508,57	0,199 ¹

1 Es el mismo ancho de línea para todos los picos del sexteto.

Estos resultados refuerzan lo mostrado en los difractogramas; lo cual es el aumento de los cristales con el aumento de la temperatura y la presencia de maghemita en las muestras de los experimentos #3.

4.6. Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)

La magnetometría de muestra vibrante es una técnica utilizada para medir las propiedades magnéticas de los materiales. En el VSM, una muestra es colocada en un campo magnético uniforme, donde vibra de forma sinusoidal. El flujo magnético generado por la muestra vibratoria induce una corriente, la cual es proporcional a la magnetización de la muestra. [9]

Para observar como afecta el polímero el comportamiento magnético de las muestras, se analizarán las que presentan un mayor contenido del polímero: 1 – *TA*, 2 – *TA*, 3 – *TA*, 3 – 200, 3 – 400, 4 – *TA* y 4 – 150 por un magnetómetro de muestra vibrante (DYNACOOOL-9T) de Quantum Design, a temperatura ambiente con un campo de 500 y 10,000 Oe. Los ciclos de histéresis de las muestras analizadas son mostradas en las figuras 4.35, 4.36, 4.37, 4.38, 4.39, 4.40 y 4.41.

La curva de 1 – *TA*, figura 4.35, se atribuye a un débil comportamiento ferromagnético. Como se observa en la imagen, no se muestra un campo de saturación definido, además tiene un campo coercitivo y remanente muy pequeño, 17,5595 Oe y 0,0023 emu/g respectivamente. Comparando estos resultados con los de Moessbauer y DRX, se concluye que se tienen nano-cristales de hematita, las cuales se encuentran encapsuladas en el polímero y de acuerdo a la literatura [11, 20], a temperatura ambiente la hematita presentan un débil comportamiento ferromagnético.

En la curva 4.36 de 2 – *TA* se observa un ciclo de histéresis, debido a que se muestra un campo de saturación bien definido y sus campos, coercitivo y remanente, 58,3449 Oe y 0,1432 emu/g son mayores que la muestra anterior. El comportamiento mostrado en la muestra es ferrimagnético, de acuerdo a esta curva y a la aparición de magnetita en el difractograma.

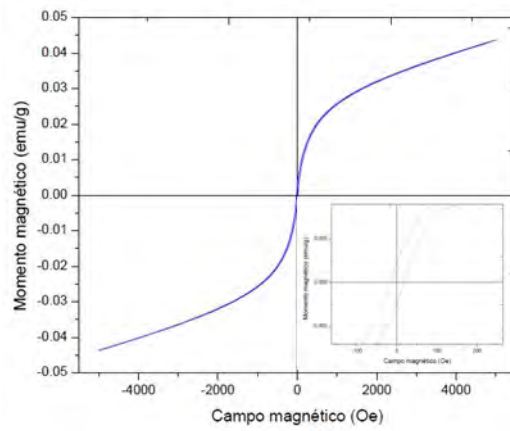


Figura 4.35: Curva de histéresis de la muestra 1 – T_A

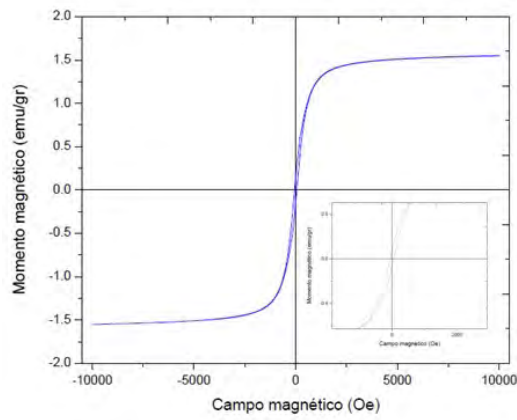


Figura 4.36: Curva de histéresis de la muestra 2 – T_A

Las curvas 4.37, 4.38 y 4.39 se exhiben los ciclos de histéresis para las muestras *TA*, 200 °C y 400 °C del experimento #3. El campo coercitivo es mayor en la muestra *TA*, 58,95 KOe, que en la 200 42,35 KOe, esto se puede atribuir al tamaño de los bloques de gel que se tiene en la muestra *TA*. Conforme se aumenta la temperatura en la muestra, el gel va desapareciendo para dar paso a los cristales de óxido de hierro. El campo coercitivo de la 200 °C es menos que el de 400 °C, 88,27 KOe, lo que indica que el tamaño de grano va creciendo. Estos resultados concuerdan con lo observado en DRX, SEM. Los ciclos de histéresis de las muestras son consecuencia de un comportamiento ferrimagnético proporcionado por una mayor proporción de maghemita en las muestras.

