

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO
POLITÉCNICO NACIONAL

UNIDAD ZACATENCO

DOCTORADO EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGIA

**“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS DE
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE HIERRO”**

T E S I S

Que presenta

KARLA IVETH CAMACHO AGUILAR

Para obtener el grado de
DOCTORA EN CIENCIAS

Director de la Tesis: Arturo Isaías Martínez Enríquez

Ciudad de México

Agosto, 2017

Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento a mi director de tesis, Dr. Arturo Martínez, por su apoyo y paciencia; a los profesores que fungieron como revisores de este trabajo Dra. Esther Sánchez Castro, Dr. Martín Pech, Dr. Luis Alfonso García y Dr. Jorge Oliva por sus invaluable observaciones y consejos. También quiero agradecer a la Dra. Elisa Baggio-Saitovicht por recibirme en su laboratorio durante mi estancia de investigación y por su gran apoyo en la realización de los estudios de espectroscopia Mössbauer. Así mismo, agradezco al CINVESTAV Unidad Saltillo y Unidad Zacatenco y a su personal especialmente al coordinador del Doctorado Dr. Gerardo Cabañas por el apoyo en la realización de este trabajo y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada.

Agradezco también a mi familia y a los amigos que me acompañaron en este periodo especialmente a la Dra. Lidia Verduzco, Dr. Diego González, M. C. Adriana Siller, Dra. Isabel Souza, Dr. Ury Chacón, Dr. Cristofher Zúñiga y Dr. Justiniano Quispe, por su infinito amor y paciencia.

Y finalmente agradezco al Dr. Eduardo Ramírez, por las facilidades laborales que me brindó para poder concluir esta etapa.

Resumen

Los materiales obtenidos a base de óxidos de hierro en escala nano han llamado la atención gracias a sus propiedades superficiales, ópticas y de atrapamiento. Además, son considerados como materiales altamente aplicables en áreas ambientales incluyendo el tratamiento de aguas residuales; ya sea para remoción de metales pesados como el arsénico y plomo o como catalizadores para la degradación de contaminantes orgánicos. Sin embargo, la síntesis de óxidos de hierro suele involucrar el uso de equipo sofisticado para el control de las propiedades estructurales y el tamaño de las diferentes fases, por lo que el desarrollo de métodos de síntesis que conlleven a la obtención de dichas partículas de manera sencilla y repetible, es un proceso continuo de investigación.

Considerando lo anterior, en este trabajo de tesis se presenta un método alternativo de síntesis de nanocompuestos de óxidos de hierro (OxH) mediante la transformación de la fase ferrihidrita de dos líneas (F2L) usando como precursores dicaciones de Fe(II) y Co(II). Además, se detalla el efecto de parámetros importantes como el pH que lleva a la formación de fases específicas y se estudia la respuesta del mecanismo de síntesis usando carbonato de sodio monobásico (NaHCO_3) el cual, al propiciar un ambiente alcalino, favorece la formación selectiva de fases de OxH.

Los resultados obtenidos en este estudio mostraron que el uso de dicaciones de Fe(II) permiten obtener nanocompuestos de ferrihidrita-hematita, hematita-goethita-magnetita así como goethita-magnetita; de manera alterna, el uso de dicaciones de Co(II) favorecen la formación de nanocompuestos en fases de ferrihidrita-hematita y ferrihidrita-magnetita. Asimismo, se determinó la factibilidad en el uso del método de síntesis para la obtención de este tipo de estructuras mediante el estudio de las propiedades magnéticas de los nanocompuestos de OxH; usando las técnicas de espectroscopía Mössbauer y Diagramas FORC (curvas reversibles de primer orden).

Abstract

Nano-scale-iron-oxides-based materials have attracted attention because of their surface, optical and entrapment properties. They are considered highly applicable materials in environmental areas such as wastewater treatment by removing heavy metals such as arsenic and lead or as catalysts for the degradation of organic pollutants. However, the synthesis of iron oxides usually involves the use of sophisticated equipment to control the structural properties and size of the phases. Thus, the development of simple and reproducible synthesis methods to obtaining iron-oxides nanoparticles is an incessant investigation process.

