

00347
4
21-

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**ESTUDIO DE PARTÍCULAS MAGNÉTICAS
DISPERSAS EN UNA MATRIZ POLIMÉRICA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS
(CIENCIA DE MATERIALES)**

**P R E S E N T A
MARÍA ESTHER MATA ZAMORA**

**DIRECTOR: DR. JOSÉ MANUEL SANIGER BLESA
CODIRECTOR: DR. RAÚL ALEJANDRO VALENZUELA MONJARAS**

MÉXICO, D. F.

1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Agradezco especialmente al Dr. José Saniger la dirección, ayuda y estímulo en la elaboración del presente trabajo.

Al Dr. Raúl Valenzuela la dirección, el apoyo y comentarios para llevar a buen término el presente trabajo.

A los miembros del jurado: Dr. Jesús Herias, Dr. Jacobo Gomez, Dra. Elizabeth Chavira, Dra. Hailin Hu y M. en C. María del Pilar Gutierrez, por los comentarios y sugerencias para mejorar este trabajo.

Al M. en C. Humberto Arriola por sus valiosos conocimientos, asesoría y cooperación para la obtención de los espectros Mössbauer.

A la M. en C. Leticia Baños por su indispensable ayuda en la obtención y análisis de los difractogramas de rayos X.

Al Fis. Esteban Amano por el apoyo técnico, su dedicación y valioso tiempo brindado para la obtención de las curvas de magnetización.

Al Fis. José Gpe. Bañuelos por su apoyo técnico en la obtención de las imágenes por MFA.

A la sección de dibujo del Centro de Instrumentos por la elaboración de algunas de las figuras presentadas en el texto.

A la sección de la Biblioteca del Centro de Instrumentos por todo el apoyo en lo relacionado a la búsqueda bibliográfica.

Al Centro de Instrumentos de la UNAM, que a través de DGAPA con el proyecto IN-505394, recibí el apoyo económico durante la realización de mis estudios y la elaboración de este trabajo.

A

Ivonne, Andrea,

Alicia y Virginia

Índice

Introducción

Capítulo I. Antecedentes

1.1 Materiales ferrimagnéticos con estructura espinela

1.1.1. Estructura cristalina de las ferritas espinelas.....	1
1.1.2. Espinelas normal e inversa.....	5

1.2 Propiedades magnéticas de las ferritas espinelas

1.2.1. Momentos magnéticos.....	6
1.2.2. Magnetización a saturación de las ferritas espinelas.....	9
1.2.3. Procesos de magnetización y curvas de histéresis.....	12

1.3 Estructuras espinelas con el hierro como catión único

1.3.1. El óxido de hierro Magnetita.....	19
1.3.2. El óxido de hierro Magemita.....	20

1.4 Comportamiento magnético de las partículas pequeñas

1.4.1. Partículas monodominio.....	22
1.4.2. Superparamagnetismo.....	25
1.4.3. Propiedades magnéticas básicas de las partículas finas.....	26

1.5 Preparación de las partículas finas por coprecipitación química

1.5.1. Método de coprecipitación química.....	31
1.5.2. Estabilidad térmica.....	32

1.6 Estructura de los materiales Ácido Poliacrílico-Óxidos Metálicos

1.6.1. Propiedades fisico-químicas del ácido poliacrílico (APA).....	33
1.6.2. Compuestos de Ácido Poliacrílico y Óxidos Metálicos (APA-MO).....	41

Capítulo II. Metodología

2.1 Síntesis de las partículas y del compuesto híbrido

- 2.1.1. Síntesis por coprecipitación química de los óxidos de hierro.....45
- 2.1.2. Síntesis del compuesto APA-Óxido de Hierro (APA-FeO).....47

2.2 Técnicas de caracterización

- 2.2.1. Determinación del tamaño de cristalito por DRX en polvos.....47
- 2.2.2. Imágenes por Microscopía de Fuerza Atómica.....52
- 2.2.3. Correlación espectro infrarrojo-estructura.....55
- 2.2.4. Interpretación del espectro Mössbauer59
- 2.2.5. Curvas de histéresis magnética.....66

Capítulo III. Resultados experimentales e interpretación

3.1 Estructura y composición

- 3.1.1. Difracción de Rayos-X.....69
- 3.1.2. Imágenes por MFA de los precipitados de óxido de hierro.....73
- 3.1.3. Espectroscopia infrarroja.....75

3.2 Comportamiento magnético de las muestras

- 3.2.1. Espectroscopia Mossbauer86
- 3.2.2. Curvas de histéresis magnética91

Capítulo IV Conclusiones.....95

Apéndice A Unidades de magnetización.....97

Referencias.....101

Introducción

El diseño y la síntesis de materiales con dimensiones nanométricas, también llamados materiales mesoscópicos, son de gran interés desde el punto de vista de las nuevas propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas que pueden exhibir. Las dimensiones de tales materiales comprenden tamaños de partícula entre 10 y 100 Å. Aunque se han desarrollado diversos estudios para la síntesis de compuestos semiconductores de tamaño nanométrico, existe relativamente poco trabajo para los materiales magnéticos de dimensiones similares. Las aplicaciones potenciales para estos últimos se dan en el almacenamiento de información [1, 2], imágenes de color [3], bioprocesadores [4], refrigeración magnética [5] y ferrofluidos [1, 6].

De las mayores dificultades que se presentan para estudiar a los materiales de escala nanométrica es que los cúmulos moleculares tienden a agregarse para reducir la alta energía asociada con su área superficial. Para evitar la agregación y promover el aislamiento de las partículas nanométricas se han propuesto sistemas híbridos en los que un componente orgánico sirve de soporte de las partículas pequeñas. Los medios para obtener esta clase de materiales son diferentes, pero en general se pueden clasificar según el tipo de síntesis, en dos grupos. En el primero las partículas de óxidos metálicos se forman *in situ* en lugares específicos de la matriz polimérica para lo que se utilizan resinas de intercambio iónico [7] o reacciones de copolimerización [8]. La otra vía es sintetizar las partículas por separado para después introducir las en el polímero mediante la difusión de éstas en los poros, canales o planos que pudieran formarse como espacios libres en la matriz polimérica [9]. En ambos casos los sitios activos y la estructura del polímero utilizado juegan un rol importante para la estabilidad de las nanopartículas.

Retomando esta última idea se propone como sistema híbrido la dispersión de partículas magnéticas de una ferrita espinela en un polímero que es soluble en agua y que pertenece al grupo de los polielectrolitos: el ácido poliacrílico (APA). El APA es un polímero sintético que tiene una estructura lineal simple, los grupos de ácido carboxílico (-COOH) que pertenecen a la cadena principal le confieren su carácter polielectrolítico cuando se encuentran ionizados en solución. La ionización de los grupos carboxílicos a lo largo de la cadena puede ser parcial o total dependiendo del tipo de interacción entre éstos, las moléculas del solvente, los contraiones y cualquier otro

soluto presente en la solución. El otro aspecto que tiene el APA en solución acuosa es que bajo ciertas condiciones de pH y concentración forma un gel. Estas propiedades le dan un carácter de red polimérica tridimensional que se cree pueden ayudar a promover la dispersión de las partículas nanométricas.

El trabajo se enfoca en determinar la estructura y comportamiento magnético del sistema APA-FeO (ácido poliacrílico-óxido de hierro) en base a la interacción de la matriz polimérica con las partículas sintetizadas por la coprecipitación química de cloruros de hierro en un medio básico. Además, del interés que pudiera tener el compuesto APA-FeO como material magnético, la otra motivación es la de contribuir con los datos experimentales obtenidos por las técnicas de espectroscopia Mossbauer y magnetometría, ya que los sistemas APA-Óxidos Metálicos solo se les ha estudiado sistemáticamente por espectroscopia infrarroja. Para cubrir estos objetivos primero se consideran, en el Capítulo I, los conceptos relacionados con la estructura de las ferritas espinelas desde el punto de vista cristalino y magnético, así, como también de los modelos que dan cuenta del comportamiento magnético de estos óxidos. También aquí se desarrolla una sección para los materiales que están compuestos de partículas pequeñas, donde los efectos del tamaño y el aumento del área superficial en relación al volumen empiezan a tener más importancia que en los materiales masivos. En esta parte se describe además el método de síntesis por coprecipitación química para obtener partículas finas. Al final de este capítulo se abordan los temas relacionados con el sistema APA-Óxidos Metálicos, primero se describen las propiedades del APA, y después las estructuras que forma con los iones u óxidos metálicos. El Capítulo II se refiere a la síntesis de las partículas pequeñas de óxido de hierro con una estequiometría cercana a la magnetita y del compuesto híbrido APA-FeO. En este capítulo también se describen las técnicas de caracterización enfocadas al estudio de la composición, estructura y comportamiento magnético de los óxidos de hierro precipitados y del compuesto APA-FeO. El Capítulo III se refiere a la interpretación de los resultados correspondientes a la estructura, composición y comportamiento magnético de los dos tipos de muestras. Por último en el Capítulo IV se exponen las conclusiones y las expectativas del trabajo.

Capítulo I

Antecedentes

En las tres primeras secciones se revisan algunos conceptos generales acerca de la estructura cristalina y magnética de las ferritas espinelas. Con especial interés se consideran los óxidos de hierro conocidos como magnetita y magemita, puesto que ambos óxidos se encuentran estrechamente relacionados con el proceso de síntesis empleado en este trabajo. En las dos siguientes secciones se hace un recuento de algunos aspectos importantes acerca de las propiedades magnéticas que se esperan cuando las dimensiones de un material se ven reducidas por abajo de un tamaño crítico. En esta parte también se describe el método de coprecipitación química para obtener partícula finas. En la última sección se consideran las propiedades fisico-químicas del ácido poliácrico y de los compuestos APA-Óxidos Metálicos (APA-OM).

1.1 Materiales magnéticos con estructura espinela

1.1.1. Estructura cristalina de las ferritas espinelas

Las ferritas comprenden un grupo de cerámicas magnéticas que se clasifican por su estructura en espinelas, granates y ferritas hexagonales [10]. En general estos compuestos tienen estructuras que se pueden describir como una serie de combinaciones entre poliedros de iones de oxígeno en cuyo interior se alojan los cationes metálicos, la disposición y grado de ocupación dentro de cada estructura cristalina en su conjunto determinan las propiedades magnéticas, que las hacen útiles en múltiples aplicaciones. Dentro de éstas se destacan los medios de registro y lectura magnética, los imanes permanentes y los dispositivos de registro magnetoóptico, entre otros.

Las ferritas espinelas que pertenecen al grupo de las espinelas 2,3 tienen una estructura relativamente sencilla y son las más importantes desde el punto de vista magnético. La designación 2,3 se usa para diferenciar las otras muchas combinaciones diferentes de cationes que pueden formar una estructura espinela en las que se pueden combinar cualesquiera tres cationes

con una carga total de ocho para balancear la carga de los aniones. Por ejemplo: la 2,3 en NiFe_2O_4 ; la 2,4 en Co_2GeO_4 , la 1,3,4 en LiFeTiO_4 , la 1,3 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$, la 1,2,5 en LiNiVO_4 y la 1,6 en Na_2WO_4 . La fórmula química general para las ferritas con estructura espinela (es decir, la misma estructura que el mineral MgAl_2O_4) es MFe_2O_4 , donde M es el ion metálico divalente, generalmente con un radio iónico entre 0,06-0,1 nm. Para la mayoría de las ferritas M es comúnmente un metal de transición tal como el Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, o Cd aunque también se incluyen algunos metales alcalinos terrosos como el Mg y el Ba. Por supuesto es posible hacer compuestos ferrimagnéticos que son solución sólida de dos o más ferritas, por ejemplo las ferritas de Mn-Zn o Ni-Zn que tienen amplia difusión comercial. También el ion trivalente Fe^{3+} se puede reemplazar total o parcialmente por Cr^{3+} y Al^{3+} para dar ferritas puras o mixtas, muchas de las cuales son ferrimagnéticas a temperatura ambiente. De este modo se pueden preparar una gran variedad de series completas de espinelas ferrimagnéticas para aplicaciones específicas.

Desde el punto de vista estructural las ferritas espinelas cuentan con una celda unidad con treinta y dos iones oxígeno (con radio iónico 1,3 Å) en un arreglo cúbico centrado en las caras de empaquetamiento compacto casi perfecto. Este arreglo da lugar a 96 sitios intersticiales, o huecos, de los cuales 32 sitios son octaédricos (es decir, sitios rodeados por 6 iones oxígeno Fig. 1 1a) y 64 son tetraédricos (rodeados por 4 iones oxígeno Fig. 1 1b). Desde el punto de vista cristalográfico, los 32 huecos octaédricos se sitúan en dos posiciones no equivalentes 16c y 16d (ver Tablas cristalográficas [61]) y los 64 huecos tetraédricos en las posiciones 8a, 8b y 48f. Las posiciones vacías comprenden los huecos octaédricos 16c y los tetraédricos 8b y 48f de modo que los sitios tetraédricos y octaédricos referidos como sitios A y B corresponderían, respectivamente, a las posiciones (8a) y (16c). La estructura cristalina se describe subdividiendo la celda unitaria en ocho cubos, de lado $\frac{1}{2}a$ (donde a es el lado de la celda unitaria) como se muestra en la Fig. 1 1c. Los iones oxígeno están arreglados de manera idéntica en todos los octantes. Cada octante contiene cuatro iones oxígeno situados en las esquinas de un tetraedro colocados sobre las diagonales del octante. Cada ion oxígeno está localizado a una distancia igual a un cuarto de la longitud de la diagonal del octante en las esquinas alternas del mismo. El arreglo de los iones oxígeno como un todo dentro del cristal constituye una red cúbica centrada en las caras de lado igual a $a/2$. La posición de los iones metálicos es diferente en los octantes que comparten una cara, mientras que el caso de los octantes que comparten sólo un lado, la localización es la misma.

Por lo tanto la localización completa de los iones metálicos se obtiene de la descripción de dos octantes adyacentes. Un sitio tetraedral aparece al centro del octante derecho de la Fig 1.1c, y los otros sitios tetraedrales están en las esquinas opuestas del octante. Cuatro sitios octaedrales aparecen en el octante izquierdo; uno esta marcado por líneas discontinuas con seis iones oxigeno, dos de los cuales están en octantes adyacentes hacia atrás y abajo (como se muestran de forma punteada en la Fig. 1.1c).

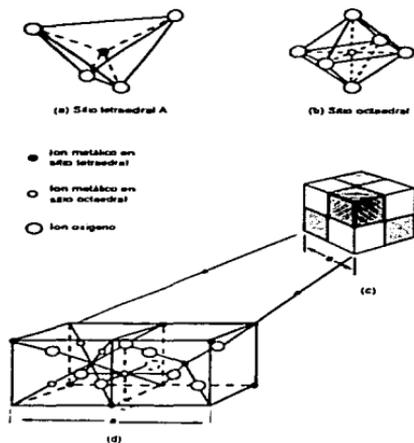


Fig. 1.1. La celda unidad de la estructura espinela se puede dividir en octantes: En (1a) se muestran los sitios tetraedrales A y en (1b) los sitios octaedrales B. En (1c) los octantes que comparten una cara son diferentes (cubos sombreado y blanco), mientras que los que comparten un lado son iguales (dos sombreados o dos blancos). En (1c) se muestra la disposición de los cationes tetraedrales, los cationes octaedrales y los oxigenos en dos cubos adyacentes

Visto desde otro punto cada ion oxígeno está rodeado por un ion tetraedral (ion-A) y tres iones octaedrales (ion-B) como se muestra en la Fig. 1.2. Esta unidad se puede considerar como el componente básico de la red espinela. Cada ion-A pertenece a cuatro de tales unidades y cada ion-B a seis. La dirección OA es la diagonal del cubo y la dirección OB está a lo largo de los lados del cubo.

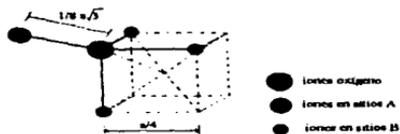


Fig. 1.2. Alrededores del ion oxígeno en la ferrita espinela

Dentro del mismo marco estructural existe otro aspecto importante en las ferritas espinelas que determinan las propiedades eléctricas y magnéticas útiles e interesantes de estos materiales. Tal es su configuración en términos de la distribución de los iones metálicos divalentes sobre los sitios tetraedrales y octaedrales disponibles dentro de la red. Los factores que determinan la distribución de los cationes son el resultado de la acción conjunta del tamaño iónico, la carga, la constante de Madelung y la influencia de los efectos de la estabilización del campo cristalino. Todos ellos involucran distintos aspectos de la energía relativa de los cationes en los dos tipos de sitios cristalográficos [11]. A esta diferencia de energía se le conoce como energía de sitio preferencial. Para las espinelas la contribución de las diferentes energías da origen a la distribución de los cationes en dos tipos de configuraciones la normal y la inversa que se describen en seguida.

1.2.1. Espinelas Normal e Inversa

La estructura mostrada en la Fig. 1.1 se conoce como estructura de espinela inversa porque (de la fórmula general $A_4B_4O_{12}$ por celda unitaria) la mitad de los sitios octaédricos están ocupados por los ocho iones divalentes M^{2+} mientras que la otra mitad de sitios octaédricos disponibles junto con los sitios tetraédricos se distribuyen los iones trivalentes. En el mineral espinela y otras ferritas como $MnFe_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$, los iones divalentes M^{2+} ocupan únicamente los sitios tetraédricos, a tales compuestos se les conoce como espinelas normales. Los tipos de espinela normal e inversa son casos límites, pero a veces se observan grados intermedios de inversión e incluso una desorganización total de ambos tipos de cationes en las posiciones tetraédricas y octaédricas de la celda unitaria. El grado de inversión estas representado convenientemente por el parámetro λ , que da la fracción de cationes M^{2+} en las posiciones tetraédricas. En términos generales la distribución posible de cationes esta representada por



donde los iones dentro de los parentesis redondos indican los iones localizados en los sitios tetraédricos y los iones dentro de los paréntesis cuadrados están localizados en los sitios octaédricos y λ es el grado de inversión. El caso límite, $\lambda=1$, le corresponde a la espinela normal, $\lambda=0$ a la espinela inversa y, para una distribución al azar, $\lambda=1/3$. El parámetro λ no es necesariamente constante para una espinela dada y en muchos casos el grado de inversión depende de la técnica de preparación y especialmente de la velocidad de enfriamiento después del sinterizado. En espinelas como $MgFe_2O_4$ y $CuFe_2O_4$, los resultados experimentales se pueden aproximar a una distribución de Boltzmann que se puede escribir como

$$\frac{\lambda(1+\lambda)}{(1-\lambda)^2} = \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (1.2)$$

donde E es la energía de activación para el cambio de sitio entre un catión divalente y uno trivalente, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura [12]. Algunas de las propiedades estructurales de las espinelas más importantes se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Características estructurales de las ferritas espinelas a 20 °C [10]

Estructura	Fórmula	a (Å)	Distribución	Densidad 10 ⁻³ Kgm ⁻³
normal	CdFe ₂ O ₄	8.7050	(Cd)[Fe ₂]	5.76
	ZnFe ₂ O ₄	8.4432	(Zn)[Fe ₂]	5.40
inversa	CoFe ₂ O ₄	8.3500	(Fe)[CoFe]	5.29
	CuFe ₂ O ₄ ^a	8.3690	(Fe)[CuFe]	5.42
	Fe ₃ O ₄	8.3940	(Fe ²⁺)[Fe ²⁺ Fe ³⁺]	5.24
	NiFe ₂ O ₄	8.3390	(Fe)[NiFe]	5.38
	Li _{0.5} Fe _{2.5} O ₄	8.3300	(Fe)[Li _{0.5} Fe _{1.5}]	4.75
mixta	MgFe ₂ O ₄	8.3600	(Mg _{1-x} Fe _x)[Mg _x Fe _{2-x}]	4.52
	MnFe ₂ O ₄	8.5110	(Mn _{1-x} Fe _x)[Mn _x Fe _{2-x}]	5.00
	MoFe ₂ O ₄	8.5010	(Mo _{1-x} Fe _x)[Mo _x Fe _{2-x}]	----
otros	γ-Fe ₂ O ₃	8.3400	(Fe ³⁺ _{2/3} [Fe ³⁺] _{1/3})[Fe ³⁺]	4.89

^aCambia a estructura tetragonal por abajo de 760 °C a: 8.70 Å y c: 8.22 Å

a = parámetro de celda

□ = vacancias

1.2 Propiedades magnéticas de las ferritas espinelas

1.2.1. Momentos magnéticos

Las propiedades magnéticas de los sólidos dependen de los electrones de las capas externas (especialmente para los iones metálicos de transición) y del modo en el que estos electrones exteriores interactúan con los electrones de los iones vecinos. Para los materiales ferromagnéticos el alineamiento regular de los momentos magnéticos se debe a la interacción de intercambio directo dada por la integral de intercambio positiva, J_{ab} . En este caso el sólido se encuentra formado por átomos de la misma especie química y el modelo que predice mejor su comportamiento magnético es el modelo de bandas [13]. A diferencia de los metales

ferromagnéticos, en los óxidos ocurre una situación diferente debido a que los iones oxígeno separan a los iones metálicos con orbitales exteriores parcialmente llenos. El efecto del anión oxígeno es el de aumentar la distancia entre los cationes dando lugar a una interacción de intercambio a gran distancia. Este tipo de interacción se denomina de superintercambio y de manera similar a lo que ocurre con el intercambio normal, el efecto decrece al aumentar la distancia entre los iones metálicos y el oxígeno intermedio. También el efecto es máximo cuando los iones metálicos son colineales, y decrece rápidamente al reducirse el ángulo a partir de 180°. El modelo que mejor explica el origen del magnetismo asociado a los óxidos, es el de la teoría del campo cristalino [14]. Con este modelo se puede calcular el momento magnético por catión conociendo su estructura electrónica ya que el campo cristalino atrapa (congela) el momento angular L y queda asociado a la red cristalina, por lo tanto el momento magnético queda determinado solamente por el espín. La idea esencial del modelo del campo cristalino es que la esfera de coordinación de los aniones alrededor del ion metálico en el cristal se comporta como un conjunto de cargas puntuales negativas que interactúan repulsivamente con los electrones del catión metálico central. El resultado de esta interacción repulsiva es que la degeneración de los orbitales d del ion metálico se ve alterada (efecto clásico Stark). En un campo octaédrico, el desdoblamiento hiperfino de los niveles de energía produce dos grupos de orbitales, un triplete más bajo formado por los orbitales d_{xy} , d_{yz} y d_{zx} y un doblete más alto con los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$. Fig. 1.3a. La energía del doblete es mayor puesto que estos orbitales apuntan directamente a los aniones, mientras que la energía del triplete es menor, debido a que los orbitales apuntan hacia regiones de baja densidad electrónica. Fig. 1.4. La diferencia de energías entre el triplete y el doblete está dada como $10 Dq^1$ o Δ . En el caso de los sitios tetraédricos, el desdoblamiento es inverso, el doblete tiene una energía más baja que el triplete. Fig. 1.3b. La diferencia de energías de los cationes coordinados tetraédricamente es una fracción (4/9) de la coordinación octaédrica.

La influencia del campo cristalino y el consiguiente desdoblamiento de los niveles d da origen a lo que se da en llamar configuraciones de alto y bajo espín de los cationes implicados. Al aplicar el modelo de campo cristalino para explicar las configuraciones de los metales de transición, existen dos situaciones extremas que se deben considerar. Primero, si la magnitud de

¹ Dq es un parámetro espectroscópico donde $D=(1/4\pi\epsilon_0)(35Ze^2/4a^5)$ y $q=(2/105)\langle r^4 \rangle_{3d}$.
 Donde ϵ_0 =permitividad en el vacío, Z =número atómico, e =carga del electrón, a =distancia a vecinos más cercanos, r =posición de los electrones d .

Dq es menor que la energía de repulsión interelectrónica, la ocupación electrónica de los orbitales d sigue el principio de aufbau exactamente del mismo modo que un ion sin campo cristalino. Segundo, si la energía del desdoblamiento del campo cristalino excede la energía de apareamiento de los espines, los electrones preferirán aparearse en los niveles t_{2g} antes que ocupar los niveles superiores. En la práctica el desdoblamiento del campo cristalino en los complejos simples T_d (grupo puntual con simetría tetraedral) virtualmente nunca exceden la energía de apareamiento de los espines, pero en complejos O_h (grupo puntual con simetría octaedral) esto sucede con frecuencia.

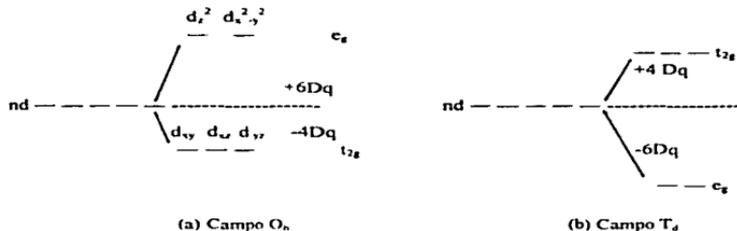


Fig. 1.3. a) Diagrama de niveles de energía por efecto de un campo octaedral sobre el conjunto de orbitales d b) Diagrama de niveles de energía por influencia de un campo tetraedral sobre el conjunto de orbitales d .

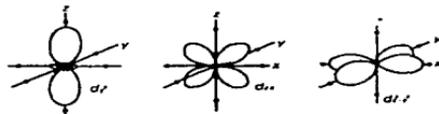


Fig. 1.4. Interacción del conjunto de orbitales d con un conjunto de ligandos octaedrales.