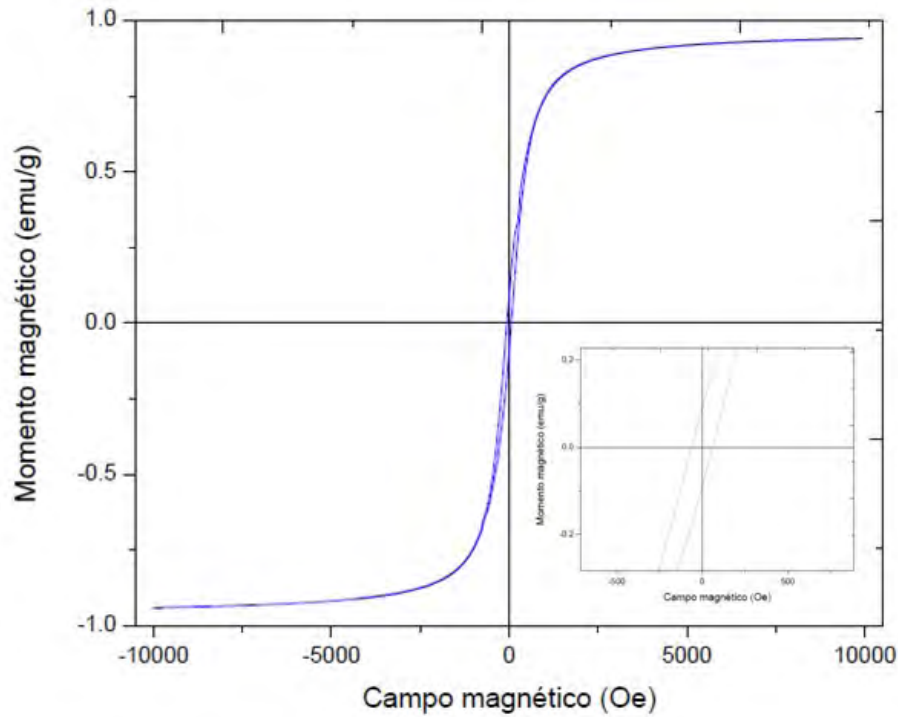


Figura 4.37: Curva de histéresis de la muestra 3 – *TA*

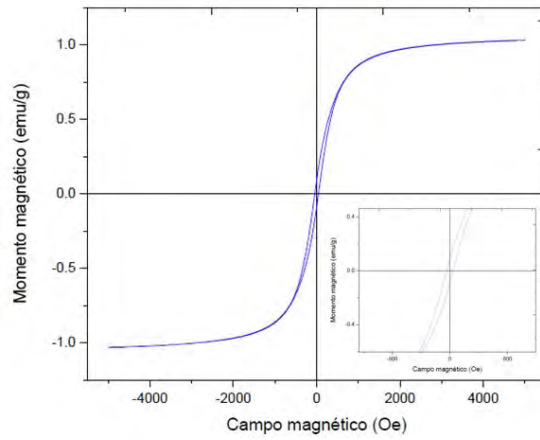


Figura 4.38: Curva de histéresis de la muestra 3 – 200

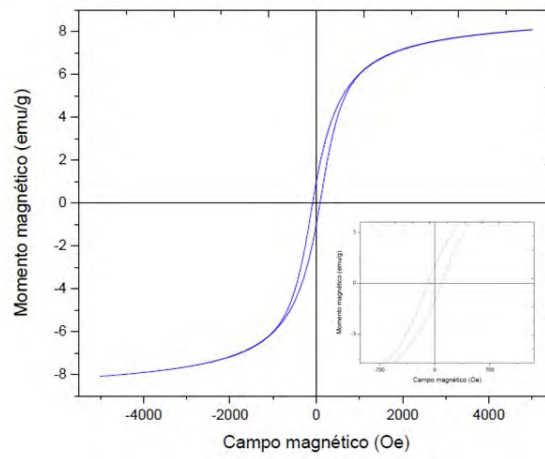


Figura 4.39: Curva de histéresis de la muestra 3 – 400

En las figuras 4.40 y 4.41 se observan las curvas de histéresis de las muestras TA y $4 - 150$. Como es de esperarse, el campo coercitivo aumenta conforme se aumenta el tratamiento térmico en la muestra, lo cual indica que el tamaño de grano aumenta. El comportamiento magnético de las muestras se debe en su mayoría a un débil comportamiento ferromagnético, debido a la que la cantidad de hematita es mayor que la de maghemita, según los resultados de DRX y Moessbauer.

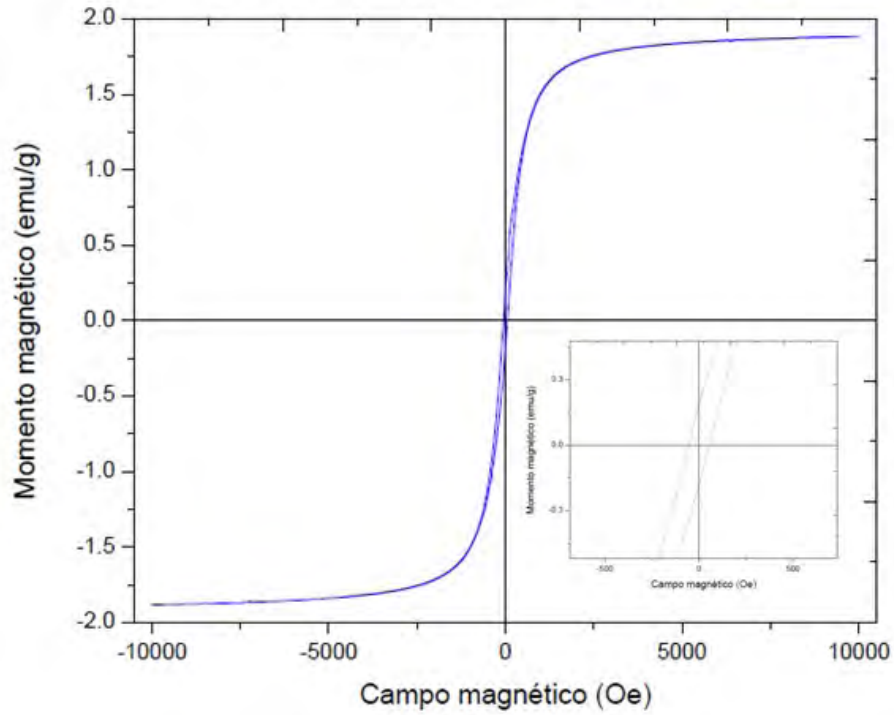


Figura 4.40: Curva de histéresis de la muestra $4 - TA$

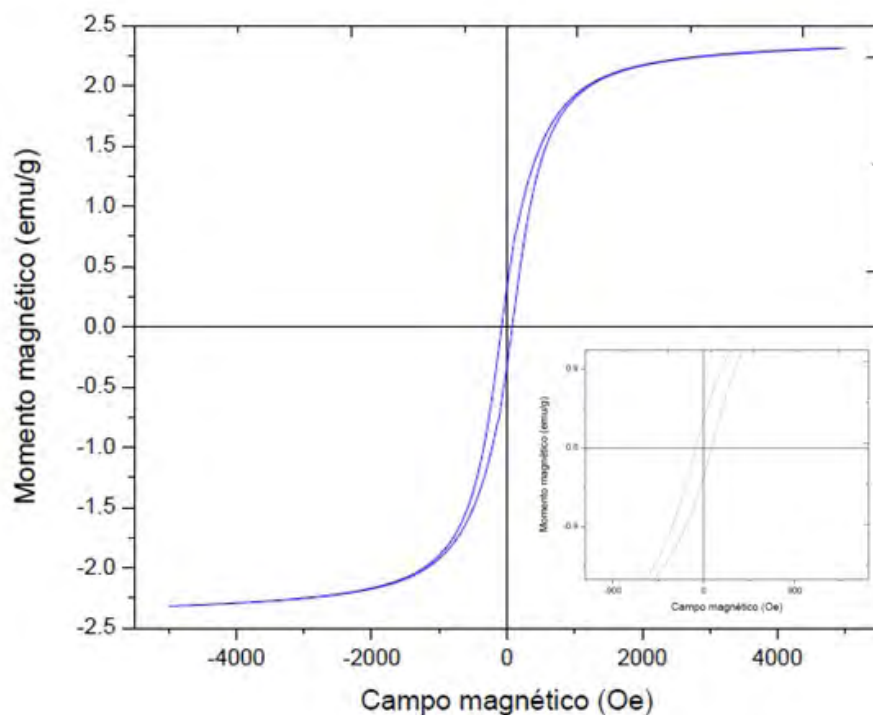


Figura 4.41: Curva de histéresis de la muestra 4 – 150

A continuación se muestra una tabla, en la cual se resume la información importante de las curvas de magnetización, apreciadas anteriormente:

Tabla 4.5: Parametros magnéticos de las muestras analizadas por VSM

Tipo de experimento	$M_s(emu/g)$	$H_c(Oe)$	$M_r(emu/g)$
1 – TA	0,0434	17,5595	0,0023
2 – TA	1,5512	58,3449	0,1432
3 – TA	0,9404	58,9509	0,0906
3 – 200	1,0332	42,3524	0,0947
3 – 400	8,0818	88,2760	0,9809
4 – TA	1,8833	55,3461	0,1879
4 – 150	2,3150	78,1358	0,3393

Solo 1 – TA muestra un débil comportamiento ferromagnético, el resto de las muestras tienen un comportamiento ferrimagnético. Esto se atribuye como se menciono anteriormente a que

hay una mayor cantidad de polímero en $1 - TA$ que envuelve a las nanopartículas de hematita, por lo tanto al aplicarle un campo magnético a la muestra, el polímero impide que los dominios de la hematita se vayan alineando paralelamente con el campo, ocasionando que no ocurra un estado de saturación, además que de acuerdo a la literatura [9, 11], entre 260K y 948K aprox. la hematita presenta un débil comportamiento ferromagnético.

De la tabla también se aprecia un incremento gradual del valor de magnetización de saturación con respecto a la temperatura en cada experimento, como consecuencia del aumento en el grado de cristalinidad y en el tamaño promedio de las nanopartículas. Es decir, conforme se aumenta la temperatura el material se vuelve más cristalino como se observó en DRX y Moessbauer, debido a esto y al aumento en el tamaño promedio de los cristales se incrementa el valor de magnetización.

El valor de la coercitividad de las muestras aumenta cuando la temperatura de calcinación aumenta, como consecuencia en el incremento en el tamaño de grano.