This work presents an alternative synthesis method to obtain iron oxides (OxH) nanocomposites by transforming the two-line ferrihydrite phase (F2L) using Fe (II) and Co(II) as catalyst and the detailed study of the effect of important parameters such as the pH that leads to the formation of specific phases. Similarly, the response of the synthesis mechanism is studied with the use of sodium carbonate monobasic (NaHCO_3) which promotes the selective formation of OxH phases in an alkaline environment.

The results in this study showed that the use of Fe (II) dications allow to obtain nanocomposites of ferrihydrite-hematite, hematite-goethite-magnetite as well as goethite-magnetite; meanwhile, the use of Co(II) dications produces ferrihydrite-hematite and ferrihydrite-magnetite nanocomposites. Likewise, the feasibility to use the synthesis method to produce these structures was determined by study the magnetic properties of the nanocomposites of OxH using Mössbauer spectroscopy and FORC diagrams (first-order reversible curves) characterization techniques.

ÍNDICE

Resumen	ii
Abstract	iii
ÍNDICE	iv
Glosario de Abreviaturas	vi
1. Introducción	1
1.1. Hipótesis	2
1.2. Justificación	2
1.3. Objetivo General	3
1.4. Objetivos específicos	3
2. Antecedentes	4
2.1. Química del hierro	4
2.2. Óxidos de hierro	6
2.2.1. Ferrihidrita	7
2.2.2. Goethita (α -FeOOH)	8
2.2.3. Hematita (α -Fe ₂ O ₃)	10
2.2.4. Magnetita	12
2.2.5. Síntesis de óxidos de hierro	13
2.3. Síntesis de óxidos de hierro a partir de la transformación de ferrihidrita	14
2.3.1. Mecanismos de reacción en la transformación de ferrihidrita	14
2.3.2. Efecto de la síntesis de ferrihidrita	16
2.3.3. Efecto del pH	16
2.3.4. Efecto de la temperatura	17
2.3.5. Efecto del medio iónico	18
2.3.6. Efecto de iones catalizadores	19
2.4. Principales técnicas de caracterización magnética y su interpretación básica	21
2.4.1. Curvas de histéresis y diagramas FORC	22
2.4.2. Espectroscopía Mössbauer	26

3. Metodología	29
3.1. Síntesis de nanocompuestos de óxidos de hierro	29
3.1.1. Síntesis de ferrihidrita de 2 líneas	29
3.1.2. Estudio de la transformación de ferrihidrita de 2 líneas para la síntesis de nanocompuestos	30
3.2. Caracterización	34
3.2.1. Difracción de rayos X	34
3.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión	34
3.2.3. Espectroscopía Mössbauer	35
3.2.4. Magnetometría de gradiente alternante	35
4. Resultados y Discusión.	37
4.1. Ferrihidrita de 2 líneas	37
4.1.1. Síntesis de Ferrihidrita de 2 líneas	37
4.1.2. Caracterización de la Ferrihidrita de 2 líneas	38
4.2. Estudios de la transformación de Ferrihidrita de 2 líneas para la síntesis de nanocompuestos	40
4.2.1. Efecto de la concentración molar de iones Fe (II) en un medio neutro	40
4.2.2. Efecto del pH	51
4.2.3. Efecto de la concentración molar de iones de Fe(II) usando NaHCO ₃ como promotor de medio básico	59
4.2.4. Efecto de la concentración molar de iones de Co(II) usando NaHCO ₃ como promotor de medio básico	70
5. Conclusiones	99
6. Referencias	100
7. ANEXO. Fundamentos de las técnicas de caracterización magnética	107
7.1. Diagramas FORC	107
7.1.1. Bases comparativas de los diagramas FORC	109
7.2. Espectroscopía Mössbauer	111
7.2.1. Interacciones hiperfinas	114