Para comprender el comportamiento magnético de las espinelas se deben considerar, además del momento magnético neto por átomo, los cementos estructurales y los arreglos cooperativos de los espines dentro de la misma estructura, en particular para estos compuestos el campo cristalino influye en la distribución de los cationes en los sitios tetraédricos y octaédricos de la celda unidad. Para orbitales d medio llenos (d^5) (Mn^{2+} , Fe^{3+}) o llenos (d^{10}) (Zn^{2+} , Ga^{3+}) no hay estabilización para ninguna de las coordinaciones. Para muchos otros iones trivalentes, por ejemplo, Ti^{3+} (d^1), V^{3+} (d^2), Cr^{3+} (d^3) y Mn^{3+} (d^4) el campo cristalino manifiesta una preferencia por la coordinación octaédrica y esto refuerza la tendencia que tienen estos iones para formar espinelas normales ($A^{2+}[B^{3+}_2]O_4$). Sin embargo, con iones divalentes tales como Fe^{2+} (d^6), Co^{2+} (d^7), Ni^{2+} (d^8) y Cu^{2+} (d^9), especialmente cuando están asociados a cationes trivalentes de simetría esférica, la energía adicional para la estabilización del campo octaédrico de A^{2+} , a veces, supera al factor de Madelung y consecuentemente el ion divalente ocupe posiciones octaédricas, dando como resultado la estructura inversa ($B^{2+}[A^{2+}+B^{3+}]O_4$). Tanto el tipo de estructura como la distribución de los cationes con sus momentos magnéticos asociados generan subredes magnéticas dentro del material. El comportamiento magnético asociado al arreglo de los momentos magnéticos atómicos en la estructura espinela se le denomina ferrimagnetismo.

1.2.2. Magnetización a saturación de las ferritas espinelas

En las ferritas espinelas los iones metálicos ocupan sitios cristalográficamente diferentes, tetra y octaédricos, y entre ellos son posibles tres modos de interacción magnética llamados interacciones A-A, B-B y A-B. Según la teoría de Neel [15] estas energías de interacción son negativas, y por lo tanto inducen una orientación antiparalela. En general, la magnitud de la energía de interacción entre los dos iones magnéticos Me^I y Me^{II} dependen de a) la distancia de estos iones y el oxígeno, (representado por las cantidades r^I , r^{II} en la Fig. 1.5) a través de la cual la interacción ocurre y b) el ángulo Me^I-O-Me^{II} representado por el término ϕ como se muestra en la misma figura.

El ángulo de 180° dará origen a una energía de intercambio más grande a la vez que la energía disminuye muy rápidamente con el aumento de la distancia. Las diversas configuraciones

posibles de los pares de iones en las ferritas espinelas con distancias favorables y ángulos para una interacción magnética como lo previó Gorter [16] están dadas en la Fig. 1.6. Basados en los valores de las distancias y el ángulo φ , se puede concluir que las dos configuraciones de la interacción A-B tienen distancias pequeñas (ρ , q y p , r) y los valores del ángulo φ son medianamente altos. Por lo que de las dos configuraciones de la interacción B-B, solamente la primera será relativamente efectiva ($\sim 90^\circ$), puesto que en la segunda, la distancia s es grande para la interacción negativa. Finalmente, la interacción A-A es la más débil, puesto que la distancia r es grande y el ángulo φ es $\sim 80^\circ$.

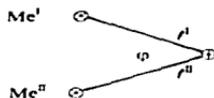


Fig. 1.5. Ángulo Me^I-O-Me^{II} en ferritas

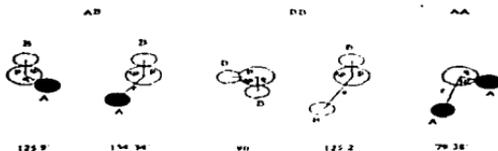


Fig. 1.6. Configuración de pares de iones en las ferritas espinelas con distancias y ángulos favorables para la interacción magnética efectiva.

Así con sólo la interacción A-B predominante, el momento magnético que resulte será igual a la diferencia entre los momentos de los iones en los sitios A y los sitios B. En general el valor del momento magnético a saturación para la red B (M_B) es más grande que el de la red A (M_A), así que, la magnetización a saturación resultante (M_s) se puede escribir como

$$M_s = |M_B - M_A| \quad (1.3)$$

Ferritas tales como $MnFe_2O_4$, $FeFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $LiFe_3O_4$, de alta temperatura de Curie, tienen momentos magnéticos de saturación que van de acuerdo con la teoría de Néel. Dado que en estas ferritas inversas (salvo en la $LiFe_3O_4$) los iones de Fe^{3+} se encuentran distribuidos por igual en los sitios A y B, se deduce que el momento a saturación debe coincidir con el del catión divalente. En la ferrita de litio ($LiFe_3O_4$) el número de iones férricos de los sitios A y B son desiguales. Por consiguiente, el momento magnético calculado no es justamente el del ion litio, sino que viene dado por la diferencia de los momentos magnéticos de los iones Fe^{3+} en los sitios A y B. En la Tabla 1.2 se compara los valores medidos y calculados de los momentos a saturación de algunas ferritas. La coincidencia es bastante buena y las discrepancias residuales se explican como sigue. En el caso de $CuFe_2O_4$, y de $MgFe_2O_4$ la estructura no es completamente inversa sino que tiene un comportamiento errático en la distribución de los cationes bajo ciertas condiciones de preparación. Las ferritas $CoFe_2O_4$ y $NiFe_2O_4$ no presentan este comportamiento, sin embargo, la discrepancia mostrada en la Tabla 1.2 se debe a la contribución del momento orbital. Esto se rige por las medidas de los factores g de estas ferritas que son apreciablemente mayores que 2.

En la Tabla 1.2 la magnetización está dada en unidades de magnetones de Bohr por celda unitaria y en Amper/metro, pero también se pueden expresar en uem/cm^{-1} (o uem/g). Las relaciones y equivalencias entre todas estas unidades se explican en el Apéndice A.

Tabla 1.2. Valores teóricos y experimentales del momento magnético n , temperatura de Curie T_c y magnetización a saturación M_s de diversas espinelas [12].

Ferrita	T_c (K)	Momentos magnéticos		$n(\mu_B)$ calc.	$n(\mu_B)$ exp.	$M_s(0K)$ (kA/m)	$M_s(300K)$ (kA/m)
		Sitios A	Sitios B				
$(Fe^{2+})[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_4$	858	5	4+5	4	4.1	510	480
$(Fe^{3+})[Ni^{2+}Fe]O_4$	858	5	2+5	2	2.3	300	270
$(Fe^{2+})[Co^{2+}Fe]O_4$	793	5	3+5	3	3.7	475	425
$MnFe_2O_4$	573	5	1+9	5	4.6	560	400
$(Fe^{3+})[Cu^{2+}Fe]O_4$	728	5	1+5	1	1.3	160	135
$MgFe_2O_4$	710	4.5	0+5.5	1	1.1	----	----

1.2.3. Procesos de magnetización y curvas de histéresis

Para poder vincular el comportamiento magnético macroscópico que se observa en un material masivo con lo que hasta ahora se ha dicho a nivel microestructural, es conveniente considerar las energías implicadas en el ordenamiento magnético con el fin de comprender los diferentes aspectos de su magnetización. Los puntos que se tratarán a continuación ayudarán a comprender que el comportamiento magnético de un material bajo un campo magnético aplicado es función de diversos parámetros que pueden dar información acerca de su estructura magnética.

El comportamiento magnético de un material se puede alterar al variar la temperatura. Por abajo de la temperatura de Curie T_c , un material ferrimagnético posee una magnetización espontánea M_s , es decir, una magnetización en ausencia de campo. Esta magnitud es función de la temperatura, $M_s(T)$, es máxima a 0 K, disminuye cuando la temperatura aumenta y es cero en la temperatura de Curie T_c (Fig. 1.7a). En el caso de los materiales ferrimagnéticos las curvas toman formas peculiares debido a que la magnetización de cada subred varía de manera diferente con la temperatura [17], Fig. 1.7b-c.

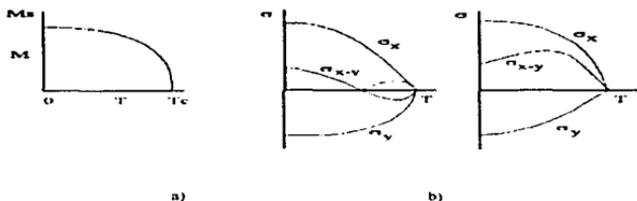


Fig. 1.8 Curvas de magnetización contra temperatura a) La función $M_s(T)$ muestra un máximo a 0 K y M_s es cero a la temperatura de Curie b) Interpretación esquemática de un comportamiento tipo P y tipo N en términos de la magnetización de las subredes como función de la temperatura

Además de la energía térmica están las energías internas en el material cuyo equilibrio determina la presencia de las diferentes configuraciones magnéticas. A continuación se irán describiendo cada una de ellas. El fenómeno ferrimagnético está estrechamente relacionado con la existencia de la red cristalina, como se vio en la sección anterior. La influencia de la estructura cristalina de un material sobre sus propiedades magnéticas se manifiesta con la *anisotropía magnetocristalina*, lo que significa que en la estructura cristalina existen direcciones más favorables magnéticamente que otras. Estas direcciones conocidas como *direcciones de fácil magnetización* son aquellas en las cuales la orientación de la magnetización interna disminuye la energía libre del cristal. En términos generales, la expresión para la energía de la anisotropía magnetocristalina es

$$E_k = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (1.4)$$

donde K_1 y K_2 son las constantes de energía magnetocristalina y los α 's son los cosenos directores (en algunos casos, K_2 es despreciable, y K_1 es suficiente para representar el fenómeno de anisotropía).

En virtud de lo anterior, un cristal de cualquier material ferrimagnético (o ferromagnético) podría exhibir un fuerte flujo magnético sobre la superficie que corresponden a una de las direcciones de fácil magnetización

Sin embargo, la experiencia muestra que un material con magnetización espontánea no manifiesta ninguna magnetización macroscópicamente observable. La explicación de esta aparente contradicción está en la estructura de dominios. Este concepto es de gran importancia para comprender los procesos de magnetización, es decir, la magnetización como función de un campo magnético aplicado, y su relación con las propiedades útiles en un material magnético.

La estructura de dominios se puede comprender en términos de los diversos tipos de energía implicados. La configuración saturada, es decir, en la que todos los espines están paralelamente orientados a lo largo de la dirección fácil, conduce efectivamente a un mínimo en las energías de *anisotropía*, E_k , y de *intercambio*, E_{ex} , donde esta última tiene la expresión:

$$E_{ex} = -2J_{ex} s_1 \cdot s_2 \quad (1.5)$$

donde J_{ex} es la integral de intercambio, s_1 y s_2 son los espines de los vecinos más cercanos. El flujo magnético presente fuera de la muestra, sin embargo, genera una energía magnética adicional, llamada energía *magnetostática*. El aumento de la energía total debido al flujo magnético generado por la magnetización de la muestra es

$$E_m = \frac{1}{2} N_d M^2 \quad (1.6)$$

donde M es la magnetización y N_d es el factor de desmagnetización, el cual depende de la forma de la muestra. Si la muestra se divide en dos dominios, Fig. 1.8b, la energía magnetostática disminuye significativamente, mientras que las contribuciones de E_{ex} y E_k en sí conducen a un estado de mínima energía. La energía magnetostática virtualmente puede quedar eliminada por la formación de dominios de clausura (Fig. 1.8d), los cuales retienen todo el flujo magnético dentro de la muestra. Solamente una pequeña contribución a la energía total aparece entre las fronteras de los dominios. La división de un material magnético en dominios explica porque, cuando no se aplica un campo, el flujo magnético está completamente dentro de la muestra y no hay manifestaciones externas de éste.

En las fronteras que separan un dominio de otro, conocidas como paredes de dominio, la magnetización tiende a rotar desde la dirección fácil de un dominio a la otra dirección fácil del dominio adyacente. Una pared de 180° es aquella en la cual los dominios adyacentes están magnetizados en sentidos opuestos, Fig. 1.9 El espesor de estas paredes, así como también la energía superficial que presentan, llamada también energía de pared, dependen principalmente de la energía de intercambio (la cual favorece una rotación gradual de los momentos magnéticos) y de la energía de anisotropía (la cual actúa para eliminar el ancho de la región de transición favoreciendo una rotación brusca) en la Fig. 1.10 se observa las dos configuraciones extremas para la energía de intercambio y la energía de anisotropía

Cuando se aplica un campo magnético a un material ferrimagnético, en general el campo tiende a magnetizarlo en alguna dirección que no necesariamente coincide con alguna dirección fácil y da como resultado un incremento en la energía libre (este proceso también puede ser entendido como el trabajo necesario para desviar el vector de magnetización, de la dirección fácil). Los procesos de magnetización son esencialmente similares en los metales ferromagnéticos y en las cerámicas ferrimagnéticas, la única diferencia es que en los ferrimagnéticos, en vez de considerar un momento magnético por átomo se toma en cuenta la resultante del arreglo antiparalelo de las subredes

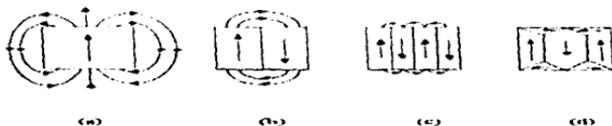


Fig. 1.8. De a)-c) Se indica la reducción en la energía magnetostática, E_m , al dividirse una muestra en dominios magnéticos. d) Se indica la eliminación de E_m por la creación de los dominios de clausura.

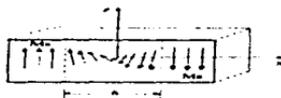


Fig. 1.9 Estructura magnética de una pared de dominio de 180°.

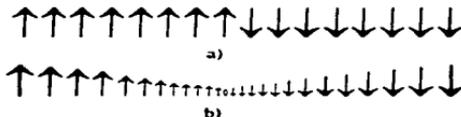


Fig. 1.10. a) Inversión de la magnetización en una distancia interatómica.
b) Rotación de la magnetización repartida por cuantos espines sean posibles.

Cuando se aplica un campo magnético externo a un material con una estructura simple de un sólo dominio como se muestra en la Fig. 1.11, el dominio cuyo vector de magnetización está cercano a la dirección del campo crecerá a expensas del que no está orientado favorablemente. Así, la primera etapa del proceso de la magnetización, se da como el crecimiento del dominio y el desplazamiento de la pared de dominio hasta cubrir finalmente todo el material. El estado final de la magnetización involucra la rotación de los vectores de magnetización del dominio fuera del eje fácil de magnetización, lo que requiere de un gran campo aplicado (debido a la anisotropía magnetocristalina); en esta etapa los cambios proporcionales de la magnetización con el campo son considerablemente reducidos, como se muestran en la Fig. 1.12. Durante los procesos de magnetización, el campo aplicado mueve las paredes de dominio a través del material contra los diversos obstáculos microestructurales y cristalográficos. La magnitud del campo requerido para hacer esto determina si el material se clasifica como magnéticamente duro o suave.

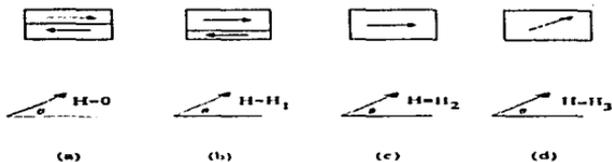


Fig. 1.11. Cambios en la estructura de dominios cuando aumenta el campo aplicado

Si después de la saturación, se disminuye el campo, la curva de magnetización original no regresa sobre el mismo camino; en vez de eso, la magnetización permanece en un nivel superior al que se espera para el valor del campo particular y da origen al fenómeno de *histéresis magnética*. Cuando el campo aplicado es cero, hay una magnetización remanente, M_r , la cual puede disminuir hasta cero al aplicar un campo inverso H_c , conocido como campo coercitivo.

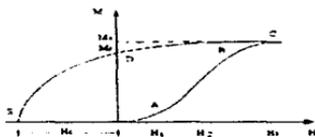


Fig. 1.12. Curvas de magnetización inicial para un cristal con estructura de dominio como en la Fig. 1.11. La histéresis se muestra por la curva CDE. En E la magnetización se reduce a cero con un campo conocido como campo coercitivo.

1.3 Estructuras espinelas con el hierro como cation único

La magnetita (Fe_3O_4) y la magemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), son ambos óxidos ferrimagnéticos de estructura espinela con temperaturas de Curie relativamente altas. En la Tabla 1.3 se muestran algunos aspectos generales de estas dos ferritas junto con los óxidos y oxohidróxidos de hierro conocidos [18].

A la magemita se le considera como el estado extremo de oxidación de la magnetita y dependiendo del método de síntesis se pueden formar soluciones sólidas con fases espinela $\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ (donde $0 \leq x \leq 0.33$) [19]. A continuación se resume algunos resultados importantes acerca de estos dos óxidos.

Tabla 1.3. Temperatura de Curie y carácter magnético de los óxido y oxohidroxidos de hierro [18].

Mineral	Fórmula	T_C (K)	Carácter
Goetita	$\alpha\text{-FeOOH}$	400	af
Lepidocrocita	$\gamma\text{-FeOOH}$	73	af
Akaganeita	$\beta\text{-FeOOH}$	295	af
Ferroxita	$\delta\text{-FeOOH}$	400	fi
Ferrihidrita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	---	sp
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	955, 265	df* af,
Magnetita	Fe_3O_4	850	fi
Magemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	860	fi

af = antiferromagnético

fi = ferrimagnético.

sp = espermagnético

df = débilmente ferromagnético

* débilmente ferromagnético por arriba de la temperatura de Morin (~260 K)

1.3.1 El óxido de hierro Magnetita

El ejemplo más importante entre los óxidos de valencia mixta lo representa la magnetita, Fe_3O_4 , o bien, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$. Se ha visto que no hay energía de estabilización del campo cristalino para el Fe^{3+} (d^5) en coordinación octaédrica ni en tetraédrica, pero que el Fe^{3+} frecuentemente ocupa los lugares tetraédricos por efectos de covalencia [20]. Esta tendencia se ve reforzada marcadamente por la preferencia que tiene el Fe^{2+} (d^6) por las posiciones octaédricas, ya que la estabilización en la configuración tetraédrica es menor que en la coordinación octaédrica para este catión. Por todo esto la magnetita asegura una configuración inversa, $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$.

En la celda unidad formada por el empaquetamiento cúbico centrado en las caras de los 32 iones O^{2-} que forman la celda unidad, los cationes están distribuidos entre las posiciones intersticiales de la red del siguiente modo: de los 64 sitios con simetría tetraedral, un máximo de 8 están ocupados por iones ferricos y de los 32 sitios con simetría octaedral, un máximo de 16 están ocupados por ocho iones ferricos y ocho iones ferrosos. La magnetita estequiométrica tiene todos los sitios tetraedricos (8a) y octaedricos (16d) ocupados por iones ferrosos y ferricos, sin embargo, las magnetitas no estequiométricas también existen, con un número variable de los sitios disponibles vacantes o bien ocupados por impurezas. Se ha establecido que estas vacancias o impurezas cationicas se encuentran preferiblemente localizadas en sitios octaedrales [21, 24]. La distribución al azar de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en lugares equivalentes de la red explica muchas de las propiedades excepcionales de la magnetita, especialmente su elevada conductividad eléctrica próxima a la de los metales ($100 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) [22]. Esta conductividad no es iónica, sino electrónica, tiene lugar sin migración de iones, y la corriente es transportada mediante un intercambio rápido de electrones entre los Fe^{2+} y Fe^{3+} que se encuentran en las posiciones octaédricas. Esta interpretación se ha confirmado mediante el espectro Mossbauer de Fe_3O_4 que da una distribución para los iones Fe^{3+} en posiciones tetraédricas y otra para los Fe^{2+} y Fe^{3+} en posiciones octaédricas, en éstos últimos no se obtienen espectros separados para los dos estados de oxidación, porque cualquier átomo de hierro en una posición octaédrica cambia frecuentemente de un estado de oxidación a otro durante la vida del núcleo ^{57}Fe excitado ($\sim 10^{-7}$ s) [23]. Cuando el Fe_3O_4 se enfria por abajo de 120 K se vuelve ortorrómbico con muy poca alteración en las dimensiones de la celda unidad o en la distribución atómica. Simultáneamente hay una disminución rápida en la

conductividad eléctrica, asociada con el ordenamiento de los electrones conductores (iones Fe^{2+}) en posiciones octaédricas. De acuerdo con esto el espectro Mössbauer a bajas temperaturas muestra contribuciones individuales de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en posición octaédrica. Las propiedades magnéticas de la ferrita se han explicado satisfactoriamente al suponer que los espines de los cationes en los sitios octaédricos y tetraédricos forman dos subredes antiferromagnéticamente acopladas (Fig. 1.13).

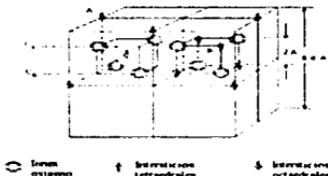


Fig. 1.13 Esquema simplificado de la celda unitaria convencional de la magnetita, que incluye su estructura de espines

1.3.2. El óxido de hierro Magemita

Un ejemplo importante de compuesto simple con red incompleta es la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Debido a la tendencia que tienen los Fe^{3+} a adoptar una configuración tetraédrica, la forma y tiene una estructura de tipo espinela, con una celda unidad de treinta y dos iones oxígeno en una red cúbica centrada en las caras. En esta estructura, según se ha visto, hay ocho posiciones catiónicas tetraédricas (8a) y dieciséis octaédricas (16d), que suman veinticuatro posiciones catiónicas en total (como en la Fe_3O_4). Sin embargo, para conservar la neutralidad de la carga, en la fórmula $(\text{Fe}^{2+})_x(\text{Fe}^{3+})_y\text{O}_{32}$, se tienen que reemplazar 8 Fe^{2+} por $51/3 \text{ Fe}^{3+}$ más $22/3$ de vacancias (□), ambas combinaciones con una carga catiónica total de +16. Algunas veces a la magemita se le considera como el estado de oxidación extremo de la magnetita y se la define como una espinela no estequiométrica, donde las vacancias están preferentemente localizadas en los sitios B [21, 24] dando como resultado la fórmula $(\text{Fe}^{3+})_x(\text{Fe}^{3+})_{(1-x)}\text{O}_4$. El ordenamiento cristalográfico de las vacancias en los sitios B puede dar origen a líneas adicionales de una superestructura en el patrón

de rayos-X [25]. Además la distribución de los cationes y el aumento en el carácter covalente de los iones Fe^{3+} se ha confirmado por espectroscopia Mossbauer.

En realidad la distribución de los cationes en la $\gamma-Fe_2O_3$ es más compleja de lo que se ha indicado anteriormente. Puesto que se ha reconocido que el compuesto, que normalmente se prepara por descomposición térmica de los óxidos hidratados de Fe^{3+} a bajas temperaturas, no puede obtenerse mediante técnicas de oxidación por vía anhidra. El compuesto siempre retiene 0.5-1 % de agua, que resulta indispensable para la estabilidad de la estructura. Por eso se ha formulado como fase intermedia entre $(Fe^{3+})_2[Fe^{3+}_{11/12}O_{14}]_2O_{12}$ y $(Fe^{3+})_2[Fe^{3+}_{12/14}O_{14}](OH)_2O_{12}$ que tiene 2.2 % de agua [26].

Tabla 1.4. Propiedades magnéticas de partículas de Fe_3O_4 y $\gamma-Fe_2O_3$ (tanto H_c como M_r/M_s , dependen del grado de dispersión y del alineamiento de las partículas) [14].

Oxido	σ_s (emu/g)	T_c (°C)	K_1 (erg/cm ³)	δ (g/cm ³) ext. partícula		H_c (Oe)	M_r/M_s	Forma de la partícula	Tamaño de partícula (µm)
Fe_3O_4	92 (extenso) 84 (partículas)	575	-1.1×10^4	5.197	4.9-5.1	≈ 100	0.52	equiaxiales (natural)	≈ 1
						305-335	0.70	aciculares	$l/e \approx 7$ $l=0.2-0.7$
						350-450	0.70	hojuelas	$l/e \approx 10$ $w/a \approx 4$ $l=1$
$\gamma-Fe_2O_3$	74	590	-4.6×10^4	5.07	4.60	75-150	0.46	equiaxiales	0.05-0.3
						250-365	0.80	aciculares	$l/e=7$ $l=0.2-0.7$
						325-375	0.75	hojuelas	$l/e \approx 10$ $e/a \approx 4$

σ_s = magnetización específica
 K_1 = constante de anisotropía magnética
 H_c = campo coercitivo
 M_s = magnetización a saturación
 l = largo

T_c = temperatura de Curie
 δ = densidad
 M_r = magnetización remanente
 e = espesor
 a = ancho

En la Tabla 1.4 se presentan las propiedades magnéticas de los óxidos Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en relación a la forma y tamaño de partícula. Cabe hacer notar que hasta este momento las propiedades estructurales y magnéticas mencionadas en general para las ferritas espinelas se han considerado para los materiales masivos, sin embargo, las propiedades indicadas en la Tabla 1.4 se refieren a los materiales en forma de partículas. Aunque los valores reportados aquí son comparables a los que se encuentran en los materiales con dimensiones grandes no siempre sucede así. En la sección siguiente se explicará el comportamiento superparamagnético y de monodominio que presentan las partículas magnéticas con dimensiones pequeñas

1.4 Comportamiento magnético de las partículas pequeñas

Las partículas pequeñas magnéticas permiten hacer un enlace entre el magnetismo a nivel atómico microscópico y el estado macroscópico al proporcionar información acerca del desarrollo del orden magnético desde los átomos magnéticos individuales hasta los cristales grandes. el estudio de tales partículas puede contribuir a la comprensión del magnetismo en ambos regímenes. Además del interés académico que pueda tener el magnetismo mesoscópico de las partículas pequeñas, también está la importancia tecnológica en fluidos magnéticos, en medios de registro magnético, imanes permanentes y catalisis. En lo que sigue se hará una revisión breve de las propiedades magnéticas que presentan las partículas pequeñas cuyas dimensiones se encuentran entre 10 y 100 Å.

1.4.1. Partículas monodominio

El magnetismo de las partículas pequeñas tradicionalmente se ha tratado con los efectos del tamaño, los cuales se basan en la estructura de dominios [27]. Para las partículas pequeñas de un material ordenado magnéticamente, existe un tamaño crítico por debajo del cual una partícula se comporta como un monodominio magnético sin haber aplicado un campo magnético externo. Esto se debe a que la creación de una pared de dominio, en una partícula con un diámetro por

abajo del tamaño crítico, tiene como resultado una contribución energética más grande (por unidad de volumen) que la energía magnetostática de una configuración monodominio.