Capítulo 5

Conclusiones

En el presente trabajo se realizó la síntesis de nano-cristales de magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$) y hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) por medio del método sol-gel polimerizado con acrilamida. Esto fue posible gracias a que se modificaron algunos parámetros en la técnica, como; atmósfera, pH y tratamiento térmico.

El análisis térmico señala la existencia de transformaciones de fase en el material en las muestras que fueron analizadas bajo una atmósfera de gas argón. Estas transformaciones se aprecian con la presencia de eventos endotérmicos.

El experimento #1 se realizó por completo bajo una atmósfera ambiente y la disolución del precursor se realizó en un pH ácido por medio de HCl . Los tratamientos térmicos fueron a temperatura ambiente (TA), 200, 400 y 600 °C. Los resultados obtenidos de DRX muestran reflexiones que corresponden a la hematita ($\alpha-Fe_2O_3$). Las micrografías de MEB y AFM de las muestras 1 – 400 y 1 – 600 nos indican la presencia de nano-cristales aglomerados, con un tamaño promedio de 130 nm. El espectro de Moesbauer confirmó la presencia de hematita por medio del sexteto que aparece y con el doblete se corrobora la formación de nano-cristales de hematita. El VSM nos señala que los precursores utilizados en la síntesis afectan a la muestra sin tratamiento térmico (1 – TA), debido a que la curva de histéresis presenta un débil comportamiento ferromagnético a causa de esto y a que la hematita a temperatura ambiente tiene este comportamiento.

Por medio del experimento del efecto del pH en la reacción; en el que se colocó 0,11 g de Fe_3O_4

en dos pequeños vasos; en donde a uno se le agrego HCl para un pH ácido y al otro NH_4OH para un pH básico y se observaron durante 24 h; se constato que el medio ácido favorece a la oxidación de Fe_3O_4 . Por lo tanto para la obtención de nano-cristales de magnetita y maghemita los experimentos siguientes se realizaron en un medio básico.

En el experimento #2 se obtuvieron dos fases; magnetita y hematita, debido a que se modificaron algunos parámetros durante la síntesis. Tomando en cuenta el experimento pasado, la disolución del precursor se realizo en un pH básico. El gel se formo bajo una atmósfera inerte (gas argón) y los tratamientos térmicos a temperatura ambiente, 400 y 600 °C también se realizaron bajo esta atmósfera. En DRX, las reflexiones que se observaron corresponden a magnetita y hematita, siendo la magnetita la que presenta una menor cantidad, ya que sólo aparecen dos picos; (220) y (400) que se deben a este material. En MEB y AFM se observan nano-cristales que están aglomerados con un tamaño de 66 nm para la muestra a mayor temperatura, 2 – 600. Para la muestra sin tratamiento térmico, las micrografías indican que el polímero encapsula los nano-cristales y esto impide que se pueda observar el espectro de Moessbauer para esta muestra; sin embargo 2 – 400 presenta un doblete, el cual se atribuye a la presencia de nano-cristales de magnetita o maghemita y hematita. En el espectro de 2 – 600 se presenta una oxidación de la magnetita a hematita, disminuyendo así la cantidad presente en la muestra. Aún con la presencia del polímero en la muestra 2 – TA, se observa un comportamiento ferrimagnético en el ciclo de histéresis.

Modificando las variables en el experimento #3 se obtuvo las fases de maghemita y hematita. Todo el proceso del experimento se realizó bajo una atmósfera inerte (gas argón). En DRX se observan dos patrones de reflexión, los cuales se atribuyen en cuanto a cantidad a un 50% de cada fase. Una de las fases corresponde a la hematita y la otra al parecer a la maghemita, pero la existencia de esta última no es suficiente corroborarla con DRX, debido a que la maghemita es isoestructural a la magnetita. El análisis de la muestra 3 – 400 por espectroscopia Moessbauer nos confirma la presencia de maghemita en la muestra, ya que el campo hiperfino que se muestra es de 496,9 KOe, que esta por debajo del campo hiperfino de la maghemita, 499 KOe, que se muestra en la literatura [46]; además indica la existencia de nano-cristales de hematita y maghemita, debido a la disminución del campo hiperfino y del sexteto que aparece. Esta existencia de nano-cristales en la muestra se confirma en las micrografías de MEB y AFM, porque en MEB en las muestras de 400 y 600 °C se observan aglomerados de tamaño nanométrico

y AFM en 600 °C tienen un tamaño promedio de 34 nm. Finalmente en VSM se muestra un comportamiento ferrimagnético que se debe a la presencia de maghemita en la muestra.

Como último experimento se realizó el #4, con el propósito de obtener una sola fase de magnetita o maghemita. En este proceso la disolución del precursor se realizó bajo una atmósfera ambiente y la cantidad de agua destilada, el pH y los tratamientos térmicos se modificarón. Como resultado se obtuvo en los difractogramas la presencia de maghemita y hematita, pero con una mayor cantidad de esta última presente en la muestra. Como se menciono anteriormente, fue necesario confirmar la presencia de maghemita por medio de espectroscopia Moessbauer, con el cual se confirmo la presencia de maghemita, pero en una cantidad mucho menor a la hematita en la muestra 4 – 600, debido a que solo aparece un sexteto en el espectro y el campo hiperfino es de 508,57 KOe que esta aproximado a el valor que se muestra en la literatura [46]. En MEB y AFM se muestran cristales de tamaño nanométrico que se encuentran aglomerados, con un tamaño promedio de 43 nm y 65 nm para las muestras 4 – 450 y 4 – 600 respectivamente. En VSM las muestras analizadas 4 – *TA* y 4 – 150 presentan un comportamiento ferrimagnético debido a la presencia de maghemita en la muestra.

De manera general se concluye que bajo una atmósfera ambiente y un pH ácido se produce hematita, que como indica la literatura [3], es la fase más estable en una atmósfera ambiente. Realizando los experimentos bajo una atmósfera reductora de argón impide la oxidación por completo de las muestras. Además por debajo de 400 °C el polímero utilizado en la síntesis desaparece dejando solo la fase cristalina. También se indica en todas las caracterizaciones realizadas a las muestras, la presencia de nano-cristales y que estos nano-cristales conforme se aumenta el tratamamiento térmico se aumenta el tamaño de grano, al igual que se encuentran aglomerados y se observa que la distribución de los cristales no es homogénea, es decir, se tienen diversos tamaños de grano en cada una de las muestras. Como el tamaño de los aglomerados esta entre 34 y 131 nm, entonces se puede atribuir a que el tamaño de los cristales este entre 20 y 110 nm. Los valores de magnetización de saturación y coercitividad dependen de la temperatura de calcinación, del grado de cristalinidad y del tamaño de los cristales. Se observa que los cristales con mayor tratamiento térmico mejoran las propiedades magnéticas, ya que la magnetización de saturación para estas muestras es mayor que la presentada por las muestras con menor tratamiento térmico.

El método ofrece la ventaja de sintetizar nano-cristales de óxidos de hierro, por medio de la modificación de sus condiciones de síntesis.

5.1. Perspectivas

Dentro de las perspectivas de este trabajo esta:

- Cuantificar la cantidad de magnetita, maghemita y hematita obtenidas en las muestras.
- Realizar un estudio más detallado por espectroscopia Moessbauer de las muestras.
- Estudiar otras variables en la síntesis que influyan en el tamaño y la estabilidad de los cristales.
- Separar los aglomerados de granos observados por MEB y AFM por métodos físicos como lo es el ultrasonido o con la adición de algún reactivo con el fin de obtener solo los nano-cristales, que permitan obtener mayor información sobre la forma, tamaño y estructura cristalina.
- Analizar más las condiciones de síntesis para obtener solo una fase en los resultados.
- Caracterizar los nano-cristales por TEM.
- Funcionalizar los nano-cristales con el objetivo de ser empleadas en fines biomédicos.