Glosario de Abreviaturas

°C: grados Celsius

ccp: capas cúbicas de empaquetamiento compacto por sus siglas en inglés

BC: bicarbonato de sodio

B_{HF}: campo magnético hiperfino

DRX: difracción de rayos X

EM: espectroscopia Mössbauer

F2L: ferrihidrita de dos líneas

F6L: ferrihidrita de seis líneas

FFT: Transformada de Fourier, por sus siglas en inglés

Fh: ferrihidrita

FORC: curvas reversibles de primer orden por sus siglas en inglés

FS: factor de suavizado

Fx: feroxihiita

g: gramos

Gt: goethita

h: horas

Hc: Momento coercitivo o coercitividad

hcp: capas hexagonales de empaquetamiento compacto por sus siglas en inglés

HR-TEM: Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, por sus siglas en inglés

Ht: hematita

IS: corrimiento isomérico

K: Kelvin en la escala de temperatura absoluta

kcal: kilocalorías

kJ: kilojulios

kOe: kilo-Oersted

L: litros

Lp: lepidocrocita

M: molar

MD: multodominio

Mg: maghemita

mg: miligramos

min: minutos

mL: mililitros

Ms: magnetización de saturación

Mt: magnetita

nm: nanómetros

NPs: nanopartículas

Oe: oersted

O_xH: óxidos de hierro

pH: potencial de hidrógeno

pzc: punto de carga cero o point zero charge

QS: desdoblamiento cuadrupolar

rpm: revoluciones por minuto

s: segundos

SD: monodominio

SP: superparamagnético

T: temperatura

t: tiempo

TEM: Microscopio electrónico de transmisión, por sus siglas en inglés

ZA: eje de zona o zone axis, por sus siglas en inglés

1. Introducción

El uso de materiales a escala nanométrica para el desarrollo de nueva tecnología ha sido el tema fundamental de gran parte de los trabajos de investigación de nuestra época, esto se debe a que estos muestran propiedades especiales en comparación con los materiales de tamaños convencionales [1]. El origen de dichas propiedades depende básicamente de los fenómenos de superficie (contribuciones extrínsecas) [2] y de los efectos de confinamiento cuántico (contribuciones intrínsecas) [1–4].

En particular, el estudio de nanomateriales como los óxidos de hierro -que en lo sucesivo denominaremos OxH-, y sus métodos de síntesis han sido ampliamente estudiados debido a que las reacciones en las que está involucrado el hierro de manera natural hace posible vislumbrar un gran número de aplicaciones, convirtiendo a este tipo de materiales en uno de los más versátiles.

Las características de los distintos OxH se basan en su naturaleza química, además de su método de obtención; de ellas dependerá su aplicación en diferentes áreas, tales como la remediación de suelos, mejoramiento en la calidad del agua, biomedicina y energías alternativas. En este sentido, los nanoadsorbentes a base de OxH son atractivos para el tratamiento de aguas residuales porque pueden ser empleados para la descomposición de contaminantes orgánicos o remover otro tipo de contaminantes [2]; particularmente los nanoadsorbentes de goethita, acaganeita, hematita, ferrihidrita o nanocompuestos de OxH logran altas capacidades de adsorción para metales y contaminantes aniónicos como As, Cr, Pb, Hg y Se [5–14].

Los OxH se pueden obtener con diversos métodos que producen fases con propiedades únicas; entre estos métodos de preparación de nanopartículas (NPs) de OxH se encuentra el de precipitación química, el cual permite obtener NPs de distintos tamaños, morfologías y estructuras que pueden ser suspendidas en medios acuosos o en solventes orgánicos lo que lo hace un método versátil y de múltiples aplicaciones [14].

En este trabajo se propone el uso de una técnica sencilla para la obtención de nanocompuestos de OxH mediante la transformación de ferrihidrita y para la caracterización de los productos

obtenidos. Este estudio es de gran importancia debido a que contribuye al entendimiento de la influencia de los parámetros de síntesis y en la determinación de las posibles aplicaciones de estos materiales.

1.1. Hipótesis

Es posible modular las propiedades estructurales y magnéticas de nanocompuestos de óxidos de hierro mediante el control del pH y su interacción con dicaciones metálicos durante la transformación de ferrihidrita bajo una atmósfera abierta.