Las propiedades para una partícula monodominio quedan definidas de forma sencilla con un ciclo de histéresis ejemplificado por una partícula con anisotropía de forma uniaxial, investigadas en detalle por Stoner y Wohlfarth [28], quienes demostraron que para un elipsoide de revolución hay solo dos posiciones estables del vector de magnetización, es decir, paralelo o antiparalelo a lo largo del eje fácil de magnetización, como se muestra en la Fig. 1.14. El ciclo de histéresis correspondiente se muestra en la Fig. 1.15. La sección vertical del ciclo se muestra por líneas discontinuas porque no representan valores estables de la magnetización cuando el campo está paralelo al eje-x como se muestra. Cuando el campo es aplicado en la dirección negativa del eje-x, el vector de magnetización sufre una inversión súbita (por rotación coherente de los momentos magnéticos iónicos individuales) cuando el campo alcanza un valor de campo crítico H_c conocido, como la coercitividad, dada por

$$H_c = (D_{\perp} - D_{\parallel})M_s \quad (1.7)$$

donde D_{\parallel} y D_{\perp} son los factores de desmagnetización paralelo y perpendicular al eje mayor de la partícula.

Cuando el campo aplicado es perpendicular al eje de la partícula, la magnetización es rotada gradualmente por el campo hacia fuera del eje-x, y produce una curva lineal de magnetización sin histéresis, como se muestra en la Fig. 1.16. Si el campo se reduce a cero, la magnetización simplemente regresa al eje-x y no tiene componente sobre el eje-z. Cuando el campo se aplica en otros ángulos diferentes al del eje-x, se obtienen ciclos de histéresis más complejos, con valores intermedios de la coercitividad y la remanencia.

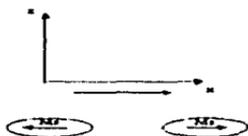


Fig. 1.14 Partícula monodominio elongada con anisotropía de forma uniaxial. Sólo dos estados estables son posibles, como se muestra, es decir, paralelo o antiparalelo al eje fácil

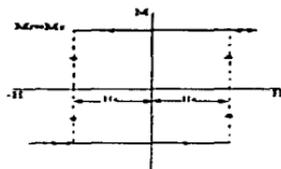


Fig. 1.15 Ciclo de histéresis rectangular para la partícula monodominio uniaxial.

Las propiedades magnéticas de los materiales de partículas monodominio aglomeradas, alineadas o al azar, se pueden interpretar haciendo algunas aproximaciones del modelo de Stoner-Wohlfarth. Sin embargo, en el modelo no se incluyen específicamente la interacción entre las partículas y otros mecanismos de inversión magnética conocidos como "curling", "buckling", "fanning" y el modelo de cadenas de esferas [29] que pueden complicar la descripción del comportamiento magnético

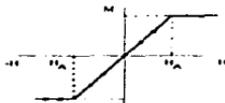


Fig. 1.16 Curva de magnetización para una partícula monodominio uniaxial cuando el campo aplicado es perpendicular al eje de fácil magnetización. Note que no hay histéresis.

Si las partículas monodominio son esféricas y el material tiene anisotropía magnetocristalina uniaxial, no obstante la teoría de Stoner-Wohlfarth se puede aplicar. En este caso la coercitividad intrínseca paralela al eje fácil de magnetización está dado por

$$H_c = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} \quad (1.8)$$

donde K_1 es la constante de anisotropía magnetocristalina, μ_0 es permeabilidad del vacío y M_s la magnetización a saturación. El ciclo de histéresis es el mismo de la Fig. 1.15.

1.4.2. Superparamagnetismo

El término superparamagnetismo está estrechamente relacionado con dos fenómenos dinámicos: uno es la velocidad con la cual el vector de magnetización de una partícula fluctúa en el tiempo, y el otro, es el tiempo que le toma a un instrumento realizar la medición de cualquier parámetro magnético para un sistema de partículas. Por simplicidad las fluctuaciones magnéticas se pueden dividir en dos categorías: las fluctuaciones pequeñas alrededor de una dirección fácil, llamadas *fluctuaciones magnéticas colectivas*, o bien, las fluctuaciones entre las distintas direcciones de fácil magnetización llamadas de *relajación superparamagnética* [27]. Una de las técnicas empleadas para la detección de tales fluctuaciones es la espectroscopia Mossbauer. Los efectos producidos por este tipo de fluctuaciones magnéticas sobre un espectro Mossbauer se describirán en el capítulo siguiente.

Las propiedades magnéticas de las partículas pequeñas son características de un sistema que no está en un estado de equilibrio termodinámico. En 1949, Néel [30] definió el estado magnético peculiar de las partículas pequeñas como *superparamagnetismo*. Este comportamiento se puede describir de manera simple como sigue. En una partícula pequeña los espines se encuentran orientados en una dirección debido a las interacciones de intercambio, como ya se mencionó. Si el medio es anisótropo desde el punto de vista de la energía magnetocristalina, todos los espines se orientarán según una de las direcciones de fácil magnetización, la partícula se mostrará como un monodominio. Para pasar de una de las direcciones de fácil magnetización a la otra, se debe proporcionar una energía llamada energía de barrera E_B . Tomando en cuenta la dimensión de las partículas, E_B llega a ser muy débil para las partículas pequeñas y puede ser de

un orden de magnitud comparable a la energía térmica kT . En este caso, la probabilidad que tienen los espines de pasar de una dirección de fácil magnetización a otra ya no es nula. En otros términos, el sistema de espines va a relajarse a un cierto periodo τ entre las diferentes direcciones de fácil magnetización. Como consecuencia, los resultados experimentales de las mediciones de los fenómenos magnéticos van a depender del tiempo de medición τ_m . Si $\tau_m \ll \tau$, la relajación no se percibe y el estado magnético es aquel de los materiales masivos. Por el contrario si $\tau_m \gg \tau$, las propiedades magnéticas medidas resultan de un promedio de los tiempos del movimiento de los espines. Debido a este relajamiento entre las direcciones de fácil magnetización, el estado promedio es aparentemente desordenado, análogo al que se da en el paramagnetismo. Pero para este último estado, los tiempos de relajación son netamente mas largos, y el movimiento de los espines es sincrónico y tiene lugar entre las diferentes direcciones de fácil magnetización.

En el caso de las curvas de magnetización hay una definición operacional del superparamagnetismo que debe incluir al menos dos requerimientos. Primero, la curva de magnetización no debe mostrar histeresis, puesto que no es una propiedad en equilibrio. Segundo, excepto para efectos de interacción entre partículas, la curva de magnetización para una muestra isotrópica debe depender con la temperatura de modo que al graficar, diversas curvas tomadas a diferentes temperaturas, contra $1/T$ estas curvas aproximadamente se superponen después de hacer la corrección para la dependencia de la temperatura de la magnetización espontánea [11].

1.4.3. Propiedades magnéticas básicas de las partículas finas

Cuando se diseñan materiales con aplicaciones prácticas es importante considerar si las propiedades magnéticas intrínsecas establecidas en los materiales masivos también se aplican a las partículas pequeñas del mismo material. Entre estas propiedades están la magnetización a saturación, los campos hiperfinos y la anisotropía magnética.

Magnetización a saturación y estructura de espines en las partículas pequeñas.

Aunque ya se tenía conocimiento (1968), de que la magnetización a saturación decrecía cuando disminuía el tamaño de las partículas, no fue sino hasta 1971 que se obtuvo la primera evidencia de que la estructura magnética de las partículas finas era diferente a las del material

masivo [30-32]. En un trabajo hecho con partículas pequeñas aciculares de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se estableció un modelo de dos regiones magnéticas [33]. En este modelo se supone que sobre la superficie de cada uno de los microcristales que componen una partícula existe una capa de espines que se encuentran desviados de la dirección establecida por las interacciones de intercambio y en el interior de los microcristales la estructura magnética es similar y quizá idéntica a la del material masivo, Fig. 1.17.

El modelo anterior se puede aplicar a las regiones superficiales de partículas finas ferrimagnéticas, sin embargo, en otros compuestos los resultados no son los mismos. Por ejemplo en la ferrita hexagonal de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ fue difícil detectar una estructura de espines desviados para partículas entre 500 y 1000 Å y de haberlo sería muy pequeño. En un ferromagneto (CrO_2) con estructura de rutilo se detectaron, por espectroscopia Mossbauer, dos sextetos uno atribuido al núcleo de las partículas y el otro a la capa superficial, lo que implica la presencia de dos estructuras magnéticas. En cambio para los metales $\alpha\text{-Fe}$ y Co los resultados parecen mostrar que la magnetización a saturación es constante en las partículas finas ferromagnéticas en los metales 3d [34]

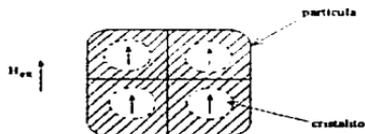


Fig. 1.17. Diagrama esquemático para la magnetización en una partícula bajo un campo aplicado. Las partes sombreadas representan regiones de "spin-canted".

Campos hiperfinos magnéticos

Generalmente el campo hiperfino magnético se puede considerar como un parámetro intrínseco del material. Algunas veces su valor puede ser usado para identificar el material examinado o deducir la magnitud de la magnetización de la subred. Sin embargo, el valor del campo hiperfino en partículas pequeñas parece presentar ciertas anomalías, tal como la disminución de su valor.

El origen de la disminución en el valor del campo hiperfino de las partículas es aún un tema muy polémico. Hasta ahora se ha avanzado en dos direcciones, una por efecto de superficie y la otra por efecto intrínseco del tamaño. Desde el primer punto de vista se ha sugerido que los iones superficiales tienen un campo hiperfino menor que el de los iones en el interior de una partícula. Este efecto de superficie puede no solo llevar a un H_W (campo magnético hiperfino) promedio más pequeño sino también a la forma asimétrica de las líneas, reflejo de una distribución probable de valores de campos hiperfinos como realmente se observa en las partículas pequeñas. Desde el otro punto de vista se propuso un modelo sobre la base de las excitaciones magnéticas colectivas en las que el vector de magnetización fluctúa cerca de un mínimo de energía. De acuerdo con este modelo si el tiempo de correlación de las excitaciones magnéticas colectivas es corto en relación al tiempo de observación, el valor medido de la magnetización, y por tanto también del campo hiperfino, se ve reducido. Este proceso es un efecto intrínseco del tamaño [35].

En varios estudios hechos en partículas $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [37], o bien en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [35] y el CrO_2 [38] se ha reportado que el desdoblamiento del campo hiperfino por abajo de la temperatura de bloqueo es más pequeño que el que se encuentra en cristales grandes, sin embargo, esta disminución no pasa del 5%. Este tipo de resultados van de acuerdo con el modelo del mecanismo de excitación magnética colectiva; sin embargo, en partículas de CoFe_2O_4 y MnFe_2O_4 los campos hiperfinos disminuyen más rápidamente cuando aumenta la temperatura con una dependencia fuera de las predicciones del modelo anterior. Por ahora los estudios que se han hecho considerando la dependencia del campo hiperfino con la temperatura están limitados a los óxidos de hierro $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Los resultados muestran que los campos hiperfinos de la superficie tienen una dependencia mayor con la temperatura que los valores encontrados en los materiales masivos [39]. De la teoría del campo molecular es natural considerar que el campo

molecular en un sitio superficial podría ser más pequeño que el de un sitio en el interior de la partícula, ya que el número de iones magnéticos vecinos en los sitios superficiales es menor que en los sitios del interior del material.

Anisotropía magnética de las partículas finas

Hay dos tipos de anisotropía que pueden influir de manera importante en las propiedades magnéticas de las partículas finas, la anisotropía superficial y la anisotropía de forma. Ambas son de gran interés por la amplia aplicación que tienen los materiales particulados en los medios de registro magnético, en los ferrofluidos o en la catálisis. En tales sistemas las partículas se encuentran en contacto con un surfactante, una unión, una capa magnética o un gas quimisorbido [27, 34].

La energía total de la anisotropía magnética se puede escribir para el caso más simple de una partícula uniaxial [30] como:

$$E = E_H \sin^2 \theta \quad (19)$$

donde θ es el ángulo entre la dirección de magnetización y la dirección de fácil magnetización y E_H es la energía de anisotropía máxima (donde la magnetización es perpendicular al eje z, Fig 1.18). E_H no tiene una expresión simple mas que para las partículas ideales, con volúmenes muy pequeños y suficientemente aisladas. Entonces $E_H \cong KV$, donde K es la constante de anisotropía y V es el volumen de la partícula.



Fig. 1.18. Partícula uniaxial, la dirección de fácil magnetización está en el eje z

En muchos casos se ha encontrado que los valores de la constante de la energía de anisotropía (obtenida por espectroscopía Mossbauer) son considerablemente mayores que los correspondientes a los cristales grandes. Más aún, los valores de K para un compuesto dado pueden ser diferentes si se trata de partículas o de capas delgadas [27]. Las razones por las que se puede esperar que la energía de anisotropía sea diferente a la de los cristales grandes pueden ser diversas, tales como el aumento de la importancia relativa de la anisotropía de superficie al disminuir el tamaño de las partículas. Esto implica que la estructura de la superficie y las moléculas quimisorbidas sobre la superficie de un microcristal pueden tener una influencia significativa en su energía de anisotropía. Cuando las partículas son preparadas sobre un soporte de gran área superficial, la naturaleza de la interfase partícula-soporte puede contribuir con la anisotropía de superficie. Además, la interacción del soporte puede afectar los esfuerzos y la forma de las partículas dando origen a las anisotropías de esfuerzo y de forma. Si el soporte es magnético, también puede estar presente la anisotropía de intercambio. Finalmente si las partículas no están bien separadas, la anisotropía de interacción también puede contribuir con la energía de anisotropía total. Por estas razones se espera que las mediciones de la constante de anisotropía sean dependientes tanto del tamaño como del método de preparación.

1.5 Preparación de las partículas por coprecipitación química

Para producir de manera artificial partículas finas ferro o ferrimagnéticas se pueden emplear varias técnicas entre las que se encuentran los métodos de coprecipitación química, síntesis hidrotérmica, técnicas de vidrios cerámicos, hidrólisis de compuestos organo-metálicos y técnicas de evaporación [33]. La elección de cualquiera de ellas depende de la pureza, las características morfológicas que se requieran y de la relativa facilidad con la que se obtenga el material, además del costo de los reactivos y equipo instrumental. En nuestro caso se empleó el primer método por ser el más sencillo y directo para la síntesis de las partículas finas, aunque más adelante se discutirán también algunas de sus desventajas.

1.5.1. Método de coprecipitación

Este método de síntesis se basa en la preparación de soluciones acuosas de cloruros, nitratos o sulfatos de Fe^{3+} y de iones divalentes de Ni, Fe, Co, Mg, Ba, Sr, etc en las concentraciones requeridas para la composición de la ferrita y su coprecipitación simultánea en la forma de hidróxidos en un medio básico (NaOH , NH_4OH). El precipitado una vez formado se filtra y lava para posteriormente dejarlo secar. Este método proporciona un tamaño de partícula inicial pequeño ($<100 \text{ \AA}$) de la materia prima. Aunque la preparación de las soluciones acuosas de Fe^{3+} y cualquiera de los iones divalentes mencionados arriba se puede hacer tomando sólo las cantidades estequiométricas, cada sistema requiere de condiciones específicas para que se conserve el estado de oxidación requerido, por esto es necesario aclarar algunos puntos importantes para el sistema formado por los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} .

El hierro en los estados de oxidación II y III forma numerosos complejos con una gran variedad de ligaduras durante la hidrólisis y precipitación de especies. La hidrólisis del ion ferroso (Fe^{2+}) produce un arreglo de especies mononucleares de $\text{Fe}(\text{OH})^+$ a $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ entre pH 7 y 14, pero su estabilidad no se ha establecido con buena precisión y las especies polinucleares que pudieran existir a altas concentraciones del ion Fe^{2+} no se han reportado. Por otra parte el ion férrico hidroliza mucho más rápidamente que el ferroso, comenzando alrededor de pH 1. Una especie dinuclear, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ y dos especies mononucleares, FeOH^{2+} y $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, se forman en soluciones ácidas, mientras que el $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{vAC}}$ y $\text{Fe}(\text{OH})_4^+$ aparecen en medios neutros y básicos. Existe evidencia de que se forman pequeñas cantidades de $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{++}$ antes de que ocurra la precipitación. La forma estable del hidróxido férrico precipitado es el $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$, pero el equilibrio y la interconversión a otras fases se logra lentamente en este sistema (requiriendo de varios años a 25°C) [40]. Como se puede apreciar, por separado cada estado de oxidación del ion hierro, produce especies hidrolizadas diferentes y precipita bajo condiciones específicas de pH. Pero cuando el hidróxido de Fe^{3+} se precipita en un medio básico, en presencia de un catión divalente ($M = \text{Mn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Zn}$) con una proporción $x = M(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ aproximadamente >0.2 , el hidróxido de hierro se transforma en fase espinela. Si el catión divalente es el $\text{Fe}(\text{II})$ a $x \geq 0.4$, la espinela se forma desde el inicio. A $x \leq 0.2$ se forma un material de valencia mixta con un

ordenamiento de corto alcance Este material se transforma en goetita cuando $x=0.05$, y exclusivamente en espinela a $x=0.2$ [41].

1.5.2. Estabilidad térmica de las partículas de óxido de hierro

Aunque en la síntesis de las partículas magnéticas o del compuesto APA-FeO no se tiene contemplado un proceso de calcinación, es conveniente conocer algunos resultados acerca de la estabilidad térmica de las partículas finas de los óxidos de hierro para las consideraciones que se hacen en el programa de calentamiento utilizado en la técnica de espectroscopia infrarroja por reflectancia difusa y del contenido de agua que se analiza en la sección 3.1.3.

En los estudios hechos para la transformación de la Fe_3O_4 producida por calentamiento en aire en el intervalo de 100 a 1300 °C [42] se encontró que la transformación $Fe_3O_4 \rightarrow \gamma\text{-}Fe_2O_3$ comienza a los 100 °C y se completa a los 250 °C, mientras la transformación $Fe_3O_4 \rightarrow \alpha\text{-}Fe_2O_3$ empieza a los 250 °C y finaliza a los 500 °C. Otros estudios hechos en especímenes de magnetita natural mostraron que la transformación a $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ bajo oxidación invariablemente contenían porcentajes apreciables de agua, mientras los especímenes preparados bajo condiciones secas de oxidación nunca llegaban al óxido gama. Además se confirmó que de por sí el óxido gama contiene una pequeña cantidad de agua que no puede ser retirada sin cambiar la estructura característica del material transformándolo a $\alpha\text{-}Fe_2O_3$.

En los polvos preparados por un método como el de coprecipitación es muy probable que las partículas contengan agua de las soluciones con las que fueron preparadas o agua adsorbida; sin embargo, la magnetita natural como material masivo no contiene agua. Los trabajos realizados por Elder [43] mostraron que, mientras los cristales de magnetita natural crecidos en agua a un tamaño menor de 1 μm se convertían a $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ a los 250 °C, las partículas grandes, de 25 μm o más, se convertían sólo a $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ bajo las mismas condiciones. Elder atribuyó el efecto a la acción estabilizadora del agua absorbida o de hidratación sobre la superficie de las partículas finas. Como una demostración adicional del efecto, él mostró que partículas más pequeñas crecidas en acetona seca y calentadas en oxígeno seco producían solamente $\alpha\text{-}Fe_2O_3$, mientras que

en una atmósfera de vapor de agua y oxígeno se producía sólo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Claramente tanto el tamaño de partícula como la presencia de agua son necesarias para la formación de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Según Colombo *et al* [44], el mecanismo de oxidación de las partículas pequeñas de magnetita se da en un proceso de dos etapas. En la primera, el oxígeno es absorbido e ionizado con los electrones suministrados por la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} . Esto es seguido por una difusión de los iones ferrosos desde el interior de los cristalitas de magnetita hacia la superficie lo que lleva siempre a la formación de una solución sólida de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 . Dado que las partículas precipitadas tienen una estructura defectuosa comparada con la magnetita natural la razón de difusión de los iones de hierro es alta y la oxidación procede rápidamente hasta la conversión completa a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

1.6 Estructura de los materiales

Ácido Poliacrílico-Óxidos Metálicos

Después de haber revisado el tema de las partículas ferrimagnéticas, en este apartado se presenta información acerca del sistema Ácido Poliacrílico-Óxido Metálico (APA-OM). Primero se describe al ácido poliacrílico desde el punto de vista de sus propiedades físico-químicas y posteriormente lo que se conoce acerca de la estructura y grado de reacción entre este polímero y algunos iones metálicos y óxidos metálicos.

1.6.1. Propiedades físico-químicas del Ácido Poliacrílico

El componente que forma el soporte o matriz de las partículas magnéticas del compuesto que nos interesa estudiar, es el ácido poliacrílico (APA). El APA es un polímero sintético de estructura simple, está formado por una cadena lineal con grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) situados a los lados de la misma. Perteneció a un grupo relativamente pequeño pero importante de polímeros que son solubles en agua. En solución puede encontrarse total o parcialmente ionizado, formando un polielectrolito, término que denota una clase de compuestos

macromoleculares, que al disolverse en un solvente polar (generalmente agua) adquieren de manera espontánea un gran número de cargas distribuidas a lo largo de la cadena macromolecular. Algunos polielectrolitos sintéticos importantes se encuentran listados en la Tabla 1.5. Los polielectrolitos se pueden clasificar como aniónicos, catiónicos o anfólicos de acuerdo a si el polímero ionizado lleva cargas negativas, positivas o ambas, respectivamente [45].

Tabla 1.5. Polielectrolitos sintéticos

Nombre	Unidad repetitiva	Nombre	Unidad repetitiva
Acido Poli(acrilico)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}- \\ \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	Acido Poli(fosfórico)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{OP}- \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Acido Poli(metacrilico)	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ -\text{CH}_2\text{C}- \\ \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$	Poli(vinilamina)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}- \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Acido Poli(etilensulfónico)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}- \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$	Cloruro de Poli(4-vinil-N-alkilpiridinium)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{N}^+ \\ \\ \text{R} \end{array} \quad \text{Cl}^-$
Acido Poli(estirensulfónico)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$	Poli(etilnimina)	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$

Para comprender el rol que juega el APA como matriz de soporte en los compuestos sintetizados y considerando los dos aspectos presentados se explica brevemente la estructura de gel que pueden adquirir las moléculas largas poliméricas disueltas en agua bajo ciertas condiciones experimentales. Los geles son materiales porosos que en general consisten de dos componentes: uno líquido y una red de moléculas poliméricas grandes que retienen al líquido en el interior del volumen y dan al sistema la estabilidad mecánica y cohesión requeridas. El líquido evita que la red polimérica se colapse en una masa compacta y la red previene que el líquido fluya hacia afuera

del volumen. Dependiendo de la composición química y de otros factores, los geles varían su consistencia desde líquidos viscosos hasta sólidos medianamente rígidos, pero típicamente son sólidos suaves y elásticos.

Para tener una idea de cómo se forma un gel, se puede considerar el siguiente ejemplo. En una solución que contiene moléculas de un polímero sintético típico, tal como el poliestireno, cada molécula consiste de alrededor de 10,000 unidades de monómeros unidos por los extremos, con un peso total tal vez de un millón de unidades de masa atómica. La molécula extendida, podría tener alrededor de tres micras de largo. El espacio ocupado por la molécula, sin embargo, es mucho más pequeño que su longitud debido a que es flexible y, estadísticamente hablando, hay muchos más estados en los cuales la cadena está enrollada o agrupada que estados en los cuales se encuentra totalmente extendida. Por lo tanto, la distancia promedio entre uno y otro extremo es de alrededor de décimas de micra de longitud. En una solución diluida, cada espira del polímero es independiente una de la otra, pero cuando la concentración del polímero aumenta, los espacios ocupados por las espiras comienzan a sobreponerse y la solución comienza a hacerse espesa y viscosa. Cuando la concentración aumenta, las espiras se entrelazan y se enredan unas con otras y forman un sistema viscoelástico.

Bajo condiciones específicas, las cadenas poliméricas en solución no están simplemente enredadas, sino que forman enlaces permanentes entre ellas, creando cadenas grandes y ramificadas, y se presenta la transición de una solución viscoelástica a un gel. La muestra gelada no tiene más la fluidez de una solución polimérica sino que tiene más bien las propiedades de un sólido. En algunos geles, los enlaces que sostienen a la red unida son enlaces covalentes clásicos en los que dos átomos comparten un par de electrones, pero en otros sistemas los enlaces son más sutiles, en los que se incluyen las fuerzas de van der Waals, entre átomos adyacentes, las interacciones hidrofóbicas y los enlaces de hidrógeno.

El otro componente igualmente importante del gel es el solvente que se difunde en la red y le da a ésta su volumen. La cantidad de solvente que cualquier gel en particular contiene depende de la interacción compleja entre la elasticidad de la red polimérica y la afinidad que tienen los átomos de la red con los del solvente.

En particular para el APA se encuentra lo siguiente: La estructura general del ácido poliacrílico se muestra en la Fig. 1.19. Cuando se disuelve en agua en su forma nativa, estas

moléculas poliméricas adoptan la configuración relativamente relajada como se muestra en la Fig. 1.20 [46].

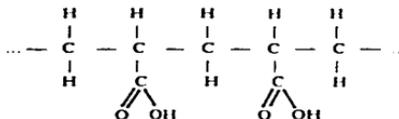


Fig. 1.19. Cadena lineal de Ácido Poliacrílico

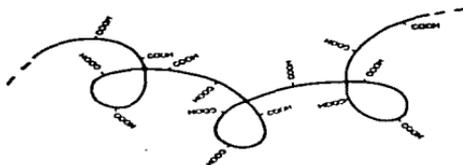


Fig. 1.20. Diagrama esquemático del ácido poliacrílico en configuración relajada.