Bibliografía

- [1] J.G. Santos, L.B. Silveira, A.C. Oliveira, V.K. Garg, B.M. Lacava, A.C. Tedesco y P.C. Morais, (2008), *Mossbauer investigation of maghemite-based glycolic acid nanocomposite*, Springer Science.
- [2] M. Abu Bakar, W.L. Tan, N.H.H. Abu Bakar, (2007), *A simple synthesis of size-reduce magnetite nano-crystals via aqueous to toluene phase-transfer method*, Science Direct, Journal of Magnetism and Magnetic Materials.
- [3] J.E. Hamann, G. Pérez, C.A. Barrero, A.L. Morales y G.M. Da Costa, (2004), *Caracterización de hematitas dopadas con Zn obtenidas a partir de oxinatos de Fe-Zn tratados térmicamente*, Revista colombiana de física, Vol. 36.
- [4] J.D. Bentacur, J. Restrepo, O. Arnache, J. Mazo-Zuluaga, A.L. Morales, C.A. Barrero, J.J. Fernández, O. Pérez y A. Bohórquez, (2002), *Análisis Mossbauer de la transformación hematita a magnetita bajo tratamiento térmico en atmósfera controlada*, Revista colombiana de física, Vol.34, N.2.
- [5] Milagros Ramos y Claudia Castillo, (2011), *Aplicaciones biomédicas de las nanopartículas magnéticas*, CONCYTEG 6, 72, pag. 629 – 648.
- [6] Salazar Pérez Aldo, (2011), *Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 y su inclusión en nanopartículas poliméricas para posibles aplicaciones biomédicas*, Tesis de licenciatura, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, Cuatitán Izcalli, Estado de México.
- [7] Cerón Loayza María Luisa, (2001), *Estudio mineralógico de suelos agrícolas por espectroscopía Mossbauer*, Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

- [8] Sánchez Sánchez Angel, (2006), *Síntesis de nanopartículas de maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$)*, Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México D.F.
- [9] Corredor Acuña Jacqueline y Echeverría Echeverría Félix, (2007) *Síntesis de óxidos de hierro nanoparticulados*, Scientia et Technica Año *XVIII*, Universidad Tecnológica de Pereira.
- [10] A.J. Moulson y J.M. Herbert, (1990), *Electroceramics, Materials, Properties and Applications*, Cambridge, Ed. Chapman Hall.
- [11] Arturo I. Martínez, M.A. García-Lobato y Dale L. Perry, (2009), *Study of the properties of iron oxide nanostructures*, Nova Science Publishers, Inc.
- [12] Aryn S. Teja, Pei- Yoong Koh, (2009), *Synthesis, properties and applications of magnetic iron oxide nanoparticles*, Science Direct, Progress in crystal growth and characterization of materials.
- [13] Fernández Juan C., (2004), *Electromagnetismo* Departamento de Física, Facultad de Ingeniería, www.fi.uba.ar .
- [14] Getzlaff Mathias, (2008), *Fundamentals of Magnetism*, New York, Ed. Springer.
- [15] Tipler Mosca, (2003), *Física para la ciencia y la tecnología*, Barcelona, España, 5ª Ed., Editorial Reverté.
- [16] J. Mazo-Zuluaga, C.A. Barrero, J. Díaz-Terán, A. Jerez, J. Restrepo y A.L. Morales, (2001), *Transformación magnetita-hematita inducida térmicamente*, Revista colombiana de física, Vol. 33, *N*o2.
- [17] J.G. Castaño, C. Arroyave, (1998), *La funcionalidad de los óxidos de hierro*, Revista de metalurgia, pág. 276 – 280.
- [18] Alejandro Gómez Roca, (2009), *Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina*, Tesis de doctorado, Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid, Departamento de Materiales Particulados, Universidad Complutense de Madrid, Madrid.

- [19] Jeaneth Patricia Urquijo Morales, (2007), *Síntesis de nanopartículas magnéticas y su implementación como ferrofluidos*, Tesis de maestría, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Instituto de Química, Medellín.
- [20] M. Faraji, Y. Yamini y M. Rezaee, (2010), *Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization and applications*, Journal of the Iranian chemical society, Vol. 7, N.1, pag. 1 – 37.
- [21] Romero Vargas Sofía, (2011), *Efecto de diversos recubrimientos sobre las propiedades magnéticas de partículas superparamagnéticas de Fe_3O_4* , Tesis de doctorado, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Instituto Politécnico Nacional, México, D.F.
- [22] Alvarez Parodi Agustina, Castañeda Tomás, Del Fueyo Celeste, Lapuh Ivana, Stroppa Antonella, (2012), *Síntesis y caracterización de ferritas de Co, Mn, Fe y Ni*, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.
- [23] B.D. Cullity, C.D. Graham, (2009), *Introduction to Magnetic Materials*, New Jersey, Ed. Wiley, 2^{da} Ed.
- [24] Askeland Donald R., Fulay Pradeep P., Wright Wendelin J., (2011), *Ciencia en ingeniería de materiales*, Ed. Cengage learning, 6^{ed}, páginas 767 – 786.
- [25] Santana Vázquez Maricela, (2012), *Síntesis y caracterización de nanopartículas monodispersas de magnetita Fe_3O_4 para el tratamiento de cáncer por hipertermia*, Tesis de licenciatura Facultad de Química, UNAM, México, D.F.
- [26] Jing Xu, Haibin Yang, Wuyou Fu, Kai Du, Yongming Sui, Jiuju Chen, Yi Zeng, Minghui Li y Guangtian Zou, (2007), *Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials.
- [27] Gino Picasso , Jaime Vega , Rosario Uzuriaga y Gean Pieer Ruiz, (2012), *Preparación de nanopartículas de magnetita por los métodos sol-gel y precipitación: estudio de la composición química y estructura*, Revista Soc. Química Perù.
- [28] Raul Valenzuela, (1994), *Magnetic ceramics*, Great Britain, Cambridge University Press.

- [29] Laboratorio de nanotecnología, (2012), *Proceso sol-gel*, Universidad Autónoma Metropolitana, Instituto Nacional de Neurología y Neurocirugía, www.labnano.org.mx/esp/proceso_sol-gel.htm.
- [30] G. Carabalí, E. Chavira, I. Castro, E. Bucio, L. Huerta, J. Jimenez-Mier, (2012), *Novel Sol-Gel methodology to produce LaCoO₃ by acrilamide polymerization assisted by γ -irradiation*, Radiation Physics and Chemistry, Volume 81, Issue 5, p. 512 – 518.
- [31] Jesús Gracia Mora, *Química inorgánica*, <http://depa.fquim.unam.mx/QI/ncoord/quelato.htm>
- [32] Bolaños Chombo Vicente, (2001), *Química Analítica Cualitativa (Reacciones en solución)*, Universidad Autónoma de los Estados de México.
- [33] V.H. Ortiz Iturbe, A. Barra Palos, E. Chavira, ((2010)), *Nanocerámicas por sol gel polimerizado con acrilamida*, Materiales Avanzados, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, pág. 41 – 44.
- [34] Marco Antonio Garza Navarro, Moisés Hinojosa Rivera y Virgilio Ángel González González, (2006), *Desarrollo de nanocompuestos superparamagnéticos quitosán/magnetita*, Revista Ingenierías, Vol. IX, No. 33.
- [35] Elton N. Kaufmann, (2003), *Characterization of materials, vol. 1*, New Jersey, Ed. John Wiley Sons.
- [36] *Métodos de análisis térmico*, [http : //ocw.uc3m.es/ciencia – e – oioin/caracterizacion – de – materiales/material – de – clase – 1/ApuntesMeTODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf](http://ocw.uc3m.es/ciencia_e_oioin/caracterizacion_de_materiales/material_de_clase_1/ApuntesMeTODOS_DE_ANALISIS_TERMICO.pdf)
- [37] B.D. Cullity, (1978), *Elements of X-ray diffraction*, 2^{da} ed., Addison-Wesley.
- [38] O.C. Wells, (1974), *Scanning Electron Microscopy*, New York, McGraw-Hill.
- [39] José L. Ojeda Sahagún, (1997), *Métodos de microscopía electrónica de barrido en biología*, Universidad de Cantabria.
- [40] Marquina F. Vivianne, Gómez G. Raúl, *Espectroscopía Mossbauer*, Facultad de Ciencias, UNAM, [sistemas.fciencias.unam.mx/ fam/EsMossb.pdf](http://sistemas.fciencias.unam.mx/fam/EsMossb.pdf)