1.2. Justificación

Para lograr la obtención de NPs derivadas de OxH con morfología, propiedades cuánticas, ópticas y de tamaño definidas, se requiere de condiciones de reacción específicas, las cuales combinan factores como el pH, la temperatura (T) y los precursores usados. Sin embargo, la efectividad de cada método en la obtención de una fase determinada es variable y algunas veces poco repetible.

Dentro de las fases más estudiadas, se encuentra la magnetita, la cual es conocida por sus propiedades magnéticas especiales que dependen de su tamaño y su estructura. Sin embargo, el estudio de magnetita y la interacción estructural con diferentes fases de OxH no ha sido ahondado. Es por ello, que la búsqueda de métodos de síntesis que mejoren las características propiedad/estructura en mezclas de diversas fases o nanocompuestos de OxH representa una oportunidad de estudio, y mediante la evaluación de sus propiedades estructurales y magnéticas se puede determinar su posible aplicación.

Para la síntesis de nanocompuestos de OxH, en este trabajo se propuso estudiar factores clave en la transformación de ferrihidrita de dos líneas como la influencia del pH del medio de síntesis y el efecto de la concentración de dicaciones de Fe(II) y Co(II). Por otro lado, para el estudio de la estructura y propiedades de los productos obtenidos, se usaron las técnicas de Difracción de

rayos X, magnetometría, diagramas FORC y en algunos casos espectroscopia Mössbauer y Microscopía electrónica de transmisión.

1.3. Objetivo General

Estudiar las propiedades magnéticas y estructurales de diferentes nanocompuestos de óxidos de hierro que contengan fases de hematita y magnetita obtenidos a partir de la transformación de ferrihidrita usando dicaciones de Fe(II) y Co(II) en ambientes neutros y alcalinos.

1.4. Objetivos específicos

- Sintetizar ferrihidrita de dos líneas por coprecipitación química e identificar los parámetros que influyen en su transformación.
- Evaluar los cambios de pH en el medio de síntesis y su influencia en los productos obtenidos.
- Evaluar el efecto de NaHCO_3 sobre el pH del medio de síntesis.
- Evaluar el efecto de dicaciones de Fe(II) y Co(II) en la transformación de ferrihidrita de dos líneas para la síntesis de nanocompuestos de hematita, goethita y/o magnetita.
- Analizar las propiedades estructurales, morfológicas y magnéticas de los nanocompuestos de óxidos de hierro obtenidos.

2. Antecedentes

Los métodos de obtención de NPs de OxH influyen directamente en su estructura final y por ende en las propiedades que presentan [15]. El estudio de la influencia de diversos parámetros en la formación de OxH sintéticos ayuda al entendimiento de la de formación de minerales de hierro en el medio natural y su interacción con el medio ambiente. Por lo anterior, es importante también conocer los aspectos más relevantes relacionados con la química del hierro, las particularidades de los principales OxH y el método de precipitación química como alternativa para la síntesis de NPs y nanocompuestos (NCs), mismos que se describen en los subsecuentes apartados. De igual forma, se menciona la importancia del proceso de transformación de ferrihidrita y los parámetros de mayor influencia en la formación de fases específicas para obtener nanocompuestos que presenten propiedades magnéticas relevantes como la magnetización de saturación.

2.1. Química del hierro

El hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre; además, juega un papel importante en las cadenas biológicas y es uno de los oligoelementos más importantes en las reacciones bioquímicas del cuerpo humano [16]. En el ambiente, el hierro se encuentra en dos estados de valencia predominantes: el ion Fe(II) o ion ferroso y el ion Fe(III) o ion férrico siendo este último muy soluble en agua. El hierro también se encuentra como Fe(0) en condiciones muy específicas (i.e. meteoritos y rocas) por su gran reactividad. En cualquiera de sus estados de oxidación, el hierro es capaz de coordinar átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre y moléculas orgánicas pequeñas [16]; y se distribuye mayormente en forma de minerales en el suelo y agua, dependiendo de las condiciones ambientales [16,17]. Los minerales formados a partir de hierro forman comúnmente óxidos y oxihidróxidos, y al conjunto de estos se le conoce como óxidos de hierro (OxH).