El grupo carboxilo (-COOH) es la unidad funcional del ácido orgánico. En solución alguno de los grupos se ionizan espontáneamente dando iones H^+ y COO^- . Los iones hidrógeno cargados positivamente entran en la solución en el fluido intersticial, dejando a la red polimérica con una carga negativa. La interacción de estas cargas eléctricas separadas pueden tener un efecto determinante en las propiedades físicas del gel. Los iones positivos se encuentran sumergidos en un mar de cargas negativas sujetas a la red polimérica lo cual da como resultado que el gel como un todo mantenga una neutralidad eléctrica exacta. La repulsión mutua de los

iones hidrógeno es apantallada de manera efectiva por el ambiente de cargas negativas y los iones actúan como si fueran partículas casi neutras. Por otra parte, también hay fuerzas o presiones que actúan para provocar dos efectos importantes en un gel: la expansión, o bien, la contracción de la red polimérica [46]. La presión total que actúa sobre el gel es la resultante de la suma de tres componentes, la elasticidad, la afinidad polimero-polimero y la presión de hidrógeno. A esta suma resultante se le llama presión osmótica del gel. El colapso del gel se puede dar a través de cambios de temperatura, composición del solvente, cambiando el pH de la solución o añadiendo una sal. En el caso del APA, si se le añade a la solución del polimero una base adecuada, los grupos carboxílicos se ionizan y la repulsión iónica mutua entre estos grupos causa que las moléculas adopten una configuración altamente extendida (Fig. 1.21)

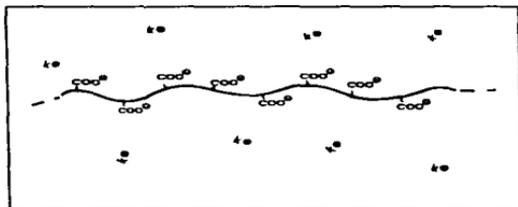


Fig. 1.21. Representación esquemática de la configuración extendida (stretched) de la sal de potasio del ácido poliacrílico.

Sin embargo, la repulsión mutua entre los grupos carboxílicos vecinos sólo explica parcialmente la expansión de la molécula polielectrolítica, puesto que la repulsión se encuentra apantallada por otros iones en el sistema entre los que se encuentran los protones hidratados, los iones hidroxilos del agua disociada y a los propios contraiones del polielectrolito. Cada molécula del polielectrolito se puede considerar como una red iónica microscópica, donde la difusión de los contraiones permite un intercambio entre el interior de la red hinchada y la solución externa circundante. Los contraiones móviles alejados de las vicinidades inmediatas de la molécula

polielectrolítica y dentro de la molécula llevan una carga neta positiva, la cual aumenta el potencial eléctrico dentro de la molécula en relación a su alrededor. Tales condiciones favorecen una concentración alta de contraiones dentro del dominio de la molécula polimérica en comparación con la solución que está en el exterior. Al final se alcanza un estado de equilibrio cuando la atracción iónica de los contraiones por el polianión es balanceada justamente por la difusión a la solución externa, la cual es impulsada por el potencial químico. El efecto global aproximadamente se parece a la membrana de equilibrio de Donnan [47], Fig. 1.22.



Fig. 1.22. Equilibrio tipo Donnan de un polielectrolito aniónico hinchado.

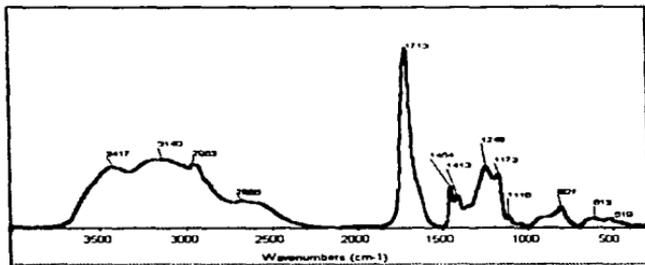


Fig. 1.23. Espectro infrarrojo del ácido poliácrico de PM=250000

Caracterización del APA por espectroscopia infrarroja

El espectro infrarrojo del APA se muestra en la Fig. 1.23. Las bandas cercanas a los 3420 cm^{-1} pueden asociarse a los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del agua. La banda en 2947 cm^{-1} se asigna al estiramiento del CH, denotada por $\nu[\text{CH}]$ [48]. La banda de absorción fuerte y estrecha a los 1713 cm^{-1} que es característica se puede asignar al modo de estiramiento del (C=O) del grupo carboxilo [48]. La banda en 1450 cm^{-1} se debe al doblamiento del grupo metilo CH_2 , asignada como $\delta(\text{CH}_2)$ [48]. Además las bandas de absorción en 1407 cm^{-1} y 1237 cm^{-1} se asocian con el acoplamiento entre el modo de doblamiento en el plano del grupo OH y el estiramiento del grupo C-O, ambos del grupo carboxilo COOH [49, 50]. La asignación de bandas de absorción se resume en la Tabla 1.6 [51].

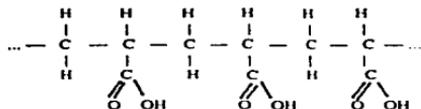
Tabla 1.6 Asignación de las bandas de absorción del Ácido Poliácrico (APA)

Números de onda (cm^{-1})	Asignación
3417 _{f,a} 3124	$\nu(\text{OH})$, $(\text{H-O-H})_a$ y $(\text{H-O-H})_s$,
2959	$\nu(\text{OH})$ del $-\text{COOH}$
2668, 2590	
1713 _{mf}	$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$
1454 _m	$\delta(\text{CH}_2)$
1413 _m	$\delta(\text{OH}) + \nu_{\text{s}}(\text{CO})$ del COOH
1248 _m	$\delta(\text{OH}) + \nu_{\text{s}}(\text{CO})$ del COOH
1173 _m	$\delta(\text{OH})$
1116 _d	$\nu(\text{C}-\text{CH}_2)$
916 _d	
801 _m	$\delta(\text{COOH})$

f = fuerte
mf = medianamente fuerte
m = banda media
a = banda ancha
d = debil
 ν = estiramiento
 δ = deformación
as = asimétrico
s = simétrico

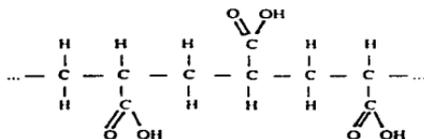
Además como se puede observar en la Fig. 1.23 el APA tiene varios modos vibracionales entre 1350 y 900 cm^{-1} cuya actividad depende de la tacticidad del polimero, es decir, del arreglo espacial de los grupos funcionales a lo largo de la cadena polimérica principal.

A continuación se indican los tres arreglos estereoregulares del APA:



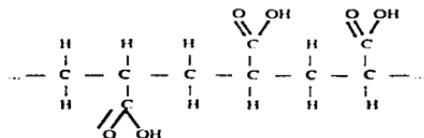
a) Isotático

Los grupos sustitutivos están del mismo lado de la cadena principal.



b) Sindiotático

Los grupos sustitutivos ocupan posiciones alternas en la cadena



c) Atático

Muestra una distribución aleatoria de las unidades sustitutivas con respecto a la cadena principal

En la Fig. 1.24 se muestran los espectros infrarrojos que están asociados a la estereoregularidad isotáctica, atáctica y sindiotáctica de este polímero [52]. Especialmente, el APA sindiotático tiene una banda fuerte característica a los 1240 cm^{-1} , mientras que las bandas a 930 cm^{-1} , 1215 cm^{-1} y 1275 cm^{-1} se atribuyen a la forma isotáctica. Con bastante frecuencia, estas bandas son utilizadas para determinar la estereoregularidad de los polímeros comerciales.

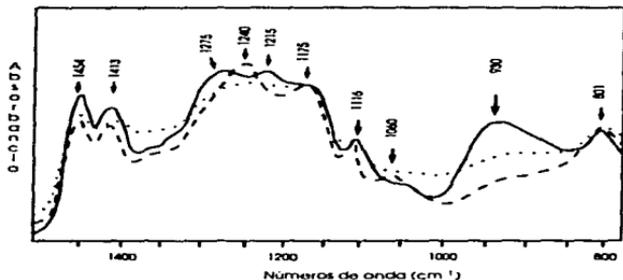
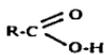


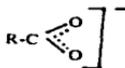
Fig. 1.24. Espectros infrarrojos correspondientes a cada uno de los arreglos estereoregulares del APA. a) isotáctica —, b) sindiotáctica ---- y c) atáctica [52]

1.6.2. Compuestos de Ácido Poliacrílico y Óxidos Metálicos (APA-OM)

Cuando reacciona el ácido poliacrílico con un óxido metálico de carácter básico se forma una sal. Al ionizarse los grupos carboxilos para formar la sal correspondiente, se pasa del doble enlace localizado C=O típico del grupo carboxilo (Figura 1.25a) a la configuración del ion carboxilato (Figura 1.25b), donde ambos oxígenos llegan a ser equivalentes debido a su resonancia electrónica [51]



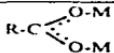
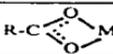
a) Grupo carboxilo



b) anión carboxilato.

Fig. 1.25

Tabla 1.7 Tipos de coordinación del grupo carboxilato

Tipo	Coordinación	Conformación
1	no-coordinado o iónico	
2	Monodentado	
3	Puente	
4	Bidentado	

La ionización de los grupos carboxílicos y la consiguiente formación de los carboxilatos da lugar a la formación de dos nuevas bandas en el espectro infrarrojo (ν_{as} y ν_s de carboxilato) y la desaparición de la banda a 1710 cm^{-1} . Por ejemplo cuando se forma la sal sódica, APA-Na, el grupo carboxilato (COO^-) está iónicamente enlazado al cation Na^+ [53] y la banda de 1712 cm^{-1} se desdobra en dos nuevas bandas (1569 cm^{-1} y 1408 cm^{-1}) debidas respectivamente a las vibraciones de estiramiento asimétrica y simétrica del anion carboxilato formado. En el caso de los cationes que forman enlaces predominantemente covalentes con el carboxilato se pueden llegar a formar estructuras complejas con diferente conformación según se muestra en la Tabla 1.7

Si se considera la diferencia entre $\nu_{35}(\text{COO}^-)$ y $\nu_5(\text{COO}^-)$, $\Delta\nu$, del grupo carboxílico completamente ionizado de la sal sódica del APA con la diferencia $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ y $\nu_s(\text{COO}^-)$, $\Delta\nu'$, de los complejos con un carácter más covalente [54], se puede estimar el tipo de complejo formado con el ion metálico, tomando en cuenta los siguientes puntos

1. En la estructura monodentada, el doble enlace $\text{C}=\text{O}$ se encuentra localizado. No hay equivalencia entre los dos átomos de oxígeno lo que origina un desplazamiento de la banda $\nu(\text{C}=\text{O})$ a mayores energías mientras que la banda $\nu(\text{C}-\text{O})$ se recorre a menores energías, con respecto al grupo ionizado. En otros términos, la frecuencia de vibración del modo de estiramiento asimétrico $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ aumentará, mientras que la del modo simétrico $\nu_s(\text{COO}^-)$

disminuirá, por lo tanto aumentará la separación entre estas dos frecuencias y por lo tanto $\Delta\nu$ será menor que la $\Delta\nu'$ del ion libre carboxilato ($\Delta\nu < \Delta\nu'$)

2. En el compuesto puente, ambos enlaces C-O son equivalentes, igual que en el ion libre, por lo tanto las diferencias podrían ser comparables al de este último y por lo tanto $\Delta\nu \approx \Delta\nu'$.

3. En el compuesto bidentado el valor de $\Delta\nu$ debe ser menor que la diferencia en el ion libre carboxilato debido a que los modos vibracionales se encuentran más restringidos en esta estructura. Así, la ν_{as} se desplaza a menores energías mientras que ν_s lo hace a mayores energías, en relación a las bandas equivalentes del ion libre ($\Delta\nu < \Delta\nu'$)

En la Tabla 1.8 se presentan los valores de ν_{as} , ν_s y $\Delta\nu$ para varios compuestos APA-OM junto con el arreglo propuesto para cada uno. La $\Delta\nu$ se obtiene de la sal sodica del APA, es decir, $\Delta\nu = \nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-) = 1569 \text{ cm}^{-1} - 1408 \text{ cm}^{-1} = 161 \text{ cm}^{-1}$ [51]. Si $\Delta\nu'$ es mayor que 200 cm^{-1} , entonces la estructura más probable es la monodentada (M), o bien, si $\Delta\nu'$ es menor que 105 cm^{-1} el arreglo más probable es el bidentado (B). Pero si los valores de $\Delta\nu'$ están entre 105 y 200 cm^{-1} no existe un acuerdo general, por lo que, se establece que cualquiera de las estructuras bidentada o puente puede formarse [55].

Tabla 1.8. Valores de ν_{as} , ν_s y $\Delta\nu$ para diferentes complejos APA-MO [51]

Compuesto	ν_{as} (cm^{-1})	ν_s (cm^{-1})	$\Delta\nu$ $\nu_{as} - \nu_s$ (cm^{-1})	Estructura propuesta
APA-Na	1560	1408	161	iónica
APA-Mg	1558	1412	146	iónica
APA-Ca	1556	1415	141	iónica
APA-Zn	1570	1410	160	B, P
APA-Cu	1562	1408	154	B, P
APA-Co	1552	1409	143	B*, P
APA-Nd	1544	1414	130	B*, P
APA-Al	1620	1460	160	B, P

* se considera la estructura más probable, B = Bidentada, P = Puente

Otro ejemplo son los acetatos metálicos. En la Tabla 1.9 muestra los valores de las frecuencias ν_{as} , ν_s y $\Delta\nu'$ para algunos iones metálicos junto con su asignación estructural con respecto al acetato de sodio. Los grupos carboxilatos completamente ionizados en una solución

acuosa de acetato de sodio poseen un modo de estiramiento asimétrico, a 1578 cm^{-1} y un modo de estiramiento simétrico, a 1413 cm^{-1} por lo tanto $\Delta\nu=165\text{ cm}^{-1}$ [56a].

Tabla 1.9. Asignación de las estructuras bidentada y puente en compuestos de acetato con diferentes tipos de iones metálicos [56a].

Ion	$\nu_{as}\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu_s\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Estructura propuesta
Ba ²⁺	1540	1456	84	B
Sr ²⁺	1551	1454	97	B
Ce ³⁺	1543	1454	89	B
La ³⁺	1543	1454	89	B
Bi ³⁺	1550	1450	100	B
Y ³⁺	1552	1457	95	B
Cu ²⁺	1559, 1616	1454	57, 162	P/B
Fe ³⁺ (h ₂ O p11)	1541, 1589	1454	87, 135	P/B
Al ³⁺	1599	1458	141	P/B

Cabe señalar que la correlación entre los valores de los modos vibracionales de estiramiento (simétrico y asimétrico) y el tipo de coordinación de los cationes descrita anteriormente es empírica y está basada en datos experimentales de los espectros infrarrojos de un gran número de complejos de acetato de estructura conocida por DRX [56]. La correlación entre $\Delta\nu_M > \Delta\nu$ y la estructura monodentada viene de la suposición de que la longitud de los enlaces C=O y C-O- son diferentes. Del mismo modo se hace la hipótesis de que cuando $\Delta\nu_M > \Delta\nu_P$, el ángulo O-C-O es menor en la estructura bidentada que en la bidentada puente. Los factores que afectan las separaciones entre las frecuencias de estiramiento de carbón-oxígeno son más complicados que sólo las diferencias entre las longitudes del enlace C-O o el tamaño del ángulo O-C-O [51].

Capítulo II.

Metodología

En este capítulo se darán las condiciones experimentales para la síntesis de las partículas de óxido de hierro, con una composición cercana a la de la magnetita, junto con las condiciones para la obtención del compuesto formado por las partículas de óxido de hierro y el ácido poliacrílico (APA-FeO). El segundo punto a tratar en este capítulo está relacionado con las diferentes técnicas de caracterización. En esta parte sólo se considerarán las condiciones de operación y los fundamentos necesarios para la interpretación de algunos de los parámetros que ayudarán a la determinación de la estructura, la composición, el tamaño de partícula y la morfología de los compuestos sintetizados.

2.1 Síntesis de las partículas de Óxido de Hierro y obtención del compuesto APA-FeO

2.1.1. Síntesis de los óxidos de hierro por coprecipitación química

Se preparan 75 ml de una solución acuosa de cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1M) y 50 ml de solución acuosa de cloruro ferroso (FeCl_2 , 2 M, HCl 2M) y se vierten simultáneamente en 500 ml de una solución acuosa de hidróxido de amonio (NH_4OH , 0.7 M) manteniendo una agitación vigorosa. Bajo estas condiciones se parte de una proporción inicial de los cationes de hierro de $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}=2/3$ y se tiene un pH por arriba de 10 después de la reacción. El precipitado ya formado se decanta y lava con agua destilada cuatro veces antes de dejarlo secar a temperatura ambiente. En la mezcla inicial de cloruros se toma una razón molar de Fe(II) a Fe(III) de 2:3, en lugar de la razón ideal de la magnetita de 1:2, a fin de evitar la deficiencia del Fe(II) por efecto de la oxidación durante la precipitación, ya que el proceso se realiza al aire libre [57]. El lavado que se realiza sirve para retirar los contraiones y las cargas negativas de los iones OH^- adsorbidos superficialmente por las partículas coloidales [58].

Generalmente las partículas sintetizadas en medios acuosos contienen cierto porcentaje de agua que puede encontrarse formando parte de la estructura o bien como agua físicamente adsorbida en la superficie. En la sección 3.1.3 se hace un análisis acerca del contenido de agua de las partículas sintetizadas por este método para ello se utilizan los datos del termograma de pérdida de masa contra temperatura y de los espectros infrarrojos obtenidos a temperaturas por arriba de los 150 °C. El punto anterior es importante tratarlo ya que es un hecho que la presencia de fases de oxohidróxidos o hidróxidos de hierro afectan las propiedades magnéticas de la partícula puesto que la mayoría de estos tienen un carácter antiferromagnético (ver Tabla 1.3).

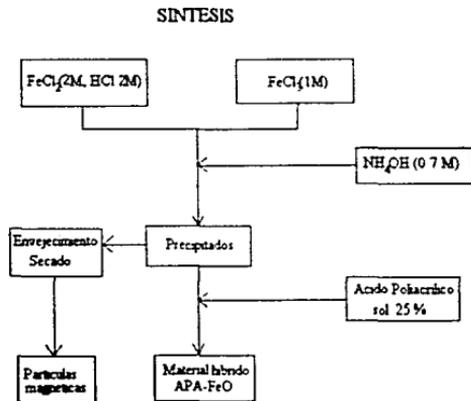


Fig. 2.1 Diagrama esquemático del proceso de preparación de las muestras.

2.1.2. Síntesis del compuesto APA-FeO

Para los compuestos APA-FeO se prepara el precipitado de los óxidos de hierro como se indicó anteriormente, pero esta vez no se deja secar. A la cantidad de precipitado obtenido en el primer proceso, después de los lavados y de retirar el sobrenadante, se le agrega el ácido poliacrílico disuelto en una solución acuosa al 25% en peso (Aldrich, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})-$, $\text{PM}=240,000$). La proporción molar APA/Fe es de 2/1. El aspecto general de tales compuestos, después de la reacción y antes de estar secos, es el de un gel de color café oscuro de textura uniforme. El proceso de secado da como resultado un sólido frágil de color café oscuro. Tanto el gel formado como el sólido muestran respuesta al campo magnético de un imán. En la Fig. 2.1 se muestran las rutas seguidas en la preparación de las muestras.

2.2 Técnicas de caracterización

2.2.1. Determinación del tamaño de cristalito por DRX

El empleo de la técnica de difracción de rayos X tiene como propósitos, determinar la estructura y grado de cristalinidad de los materiales sintetizados y hacer una estimación del tamaño de los cristales formados en la coprecipitación. Esto último se puede hacer porque la anchura de la línea de difracción experimenta cambios apreciables en función del tamaño de los cristalitos.

Fundamentos

En condiciones ideales, la ley de Bragg predice que la difracción de un cristal de un haz de rayos X paralelo y estrictamente monocromático, se produce para valores definidos del ángulo θ . En la práctica, sin embargo, estas condiciones ideales no existen nunca, y la desviación de las mismas originan que el efecto de difracción se produzca en un intervalo angular más o menos amplio, produciendo un ensanchamiento de las líneas alrededor del valor teórico de θ . Esta anchura adicional es debida, tanto a factores instrumentales como al grado de perfección cristalina.

de la muestra. El tamaño excesivamente pequeño de los cristalitas puede ser incluido entre estas imperfecciones. La anchura debida a factores instrumentales o *anchura instrumental*, es constante para un mismo dispositivo experimental e independiente de la que introduce los efectos de difracción propiamente dichos; su origen es debido a muy distintos factores, tales como la divergencia del haz incidente o el tamaño finito del foco de rayos X, el diámetro de la muestra y el carácter no estrictamente monocromático de la radiación empleada, entre otros

Sea W el valor de la anchura total observada en el máximo de difracción, el cual está integrado por la contribución de la anchura instrumental, b , y la del ensanchamiento "puro", β , debido exclusivamente al tamaño de los cristalitas de la muestra. Según Scherrer, estas dos magnitudes se relacionan simplemente de manera aditiva

$$W = \beta + b \quad (2.1)$$

La extensión del ensanchamiento β en función del tamaño de los cristalitas, viene dada por la fórmula de Scherrer

$$\beta = \frac{K\lambda}{D_{hkl} \cos \theta} \quad (2.2)$$

donde D_{hkl} es la dimensión media de los cristalitas en la dirección normal a los planos (hkl) que difractan la radiación y K es una constante cuyo valor depende de la forma de los cristalitas, de los índices (hkl) y de la magnitud adoptada para definición de W .

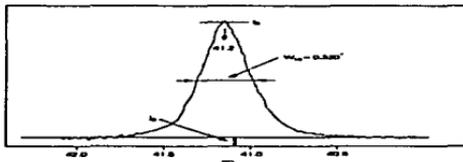


Fig. 2.2 Anchura a media altura del máximo de difracción

Normalmente, W suele definirse como el valor de la anchura del máximo de difracción medida en el punto medio de la vertical trazada por el pico (máxima intensidad), según se ilustra en la Fig. 2.2. Teniendo en cuenta la definición dada para D_{hkl} , y siendo W_s la magnitud medida experimentalmente el valor de K es de 0,9, aproximadamente. La fórmula queda dada como

$$\beta = \frac{90\lambda}{D_{hkl} \cos\theta} \quad (2.3)$$

Convencionalmente, todas las medidas de W se expresan en unidades $2\theta^\circ$, el valor de β empleado para resolver la ecuación de Scherrer, debe expresarse en radianes. La validez de la relación anterior no es de carácter general, aunque si proporciona resultados satisfactorios para las reflexiones presentes a valores de 2θ elevados.

El problema básico del método es la determinación de β , su valor puede deducirse a partir de las medidas experimentales de W y b . El valor de W se obtiene midiéndolo directamente en la reflexión seleccionada de la sustancia problema. El valor de la anchura instrumental, b , se determina midiendo la anchura de un máximo de difracción producido por una sustancia patrón bien cristalizada y cuyos cristalitas tengan un tamaño medio comprendido entre 10 000 Å (1 μm) y 100 000 Å, ya que puede admitirse que en este intervalo de dimensiones el valor de β es prácticamente nulo, es decir, la anchura observada del máximo de la sustancia patrón es debida exclusivamente a la contribución de la anchura instrumental $W \approx b$. Esta sustancia patrón puede ser la misma que la sustancia problema, a condición de que posea las características físicas que se han señalado. Pero frecuentemente se utiliza una sustancia patrón distinta, siempre que proporcione un máximo de difracción en una posición angular lo más cercana posible al de la sustancia problema, debido a que tanto β como b son dependientes de 2θ . Por otra parte, las características absorbentes del patrón deben ser similares a las de la sustancia problema.

Hay que advertir, en primer lugar, que la información que proporciona el método se refiere exclusivamente al tamaño relativo de los cristalitas, no a sus valores absolutos. Así, por ejemplo, una mezcla al 50 % constituida por especies de 100 y 1300 Å, el valor medio encontrado es de 850 Å, es decir, 150 Å más grandes que el valor medio verdadero. Los valores calculados tienden siempre hacia el valor de los cristalitas de mayor tamaño, ya que la intensidad difractada es función del volumen irradiado.

Alcances de la técnica

1. El intervalo de aplicación del procedimiento se extiende a cristalitas con tamaños medios comprendidos entre unos 50 Å y 5000 Å

2. La precisión disminuye conforme aumenta el tamaño de los cristalitas, o sea, conforme la relación b/W se aproxima a la unidad. Cuando el ensanchamiento es excesivo los efectos de difracción se hacen muy difusos, siendo difícil distinguirlos del nivel de la radiación de fondo.

3. Las deformaciones o imperfecciones presentes en los cristalitas, tales como tensiones, maclas, defectos de apilamiento, estructura mosaico e inhomogeneidades de composición, contribuyen también a aumentar la anchura de los máximos de difracción. Por esta razón, el método descrito sólo es estrictamente aplicable a la determinación de tamaños de cristalitas carentes de tales defectos.

Procedimiento experimental

Los patrones de difracción se obtuvieron con un difractómetro Siemens D-5000 con radiación Cu K_α , a 35 kV, 30 mA, un tamaño de paso de 0,04" y 20 s de tiempo. A los datos experimentales obtenidos bajo estas condiciones se les aplicó el método de Rietveld para el refinamiento de la estructura de las muestras policristalinas. El método de Rietveld está basado en el análisis de las "observaciones directas" que se obtienen en un diagrama de polvo: el perfil completo del diagrama de difracción obtenido como un conjunto de "numeros de cuenta", y_{obs} , para cada posición angular 2θ , ($i = 1 \dots N$). El método de Rietveld no utiliza ningún tipo de "reducción de datos" o correcciones previas del diagrama observado. Toda la información contenida en el diagrama de polvos se parametriza en un modelo que se trata de ajustar de forma que la diferencia entre los datos experimentales y los datos calculados con el modelo difieran lo mínimo posible (hasta satisfacer con cierto criterio de convergencia [59]).