- [41] S.M. Montemayor, L.A. Gacía-Cerda y J.R. Torres Lubián, (2004), *Uso de una resina polimérica en la formación de nanopartículas magnéticas dentro de una matriz de sílice*, Superficies y vacío, Vol. 7, núm. 2.
- [42] Yan Weia, Bing Hanb, Xiaoyang Hua, Yuanhua Linc, Xinzhi Wangd y Xuliang Denga, (2012), *Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles and their magnetic properties*, Procedia engineering, Sciencedirect.
- [43] J. Vidal-Vidal, J. Rivas, M.A. López-Quintela, (2006), Colloid Surf. A 288, 44.
- [44] J. Wang, J. Sun, Q. Sun, Q. Chen, (2003), Mater. Res. Bull. 38, 1113.
- [45] T. Hyeon, S.S. Lee, J. Park, Y. Chung, H.B. Na, (2001), J. Am. Chem.Soc. 123, 12798.
- [46] Greenwood N.N. y Gibb T.C., (1971), *Mossbauer Spectroscopy*, London, Chapman and Hall Ltd.
- [47] Cornelius Klein y Cornelius S. Hurlbut Jr., (2003), *Manual de mineralogía, basado en la obra J.D. Dana*, España, 4 Ed., Editorial Reverté.
- [48] Carlos Pico Marín, María Luisa López García y María Luisa Veiga Blanco, *Cristaloquímica de materiales*, Ed. Síntesis

Apéndice A

Técnicas de caracterización

Análisis Térmico [35, 36]

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TG), mientras que la medida de los cambios de energía constituyen la base del análisis térmico diferencial (ATD) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Es decir, la termogravimetría nos dice cuando una muestra pierde o gana peso y cuanto; mientras que el ATD y DSC nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico y a menudo es capaz de medir la variación de calor.

Métodos termogravimétricos

En un análisis termogravimétrico se registra de manera continua la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, ya sea en función de la temperatura o en función del tiempo. En el primer caso, se le conoce como experimento dinámico, la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo, se le conoce como experimento isoterma, la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Los instrumentos empleados en termogravimetría constan:

- Balanza analítica sensible

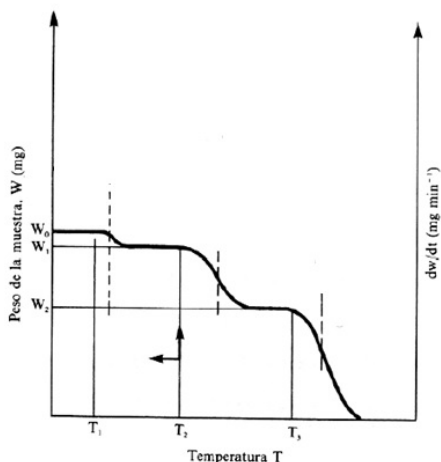


Figura A.1: Esquema de un termograma.

- Un horno
- Un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte o ambiente.
- Un microprocesador/ microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos.

Preparación de la muestra

La figura A.2 muestra un esquema sobre la manipulación de la muestra para situarla en el interior del horno de la balanza termogravimétrica. Se adiciona una cantidad pequeña de muestra sobre una cápsula de platino y esta se suspende. Mediante un soporte, de un alambre en forma de gancho quedando en el interior del horno, que se encuentra aislado del exterior mediante un tubo de vidrio. La propia termobalanza se utiliza para pesar la masa inicial de muestra.

Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica como puede ser la determinación de calores específicos, puntos de ebullición y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción de determinación de otras transiciones de primer y segundo orden.

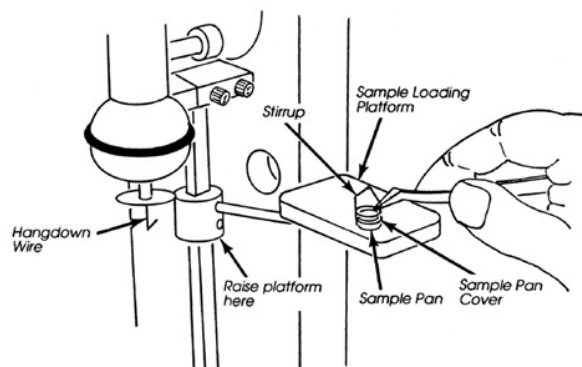


Figura A.2: Esquema de la colocación de la muestra en el horno de la balanza termogravimétrica.

Cualquier reacción polimérica acompañada por un cambio entálpico puede ser seguida por DSC. Esta técnica es muy utilizada para el estudio de polimerizaciones. La reacción de formación del polímero tiene lugar con desprendimiento de calor de polimerización. La velocidad con que se desprende este calor está relacionada con el desarrollo de la reacción, lo que permite el estudio de la cinética de polimerización.

La finalidad de la calorimetría diferencial de barrido es registrar la diferencia en el cambio de entalpía que tiene lugar entre la muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura o el tiempo, cuando ambos están sometidos a un programa controlado de temperatura. La muestra y la referencia se alojan en dos pocillos idénticos que se calientan mediante resistencias independientes. Cuando en la muestra se produce una transición térmica (un cambio físico o químico que da lugar a una liberación o absorción de calor), se adiciona energía térmica a la muestra o a la referencia, con objeto de mantener ambas a la misma temperatura. Debido a que la energía térmica es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de la transición. Es decir, el DSC mide la energía que es necesaria suministrar a la muestra para mantenerla a idéntica temperatura que la referencia.

Un DSC convencional consta de un horno calorimétrico, un sistema de gas de purga y un proce-

sador para el control del instrumento y la adquisición de datos.

Transiciones

La siguiente figura A.3 muestra los procesos en los termogramas que se obtienen por DSC.

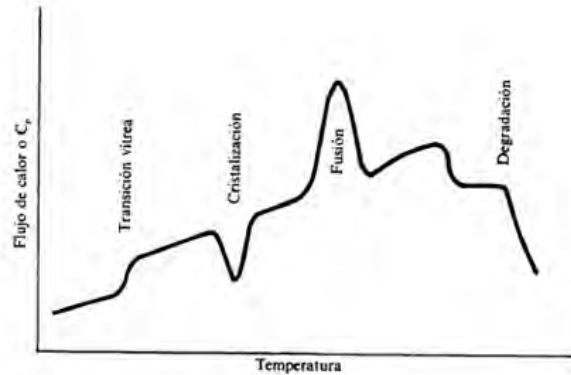


Figura A.3: Termograma típico de un polímero semicristalino.