Las reacciones que implican al hierro, desempeñan un factor importante en el ciclo ambiental de una amplia gama de especies que se consideran contaminantes orgánicos, inorgánicos y radiactivos, ya que el hierro influye en su movilidad, sorción y descomposición debido a su papel como donante de electrones [18–20]. Así, los OxH en sus diversas morfologías, funcionan como sustratos, precipitantes o sorbentes naturales [16]. Estos poseen altas áreas específicas y por tanto suelen generar altas capacidades de adsorción (mayores a $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) para elementos traza tanto en ambientes naturales -controlando la biodisponibilidad de nutrientes como los fosfatos- como en ambientes contaminados -controlando la movilidad de As, Cr, Cu, Mo, V, Pb y tierras raras- [19–22].

Los iones metálicos son inmovilizados por los OxH formando complejos de superficie, que le otorgan determinada afinidad de adsorción; esta depende del tipo de OxH y por consecuencia define la densidad de los sitios de adsorción, tipo de enlaces y propiedades de carga superficial incluido el punto de carga cero (pzc por sus siglas en inglés) [10,20].

Diferentes tecnologías de limpieza ambiental utilizan la química de hierro para remediar suelos contaminados y aguas tanto superficiales como subterráneas [16]. Por ejemplo, la fase ferrihidrita presente en el medio geológico regula la movilidad ambiental del arsenato As(V) y de fosfatos inorgánicos debido a su alta afinidad de adsorción para esos oxianiones, siendo el As(V) el que se adsorbe con mayor preferencia [21]. De esta manera, la incorporación de arsenato en ferrihidrita previene la aglomeración de partículas y la transformación de la fase creando complejos muy estables [10,21,22].

Por otro lado, la reducción de especies de uranio(VI) y uranio (V) a fases sólidas como uraninita (UO_2) para la remediación de suelos contaminados, ha sido posible mediante el uso de oxihidróxidos de hierro (III) como la goethita [18] y la ferrihidrita [23]. También, existe evidencia de que la ferrihidrita y la goethita retienen una gran cantidad de radio derivado de los subproductos de la explotación del uranio, radio y bario; lo que reduce la movilidad de estos compuestos radioactivos [24].

De igual manera, los OxH nanoestructurados tienen importantes aplicaciones en el área de catálisis como catalizadores ácidos o rédox en la síntesis de amonía y el proceso Fischer-Tropsch. Por ejemplo, la hematita puede ser un buen candidato en el proceso de

oxidación de dióxido de azufre, debido a su gran estabilidad térmica y baja toxicidad con respecto al pentóxido de vanadio [25].

De lo anterior, puede observarse la gran cantidad de reacciones en las que los OxH se involucran de manera directa y como contribuyen en la regulación de ciclos naturales o antropogénicos.

Cada fase de OxH presenta propiedades químicas y físicas particulares, por lo que la cantidad de aplicaciones en que pueden ser involucradas varía y por ello se consideran materiales versátiles. Las características de cada OxH se deben principalmente al comportamiento estructural y su relación con el tamaño de partícula. Por ejemplo, algunas estructuras de OxH como maghemita, magnetita y feroxihita presentan propiedades singulares, como la magnetización por átomo y la anisotropía magnética [3,26].

2.2. Óxidos de hierro

Actualmente, se conocen quince estructuras de OxH, que se encuentran como mezclas polimorfas siendo las más abundantes la goethita, la ferrihidrita y la hematita; aunque coexisten en ciertas condiciones con lepidocrocita, ferrihidrita, feroxihita, acaganeita, magnetita y maghemita. Adicionalmente, existen otras estructuras convencionales como $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeO (wüstita), $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$ cristalina (bernalita) [15].