Debido al enorme número de variables que determinan la forma concreta de la función $y(2\theta)$ sólo es posible establecer modelos parciales para cada aspecto del diagrama de difracción. Actualmente el modelo utilizado para describir completamente la función $y(2\theta)$ se basa en la siguiente expresión:

$$y_{\text{cal}} = \sum_{\theta} c_{\theta} \sum_{i} I_{\theta i} \Omega(2\theta - 2\theta_{\theta i}) + b, \quad (2.4)$$

en donde el subíndice ϕ etiqueta una fase cristalográfica dada y varía desde 1 hasta el número de fases presentes en el modelo, k corresponde a una reflexión de Bragg que puede contribuir a la observación " i ", c_ϕ es el factor de escala correspondiente a la fase ϕ , $I_{\phi k}$ es la intensidad integrada de la reflexión k de la fase ϕ , $\Omega(2\theta, -2\theta_{\phi k})$ es el valor de la función normalizada a la unidad de área, $\Omega(x)$, escogida para describir el perfil individual de una reflexión de Bragg, en la posición de 2θ , debida a la reflexión ϕk situada en la posición $2\theta_{\phi k}$. Finalmente, b_i , constituye el fondo en la posición $2\theta_i$. Cada una de las funciones I , Ω y b_i , son calculadas basándose en un modelo dependiente de una serie de parámetros

La información sobre los parámetros estructurales está contenida en las intensidades integradas de los picos y en las posiciones de las reflexiones (parámetros de celda), mientras los efectos microestructurales e instrumentales están incluidos en la función Ω . Actualmente el fondo es tratado ya sea como una función con parámetros ajustables sin contenido físico alguno, o como datos fijos seleccionados por el experimentador en una serie de posiciones fuera de las reflexiones de Bragg que se utilizan para interpolar su valor para cualquier punto del diagrama

El programa empleado para realizar el refinamiento fue el programa Fullprof versión 2.2 [60]. En general, en la forma de presentar los resultados globales del ajuste con el método de Rietveld, se requiere la presentación de un dibujo completo del perfil del difractograma observado, del calculado, de la diferencia $y_{obs} - y_{calc}$ en cada punto del difractograma y la señalización de las posiciones de las reflexiones de Bragg. Además de los valores de los índices de discrepancia

Condiciones experimentales

Para el refinamiento de los patrones de difracción experimentales se propuso como estructura de partida la fase cristalina de la magnetita con el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ y las posiciones atómicas para cada átomo como sigue [61]

Tipo de átomo	Sitio	x	y	z
Fe (sitios A)	8a	0	0	0
Fe (sitios B)	16d	5/8	5/8	5/8
O	32e	3/8	3/8	3/8

Del refinamiento se obtuvieron los valores del parámetro de celda, los planos de reflexión, las anchuras a media altura de las líneas de difracción y las intensidades relativas. Para estimar el tamaño de los cristalitas se tomó la ecuación 2.3 de donde se despejó D_{hkl}

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.5)$$

por notación se cambió D_{hkl} por ϕ y se sustituyeron los valores de K (factor de forma) = 0.9 y λ (longitud de onda $\text{CuK}\alpha$) = 1.5418 Å. La anchura de línea, $\beta = H_w - b$, se multiplica por el factor $2\pi/360$ para convertirlo a radianes. H_w es el ancho de la línea de difracción a la mitad del máximo de intensidad y b es la anchura instrumental. De donde se obtiene la expresión:

$$\phi = \frac{(0.9)(1.5418 \cdot \text{Å})}{\left(\frac{2\pi}{360}\right)(H_w - b) \cos(\theta)} \quad (2.6)$$

Con esta expresión ϕ está en unidades de Å. La anchura instrumental, b , se determina usando un estándar de ferrita de níquel (NiFe_2O_4) obtenida por el método cerámico

2.2.2. Imágenes por Microscopía de Fuerza Atómica

Para determinar la forma y el tamaño de las partículas de los precipitados se emplearon las imágenes obtenidas por un microscopio de fuerza atómica. El microscopio AFM (Atomic Force Microscopy) pertenece a una familia de instrumentos utilizados para el estudio de las propiedades superficiales de los materiales, que abarcan sensibilidades desde un nivel micrométrico hasta un nivel atómico. En general los microscopios de barrido por sonda (scanning probe microscopes, SPMs) tienen los componentes ilustrados en la Fig. 2.3.

Fundamentos del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)

El AFM examina la superficie de una muestra con una punta muy fina, de una longitud de un par de micras y generalmente de un diámetro de aproximadamente 100 Å. La punta se encuentra localizada en el extremo libre de un cantilever que tiene una longitud entre 100 y 200 μm .

La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra hace que el cantilever se deflecte y un detector mide esas deflexiones a medida que la punta realiza un barrido sobre la muestra. Las mediciones de la deflexión del cantilever se procesan para formar una imagen de la topográfica de la superficie. El microscopio de fuerza atómica puede utilizarse para estudiar materiales dieléctricos, semiconductores y conductores eléctricos

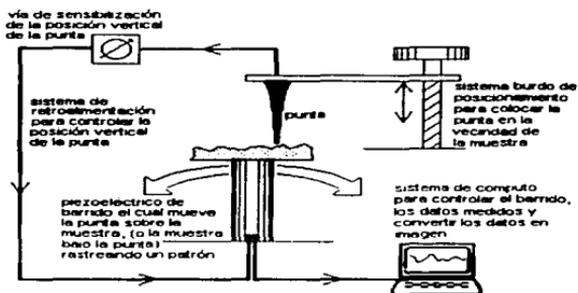


Fig. 2.3 Componentes de un microscopio de barrido por sonda

La fuerza más comúnmente asociada con el MFA es una fuerza interatómica llamada fuerza de van der Waals. En la Fig. 2.4 se muestra una gráfica de la fuerza de van der Waals con respecto a la distancia entre la punta y la superficie de la muestra. En esta figura se indican dos regímenes de distancia en los que opera el MFA: 1) el régimen de contacto y b) el régimen de no-contacto. En el primero, el cantilever está a tan sólo unos pocos angstroms de la superficie de la muestra y la fuerza interatómica que actúa es repulsiva. En cambio, en el régimen de no-contacto el cantilever está alejado de la superficie de la muestra en un orden de decenas o centenas de angstroms y la fuerza interatómica es atractiva.

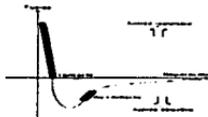


Fig. 2.4 Curva de la fuerza interatómica contra distancia.

Condiciones experimentales

El MFA Park CP se empleó en el modo de contacto, también llamado modo repulsivo, en el que la punta del MFA hace "contacto físico" con la muestra. Los parámetros experimentales que se establecieron para la obtención de la imagen fueron los siguientes: aguja ultralever, área de barrido $1 \mu\text{m}$, velocidad de barrido 0.8 lps (Hz) y una fuerza de 4 nN .

El instrumento detecta la posición de la punta en el eje-z con técnicas ópticas con una sensibilidad de 0.1 \AA . El esquema más común, se muestra en la Fig 2.5, donde la luz de un rayo láser es reflejada de la parte posterior del cantilever hasta un fotodetector sensible a la posición (PSPD), el cual puede medir desplazamientos de luz tan pequeños como 10 \AA .

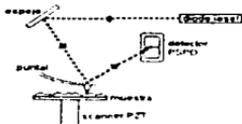


Fig. 2.5 Esquema de detección

Para lograr una imagen adecuada de la superficie de las partículas del precipitado se requirió fijar sobre un portamuestras metálico algunos conglomerados relativamente grandes usando como soporte una capa delgada de resina epóxica. El barrido se realizó sobre la superficie de los conglomerados menos irregulares. El tamaño de las partículas se midió usando el perfil de líneas sobre varias zonas de la imagen obtenida tomando como diámetro de la partícula la distancia entre valle y valle de la gráfica proporcionada por la computadora, tal como se muestra en la Fig. 3.4a del capítulo siguiente.

2.2.3. Correlación espectro infrarrojo-estructura

La espectroscopia infrarroja proporciona información importante acerca de las energías de vibración molecular y por lo tanto de la estructura de las moléculas. El espectro vibracional se encuentra entre los 10^7 cm^{-1} ($10^2 \mu\text{m}$) y 10^4 cm^{-1} ($1 \mu\text{m}$), pero en la práctica los espectrómetros comerciales sólo cubren parte de este intervalo que en general va de los 4000 a los 400 cm^{-1} . Esta región es suficiente para cubrir el análisis de una gran cantidad de materiales tanto orgánicos como inorgánicos

Origen del espectro molecular

El espectro infrarrojo se origina de las transiciones entre dos niveles vibracionales de la molécula en el estado base electrónico y son generalmente observadas como un espectro de absorción en la región infrarroja. De igual modo como sucede en un átomo, los niveles de energía vibracionales son discretos y bajo ciertas restricciones se pueden dar cambios de un nivel a otro. Estas restricciones se les conoce con el nombre de reglas de selección. En general se dice que una vibración es activa en el espectro infrarrojo cuando la frecuencia de oscilación del dipolo eléctrico de las moléculas que lo forman coincide con la componente eléctrica del campo electromagnético aplicado. Para un arreglo de moléculas diatómicas, la vibración de los núcleos ocurre sólo a lo largo de la línea que une a los dos núcleos. Sin embargo, en las moléculas poliatómicas la situación es mucho más complicada porque todos los núcleos realizan sus propias oscilaciones armónicas. Pero se puede mostrar que cualquiera de estas vibraciones moleculares extremadamente complicadas se pueden representar como una superposición de un número de *vibraciones normales*. En las moléculas poliatómicas se tienen $3N-6$ o, si son lineales, $3N-5$ vibraciones normales. Para cualquier molécula, sin embargo, sólo las vibraciones que son permitidas por las reglas de selección, que a su vez dependen de la simetría de la molécula, podrán aparecer en el espectro infrarrojo. A continuación se muestran dos ejemplos de simetrías moleculares que están relacionadas con la estructura espinela, es decir, con los sitios cristalográficos tetraédricos y octaédricos.

En la Fig. 2.7 se ilustran los cuatro modos normales de vibración de una molécula tetraédrica XY_4 . Las cuatro vibraciones son activas en Raman, mientras que sólo ν_3 y ν_4 son activas en infrarrojo [53]. En la Fig. 2.8 se ilustran los seis modos normales de vibración de una

molécula octaedral XY_6 . Las vibraciones ν_1, ν_2 , y ν_3 son activas en Raman, mientras que sólo ν_3 y ν_4 son activas en infrarrojo. Dado que ν_6 es inactiva en ambos, su frecuencia se estima del análisis de las bandas de combinación y sobretonos [53].

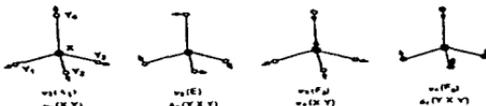


Fig. 2.7. Modos normales de vibración de las moléculas tetraedrales XY_4 (T_d)

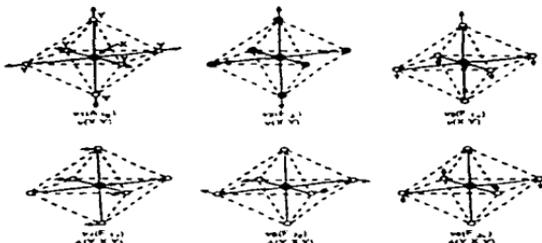


Fig. 2.8. Modos normales de vibración de las moléculas octaedrales XY_6 (O_h).

Con frecuencia se habla de la espectroscopia Raman junto con la infrarroja porque ambos métodos espectroscópicos proporcionan información similar (y algunas veces complementaria) del movimiento vibracional en las moléculas. Aunque el origen de la energía vibracional proviene de dos procesos físicos diferentes, en la espectroscopia IR resulta de la absorción de la radiación infrarroja por la vibración de las moléculas, mientras que el efecto Raman resulta de la dispersión de la radiación electromagnética, principalmente en la región visible, debida también a la vibración de las moléculas.

Condiciones experimentales

Los espectros infrarrojos fueron obtenidos con un espectrómetro por transformada de Fourier FT-IR Nicolet-55X, en la región de 4000 cm^{-1} a 300 cm^{-1} . Los espectros se tomaron a temperatura ambiente y a temperaturas mayores mediante dos técnicas

A) Técnica convencional con pastilla de KBr - Para preparar las pastillas se mezclaron en un mortero de ágata el KBr y la muestra en polvo en una proporción de 100:1. Para formar el disco se utilizó una presión de 35000 kPa en una superficie de 1 cm^2 por 30 s. Aquí es preciso aclarar que se requirieron de varios ensayos para obtener las condiciones adecuadas con el fin de obtener un espectro repetible que posteriormente sirviera para ser analizado con un programa para ajustar el perfil de las bandas con funciones gaussianas [62]. Las muestras analizadas con esta técnica fueron los precipitados de los óxidos de hierro y del compuesto APA-FeO. Las condiciones para el espectrómetro fueron una velocidad de barrido 30, con un número de 32 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} .

B) Reflectancia Difusa - Este tipo de técnica, acoplada con una celda de calefacción, permite hacer un seguimiento de las transformaciones del espectro infrarrojo de una muestra conforme se aumenta la temperatura. La Fig. 2.9 muestra los tres tipos de reflectancia que se producen cuando un rayo de radiación infrarroja incide sobre la superficie de una muestra en polvo. El rayo etiquetado como reflectancia especular verdadera (R_{s1}) simplemente es reflejado por la superficie de un cristalito a un ángulo igual al del rayo incidente. Este tipo de radiación no ha sido absorbida por la muestra y por lo tanto no contiene información acerca de la misma. El rayo etiquetado como haz especular difuso (R_{s2}) sufre múltiples reflexiones dentro de la muestra pero sin ser absorbido, este rayo al final emerge a cualquier ángulo relativo al del haz incidente. Por último está la reflectancia difusa (R_d) la cual ha penetrado a través de las partículas y contiene información acerca de la absorptividad de la muestra. El arreglo óptico para las mediciones de la reflectancia difusa se muestra en la Fig. 2.10, en esta se indica el camino que sigue el haz de la fuente infrarroja, los dos espejos planos M_1 y M_2 se usan para enfocar el haz hacia el espejo esférico M_3 . Este espejo enfoca la radiación infrarroja hacia la superficie de la muestra, típicamente colocada en una pequeña portamuestra de forma cilíndrica o cónica en la posición #4. Un tornillo de ajuste permite mover la muestra hacia arriba y abajo a fin de que la superficie de la muestra esté colocada en el punto focal. La radiación dispersada es colectada por un segundo

espejo esférico M_3 , y transmitida hacia el detector óptico por los espejos planos M_6 y M_7 . El tipo de señal que recibe el detector proviene sólo de la superficie de la muestra. Una de las ventajas relativas que tiene esta técnica es que evita la interferencia de las bandas de absorción debidas al diluyente, es decir, al KBr de la técnica anterior. En este caso las condiciones para el espectrómetro fueron: la velocidad de barrido, 30, el número de barridos 128 y una resolución de 8 cm^{-1} . Los espectros se tomaron a temperaturas de 100, 250 y 300 °C. La muestra analizada por esta técnica fue el precipitado de los óxidos de hierro.

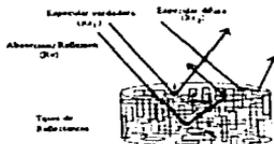


Fig. 2.9. Se representan los tres tipos de reflectancia difusa que pueden ocurrir en la superficie de una muestra en polvo

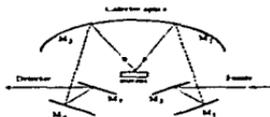


Fig. 2.10. Diagrama óptico del accesorio para colectar un espectro infrarrojo en el modo de reflectancia difusa.

2.2.4. Interpretación del Espectro Mössbauer

Otro tipo de espectroscopia que proporciona información estructural útil para los sólidos es la espectroscopia Mossbauer. En particular para los materiales estudiados en este trabajo los dos aspectos, tanto el molecular como el magnético se ven cubiertos por esta técnica. Además el carácter peculiar de las partículas pequeñas de los materiales ferro o ferrimagnéticos se pueden analizar adecuadamente debido a los efectos que se dan en el espectro Mossbauer producto del relajamiento superparamagnético presente en estos materiales.

La base del efecto Mossbauer es la emisión de rayos- γ de un núcleo radiactivo y la subsecuente reabsorción de estos rayos- γ por otro núcleo del mismo tipo. Las energías nucleares de emisión y absorción están ligeramente afectadas según el tipo de estructura en la que se encuentre incorporados los núcleos. Usando el efecto Mossbauer, estos pequeños cambios de energía pueden ser medidos y usados para deducir información acerca de los alrededores de los núcleos.

¿Qué mide la espectroscopia Mossbauer?

Un espectro Mossbauer generalmente se produce al variar la energía de la fuente de los rayos- γ y al medir la absorción resonante (nuclear) como función de la energía de los rayos- γ , Fig 2.11. Cuando el valor de las energías de los rayos- γ igualan las posibles energías de excitación en el núcleo del absorbedor, la resonancia producirá un aumento en la absorción y se generará una "línea" de absorción. Esta línea (o líneas) forman el espectro Mossbauer.

Hay básicamente dos tipos de información que se pueden derivar de un espectro Mossbauer, los parámetros hiperfinos y la fracción libre de retroceso. En los primeros, las energías relativa y absoluta de las líneas están determinadas por los efectos electrónicos de los niveles de energía nuclear. En la Fig 2.12 se muestra como los parámetros hiperfinos el corrimiento isomérico, la interacción hiperfina cuadrupolar (eléctrica) y la interacción hiperfina dipolar (magnética) producen un desdoblamiento en los niveles de energía nucleares del ^{57}Fe . El segundo tipo de información, es la intensidad (amplitud) total del espectro resonante que depende de la fracción libre de retroceso (factor de Debye-Waller) normalmente llamado f . La fracción libre de retroceso depende de los enlaces de los átomos de la red activos en Mössbauer y por tanto pueden ser usados para el estudio de las vibraciones de la red.

Para comprender mejor la interpretación que se realiza en la sección 3.2.1 de los espectros Mössbauer experimentales se explica brevemente cada uno de los parámetros hiperfinos anteriormente citados.



Fig. 2.11. Arreglo básico para medir un espectro Mössbauer en transmisión. La fuente se mueve para modular la energía Doppler de los rayos- γ . Cuando los rayos- γ tienen la energía apropiada para ser absorbidos de forma resonante, el aumento de la absorción produce una disminución en el número de rayos- γ transmitidos al absorbente y la proporción del conteo disminuye.

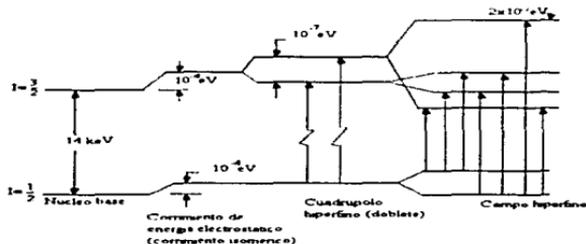


Fig. 2.12. Diagrama de niveles de energía para el ^{57}Fe que muestra el origen del corrimiento isomérico y los desdoblamientos hiperfinos. Cada una de las flechas verticales representan una línea de absorción posible. El corrimiento isomérico observado se origina de una pequeña diferencia entre el tamaño del corrimiento en la energía electrostática del estado base y del estado excitado.

Parámetros hiperfinos

El corrimiento isomérico, δ , también llamado corrimiento químico se origina de la energía de interacción entre la carga nuclear y la parte de la nube electrónica dentro del volumen del núcleo. El corrimiento isomérico proporciona información directa acerca de la densidad electrónica en el núcleo, y esto se puede interpretar con frecuencia para obtener información inequívoca acerca del estado de valencia del ion bajo estudio. Experimentalmente, la interacción se mide como la diferencia en las energías de transición entre una fuente (densidad electrónica ρ_s) y un absorbedor (ρ_a). El corrimiento isomérico tal como se observa en un experimento es igual a

$$\delta = (4\pi/5)Ze^2[R\delta R](\rho_s - \rho_a) \quad (2.7)$$

donde Z es el número de átomos, e es la unidad de carga electrónica, R es el radio del núcleo y δR el cambio $R_a^2 - R_b^2$ (R_a es el radio del átomo excitado y R_b el radio del átomo en el estado base)

Hay dos mecanismos básicos por los cuales la valencia del ion bajo estudio influyen en ρ y los cambios afectan el corrimiento isomérico. El primero es un cambio directo en ρ debido a la presencia o ausencia de los electrones s de valencia. En el caso de los iones de elementos de transición, donde las cargas de valencia aparecen via un cambio en el número de electrones d o f , se produce un cambio indirecto en ρ , debido a que las densidades de carga de estos electrones son ínfimas en el núcleo. El cambio indirecto en la ρ total se origina por la alteración de las capas electrónicas s exteriores. Por ejemplo en el hierro, si se retira un electrón $3d$ (aumentando la valencia en 1), los electrones $4s$ se acercarán al núcleo y la densidad de carga debida a ellos aumentará.

En general, para los isótopos en los que R_a es más grande que R_b , δR es positivo, y cualquier factor que aumente la población del orbital- s hara que aumente δ . El valor de δ también aumenta, pero en mucho menor extensión, por factores que disminuyen la población de los orbitales $-p$ o $-d$, debido a que disminuye el apantallamiento de los núcleos. El más obvio de tales factores es un aumento del estado de oxidación de un átomo metálico de transición. Una disminución en el número de coordinación también aumenta la contribución de los orbitales- s .

Hay que notar, sin embargo, que para el isótopo más común, ^{56}Fe , y algunos otros, δR es negativo y todos estos efectos se invierten

Además de los cambios en los niveles de energía producidos por el corrimiento isomérico, los niveles se pueden desdoblar por las interacciones hiperfinas del cuadrupolo eléctrico y el dipolo magnético. Este desdoblamiento lleva a un número de energías de absorción posibles y por lo tanto a un número de líneas en el espectro de absorción. En la Fig. 2.12 se muestra como, para el ^{57}Fe , el estado nuclear excitado ($I=3/2$) se divide para producir dos líneas de absorción (un doblete) bajo la interacción cuadrupolar, y (normalmente) con la división del estado base ($I=1/2$) se generan seis líneas bajo la interacción hiperfina magnética

El acoplamiento cuadrupolar se origina del hecho de que los núcleos no son perfectamente esféricos, sino que pueden presentar formas elipsoidales, elongadas o aplanadas. En la Fig. 2.13, se muestran las fuerzas electrostáticas entre los ligantes de los alrededores -supuestamente negativos- y la parte no esférica de la carga nuclear que tiende a apuntar al eje nuclear hacia los ligantes. Este estado es el de mas baja energía del doblete cuadrupolar desplazado y el estado con el eje nuclear perpendicular al eje del ligante es el estado de energía más alta

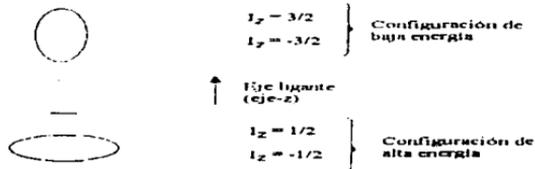


Fig. 2.13. Acoplamiento del momento cuadrupolar nuclear con cargas cercanas. Para el núcleo prolate mostrado ($Q>0$) la configuración de baja energía (arriba) se obtiene con el eje nuclear apuntando hacia la carga negativa. La diferencia en energías entre las dos configuraciones es el desdoblamiento cuadrupolar, ΔQ . El dibujo está sobresimplificado para mostrar los estados de espín $I_z=3/2$ e $I_z=1/2$ exactamente a lo largo y perpendicular al eje-z; la solución mecánico-cuántica correcta es más compleja.

La información del acoplamiento cuadrupolar que tiene que ver con el ion y sus alrededores es el gradiente del campo eléctrico V_{zz} . Este término contiene toda la información que interesa para la física y la química del estado sólido. El gradiente del campo se origina de la disposición no simétrica de la carga electrónica del ion bajo estudio y sus alrededores, y está influido por las funciones de onda electrónicas d o f que tienen un momento angular orbital ($L > 0$), especialmente en los iones de transición como el hierro y la tierras raras, por los electrones no- s que participan en el enlace, y por los iones bajo la influencia de un campo ligante.

La interacción hiperfina magnética (efecto nuclear Zeeman) se origina del acoplamiento del momento magnético nuclear con los campos magnéticos efectivos en los núcleos y da como resultado un desdoblamiento de los estados base y excitado del núcleo si tienen un espín nuclear $I > 0$. El campo hiperfino con frecuencia es llamado campo interno, puesto que este se mide en el núcleo y generalmente se escribe como B_{int} , H_{int} , B_M , o H_{eff} . La energía de los niveles nucleares perturbados únicamente por la interacción magnética se puede escribir como

$$\Delta E_M = B_{int} \mu (I_z/I), \quad (2.8)$$

donde μ es el momento magnético del estado nuclear, I_z e I , son los espines del estado nuclear y su proyección a lo largo del eje z , el cual se escoge en la dirección del campo hiperfino. Dado que los valores posibles de I_z están en valores discretos desde I hasta $-I$, el desdoblamiento magnético lleva a $2I + 1$ niveles de energía nucleares igualmente separados. Por simplicidad se han considerado por separado los desdoblamientos magnético y cuadrupolar. Sin embargo, ambas interacciones pueden estar presentes y su combinación determina el desdoblamiento hiperfino.