Difracción de Rayos X (DRX) [37]

La radiación es producida en el tubo de rayos x, el cual contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos. La radiación x obtenida al irradiar un cuerpo (ánodo) con un haz acelerado de partículas cargadas se caracteriza por tener una amplia banda de radiación continua (bremsstrahlung radiación blanca) producida debido al frenando de los electrones incidentes por los núcleos atómicos del ánodo. Pasado un cierto potencial límite aparece un conjunto de líneas agudas superpuestas al espectro continuo.

La figura A.4 muestra la evolución del espectro continuo de rayos x al incrementarse el voltaje de aceleración de los electrones que inciden sobre un blanco de Mo .

En la figura A.5 se presenta un esquema de la óptica de un difractómetro de polvos. Donde la muestra se coloca en el centro del círculo del difractómetro. En la variante que se muestra,

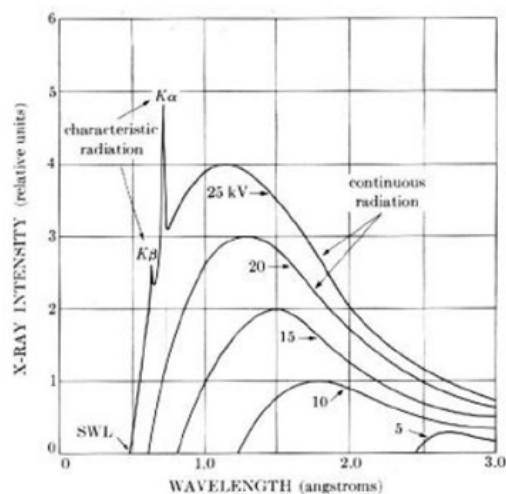


Figura A.4: Diagrama de la evolución del espectro continuo de rayos x.

llamada geometría simétrica $\theta - \theta$, el generador de rayos x y el detector se mueven sincronizadamente por el círculo a partir de la posición $\theta = 2\theta = 0$, en que ambos dispositivos se encuentran al nivel de la horizontal definida por la muestra. Esta geometría permite que para cualquier ángulo de dispersión 2θ , los rayos x difractados por la muestra se enfoquen a la entrada del detector. La electrónica del equipo va registrando la dependencia de la intensidad difractada por la muestra como función del ángulo de dispersión, hasta casi toparse en $2\theta \rightarrow 180^\circ$ el detector y el generador. Finalmente el recorrido del generador y el detector por un intervalo dado $\theta - 2\theta$ da lugar a una colección de picos que son representados gráficamente en un difractograma.

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

$$n\lambda = 2d \sin \theta_{hkl}$$

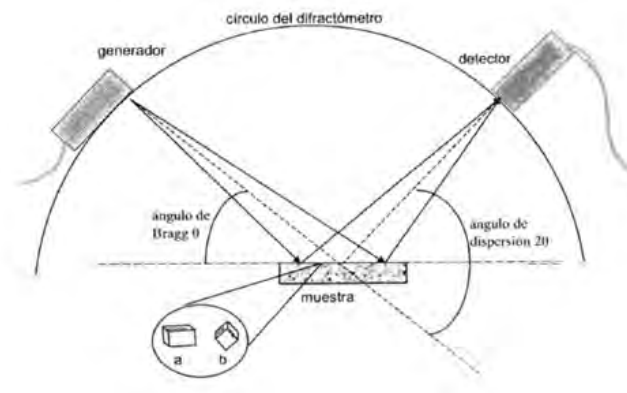


Figura A.5: Diagrama de un difractograma de polvos.

Microscopía Electrónica de Barrido [38, 39]

El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones enfocado para escanear la superficie de las muestras, produciendo una gran cantidad de señales que se observan en la siguiente figura A.6



Figura A.6: Diagrama que representa las diversas señales que se generan con la interacción del haz de electrones sobre la muestra y las regiones en las cuales se detectan estas señales.

En la mayoría de los casos cuando el electrón incidente choca con la superficie de la muestra, la energía que tiene el electrón le permite penetrar en la muestra a una cierta distancia, antes de encontrar y colapsar con el núcleo de la muestra. El haz de electrones primario produce lo que

se conoce como una primera región de impacto, donde se produce una diversidad de señales. El tamaño y forma de esta zona depende de la energía del haz de electrones y del número atómico y por lo tanto de la densidad de la muestra.

En el siguiente diagrama A.7 se muestra la estructura de el microscopio electrónico de barrido.

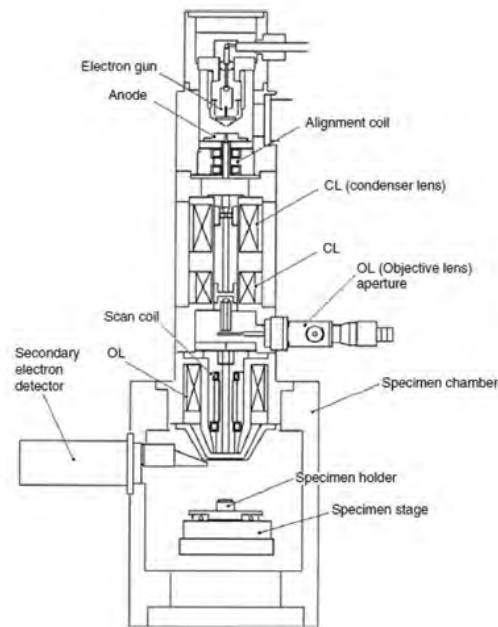


Figura A.7: Diagrama del microscopio electrónico de barrido.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones con energía de 20 KV, la cual barre la superficie de la muestra, y los electrones que emite la muestra dan como resultado la imagen de la superficie. Para obtener la imagen se utilizan principalmente los electrones secundarios (electrones de baja energía que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra, es decir, lo más cercanos a la superficie; debido a la colisión con el haz incidente) que permiten trabajar con mayor resolución en el estudio topográfico de la superficie.

Microscopía de fuerza atómica [35]

El principio básico de este microscopio es medir las fuerzas de interacción entre una punta afilada de sondeo y la superficie de la muestra en estudio.

La técnica emplea una punta con un radio aproximado de 10 nm, que se monta en un cantilever (palanca resorte). El microscopio se basa en las fuerzas electrostáticas, magnéticas, etc, entre la punta y la superficie de la muestra lo que cuasa que el cantilever se doble o se salga de su trayectoria. Un detector mide las deformaciones del cantilever conforme la punta barre sobre la muestra. Estos datos son procesados en una computadora que genera un mapa topográfico de la superficie de la muestra.

La fuerza más importante que contribuye al doblamiento del cantilever son las interacciones de Van Der Waals, éstas depende de la distancia entre la punta y la muestra, figura A.

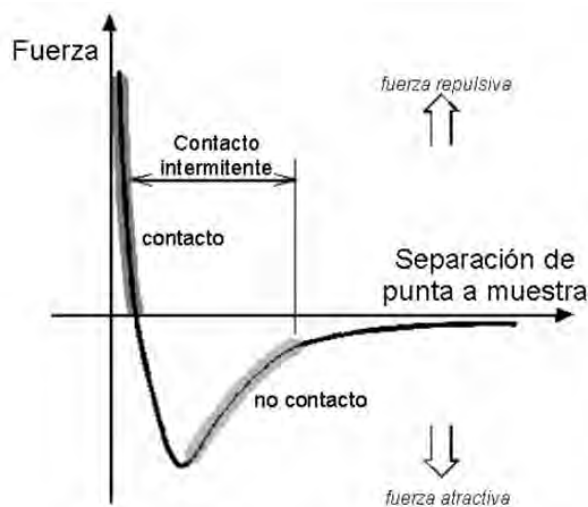


Figura A.8: Curva de fuerza interatómica en función de la distancia.