Todos los minerales de hierro tienen $\text{Fe}(\text{III})$ en su estructura, excepto la magnetita que contiene tanto $\text{Fe}(\text{II})$ como $\text{Fe}(\text{III})$ y la wüstita que es un mineral de $\text{Fe}(\text{II})$ únicamente. Los óxidos de hierro (III), comparten la unidad básica estructural octaédrica, en la cual, cada átomo de hierro está rodeado de 6 iones de O^{2-} u OH^- [15]. Estos iones forman capas hexagonales de empaquetamiento compacto (hcp) en las fases goethita y hematita; y capas cúbicas de empaquetamiento compacto (ccp) en lepidocrocita y maghemita. En ambas estructuras, hay intersticios tetraédricos entre 3 oxígenos o entre el OH^- en un plano y el anión vecino. Por otro lado, el ion $\text{Fe}(\text{III})$ en la posición octaédrica puede ser parcialmente reemplazado, sin modificar la estructura - sustitución isomorfa -, por otros cationes metálicos trivalentes de tamaño similar, por ejemplo $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Mn}(\text{III})$, $\text{Cr}(\text{III})$, $\text{V}(\text{III})$ y $\text{Co}(\text{III})$ [15].

Entre las fases más abundantes en la naturaleza se encuentran la goethita, la hematita, la ferrihidrita y la magnetita, las cuales se detallan a continuación, incluyendo su conformación atómica estructural, propiedades, métodos de obtención y algunos ejemplos de aplicación.

2.2.1. Ferrihidrita

La ferrihidrita (Fh) es un mineral rojo oscuro antiferromagnético, también llamado erróneamente óxido de hierro amorfo u óxido de hierro hidratado [17]. La morfología de la Fh es esférica y a diferencia de otros OxH, sólo existe en forma de cristales nanométricos con altas superficies específicas (100-700 m²/g) [14,17].

Estructuralmente, se constituye de aniones hcp y es una mezcla de unidades estructurales libres de defectos y unidades deformadas. Su estructura aún está en debate, debido a que el bajo grado de orden, impide la elucidación de la estructura. Es por eso que existen diferentes fórmulas químicas para ferrihidrita: Fe₅HO₈•4H₂O, Fe₅(O4H3)₃, Fe₂O₃•2FeOOH• 2.6H₂O y 5Fe₂O₃•9H₂O [14,15,17,27,28].

Sin embargo, la estructura de Fh se considera similar a la de la hematita, la cual consiste en planos de oxígenos en hcp con iones Fe en los intersticios octaédricos [15], su composición varía especialmente con respecto a la cantidad de moléculas de OH y H₂O dentro de la estructura [17]. Una representación aproximada de la estructura de la Fh de entre 2 y 6 nm se presenta en la figura 2.1 donde el tetraedro central de FeO₄ se rodea de 12 octaedros de FeO₆ de acuerdo al modelo de Martin *et. al.* [28].

La baja cristalinidad de Fh está ligada, tanto a la presencia de sitios de hierro vacantes en la estructura, como al reemplazo de algunos oxígenos por moléculas de H₂O y/o OH. De acuerdo a lo anterior, existe un rango de composiciones con diferentes grados de orden estructural, estas estructuras se diferencian por el número de reflexiones presentes en los difractogramas de rayos X, los cuales pueden exhibir 2 líneas (F2L) o 6 líneas (F6L) [15,27] dependiendo del ordenamiento.