Efectos dinámicos en un espectro Mossbauer

Hasta este punto, se ha supuesto que los campos hiperfinos que determinan el desdoblamiento de los niveles de energía son estáticos, es decir, tanto la dirección como la magnitud se mantienen constantes en el tiempo. En muchos materiales esta suposición es válida, pero en otros, los parámetros hiperfinos pueden fluctuar tan rápidamente que la estructura hiperfina está determinada por el valor promedio del tiempo de la fluctuación. El parámetro crítico que determina si la fluctuación es lo bastante rápida para considerar un campo promedio estático es el cociente τ_c/τ_M . Aquí el tiempo promedio entre los cambios de magnitud o dirección del campo hiperfino, o tiempo de fluctuación, es llamado τ_c , y τ_M es el recíproco de la frecuencia

hiperfina ν_M , la cual es llamada frecuencia de Larmor. La frecuencia hiperfina está relacionada con el desdoblamiento hiperfino de los niveles de energía nuclear E_M via $\nu_M = E_M/h$, donde h es la constante de Planck. En general, los valores de $\tau/\tau_M < 0.01$ corresponden a velocidades de fluctuación que son suficientemente rápidas (relajación rápida) para que las fluctuaciones no sean observadas en el espectro experimental, y la estructura hiperfina corresponda a un valor promedio del campo hiperfino. Los valores de $\tau/\tau_M > 100$ corresponden a velocidades de fluctuación tan lentas que cada uno de los valores hiperfinos entre los cuales ocurren las fluctuaciones proporciona un espectro hiperfino distinto. Los espectros observados en sistemas con valores intermedios de τ/τ_M tienden a ser extremadamente complejos.

Hay dos clases importantes de sistemas en los cuales los efectos de relajación son comunes. El primero lo ejemplifican los compuestos donde la estructura hiperfina se origina de un ion paramagnético, o pequeños clusters de iones paramagnéticos, aislados por un ambiente diamagnético. El segundo tipo de sistemas en los cuales los efectos de relajación son importantes es de las partículas muy finas de materiales magnéticamente ordenados (ferro- o antiferromagnéticamente ordenados) como se discute a continuación.

En un cristal grande, cuando se establece una orientación particular de los espines por abajo de la temperatura de ordenamiento magnético, esta no cambia excepto bajo la influencia de un campo magnético externo. Sin embargo, si hay solo algunas decenas o cientos de iones magnéticos en la partícula la energía de excitación térmica puede ser suficiente para invertir todos los espines simultáneamente, y en consecuencia invierten la magnetización en toda la subred. Este fenómeno se le conoce como relajación superparamagnética. Para la situación normal sin campo aplicado, la energía total de los dos estados de los espines es igual, y el tiempo promedio entre las fluctuaciones es proporcional a

$$\exp(KV/kT) \quad (2.9)$$

donde K es la energía de anisotropía del material, V es el volumen de la partícula, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. La espectroscopia Mossbauer es una técnica muy sensible a la relajación superparamagnética. El tiempo de relajación, τ , está dado en la teoría de Néel por $\tau = \tau_0 \exp(KV/kT)$ [37], donde τ_0 depende de la razón giromagnética y por tanto es del orden de 10^{-10} s. Cuando τ es más grande que $\sim 10^{-8}$ s el tiempo de precesión de Larmor para el

^{57}Fe , el espectro Mössbauer estará desdoblado magnéticamente. Para $\tau \leq 10^{-9}$ s, el desdoblamiento magnético se colapsa y aparece un espectro paramagnético con una o dos líneas. Para valores intermedios, 10^{-9} s $\leq \tau \leq 10^{-8}$ s, el espectro tiene líneas ensanchadas que pueden ser ajustadas para proporcionar un valor para τ y por lo tanto de K.

Experimento

Los espectros Mossbauer de las muestras se obtuvieron a temperatura ambiente usando un espectrómetro Mossbauer de aceleración constante convencional, la fuente de rayos- γ utilizada fue de ^{57}Co . El estándar usado para calibrar el instrumento fue una placa de acero natural de alta pureza. Los espectros fueron analizados usando un programa para ajustar las curvas con funciones Lorentzianas.

En la práctica los parámetros hiperfinos se pueden identificar en un espectro Mossbauer del Fe como sigue: A partir del espectro Mossbauer desdoblado magnéticamente se calculan los parámetros hiperfinos con las siguientes ecuaciones

$$H_{\text{hf}} = \frac{330}{10657} (I'_6 - I'_1) \quad (\text{en kOe}) \quad \text{Campo magnético hiperfino}$$

$$\delta = \frac{3I'_1 + 2I'_2 + I'_3 + I'_4 + 2I'_5 + 3I'_6}{12} \quad (\text{en mm/s}) \quad \text{Corrimiento isomérico}$$

$$\Delta Q = \frac{3I'_6 + 3I'_1}{6} - \frac{2I'_3 + I'_4 + I'_5 + 2I'_2}{6} \quad (\text{en mm/s}) \quad \text{Desdoblamiento cuadrupolar}$$

Donde V_i (con $i=1 \dots 6$) es la posición del pico en el eje de las velocidades como se muestra en la Fig. 2.14.



Fig. 2.14. Espectro Mössbauer

2.2.5. Curvas de histéresis magnética

En general, la respuesta de cualquier material magnético a un campo magnético aplicado puede entenderse sobre la base de los dominios y paredes de dominio pero en los sistemas particulados, a diferencia de los materiales masivos, se presenta una fuerte competencia entre las diferentes contribuciones a la energía libre de las partículas y esto puede influir de manera significativa en el comportamiento de la magnetización como función del campo magnético aplicado. El aspecto característico de las curvas de histéresis de un material incluye la magnetización a saturación, M_s , o magnetización máxima de la muestra; la magnetización remanente, M_r , que es la magnetización que persiste en la muestra cuando el campo externo es cero; y el campo coercitivo, H_c , el campo externo necesario para regresar la magnetización a cero (Fig 2.15). El valor de estos parámetros pueden dar información acerca de la estructura magnética de los sistemas particulados como ya se explicó en la sección 1.4.3.

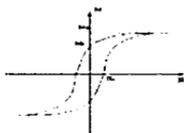


Fig. 2.14 Curva de histéresis magnética

Fundamentos del Magnetómetro por muestra vibrante (VSM).

Este sistema fue desarrollado por Van Oosterhout (1956) y Foner (1956, 1959). En él la muestra magnetizada se hace oscilar en un sistema de bobinas induciendo una señal que es amplificada y comparada con una señal de referencia. La señal de salida es proporcional a la magnetización de la muestra.

La muestra se coloca dentro de una bobina que produce un campo homogéneo y un sistema de altavoz la hace vibrar en la dirección vertical. Para escoger la señal inducida se colocan dos pequeñas bobinas en el centro de primera. Este par de pequeñas bobinas también vibrará algo con respecto al solenoide exterior. Por este motivo se inducirá un voltaje no deseado que se puede cancelar utilizando otro par de bobinas en serie-oposición con las primeras. El sistema se esquematiza en la Fig. 2.15.

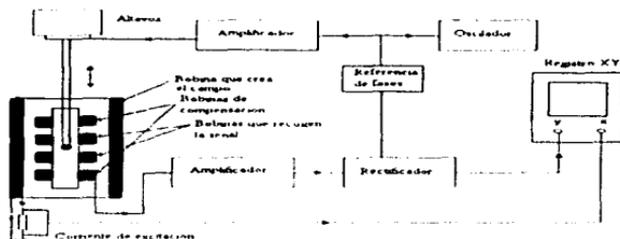


Fig. 2.15. Magnetómetro de muestra vibrante

La vibración de la muestra se puede controlar con un oscilador de audio frecuencia (del orden de 80 Hz). El voltaje inducido (del orden de $1\mu\text{V}$) es amplificado y rectificado por un rectificador detector de fase. Este rectificador detector de fase sólo deja pasar la señal con la misma frecuencia que el oscilador (de esta forma se evita el ruido de fondo que tendrá otras frecuencias). El voltaje rectificado se lleva a un eje de registro XY. El otro eje del registro XY puede conectarse a una resistencia en el circuito que lleva la corriente al solenoide principal. De esta forma el registro XY representa el voltaje inducido en función del voltaje que produce el campo (es decir, la magnetización en función del campo).

Existen versiones totalmente computarizadas y suelen incluir un gaussmetro de sonda Hall para obtener la señal del campo aplicado. Operan en un intervalo de campo 0 a 2 T con electroimanes, pero pueden llegar a 9 T con bobinas superconductoras.

Experimento

Las curvas de magnetización se obtuvieron a temperatura ambiente con un magnetómetro de muestra vibrante VSM. Las muestras en polvo se compactaron en un portamuestras cilíndrico y se sometieron a un campo magnético máximo de 15 kOe. Las mediciones directas que se obtienen son de uem/g para la magnetización y de Oe para el campo magnético aplicado.

Puesto que en la muestra de APA-FeO, la parte orgánica no contribuye con la magnetización se necesita hacer una corrección en la cantidad de masa efectiva de las partículas para esto se calcinan los polvos del compuesto APA-FeO en una termobalanza a 10 °C/min en la presencia de un flujo de gas de 80 ml/min. En la curva de pérdida de masa contra temperatura se observó que el residuo (el óxido de hierro) después de haber sido eliminado el polímero por arriba de los 500 °C correspondía al 47.1 %. Así que de los 0.170 g que se pesaron en el portamuestras sólo 0.080 g corresponden a la parte inorgánica. Entonces el factor de corrección es:

$$\frac{0.170g_{APA-FeO}}{0.08g_{óxido de hierro}} = 2.12$$

Capítulo III

Interpretación de los resultados experimentales

En esta parte del trabajo se presenta el análisis estructural y las propiedades magnéticas del material híbrido formado por partículas magnéticas finas de óxido de hierro ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) inmersas en la matriz polimérica (APA). Dado que el magnetismo de los sistemas particulados se ve fuertemente afectado por el tamaño y forma de las partículas que los componen, primero se hace un estudio de las partículas sin la interacción con el APA. Posteriormente estos resultados se comparan con los correspondientes al compuesto APA-FeO

3.1 Estructura y composición

3.1.1. Difracción de rayos-X

Conociendo el comportamiento hidrolítico de los cationes de hierro, es de esperar que la precipitación de los oxohidróxidos de hierro, bajo las condiciones experimentales descritas en la sección 2.1, favorezca la formación del óxido magnetita (Fe_3O_4), sin embargo, debido a la facilidad con la cual se puede dar el proceso de oxidación de Fe(II) a Fe(III) bajo las condiciones experimentales ya referidas, no se puede descartar la posibilidad de que también esté presente la fase magemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) igualmente con estructura espinela. En la Fig 3.1 se muestra el difractograma experimental de los precipitados, el ensanchamiento y la baja intensidad de los máximos de difracción indican la baja cristalinidad y el pequeño tamaño de las partículas del producto sintetizado. Al comparar este difractograma con los de la magemita y la magnetita de la base de datos del difractómetro se puede apreciar que la posición de los máximos de difracción se encuentran entre los valores que se reportan para los dos óxidos de hierro, pero las reflexiones de baja intensidad de la magemita no están presentes en el difractograma experimental (Tabla 3.1). A pesar de esto último, no se puede descartar la posibilidad de encontrar este óxido ya que el

patrón de difracción de una magemita producto de la oxidación de una magnetita, obtenida por precipitación, no tiene bien definidas las líneas de baja intensidad como resultado de sus estructuras desordenadas [64].

Tabla 3.1 Datos estructurales por DRX de polvos

Plano	Magnetita 19-629*		Magemita 39-1346*		Valores experimentales	
	h k l	d (Å)	l	d (Å)	l	d (Å)
1 1 0				5.918	5	
1 1 1	4.852	8		4.822	4	4.837
2 1 0				3.740	5	
2 1 1				3.411	5	
2 2 0	2.967	30		2.953	35	2.962
2 2 1				2.784	2	
3 1 0				2.643	2	
3 1 1	2.532	100		2.5177	100	2.5259
2 2 2	2.4243	8		2.4119	3	2.4184
3 2 0				2.3163	1	
3 2 1				2.2320	1	
4 0 0	2.0993	20		2.0886	16	2.0943
4 1 0				2.0255	1	
3 3 0				1.9685	<1	
4 2 1				1.8224	2	
4 2 2	1.7146	10		1.7045	10	1.7100
4 3 0				1.6703	1	
5 1 0				1.6379	1	
5 1 1	1.6158	30		1.6073	24	1.6125
5 2 0				1.5507	1	
5 2 1				1.52848	2	
4 4 0	1.4845	40		1.4758	34	1.4810
4 4 1				1.4537	1	
5 3 1	1.4192	2		1.4322	1	1.4161
4 4 2				1.3919	<1	1.3962
						0

* JCPDS-ICDD (1991)

Los valores de las distancias interplanares y la intensidad relativa de los máximos de difracción presentados para la muestra en la Tabla 3.1 se obtuvieron después de un refinamiento estructural por el método de Rietveld [60]. Para el refinamiento estructural se consideró el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ de las espinelas cúbicas y los datos estructurales de la magnetita (sección 2.2.1).

El parámetro de red, $a=8.3709 \text{ \AA}$, calculado tras el refinamiento del difractograma experimental está dentro de los valores esperados para la magemita (8.361 \AA) y magnetita (8.396 \AA) bien cristalizadas. En este punto es importante notar que, estrictamente hablando, el precipitado obtenido podría ser considerado como un oxohidróxido de fórmula general $\text{Fe(II)}_x\text{Fe(III)}_{2-x}\text{O}_{3+0.5x}(\text{OH})_{2x}$, donde $0 < x < 1$ en vez de los óxidos magnetita y magemita puros. Este punto se discutirá con mayor detalle en las siguientes secciones, al presentar los estudios de espectroscopia infrarroja que es más sensibles para la detección de los grupos OH que pudieran estar presentes en los precipitados.

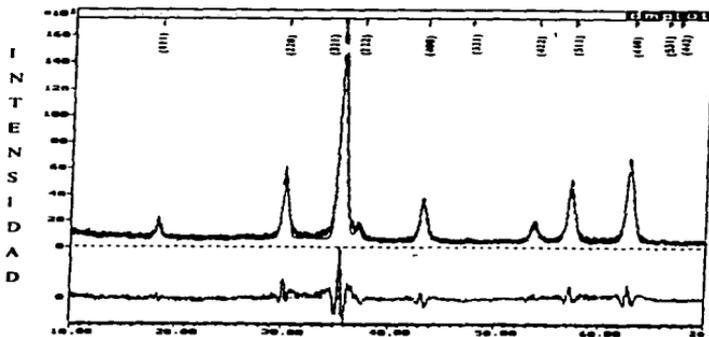


Fig. 3.1 Difractograma de rayos X con refinamiento Rietveld de los precipitados. La gráfica inferior resulta de la diferencia entre el ajuste del modelo teórico y los datos experimentales. Los valores calculados son el parámetros de celda $a=8.370 \text{ \AA}$ y un índice de ajuste $\chi^2=5.50$

Compuestos APA-FeO

El difractograma del material híbrido es similar al de la muestra anterior, pero con una contribución amorfa debida al APA, Fig 3.2. Los máximos de difracción de la fase inorgánica permanecen sin cambios, lo cual indica que la estructura cristalina de las partículas esencialmente se conserva en el material híbrido ($a \approx 8.3715 \text{ \AA}$). Tomando las anchuras a media altura de los máximos de difracción se estimó el tamaño promedio de los cristalitas, tanto para la muestra anterior de los precipitados como para el compuesto APA-FeO. El cálculo se hizo empleando los resultado del refinamiento de Rietveld y la ecuación de Scherrer 3.1 de la sección 2.2.1 (ver Tabla

$$3.2): \quad \phi = \frac{K\lambda}{(H_w - b) \cos \theta}$$

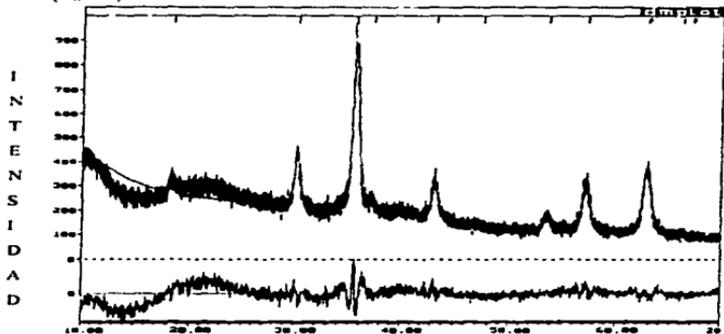


Fig. 3.2. Difractograma de rayos X con refinamiento Rietveld del compuesto APA-FeO. La gráfica inferior resulta de la diferencia entre el ajuste del modelo teórico y los datos experimentales. Los valores calculados son el parámetros de celda $a=8.371 \text{ \AA}$ y un índice de ajuste $\chi^2=3.15$.

El tamaño promedio de los cristalitas fue de 12 y 13 nm en los precipitados y en el compuesto APA-FeO, respectivamente lo que evidencia que no hay una diferencia significativa entre ambos. Cabe hacer notar que dicho tamaño no es necesariamente igual al tamaño de partícula, y por eso se emplea a continuación una técnica complementaria para conocer este dato.

Tabla 3.2 Parámetros para el cálculo del tamaño de cristalito según la ecuación de Scherrer

Planos	Anchura instrumental	Precipitados de los óxidos de hierro		Tamaño estimado	APA-FeO		Tamaño estimado
		H _w	2θ		H _w	2θ	
h k l	b			φ (nm)			φ (nm)
2 2 0	0 0975	0 735	30 172	12.9	0.664	30.170	14.5
3 1 1	0 0992	0 795	35 540	11.9	0.733	35.537	13.2
4 0 0	0 1037	0 860	43 195	11.3	0.808	43.191	12.1
5 1 1	0 1069	0 919	57 129	11.1	0.885	57.125	11.6
4 4 0	0 1102	0.921	62 738	11.5	0.894	62.733	11.8

3.1.2. Imágenes por Microscopía de Fuerza Atómica de los Precipitados de óxidos de Hierro

La imagen mostrada en la Fig. 3.3 es representativa de una serie de imágenes obtenidas sobre la superficie de varios aglomerados. El área de barrido fue de 1 μm en el modo de contacto (sección 2.2.2). La morfología presentada por las partículas es redondeada y su tamaño se estimó mediante diferentes líneas de perfil tomadas sobre la superficie de la muestra, Fig. 3.4. En la Tabla 3.3 se muestran los resultados. El tamaño promedio de las partículas es de 40 nm, y resulta ser tres veces superior al tamaño de cristalito calculado por DRX.

Tabla 3.3 Diámetro de las partículas de los precipitados de óxidos de hierro

Línea	Distancia (Å)	Tamaño promedio (nm)
[A]	400, 447, 362, 488	41.2
[B]	277, 239, 275, 316	27.7
[C]	362, 323, 362	34.9
[D]	394	39.4
[E]	370, 438, 404, 351	39.1
[F]	511, 671	59.1

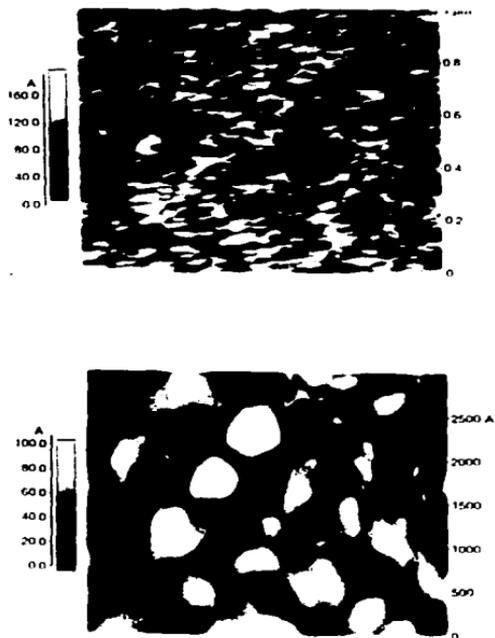


Fig 3.3. Imágenes tomadas por MFA de la superfisie de los aglomerados de partículas.

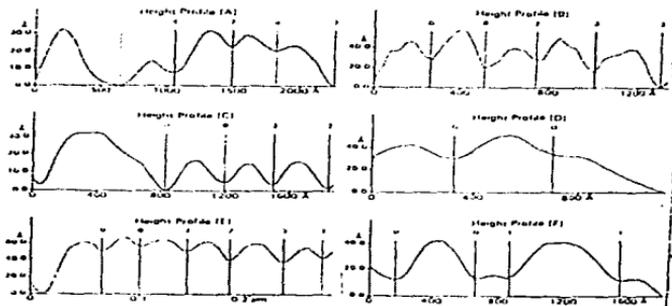


Fig. 3.4. Líneas de perfil tomadas sobre la superficie de la muestra. En las gráficas la distancia entre dos mínimos se considera como el diámetro de una partícula.

3.1.3. Espectroscopia Infrarroja

Con el fin de facilitar el análisis de los espectros infrarrojos para los dos tipos de muestras, con y sin ácido poliacrílico, primero se realiza la asignación de las bandas de absorción de manera convencional, tratando de establecer una correlación entre el número y la frecuencia de las bandas con las características estructurales de las muestras. Posteriormente, en ambos tipos de muestras se toman en cuenta los criterios de simetría de los sitios tetraedrales y octaédrales y los posibles cambios en el grado de ocupación de los mismos para hacer un análisis más detallado. Cabe aclarar también, que en algunos casos se utilizan técnicas alternativas dentro de la espectroscopia infrarroja o bien un tratamiento especial de la muestra para corroborar la asignación de las bandas de absorción, esto se indicará en su oportunidad en cada caso.

Espectros de infrarrojo de los polvos del material precipitado

En la Fig. 3.5 se muestra el espectro de absorción infrarroja de la muestra preparada con una proporción inicial de Fe (III)/Fe(II)=3/2 (sección 2.1) y en la Tabla 3.4 se indica la asignación de las bandas de absorción. En la región de los 3800-3000 cm^{-1} se encuentra una banda fuerte y muy ancha con su máximo alrededor de los 3431 cm^{-1} debida a la superposición de los modos de estiramiento del agua en sus tres formas de asociación (libre, de hidratación y de coordinación) y de los grupos hidroxilo (OH). Adicionalmente una banda mediana (multicomponente) en la región de 1650-1600 cm^{-1} se debe a los modos de doblamiento del agua [$\delta(\text{H-O-H})$]. La banda a 1400 cm^{-1} corresponde al doblamiento del NH_4^+ [53], y tienen su origen en la coprecipitación del ion amonio con la muestra, las bandas correspondientes a los modos de estiramiento que se esperarían a 2950 y 2850 cm^{-1} quedan enmascaradas por la banda ancha del agua y sólo se alcanzan a observar al desecar la muestra. El lavado retira gran parte de estas impurezas, sin embargo las pocas cantidades que se retienen sólo son eliminadas por arriba de los 250 °C (Fig. 3.6)

Espectros DRIFT en la región de los grupos OH (de 3800 a 3100 cm^{-1})

Dado que la muestra en estudio se obtuvo por coprecipitación de los cationes de hierro en un medio básico y que no se le hizo un tratamiento térmico posterior, es de esperar que contenga grupos OH en su estructura. En otros términos, la muestra no sería óxido sino oxohidróxido de hierro. De ser cierto lo anterior, las bandas de estiramiento de los grupos hidroxilo [$\nu(\text{OH})$] se

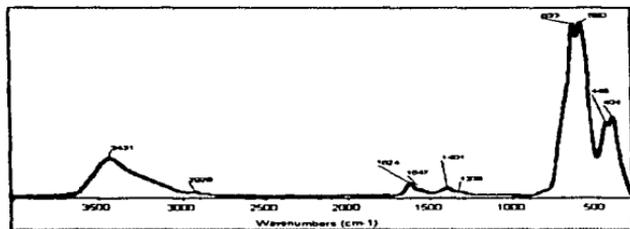


Fig. 3.5. Espectro infrarrojo de absorción de los precipitados de óxido de hierro.

encontrarían entre los 3100 y 3800 cm^{-1} , con sus correspondientes bandas de deformación $[\delta(\text{OH})]$ entre los 1100 y 800 cm^{-1} [62]. La presencia de estas bandas en los espectros presentados a temperatura ambiente resulta dudosa puesto que tanto las de estiramiento como las de deformación se encontrarían enmascaradas por las del agua de hidratación (tanto de la muestra como del KBr de la pastilla). Para confirmar la presencia de los grupos OH en la muestra se decidió obtener espectros infrarrojos por Reflectancia Difusa (DRIFT) tomados a temperaturas superiores a los 100 °C para eliminar la interferencia del agua de hidratación. La serie de espectros se obtuvieron entre temperatura ambiente y 350 °C. En el espectro de la muestra a 150 °C (Fig. 3.6), temperatura a la que la muestra perdió ya la mayor parte del agua de hidratación (véase termograma de la Fig. 3.7) se observa una banda "compuesta" con varios máximos (3668, 3625, 3466 y 3441 cm^{-1}) típicas de los estiramientos del grupo OH. Este hecho confirma la presencia de grupos OH en la muestra, aunque no permite hacer una estimación cuantitativa de su estequiometría. Los valores en las frecuencias de los modos de estiramiento de los grupos OH son semejantes a los que se encuentran en los oxohidróxidos de hierro α -, β - y γ -FeOOH (goetita, acaganeita y lepidocrocita, respectivamente) cristalinos en los que las bandas por arriba de los 3600 cm^{-1} corresponden a los grupos OH superficiales y por abajo de este valor a los grupos OH estructurales [65].

Tabla 3.4 Asignación de las bandas de absorción infrarroja para los precipitados.