En la gráfica se observan dos regímenes de distancia, el primero es un régimen de contacto (línea negra) y el segundo de no contacto (línea gris). El régimen de contacto indica que el cantilever se encuentra sostenido a unos pocos angstroms sobre la superficie y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es de tipo repulsiva. En el régimen de no contacto, el cantilever se encuentra sostenido en el orden de una decena a centenares de angstroms de la superficie de la

muestra, y la fuerza interatómica entre el cantilever y la muestra es atractiva.

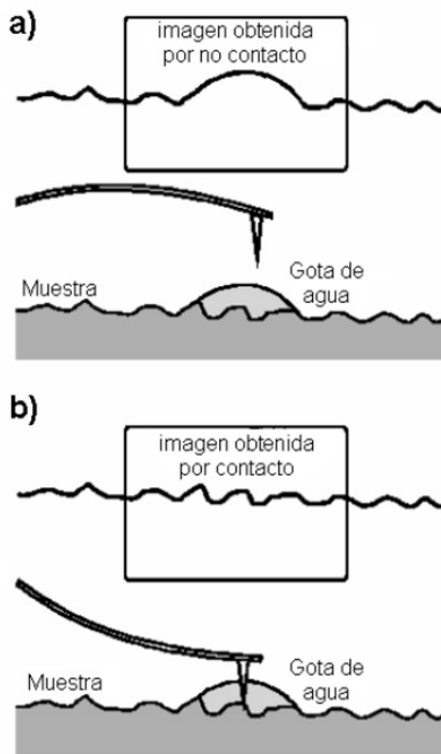


Figura A.9: Imágenes de AFM de una superficie con una gota de agua.

Espectroscopía Moessbauer [40]

El efecto Mossbauer es la absorción y emisión resonantes, por núcleos atómicos, de rayos gamma γ libres de retroceso, fue descubierto por R.L. Mossbauer en 1957. La espectroscopía Mossbauer (EM) es una técnica de muy alta resolución ($\frac{1}{10^{12}}$) en energía basada en el efecto Mossbauer.

Consideremos un núcleo radioactivo de cierta especie isotópica en el estado excitado de energía E_e que experimenta una transición resonante al estado fundamental de energía E_f emitiendo un fotón γ de energía E_γ . Bajo ciertas condiciones este fotón puede ser absorbido por otro núcleo de la misma especie isotópica en su estado fundamental, de manera que: $E_0 = E_e - E_f = E_\gamma$,

este fenómeno se llama absorción γ resonante nuclear. Esto se muestra en la figura A.10. El sentido inverso de este proceso determina la emisión γ resonante nuclear.

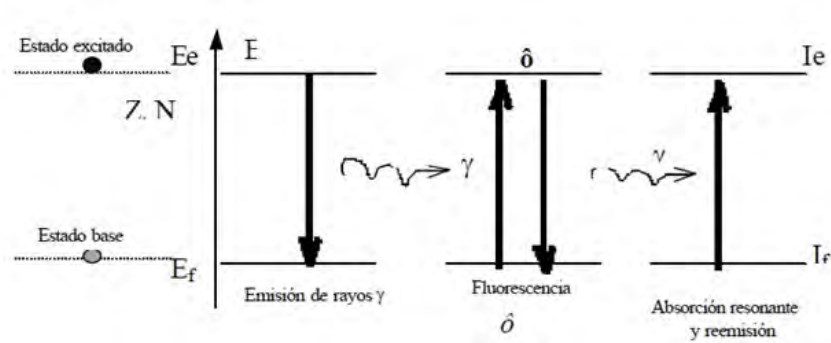


Figura A.10: **Representación esquemática del proceso de absorción y emisión resonantes de rayos gamma.**

Después de producirse la absorción resonante del rayo γ por el segundo núcleo, este permanece en el estado excitado por el tiempo de vida media τ y luego decae al estado fundamental por emisión γ o conversión interna. Este proceso se llama fluorescencia nuclear.

La emisión/ absorción nuclear resonante de rayos γ ocurre con muy baja probabilidad en átomos aislados, debido a la pérdida de energía por los efectos de retroceso, ya sea en emisión o absorción. En estos procesos se debe tener en cuenta el efecto de retroceso por la alta energía de esta radiación. La energía de retroceso viene dada por:

$$E_R \approx \frac{E_\gamma^2}{2mc^2}$$

donde E_γ es la energía del fotón emitido o absorbido, m es la masa del átomo y c la velocidad de la luz.

Forma de la línea de absorción

Para obtener un espectro Mossbauer la fuente de rayos γ utilizada consiste en núcleos emisores en estado excitado, embebidos en una matriz cristalina. La radiación emitida por estos núcleos

es reabsorbida por los núcleos del sistema bajo estudio.

La energía efectiva del rayo γ puede modificarse si la fuente y el absorbedor están en movimiento relativo con una velocidad V , de tal manera que la energía difiere de E_γ por un pequeño corrimiento Doppler $\varepsilon = \frac{V}{c}E_\gamma$. Si los valores de E_γ de la fuente y el absorbedor coinciden a una cierta velocidad, la absorción resonante tendrá un máximo y el número de cuentas del detector tendrá un mínimo. A velocidades mayores o menores la resonancia disminuirá hasta que sea cero. El aspecto de un espectro Mossbauer en una gráfica de intensidad transmitida versus la velocidad Doppler entre la fuente y el absorbedor, es decir, versus la energía efectiva del rayo γ se muestra en la figura A.11.

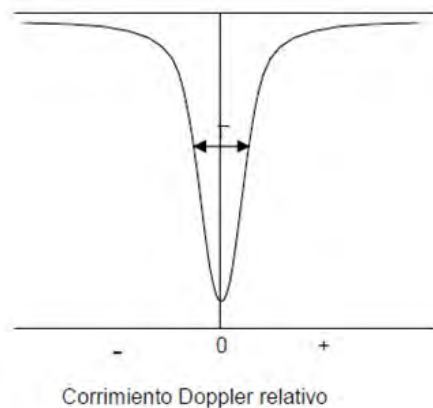


Figura A.11: **Espectro Mossbauer de transmisión en función del corrimiento Doppler.**

La forma de la línea de absorción es derivable. Si la probabilidad de emisión de retroceso de la fuente es f_f y la radiación tiene un ancho de línea Γ , la distribución de energías en torno a la energía de los fotones emitidos E_γ viene dada por la fórmula de Breit-Wigner:

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

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

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

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

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

y donde I_b y I_e son, respectivamente, el espín nuclear del estado básico y del estado excitado y α es la constante de conversión interna.

Isótopos mossbauer

Para observar el efecto Mossbauer se deben de cumplir varios requisitos:

1. La energía del rayo γ debe estar en el intervalo entre 10 y 150 keV , de preferencia menor que 50 KeV , ya que tanto la fracción Mossbauer f como la sección transversal resonante σ_0 decrece cuando E_γ crece.
2. La vida media del primer estado excitado del núcleo, la cual determina el ancho de línea Γ , debe estar entre 1 y 100 ns, ya que si esta es más grande, Γ es muy estrecha y cualquier vibración mecánica puede destruir la resonancia; si es más pequeña, la línea es tan ancha que puede ocultar las interacciones hiperfinas.
3. Para que una fuente tenga utilidad práctica, debe existir un precursor con una vida media larga, para que pueble continuamente al estado excitado.
4. El isótopo en su estado básico debe ser muy abundante.