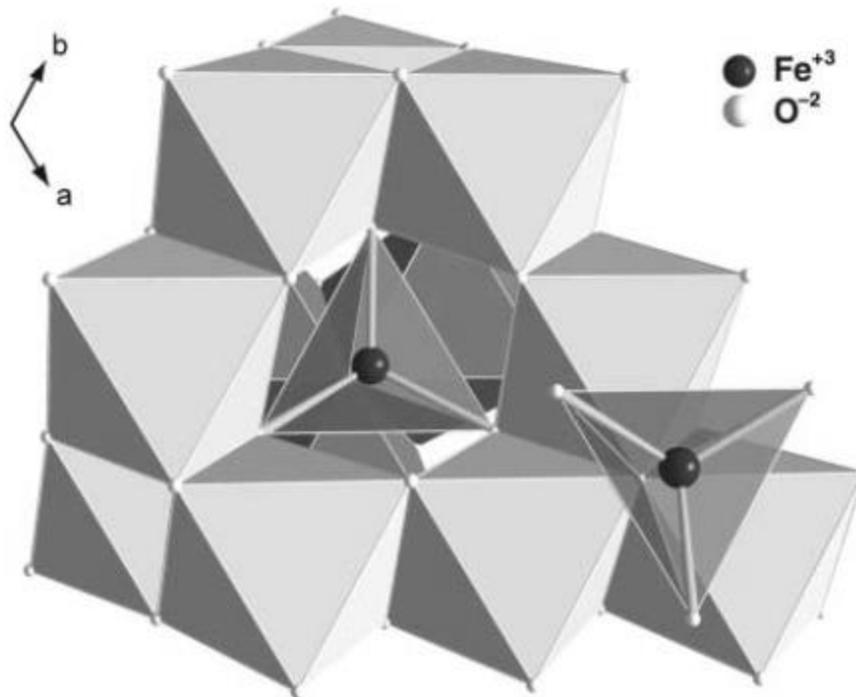


Figura 2.1 Representación poliédrica de la estructura ideal de la ferrihidrita a lo largo del eje c.

La Fh está distribuida en ambientes superficiales, y es considerada como metaestable ya que se transforma con el tiempo en otros OxH más estables como hematita y goethita, siendo también un importante precursor de otros OxH más cristalinos [17]. Dependiendo de su cristalinidad, la Fh tiene entalpías de formación en un rango de 11.5 a 14.7 KJ/mol a 298.15 K con respecto a la hematita, donde la entalpía menos positiva corresponde a F6L y la más alta a F2L (menos estable) [29].

2.2.2. Goethita (α -FeOOH)

Es un mineral antiferromagnético de color amarillo a tamaños convencionales, pero en escala de nanómetros, presenta un ligero ferromagnetismo y coloración naranja. La superficie específica abarca una amplia zona desde 8-200 m²/g [14]. Se encuentra en rocas y en varios compartimentos del ecosistema global y en agregados cristalinos masivos y su coloración es café oscuro o negro, mientras que en polvo es color amarillo y es responsable del color de muchas

rocas, suelos y depósitos de ocre. Es una de las estructuras más estables termodinámicamente a temperatura ambiente y es por tanto el primer óxido en formarse o el miembro final de muchas transformaciones [17].

Tiene una estructura basada en aniones de empaqueo compacto al hcp y consiste en bandas dobles de octaedros $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ de borde compartido [17]. En goethita, las bandas dobles están ligadas por esquinas compartidas, de tal manera que forman túneles octaédricos 2×1 cruzados por puentes de hidrógeno, suficientemente grandes para el paso de protones. Cada octaedro está vinculado a ocho vecinos octaédricos por medio de cuatro bordes y tres vértices. Mientras que, los átomos de oxígeno rodean al tetraedro, ya sea como OFe_3H o enlace de OFe_3H como se muestra en la figura 2.2(a).