Banda de absorción (cm^{-1})	Asignación
3435 _{s,f}	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
3250 _m	$\nu(\text{OH})$
1623 _m	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
2924 _m	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_4^+)$
2855 _m	
1400 _m	$\delta(\text{NH}_4^+)$
1040 _d	$\delta(\text{OH})$
896 _d	
632 _f	Fe-O
590 _f	
442 _m	
403 _m	

Nota
 ν_{as} = estiramiento asimétrico
 ν = estiramiento
 δ = doblamiento
_m = banda media
_f = banda fuerte
_d = banda débil

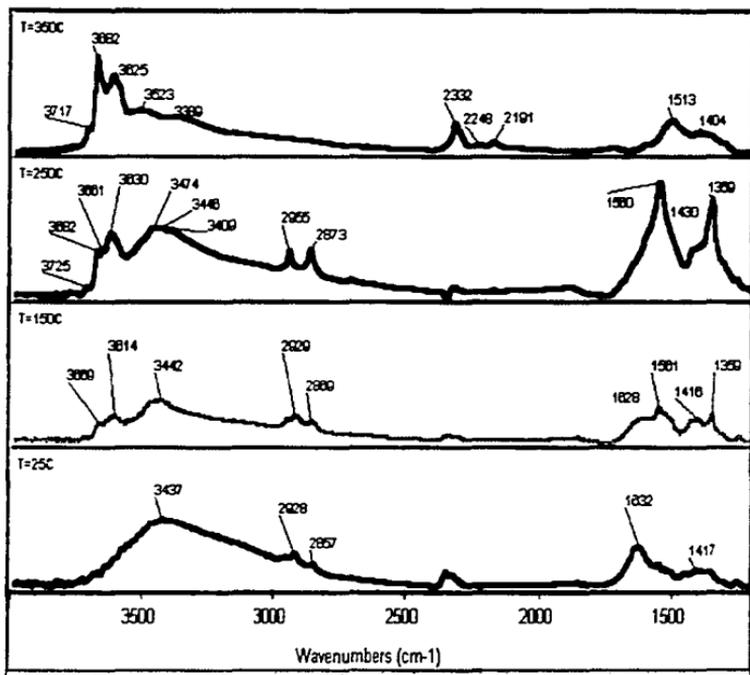


Fig. 3.6. Espectros infrarrojos por Reflectancia Difusa (DRIFT) de los precipitados tomados a diferentes temperaturas: 150, 250 y 350 °C.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

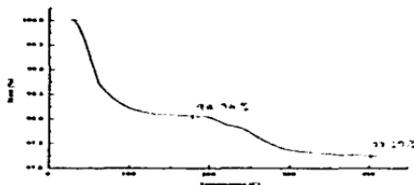


Fig. 3.7 Curva termogravimétrica de los precipitados. Tamaño de la muestra 15 mg, rampa de calentamiento 10 °C/min, flujo de argón 100 ml/min

Para hacer una estimación del contenido de OH estructurales en los precipitados se utilizan los datos de pérdida de masa contra temperatura y la información de los espectros por DRIFT de los precipitados. En el termograma de pérdida de masa contra temperatura se presentan dos procesos importantes. La primera caída de -2 % desde la temperatura ambiente hasta los 150 °C correspondería al agua de hidratación. La segunda caída, de -1 %, desde los 150 °C hasta los 300 °C podría corresponder al agua de coordinación o desoxhidrilación de los hidroxilos estructurales, Fig. 3.7. El análisis de los espectros de la muestra obtenidos por DRIFT a diferentes temperaturas muestra como entre 150 y 350 °C van desapareciendo paulatinamente las bandas de estiramiento de los OH a números de onda inferiores a 3600 cm^{-1} , mientras que las bandas por encima de este valor se mantienen sin cambios aparentes. Dado que, las bandas por abajo de 3600 cm^{-1} representan las vibraciones de estiramiento de los OH estructurales, puede concluirse que la pérdida de masa en este intervalo de temperatura representa la desoxhidrilación de los OH estructurales.

De lo anterior se pueden proponer las fórmulas para los oxohidróxidos precursores de los óxidos de hierro ferrimagnéticos considerando que el óxido formado al final de la desoxhidrilación está constituido por solo una fase. En el primer caso se supone la formación de la magnetita (Fe_3O_4), entonces la fórmula es: $\text{Fe}_1\text{O}_{1.89}(\text{OH})_{0.22}$. En el segundo caso se supone la formación de la magemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, entonces, la fórmula es. $\text{Fe}_2\text{O}_{2.92}(\text{OH})_{0.16}$.

*Espectros infrarrojos en la zona característica de los óxidos metálicos
(de 700 a 300 cm^{-1})*

Pasando a la región del espectro infrarrojo por abajo de los 700 cm^{-1} , se encuentran las bandas de absorción características de los óxidos metálicos. Entre los 700 y 300 cm^{-1} se presentan dos bandas, una fuerte compuesta por dos máximos a 633 y 590 cm^{-1} y otra de menor intensidad también con dos máximos a 445 y 404 cm^{-1} , que corresponden a la región donde aparecen las vibraciones Fe-O [66]. El arreglo de las bandas en esta zona es característico del de los óxidos con estructura espinela [67], lo que concuerda con lo observado por DRX. En la literatura las bandas de absorción de la magnetita y la magemita aparecen para la Fe_3O_4 a 570 cm^{-1} (ancha e intensa), 380 cm^{-1} (ancha de intensidad media) y para la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 555 , 468 y 336 cm^{-1} . En lo que sigue se explica la asignación de las vibraciones Fe-O de estiramiento y de deformación en términos del tipo de entorno del catión hierro en la estructura espinela.

Dado que los patrones de difracción de rayos X de los óxidos magnetita y magemita son muy similares bajo la condición de desorden y baja cristalinidad de las muestras, la espectroscopia infrarroja se presenta como una alternativa adicional para determinar la distribución de los cationes en la red espinela. Para la interpretación de los espectros infrarrojos inicialmente puede emplearse la teoría de grupos para predecir el número y tipo de vibraciones activas en el infrarrojo para una determinada estructura. Sin embargo, en la práctica las bandas de vibración de los espectros infrarrojos son más complejas de lo que podría esperarse, aun para estructuras simples y de alta simetría. Por lo tanto un tratamiento riguroso en este sentido sería una condición necesaria, pero no suficiente para una asignación completa del conjunto de bandas observado. En el espectro infrarrojo de una espinela normal típica son de esperar cuatro bandas correspondientes a las cuatro frecuencias fundamentales previstas por la teoría de grupos, sin embargo, el espectro de una espinela inversa suele ser más complejo sobre todo si presenta efectos de orden-desorden [64]. En el caso de las espinelas desordenadas o espinelas inversas la teoría de grupos no puede prever el número y la actividad de los modos normales de vibración, es por ello que el problema ha sido abordado desde un punto de vista cualitativo. Para conocer el carácter ordenado o estadístico de la distribución de los cationes en el caso de una espinela clásica inversa $\text{B}[\text{AB}]\text{O}$, o en el caso de espinelas más complejas que contienen más de dos cationes o un catión y vacancias sobre el mismo tipo de sitios cristalográficos, Preudhomme [64] hace una discusión detallada en

la que se destaca una regla útil para enfrentar los problemas relativos a la distribución de los cationes. Esta regla se fija sobre dos criterios: uno es la posición de la banda de alta frecuencia y otro el aspecto general del espectro

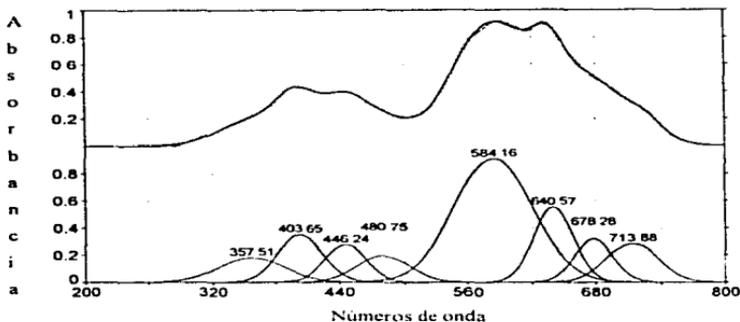


Fig. 3.8. Espectro infrarrojo experimental de los precipitados y perfil ajustado por la superposición de ocho subbandas.

Considerando sólo esta región y aplicando la regla establecida en la ref [64], la banda de alta frecuencia estaría originada por el catión de mayor valencia y menor número de coordinación, en este caso los Fe^{3+} tetraedrales. Continuando con esta idea, para el caso de un catión con número de coordinación mayor y menor valencia sus vibraciones se encontrarían a frecuencias más bajas, es decir, las vibraciones de los iones Fe^{2+} octaédrales se encontrarían formando parte de la banda de menor frecuencia. Como aproximación adicional se consideran las vibraciones activas en infrarrojo de los dos tipos de arreglos moleculares dentro de la celda espinela, es decir, los tetraedros y octaedros en cuyos centros se encuentran los cationes de hierro. Considerando una distribución desordenada en los sitios tetraedrales y octaédrales en la estructura espinela, $(\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+})[\text{Fe}^{1+}\text{Fe}^{2+}]$, cada sitio poliedral generaría dos frecuencias, ν_3 y ν_4 , activas en el infrarrojo correspondiendo la frecuencia ν_3 a modos de estiramiento y la ν_4 a modos de doblamiento de las

Fe-O se supondría el siguiente arreglo de frecuencias para las vibraciones Fe-O en función de la valencia del Fe y el sitio poliédrico:

ν_4	ν_4	ν_4	ν_4	ν_1	ν_1	ν_1	ν_1	
----->								
Num. de onda (cm^{-1})								
[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]	(Fe ²⁺)	(Fe ³⁺)	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]	(Fe ²⁺)	(Fe ³⁺)	← valencia y sitio
0 92	0 785	0 77	0 63	0 92	0 785	0 77	0 63	← radio iónico en Å

Aplicando este principio a los espectros experimentales, debería esperarse que el perfil de la banda de alta frecuencia pudiera modelarse por la convolución de los modos ν_1 de los Fe³⁺ y de los Fe²⁺ localizados en los sitios tetraedrales y octaédricos. De manera similar, la banda de baja frecuencia se modelaría por los correspondientes cuatro modos de doblamiento o deformación de los mismos cationes.

En la Fig. 3.8 se muestran el espectro infrarrojo experimental de los precipitados entre 700 y 300 cm^{-1} y el perfil calculado para la superposición de ocho subbandas. Se observa un buen ajuste, que parece indicar que el modelo describe adecuadamente el comportamiento experimental, sin tener que considerar la aportación de los modos colectivos de vibración de la red. En cuanto a la forma del espectro tanto en los modos de estiramiento como en los de doblamiento la banda dominante correspondería a los Fe³⁺ en sitios octaédricos, lo que es congruente con las características estructurales de las muestras en estudio (mayor número de sitios octaédricos y alta proporción de Fe³⁺).

Espectros de absorción infrarroja del compuesto APA-FeO

Las muestras del material híbrido presentan un espectro en el que aparecen separadas las principales bandas del APA y del óxido de hierro. En la Fig. 3.9 se muestra los dos espectros de absorción, el primero corresponde al APA y el segundo al compuesto APA-FeO. La asignación de las bandas de absorción para el primero se dio en la Tabla 1.6 (sección 1.6). De esas bandas las que se encuentran en 1713 cm^{-1} (característica del C=O) y 1413 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$) del grupo

carboxilo) tienen un especial interés para visualizar el grado de reacción de los grupos carboxílicos con los óxidos metálicos.

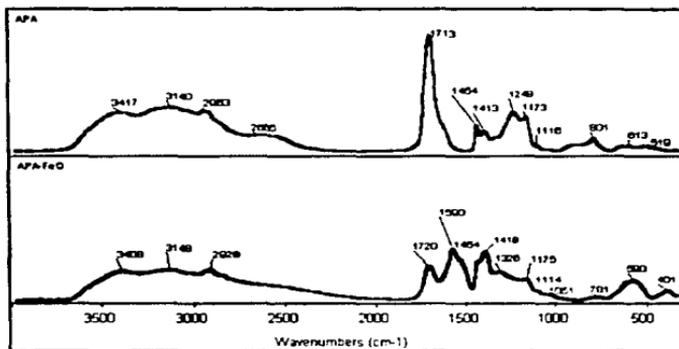


Fig. 3.9 Se comparan los espectros de absorción infrarroja del a) APA y b) del APA-FeO.

Entre 1500 cm^{-1} y 750 cm^{-1} se encuentran las bandas que proporcionan información acerca de la configuración de los grupos carboxilos del espectro experimental del APA (Fig 3 10). En esta región se observan dos máximos localizados a 1248 y 1173 cm^{-1} y la ausencia de la banda a 1215 cm^{-1} , lo que junto con la baja intensidad de la banda alrededor de los 900 cm^{-1} hace suponer que la configuración predominante del APA usado sea la sindiotáctica, es decir, con los grupos activos colocados de forma alterna a los lados de la cadena polimérica (ver sección 1.6.1)

El espectro de absorción del compuesto APA-FeO (Fig 3.9) muestra cambios importantes en la región de los 1800 cm^{-1} y 700 cm^{-1} debidos a la reacción entre los grupos carboxilo del APA con las partículas del óxido de hierro. Se observa que la banda de absorción a 1713 cm^{-1} característica del grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) disminuye su intensidad y aparece una nueva banda con un máximo alrededor de los 1590 cm^{-1} y una inversión de las intensidades relativas de las bandas a 1454 y 1413 cm^{-1} . Estos cambios se interpretan en base a la reacción del APA con los óxidos

metálicos. En efecto, al ir reaccionando el APA con los cationes u óxidos metálicos el grupo carboxílico (COOH) va pasando a ion carboxilato (COO⁻), lo que origina una disminución de la frecuencia de vibración del enlace carbono-oxígeno del carbonilo y un desdoblamiento de la misma originado por los modos asimétricos y simétricos de vibración del anión carboxilato [53]. La nueva banda a 1590 cm⁻¹ representaría por tanto la vibración asimétrica del carboxilato, mientras que la banda de mayor intensidad centrada ahora a 1418 cm⁻¹ puede atribuirse a la superposición del estiramiento simétrico del carboxilato con la banda del APA a 1413 cm⁻¹.

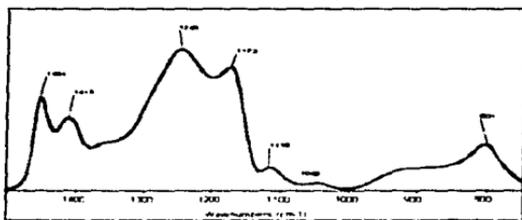
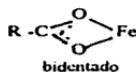
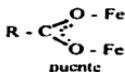


Fig. 3.10 Espectros de absorción infrarroja del APA en el intervalo de 1300 cm⁻¹ y 750 cm⁻¹

Según se indicó en la sección 1.6, las diferencias de los número de onda ($\Delta\nu$) correspondientes a las vibraciones asimétricas y simétricas de los iones carboxilatos nos dan información sobre la conformación estructural del complejo carboxilato-óxido de hierro. Los valores correspondientes para la sal sódica y nuestros compuestos se presentan en la Tabla 3.5 donde se observa que la $\Delta\nu$ experimental resulta menor que 200 cm⁻¹ pero mayor que la diferencia que se obtiene de las bandas correspondientes para la sal sódica. Esto implica que la naturaleza del complejo formado entre los cationes de hierro y los iones carboxilato tienden a ser bidentada o puente, es decir,



Sin embargo, dada la complejidad del cambio inducido podría pensarse en la formación de más de un tipo de complejo, lo que parece probable si se piensa en la variabilidad del número de coordinación de los cationes superficiales y en la presencia, al menos inicial, de cationes Fe(III) y Fe(II).

Tabla 3.5 Asignación de la estructura de los complejos APA-Fe

Compuesto	$\nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-)$ (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})	$\Delta\nu'$ (cm^{-1})	Complejo
APA-FeO	1591 - 1407	184	> 160	bidentado o puente

En cuanto a los espectros infrarrojos del compuesto APA-FeO entre 900 y 300 cm^{-1} (Fig. 3.11) donde se encuentran las bandas asociadas a los enlaces Fe-O, como se mencionó anteriormente, se puede ver que esta región también se caracteriza por dos bandas anchas, la primera intensa y la segunda de mediana intensidad. En la Fig. 3.11 se muestra el espectro infrarrojo experimental del compuesto APA-FeO y el perfil calculado para la superposición de las ocho bandas propuestas anteriormente. Se observa de nuevo que el perfil de este espectro puede modelarse de la misma manera que el de los precipitados originales, lo que indicaría que se mantiene la estructura de espinela para las partículas. Sin embargo, se observa un corrimiento sistemático de las frecuencias de cada subbanda hacia frecuencias ligeramente menores (Tabla 3.6). Este corrimiento podría explicarse, en consonancia con el modelo propuesto, pensando en que hay un aumento en el número de coordinación promedio de los cationes hierro, debido a la coordinación adicional con los aniones carboxilato del APA. Si bien este proceso debe ocurrir de manera preferente en los cationes superficiales de las partículas, dado el tamaño nanométrico de las mismas y la correspondiente alta proporción relativa de átomos superficiales, parece lógico pensar que se refleje en su comportamiento global.

Tabla 3.6. Ajuste de las bandas de absorción infrarroja entre 700 y 300 cm^{-1} .

Compuesto	Banda a frecuencias bajas (cm^{-1})	Banda a frecuencias altas (cm^{-1})
Precipitados	357, 404, 446, 481	584, 640, 678, 714
APA-FeO	328, 369, 403, 436	557, 601, 639, 682

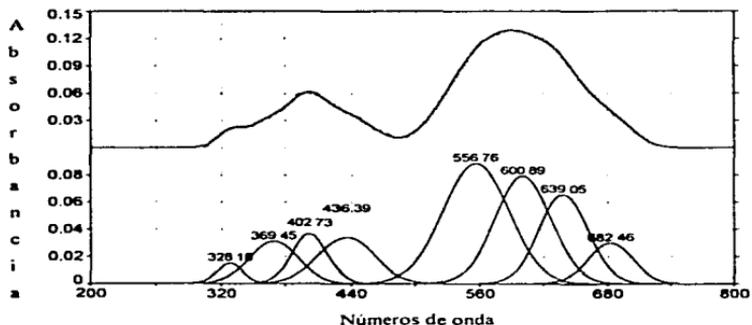


Fig. 3.11. Espectros infrarrojos del APA-Fe experimental y perfil ajustado por la superposición de ocho subbandas

3.2 Comportamiento magnético de las muestras

3.2.1. Espectroscopia Mössbauer

El espectro Mossbauer característico de la magnetita a temperatura ambiente exhibe un doble patrón de seis líneas parcialmente resuelto Fig. 3.12a que resultan de los cationes Fe^{3+} en los sitios tetraedrales, y del " Fe^{2+} " de los sitios octaedrales (en estos sitios el instrumento, por arriba de la temperatura de Verwey, $T_v=119$ K, toma el valor promedio del campo hiperfino, debido al salto electrónico entre los cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} a temperatura ambiente) [23]. El espectro correspondiente a la magemita sólo tiene un patrón de seis líneas [66], Fig. 3.12b, generado por los Fe^{3+} , independientemente del sitio que ocupen. Los puntos señalados anteriormente para los espectros Mössbauer de ambos óxidos son importantes para hacer una interpretación adecuada de los espectros experimentales. El espectro Mossbauer de los precipitados, mostrado en la Fig. 3.12c, presenta diferencias apreciables en comparación con

cualquiera de los espectros Mössbauer de los óxidos Fe_2O_3 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. El espectro experimental presenta un patrón doble pobremente resuelto de seis líneas ensanchadas con una inversión en las intensidades de los dos sextetos si se le compara con el espectro de la magnetita a temperatura ambiente, que también cuenta con un patrón doble. Esta inversión de las intensidades se sabe que ocurre cuando la magnetita está parcialmente oxidada y se forma una solución sólida de magemita-magnetita [69], proceso que se puede esperar para los óxidos precipitados bajo las condiciones experimentales presentes. La razón de las áreas de los sextetos S(A)/S(B) para una magnetita ideal es aproximadamente 1:2. Sin embargo, cuando la magnetita está parcialmente oxidada presenta una disminución en el componente del Fe^{2+} y se introduce un sexteto de Fe^{3+} en sitios octaédricos con parámetros hiperfinos que no son muy diferentes de aquellos del sexteto de los sitios tetraédricos. Junto con la introducción de vacancias, esto da como resultado la disminución del área del sexteto de los sitios octaédricos y un aparente aumento en el sexteto de los sitios tetraédricos.

En la Tabla 3.7 se presenta los parámetros hiperfinos medidos para el espectro Mössbauer de los precipitados. Las causas que originan la deformación de un espectro Mössbauer pueden

Tabla 3.7 Parámetros hiperfinos del precipitado obtenido, comparados con los de la magnetita bien cristalizada.

Compuesto	H_{hf} (kOe)	δ (mm/s)	ΔE (mm/s)
$(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}]\text{O}_4$ (Fe^{3+}) $[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}]=[\text{Fe}^{2+}]$ (a 300 K)	500 \pm 20 450 \pm 20	0.45 \pm 0.10 0.70 \pm 0.10	0 0
$[\text{Fe}^{3+}]$ y (Fe^{2+}) $[\text{Fe}^{2+}]$ (a 85 K)	510 \pm 20 470 \pm 20	0.65 \pm 0.10 1.15 \pm 0.15	0 0
$(\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}]\text{O}_4$	S1 S2 O	0.25 0.35 0.22	----- ----- 0.60

ser diversas, entre ellas están los efectos de excitación magnética colectiva en los microcristales, fenómenos de relajación superparamagnética o fenómenos de superficie [27]. En los sistemas de partículas, tanto la distribución amplia de tamaños pequeños como los defectos en la

microestructura de las mismas pueden ocasionar fenómenos de superparamagnetismo. En el caso del espectro Mössbauer de los precipitados se considera el fenómeno de desorden en el sentido de una ferrita con un grado de inversión intermedio, $(\text{Fe}^{2+}_x\text{Fe}^{3+}_{1-x})(\text{Fe}^{2+}_{1-x}\text{Fe}^{3+}_x)\text{O}_4$. Así, la disminución en el valor del campo hiperfino, H_{hf} , (<500 kOe, el valor esperado para el Fe^{3+} en los sitios tetraédricos) estaría justificado por la presencia de cantidades residuales de Fe^{2+} distribuidas al azar en posiciones tetraédricas, lo cual genera un valor de campo hiperfino intermedio como en el caso de los Fe^{3+} y el Fe^{2+} localizados en los sitios octaédricos de la magnetita bien cristalizada. Por supuesto esta suposición también implicaría la existencia de un intercambio electrónico entre los dos cationes para tal resultado

Además de la inversión en las intensidades de los dos sextetos se observa un par de líneas centrales en el mismo. Este par de líneas centrales es consecuencia de una fase paramagnética minoritaria que se puede explicar como sigue. Aunque en los resultados de difracción de rayos X y microscopía de fuerza atómica se dieron valores promedio para el tamaño de cristalito (12 nm) y el tamaño de partícula (40 nm), en realidad en los polvos hay una distribución de tamaños de partícula en la que se pueden encontrar valores sensiblemente menores a los 40 nm. Los espectros Mossbauer obtenidos a temperatura ambiente de materiales con una distribución de partículas nanométricas que presentan severas distorsiones, en las que un espectro Mossbauer pasa de ser un espectro más o menos desdoblado magnéticamente (con seis líneas en el caso de espectroscopia ^{57}Fe) a un espectro paramagnético (con una o dos líneas). La distorsión paramagnética desaparece a baja temperatura y se pueden distinguir claramente un sexteto otra vez como en los cristales grandes. Finalmente los valores bajos obtenidos por el corrimiento isomérico de las muestras podría interpretarse en general en términos de una disminución del número de coordinación promedio del hierro [32].

Del estudio del espectro Mossbauer de los precipitados se infiere que la estructura de los mismos puede ser interpretada en términos de una solución sólida magnetita-magnetita con un número de coordinación promedio inferior al esperado para el óxido de hierro espinela, y se confirma el tamaño nanométrico de sus partículas aunque con una amplia dispersión de tamaños [27].

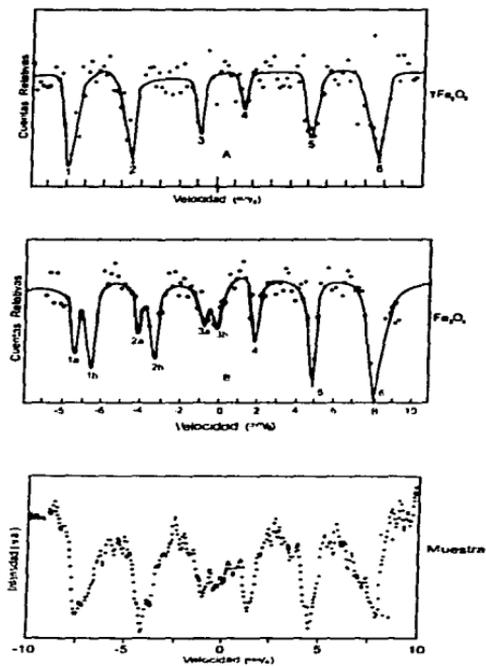


Fig. 3.12 Espectros Mössbauer de (a) la magnetita, (b) la magnetita (bien cristalizadas) y (c) el espectro Mössbauer de los precipitados.

Espectro Mossbauer de los compuestos APA-FeO

La principal característica del espectro Mossbauer a temperatura ambiente de la muestra APA-FeO es un desdoblamiento cuadrupolar de 0.69 mm/s, junto con un sexteto de baja intensidad semejante al doble sexteto de la muestra anterior (Fig 3.13), es decir, justamente la situación opuesta para las muestras sin poliacrílico. El cambio en el espectro Mossbauer podría ser atribuido a dos causas, la primera la interacción química de los aniones carboxilatos del ácido poliacrílico con la superficie de las partículas de los oxohidroxidos de hierro. Es bien conocido que los grupos carboxilatos del APA interactúan fuertemente con la superficie de las partículas de óxidos metálicos via una coordinación química, según se puso de manifiesto en el estudio por FTIR. En el presente caso, debido al alto número de átomos superficiales en las partículas de tamaño nanométrico, la coordinación puede distorsionar significativamente a un número importante de átomos induciendo así un comportamiento mayoritariamente paramagnético de la muestra [69].

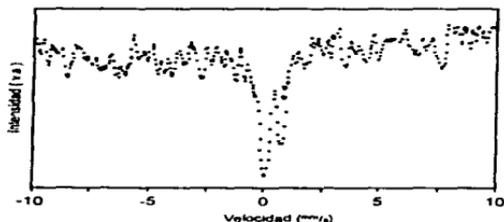


Fig. 3.13 Espectro Mossbauer del compuesto APA-FeO

La segunda posibilidad es que al agregar la solución del ácido poliacrílico al precipitado aún fresco, éste conserve la distribución inicial del tamaño de partículas, que sería menor que en el caso de las partículas del precipitado ya seco. Al mismo tiempo el APA podría aislar entre sí a las partículas evitando así el acoplamiento de sus momentos magnéticos produciendo un material paramagnético en el que cada partícula tiene orientado al azar su vector de magnetización. Para

este tipo de muestra no fue posible determinar el tamaño de partícula por MFA, sin embargo, por los resultados obtenidos de la determinación del tamaño de cristalito se podría suponer que las partículas en la matriz de APA tienen una distribución de tamaños del orden de las decenas de nanómetros.