Interacciones hiperfinas

El núcleo Mossbauer tiene un momento magnético que interactúa con los campos eléctricos y magnéticos del entorno produciendo muy pequeñas alteraciones en los niveles de energía del estado del sólido al que pertenecen. Estas interacciones en que participan los núcleos se llaman interacciones hiperfinas. Las interacciones consideradas en la espectroscopía Mossbauer son tres:

1. La interacción electrostática entre los orbitales electrónicos s . Este efecto produce un corrimiento de la velocidad cero en la línea de absorción y es conocido como el corrimiento isomérico δ .

2. La interacción electrostática entre el gradiente de campo eléctrico y el momento cuadrupolar eléctrico nuclear, generado por los alrededores en el núcleo. es llamado corrimiento cuadrupolar (2ε) o desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_q)s.

3. La interacción magnética entre el momento magnético del núcleo y un campo magnético, que puede ser interno o externo al núcleo llamado Zeeman nuclear que depende del campo hiperfino (Hhf).

Corrimiento Isomérico

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

$$W_0 = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0} \int_0^\infty |\Psi(r)|^2 \frac{d\tau}{r}$$

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

$$W = \frac{1}{10\varepsilon_0} Ze^2 R^2 |\psi_s(0)|^2$$

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

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

$$\Delta W = \frac{1}{5\varepsilon_0} Ze^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} |\psi_s(0)|^2$$

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

$$\delta = \frac{1}{5\epsilon_0} Ze^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} (|\psi_s(0)_A|^2 - |\psi_s(0)_f|^2)$$

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

Interacción cuadrupolar eléctrica

Cualquier un núcleo con un espín mayor que $\frac{1}{2}$ tiene una distribución de carga asimétrica. La magnitud de la deformación de esta se conoce como el momento cuadrupolar nuclear Q y viene dado por:

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

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

Interacciones magnéticas

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

El hamiltoniano que describe la interacción dipolar magnética está dado por

$$H = -\mu H = -g\mu_N I H$$

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

$$E_m = -\frac{\mu H m_z}{I} = g\mu_N H m_z$$

donde m_z es el valor propio de I_z ($m_z = I, I-1, \dots, -I$) es decir, la interacción rompe totalmente la degeneración y desdobra un nivel con espín nuclear I en $2I+1$ subniveles. Las reglas de selección en el caso de transiciones dipolares magnéticas ($\Delta m_z = 0, \pm 1$) determina el número de líneas observadas.

Interacciones combinadas

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

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

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

en donde θ es el ángulo entre la dirección del campo magnético y el eje z de tensor gradiente del campo eléctrico.

En la práctica el espectro Mossbauer puede ser muy complejo debido a varios hechos: pueden existir varios sitios inequivalentes que el Fe puede ocupar en el material bajo estudio, en los cuales existan interacciones combinadas, el hierro puede intervenir en varios estados de oxidación; la estructura cristalina del material puede tener un desorden parcial, o total (amorfa) dando lugar a una distribución de campos internos, tanto eléctricos como magnéticos, etc.

Arreglo experimental

El diseño experimental de un espectrómetro Mossbauer se muestra en la figura A.12 y consta de:

- Fuente Mossbauer de Co^{57} (radiación γ).
- Servosistema de movimiento.
- Absorbedor o muestra.
- Horno o crióstato.
- Detector.
- Sistema de amplificación.
- Tarjeta de multicanal.
- Computadora.

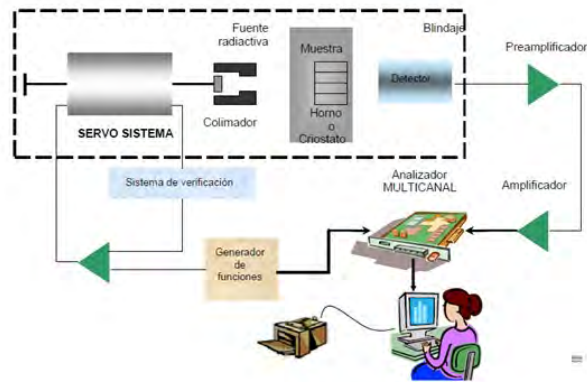


Figura A.12: Diagrama de un espectro Mossbauer.

La observación de un espectro Mossbauer requiere de una comparación entre la intensidad transmitida por el absorbedor, en y fuera de resonancia. Para lograr esto, es necesario que exista un movimiento relativo entre la fuente y el absorbedor. Una manera de lograrlo es moviendo la fuente radioactiva con aceleración constante en sincronía con el barrido de los canales del

multicanal, de tal forma que con cada canal se pueda asociar esencialmente una velocidad.

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

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

La radiación transmitida a través del absorbedor es recibida por un detector, que es un contador proporcional, y la señal se preamplifica y se amplifica. Estos pulsos pasan a la tarjeta multicanal (la cual puede operar en forma de análisis de altura de pulsos o bien como multiescalador) que esta instalada en una computadora, en la cual se hace la discriminación de la radiación, operandola como analizador de altura de pulsos, con ellos se pueden eliminar los pulsos de energía mayores y menores que la de $14,4KeV$. La tarjeta se opera en forma de multiescalador y los datos se registran y almacenan en la computadora.

Magnetometría de muestra vibrante (VSM)[25]

Un magnetómetro de muestra vibrante consta de un electroimán (para campos menores de 3 T) o una bobina superconductor (para campos magnéticos altos) que se encargan de generar el campo magnético sobre la muestra, dos bobinas de detección que son las encargadas de registrar la fuerza electromotriz generada por el movimiento de la muestra, una cámara de temperatura que está rellena de He (protegida por una camisa de N_2 para evitar su rápida evaporación) que se ocupa de alcanzar y mantener la temperatura deseada en la medida, un dispositivo de vibración de la muestra que se ocupa de hacerla vibrar a una frecuencia y amplitud deseadas, un amplificador de señal para aumentar la sensibilidad de la medida y por último un ordenador desde el cual se controla el estado del magnetómetro, el tipo de experimento a realizar, las variables de éste y el registro de las distintas medidas llevadas a cabo por el magnetómetro.

Para obtener la medida del momento magnético de la muestra, ésta se sitúa entre las bobinas de detección, vibrando a una frecuencia y amplitud característica. Al aplicar un campo magnético

Apéndice B

Cantidad de precursores utilizados para la formación del gel

Para agregar el EDTA a la síntesis del gel se realizó el siguiente cálculo:

Datos utilizados:

Peso molecular de $Fe_3O_4 = 231,53 \text{ g/mol}$

Pureza EDTA = 99 %

Peso molecular EDTA = 292,25 g/mol

$$\text{Cantidad de EDTA} = (\text{cantidad de } Fe_3O_4) \left(\frac{1 \text{ mol } Fe_3O_4}{231,53 \text{ g/mol}} \right) \left(\frac{3 \text{ mol } Fe}{1 \text{ mol } Fe_3O_4} \right) \left(\frac{1 \text{ mol EDTA}}{3 \text{ mol } Fe} \right) \left(\frac{292,25 \text{ g/mol}}{1 \text{ mol EDTA}} \right) \left(\frac{100}{99} \right)$$

De acuerdo a la cantidad de disolución inicial que se tiene, se agregan las siguientes cantidades de precursores para la formación del gel:

Tabla B.1: Cantidad de precursores empleados para formar el gel

Cantidad (%)	Precursor
10	acrilamida, C_3H_5NO
1	metilénbisacrilamida, $C_7H_{10}N_2O_2$
1	azobisisobutironitrilo $C_8H_{12}N_4$