2.2.2. Curvas de histéresis magnética

Desde un punto de vista macroscópico también es importante obtener información acerca de la estructura magnética de las muestras, para tal fin se obtienen las curvas de histéresis. Con este tipo de curvas se obtienen ciclos cerrados del proceso de magnetización contra campo magnético aplicado. Los parámetros que se miden son la magnetización a saturación M_s , el campo coercitivo H_c y la magnetización remanente M_r , entre otros. Con estos parámetros se puede obtener información acerca de la estructura de dominios magnéticos y las interacciones entre los cationes en las subredes magnéticas de la estructura. Los valores de los parámetros magnéticos para los precipitados y el compuesto APA-FeO se muestran en la Tabla 3.8. En la Fig. 3.14 se muestran las dos curvas de histéresis para ambas muestras. En el caso de los precipitados la comparación con los valores reportados para los óxidos Fe_3O_4 y $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ no resulta inmediata ya que por una parte dichos valores dependen bastante del método de preparación y por otra de la morfología y el tamaño de las partículas del material. Sin embargo, tomando en cuenta los valores reportados en la literatura de sistemas similares se pueden hacer ciertas consideraciones.

Comparando el valor de la magnetización a saturación de partículas monodominio aciculares de los óxidos Fe_3O_4 (84 emu/g) y $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ (74 emu/g) con el valor de la magnetización, σ_s , de los precipitados resulta menor en un 51 % y 44 %, respectivamente. El desorden propuesto en la ocupación de los sitios catiónicos tetraedrales y octaedrales en las otras secciones no puede justificar la disminución en el valor de la magnetización, puesto que en cualquier caso en el que los sitios A estén ocupados por iones Fe^{2+} o vacancias aumenta el valor de la magnetización por celda unidad [70].

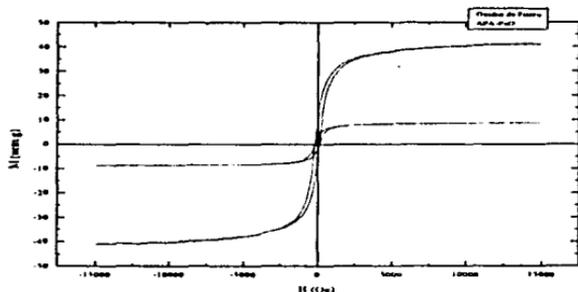


Figura 3.14. Curvas de histéresis de los precipitados y el compuesto APA-FeO a temperatura ambiente, con un campo máximo aplicado de 15 kOe.

Tabla 3.8 Propiedades magnéticas de los precipitados y el compuesto APA-FeO

Muestra	σ_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_s/M_s (emu/g)
precipitado	41.15	149.5	7 986	0.19
APA-FeO	8.78	149.5	2.31	0.26
APA-FeO*	18.61	149.5	4.90	0.26

* con el factor de corrección de 2.12

La explicación para el valor tan reducido de σ_s en los precipitados debe encontrarse entonces en el hecho ya conocido de que la magnetización a saturación de los óxidos ferrimagnéticos tiende a ser menor conforme decrece el tamaño de las partículas [32]. Por ejemplo, en partículas pequeñas de $NiFe_2O_4$ con tamaños entre 250 y 1300 Å, σ_s (a 77 K) toma valores entre 32.6 y 40.9 emu/g mientras que para el material masivo el valor de σ_s (a 295 K) es 50 emu/g. En partículas de $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ de 7.6 nm se encontró el valor de la magnetización a

saturación de 17 emu/g. En partículas de Fe_3O_4 en el intervalo de 5-20 nm, aun con un campo aplicado de 20 kOe, σ_s (a 10 K) resultó de ~ 20 emu/g. Estas desviaciones en el valor de la magnetización a saturación se han explicado a partir del modelo de la anomalía espin desviado, "spin-canting", en el que se supone una desviación al azar de los espines superficiales debido a un balance de las interacciones de intercambio en los sitios cercanos a la superficie [37].

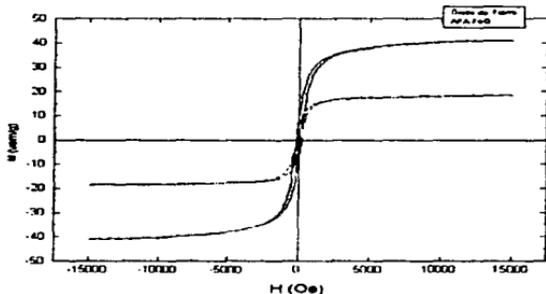


Figura 3.15 Curvas de histéresis de los precipitados y del APA-FeO con un factor de corrección de 2.12.

La forma de las curvas de histéresis magnética de los precipitados recuerda a la de las partículas monodominio con sus momentos magnéticos orientados al azar (secc. 1.4, Fig. 1.15), sin embargo, los valores bajos de la magnetización sería indicio de una contribución superparamagnética probablemente originada por la fracción de partículas de mucho menor tamaño. En este caso el comportamiento superparamagnético de una curva sin histéresis magnética se ve afectado por la distribución de tamaños de las partículas y por la posible interacción entre las mismas ya que no se utilizó ningún medio para evitar su aglomeración [11]. En sistemas así el vector de magnetización de cada partícula se orienta interaccionando con los de sus alrededores y en conjunto el aglomerado de partículas se comporta como un material

"multidominio". Los resultados obtenidos por esta técnica muestra que el comportamiento magnético global de las partículas está en una región por abajo del comportamiento monodominio y tiende a ser superparamagnético (ver sección 1.4.1).

Pasando ahora al material compuesto, la curva de histéresis del APA-FeO muestra un valor de la magnetización a saturación mucho menor que la de los precipitados, lo que se puede explicar de modo inmediato por el efecto de la dilución en el polímero. Para evaluar este efecto se calculó el factor de corrección de los datos experimentales, suponiendo que la única fase presente era la magnetita (los detalles de este cálculo se dan en la secc 2.2). El resultado de esta corrección se presenta en la Fig. 3.15 en la que también se incluye la primera curva de histéresis de los precipitados. La magnetización remanente, M_r , de la curva del compuesto APA-FeO se aproxima al valor de la magnetización remanente de la curva de los precipitados, mientras que el campo coercitivo es el mismo para las dos muestras, **Tabla 3.8**.

Como se ve, aun después de hacer la corrección por el efecto de la dilución, el valor de la magnetización a saturación es menor en un 39 % con respecto al valor correspondiente a los precipitados. Esta diferencia se podría atribuir a los iones de Fe que no participan con un momento magnético en el compuesto APA-FeO y forman una capa "inactiva" magnéticamente debido a la reacción de los grupos carboxílicos del APA con los iones de hierro superficiales. Aquí también estarían implicados los efectos de reducción en el tamaño de las partículas. La otra manera de interpretar el hecho es aceptando el efecto del APA en la "congelación" del tamaño de partícula inicial de los precipitados por lo que, como ya se mencionó, es de esperar un menor tamaño de partícula en el material híbrido APA-FeO que en los precipitados originales de los óxidos de hierro. De esta manera un mismo efecto, la interacción del APA con las partículas de los precipitados a nivel micro (espectros Mossbauer) y a nivel macro (curvas de histéresis) altera las propiedades magnéticas del material híbrido APA-FeO

Conclusiones

Como parte del estudio del material APA-FeO se realizó un análisis preliminar a las partículas de óxido de hierro formadas por el método de coprecipitación química. De esta primera parte se desprenden los siguientes puntos:

1. La precipitación en medio básico de los cloruros ferrico y ferroso, con una proporción inicial $\text{Fe(III)/Fe(II)} > 2$, produce partículas principalmente formadas por los dos óxidos Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Dadas las condiciones de preparación, los precipitados retienen ~2% de agua adsorbida e impurezas producto de la coprecipitación. En la estructura espinela se encuentran pequeñas cantidades de grupos OH estructurales y también hidroxilos superficiales.

2. Las partículas muestran formas redondeadas con un tamaño promedio de 40 nm compuestas a su vez de cristalitas de 12 nm de tamaño promedio.

3. En terminos generales la estructura cristalina de los óxidos sintetizados corresponde a una espinela con parametro de red $a = 8.371 \text{ \AA}$. A nivel microestructural se encuentra (espectroscopia infrarroja y Mossbauer) que la espinela formada no es típicamente inversa sino que tiene los iones Fe(II) distribuidos al azar entre los sitios tetraedrales y octaédricos de la red. Por otra parte los cationes de hierro tienen un número de coordinación promedio más bajo (espectroscopia Mossbauer) que el esperado para los óxidos Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

4. Los aspectos estructurales arriba citados le confieren al sistema de partículas una contribución de carácter superparamagnético observado en la curva de histéresis y en el espectro Mossbauer. Los resultados obtenidos por estas dos técnicas además revelan que existe una amplia distribución de tamaños de partícula.

Con respecto al material APA-FeO, la reacción de los precipitados con el ácido poliacrílico en solución forma un compuesto híbrido en el que la matriz polimérica es activa frente a los cationes de hierro de la superficie de las partículas

1. En las partículas de óxido de hierro se conserva la estructura espinela con parámetro de celda $a=8.371 \text{ \AA}$ y tamaño de cristalito de 13 nm.

2. La interacción del APA con las partículas de los precipitados aumenta el componente superparamagnético en el espectro Mössbauer y en las curvas de histéresis. Este efecto se atribuye tanto a los iones de Fe que no participan con un momento magnético en el compuesto APA-FeO al formar una capa "inactiva" magnéticamente, como también al efecto del APA en la "congelación" del tamaño inicial de las partículas en los precipitados

Apendice A

Unidades de la magnetización

A.1. Momento magnético

Considere un imán con polos de fuerza p localizados cerca de los extremos y separados por un adistancia l . Suponga que el imán esta colocado a un ángulo θ en un campo H uniforme (Fig. A. 1). Entonces sobre el imán actua un par, que tiende a regresar al imán paralelo al campo. El momento de este par es

$$(l/2)(pH\text{sen}\theta) + (l/2)(pH\text{sen}\theta) = pH\text{sen}\theta$$

Cuando $H=1$ Oe y $\theta=90^\circ$, el momento está dado por

$$m=pl \tag{A.1}$$

donde m es el momento magnético del imán. Este es el momento del par ejercido sobre el imán cuando está en ángulo recto en un campo uniforme de 1 Oe

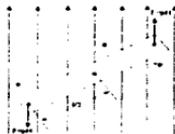


Fig. A. 1. Imán en un campo uniforme.

El momento magnético es una cantidad importante y fundamental, ya sea que se aplique a un imán de barra o a los "imanes electrónicos". Los polos magnéticos, por otro lado, representan un concepto matemático más que una realidad física; no se puede medir su separación y no están localizados en un punto, lo cual significa que la distancia l entre ellos está indeterminada. Aunque p y l son cantidades inciertas individualmente, su producto es el momento magnético m , el cual puede ser medido de manera precisa

Regresando a la Fig. A.1, notamos que un imán no paralelo al campo podría tener cierta energía potencial E_p relativa a la posición paralela. El trabajo dado (en ergios) para regresar a éste a través de un ángulo $d\theta$ contra el campo es

$$dE_p = 2(pH \sin\theta)(l/2)d\theta = mH \sin\theta d\theta$$

Convencionalmente se toma el cero de energía cuando la posición es de $\theta=90^\circ$. Por lo tanto,

$$E_p = \int_{90^\circ}^{\theta} mH \sin\theta d\theta$$

$$E_p = -mH \cos\theta \quad (\text{A.2})$$

Así E_p es igual a $-mH$ cuando el imán es paralelo al campo, cero cuando está en ángulo recto y $+mH$ cuando está antiparalelo. Realmente el momento m es un vector de modo que en notación vectorial, la ecuación (A.1) queda como

$$E_p = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{H} \quad (\text{A.3})$$

Dado que la energía E_p está en ergios, las unidades del momento magnético m están en ergs/oersted.

A.2. Intensidad de la magnetización

La *intensidad de la magnetización* o simplemente *magnetización* está definida como el momento magnético por unidad de volumen. Por lo tanto

$$M = \frac{m}{V} \quad (\text{A.4})$$

donde V es el volumen. Puesto que las unidades del momento magnético m son ergs/oersted, las unidades de la magnetización M son ergs/oersted cm^3 . Sin embargo, estas unidades se escriben simplemente como emu/cm^3 , donde "emu" significa unidades electro-magnéticas del momento magnético.

Algunas veces es más conveniente expresar la magnetización por unidad de masa en vez de por unidad de volumen. Así la *magnetización específica* σ esta definida por

$$\sigma = \frac{m}{w} = \frac{m}{V\rho} = \frac{M}{\rho} \text{ emu / g} \quad (\text{A.5})$$

donde w es la masa y ρ es la densidad

A.3. Magnetones de Bohr

Cuando una corriente i circula en un área a , se crea un momento dipolar magnético, $m=ia$, donde m es un vector normal al plano del área encerrada. Esta es la situación cuando un electrón circunda un proton v veces por segundo en una orbita de radio r , produciendo un momento magnético $-ev\pi r^2$; simultáneamente, este es un momento angular cuantizado. De la teoria del atomo de Bohr, cuando el numero cuantico azimutal l es igual a 1, la combinación del momento magnético y el momento angular llevan a un momento magnético elemental de

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} \cong 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2 / \text{electron}$$

donde h es la constante Planck y μ_B se define como el magnetón de Bohr, la contribución orbital del momento magnético de un átomo por un electron cuando $l=1$. Este no es el único mecanismo que contribuye con el momento magnético de un átomo. Los electrones en si tienen un momento angular que da origen a una contribución del espín electrónico de aproximadamente $2s$ magnetones de Bohr, donde s es el número cuántico de espín ($\pm 1/2$). En los materiales cerámicos los orbitales están esencialmente fijos por la red y enlazados de tal modo que sus momentos se cancelan (orbital quenching), la principal contribución al momento magnético de estos materiales resulta de los espines electrónicos que están libres para orientarse con el campo magnético. Sin embargo, el acoplamiento entre el orbital y los momentos de los espines electrónicos afectan los resultados observados de modo que la constante que relaciona el número cuántico de espín al momento magnético de un átomo o ion es sólo aproximadamente igual a 2

Ejemplo:

Para transformar los momentos magnéticos (en magnetones de Bohr/unidad fórmula) a unidades de magnetización macroscópica (A/m), se retoma la definición de la magnetización, es decir, el momento magnético por unidad de volumen usando la ecuación:

$$M_s = \frac{n\mu_B}{V} \quad (A.6)$$

donde

n = número de magnetones de Bohr por fórmula

μ_B = magneton de Bohr (9.274×10^{-24} Am²)

V = volumen de la celda unitaria

(El volumen V puede calcularse como $V = \frac{W}{dN_0}$, donde d es la densidad (Kg/m³), N_0 es número de Avogadro (6.023×10^{23} g/mol) y W es el peso fórmula)

Por ejemplo si se calcula la magnetización a saturación de la magnetita se tiene que n es el número de momentos magnéticos de la unidad fórmula MFe_2O_4 y V es el volumen de la celda unitaria

$$n = 4 \text{ (Fe}^{2+} \text{ es } 3d^6)$$

$$V = (8.394 \times 10^{-10} \text{ m})^3$$

$$\rightarrow M_s = 5.02 \times 10^5 \text{ A/m}$$

$$\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$$

El valor que se mide experimentalmente es de 5.10×10^5 A/m que corresponde a $-4.1 \mu_B$ por unidad fórmula. La diferencia generalmente se atribuye al momento orbital no eliminado.

Referencias

- [1] G. Bate. **Ferromagnetic Materials Vol. 2**, editado por E. P. Wohlfarth. North-Holland, Publishing Company, Amsterdam The Netherlands (1980) pg. 381
- [2] G. Bate. *J. Appl Phys* **52**, 2447 (1981)
- [3] R. F. Ziolo. *U S Patent* **4**, 474, 866 (1984)
- [4] L. Nixon et al. *Chem Mater* **4**, 117 (1992).
- [5] R. O. McMichael et al.. *J Magn Magn Mater*. **111**, 29 (1992).
- [6] I. Anton et al. *Science* **85**, 219 (1990).
- [7] Ronald F. Ziolo et al. *Science* **257**, 219 (1992)
- [8] Toshihobu Yogo et al. *J. Mater. Res* **11**, 475 (1996).
- [9] T. Nguyen y Arthur F. Diaz. *Advanced Materials* **6**, 858 (1994); Josh H. Golden Harbin Deng. *Science* **268**, 1463 (1995); Gerard Bidun et al. *Adv. Mater.* **6**, 152 (1994); Xiao Zang Zhou et al. *J Phiy Chem* **93**, 908 (1989).
- [10] R. Valenzuela. *Magnetic Ceramics*, Ed. Cabridge University Press, Gran Bretaña (1994).
- [11] G. T. Rado y H. Suhl. *Magnetism Vol III*, Academic Press (1963)
- [12] B. Viswanathan, V. R. K. Murthy. *Ferrite Materials Science and Technology*, Norosa, Publishing House (1991) pg. 5
- [13] Sanchez del Rio. *Cuántica Vol III* (1991) Cap. 32
- [14] D. J. Craik. *Magnetic Oxides Vol 1*, John Wiley & Sons (1975) Cap. 3
- [15] J. L. Dorman. *Revue de Physique Appliquée* **16**, 275 (1981); C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*, 6th edn, Wiley, New York (1986) pg. 475
- [16] E. W. Goter Philips. *Res Rept.* **9**, 321 (1954)
- [17] R. A. McCurrie. *Ferromagnetic Materials. Structure and Properties*, Academic Press, Harcourt Brace & Company, Publishers London (1994)
- [18] Gary J. Long y Fernando Grandjean. *Mossbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science* Ed. Plenum Press, New York and London (1993) Cap 4.
- [19] A. Ramdani, J. Steinmetz, C. Gleitzer. *J. Phys Chem Solids* **48**, 217 (1987).
- [20] N. N. Greenwood. *Cristales iónicos, defectos reticulares y no estequiometria* Ed. Alhambra, S.A., México (1970) pg. 118

- [21] E. J. W. Vewey y P. W. Haayman *J Physica* **8**, 979 (1941)
- [22] Humihiko Takei y Shū Chiba *J Phys Societe of Japan* **21**, 1255 (1966)
- [23] R. Bauminger, S. G. Cohen y A. Marinov *Physical Review* **122**, 1447 (1961)
- [24] R. E. Vandenberghe, E. De Grave y C. Landuydt *Hiperfine Interaction* **53**, 175 (1990)
- [25] I. David y A. J. E. Welch *Trans Faraday Soc* **52**, 16-42 (1956)
- [26] C. Kittel *Rev Mod Phys* **21**, 541 (1949)
- [27] Richard L. Cohen *Applications of Mossbauer Spectroscopy Vol II Academic Press* (1980), Cap. 1 y 2
- [28] E. C. Stoner y E. P. Wohlfarth *Phil Trans R Soc Lond* **A240**, 599 (1948)
- [29] H. Zijlstra "Permanent magnets Theory", *Ferromagnetic Materials A Handbook on de properties of Magnetically Ordered Substances* Ed. E. P. Wohlfarth and K. H. J. Buschow, Vol. 3 Elsevier Amsterdam (1982)
- [30] A. E. Berkowitz, W. J. Schuele y P. J. Flanders *J Appl Phys* **39**, 1261 (1968)
- [31] P. Mollard, P. Germi y A. Rousset *Physica B+C (Amsterdam)* **86-88**, 1393 (1977)
- [32] J. M. D. Coey *Phys Rev Lett* **27**, 1140 (1971)
- [33] K. Haneda *Can J Phys* **65**, 1233 (1987)
- [34] A. M. van der Kraan *Phys Status Solidi A*, **18**, 215 (1973), T. Shinjo, T. Matsuzawa, T. Takada, S. Nasu y Y. Muralami *J. Phys Soc Jpn* **35**, 1032 (1973)
- [35] T. Shinjo *IEEE Trans Magn* **MAG-12**, 86 (1976)
- [36] S. Morup y H. Topsøe *Appl Phys* **11**, 63 (1976)
- [37] K. Haneda y A. H. Morrish *Phy Lett* **64A**, 259 (1977)
- [38] K. Haneda, H. Kojima, A. H. Morrish y K. Wakai *Ferrites Proceedings of the Third International Conference of ferrites ICF3* Edited by H. Watanabe, S. Iida and M. Sugimoto. Center for Academic Publications, Tokyo, Japan (1981) p. 622
- [39] A. Ochi, K. Watanabe, M. Kiyama, T. Shinjo, Y. Bando y T. Takada *Ferrites. Proceeding of the Third International Conference on Ferrites ICF3*. Edited by H. Watanabe, S. Iida and M. Sugimoto. Center for Academic Publications, Tokyo, Japan (1981) p. 618
- [40] Charles F. Baes Jr y Robert E. Mesmer *The hydrolysis of cations* John Wiles & Son, New York (1981) pg. 226-237

- [41] Elisabeth Tronc, Philippe Belleville, Jean-Pierre Jolivet y Jacques Livage *Langmuir* **8**, 513 (1992)
- [42] B. Klimaszewski y J. Pietrzak *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Math. Astron. Phys.* **17**(1), 51 (1969)
- [43] T. Elder *J. Appl. Phys.* **36**, 1012 (1965)
- [44] U. Colombo, G. Fagherazzi, F. Gazzarini, G. Lanzavecchia y G. Sironi *Nature* **202**, 175 (1964)
- [45] Peter M. Budd *Comprehensive Polymer Science: The Synthesis Characterizations of Polymer* Allen Bevington Vol. 1 Polymer Characterization ed. Booth Price Pergamon (1989)
- [46] Robert Y. Lochhead, John A. Davison y G. M. Thomas *Polymers in Aqueous Media performance Through Association* Ed. by J. Edward Glass 223 *Advances in Chemistry Series* (1989) Cap. 7.
- [47] J. J. Hermans y D. T. F. Pals *J. Polym. Sci.* **5**, 733 (1950)
- [48] L. Bardet, G. Gassanas-Fabre y M. Alain. *J. Molecular Structure* **24**, 153 (1975).
- [49] L. J. Bellamy *The Infrared Spectra of Complex Molecules* Richard Clay and Company Ltd (1956)
- [50] K. Nakamishi *Infrared Absorption Spectroscopy* Holden Day, Inc. S. F. y Nankodo Company Ltd Tokyo (1969)
- [51] Hailin Hu (tesis doctoral) Estructura y comportamiento mecánico de los compuestos de ácido poliácrico con óxidos metálicos. Facultad de Ciencias UNAM (1992), Mexico
- [52] Pierre Monjol y G. Champetier *Bulletin de la Societe Chimique de France* N° 4, 1302 (1972)
- [53] K. Nakamoto *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley New York (1978) p. 232-233
- [54] G. B. Deacon y R. J. Phillips *Coordination Chemistry Reviews* **33**, 227 (1980)
- [55] José M. Saniger, H. Hu, V. Castaño, J. Garcia-Andrade *Handbook on Characterization Techniques for the Solid-Solution Interface*
- [56a] P. H. McCluskey, R. L. Snyder y R. A. Condrate Sr *J. Solid State Chemistry* **83**, 332 (1989)

- [56b] Nathaniel W. Alcock y Valerie M. Tracy. *JCS Dalton*, 2243 (1976).
- [57] Sanaa E. Khalafalla y George W. Reimers. *IEEE Transactions of Magnetics* **MAG-16**, 178 (1980).
- [58] René Massart. *IEEE Transactions of Magnetics* **MAG-17**, 1247 (1981).
- [59] J. Rodríguez Carvajal. El método de Rietveld: análisis estructural en difracción por muestras policristalinas. *Boletín de la Sociedad Castellonense de Cultura* tomo LXV, octubre-diciembre 1989, cuad. IV, p. 571-609.
- [60] J. Rodríguez Carvajal FullProf. Program for Calculation and Refinement of Powder Diffraction Data (1992).
- [61] *International Tables for Crystallography Vol. A Space-Group Symetry*. Second revised edition. Published for The International Union of Crystallography by Kluwer Academic Publishers Dordrecht/Boston/London. 1989.
- [63] G. W. van Oosterhaut y C. J. M. Rooymans. *Nature* **188**, 44 (1958).
- [64] J. Preudhomme. *Ann. Chim.* **9**, 31 (1974).
- [65] Tatsuo Ishikawa, Santon Nitta y Seiichi Kondo. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 2401 (1986).
- [66] Neil T. McDevitt y William I. Baun. *Spectrochimica Acta* **20**, 799 (1964).
- [67] W. B. White y B. A. De Angelis. *Spectrochimica Acta* **23A**, 988 (1967).
- [68] R. J. Armstrongs, A. H. Morrish y G. A. Sawatzky. *Physics Letters* **23**, 414 (1961).
- [69] M. E. Mata-Zamora, H. Arriola, N. Nava, J. M. Saniger. *J. Mag. Mag. Mat.* **161**, L6-L10 (1996).
- [70] H. Takei y S. Shiba. *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 1255 (1966).
- [71] G. M. Ferreira da Silva, J. C. Waerenborgh, J. M. F. Navarro y J. M. P. Cabral. *J. Non-Crystalline Solids* **147 & 148**, 146 (1992).

Congresos

Esther Mata-Zamora y José M. Saniger
Magnetic Organo-Ceramic Composite Materials
94 Fall Meeting Materials Research Society
Boston M. A., noviembre 1994.

M.E. Mata, H. Arriola, N. Nava y J. Saniger
Mössbauer Study of Iron Oxohydroxides
Particles in Polyacrylic Acid. Simposio 8
International Materials Research Congress
Cancún Q. R., septiembre 1996.