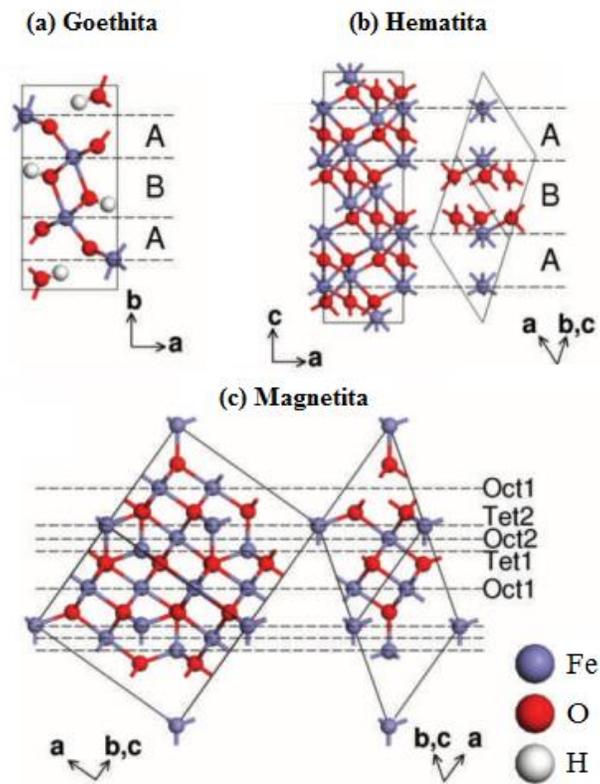


Figura 2.2 Celdas unitarias representativas de goethita (a), hematita (b) y magnetita (c) orientadas para enfatizar las capas de átomos paralelos a los planos (010), (001) y (111) respectivamente. Las guías permiten distinguir las distancias pertinentes a lo largo del eje vertical de cada figura. Para goethita y hematita las distancias cortas y largas entre Fe-Fe se etiquetan como A y B respectivamente. Para magnetita, las etiquetas están dadas para las capas atómicas individuales de Fe [30].

La goethita se ha aplicado para la remoción de metales pesados de agua, tales como Pb con capacidades de adsorción (q_m) de 820 mg/g [31], Cu(II) con q_m de 357 mg/g [32], Cd(II) con q_m de 434 mg/g [32] y As(V) con q_m de 60.6 mg/g [33] y 76 mg/g con NPs esféricas [34]. Los métodos de síntesis de goethita incluyen la ruta hidrotérmica, métodos de reflujo, hidrólisis combinada con envejecimiento a altas temperaturas e hidrólisis a temperatura ambiente. Básicamente se lleva a cabo mediante la precipitación u oxidación/precipitación de soluciones de Fe(III) o Fe(II) respectivamente [35]. A partir de sales de hierro (III) se usan componentes con grupos hidróxidos como precipitantes [31,32,36,37], en este método se forma Fh primero y a diferentes condiciones se da la posterior formación de goethita.

A partir de sales de Fe(II) se usan hidróxidos [35], dodecil sulfato y citrato de sodio [33] y NaHCO_3 [15] como precipitantes y aire como oxidante. En este tipo de síntesis, el pH es un parámetro que determina la nucleación de esta fase. Bajo condiciones de medio básico existe una relación molar de los iones $[\text{OH}^-]/[\text{Fe(II)}]$ mayor de 2; lo que promueve la formación de goethita a través de una transformación directa de hidróxido ferroso (Fe(OH)_2). En el contrario, a pH ácido hay una relación molar de los iones $[\text{OH}^-]/[\text{Fe(II)}]$ menor de 2 y la formación sucede a través de la ruta “óxido verde” o green rust ($\text{FeII}_2\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_7$) [35] donde coexisten cationes del hierro (II) y del hierro (III), el hidróxido y otros aniones dependiendo de las sales precursoras usadas en la síntesis y, dependiendo del método de síntesis se puede formar esferas o nanoalambres.

2.2.3. Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

La hematita (Ht) es un mineral de color rojo oscuro con características antiferromagnéticas en bulto y las NPs presenta un ligero ferromagnetismo. La Ht es el óxido de hierro conocido más antiguamente y está distribuido en rocas y suelos. Similarmente a la goethita, es muy estable y casi siempre es el último miembro de las transformaciones de otros OxH. Es además un importante pigmento y un mineral invaluable, ya que constituye la mayor parte de las formaciones de hierro bandeado (rocas sedimentarias que contienen al menos 15% de Fe). La hematita también es conocida como óxido de hierro III, óxido férrico, sesquióxido de hierro, rojo

ocre, especularita, mineral de hierro especular, mineral de hígado y crocus martis. Su sistema cristalino es hexagonal y su área superficial específica oscila desde 10 hasta 90 m²/g [17].

La hematita tiene capas de octaedros FeO₆, los cuales se conectan mediante compartición de caras y bordes, apiladas perpendicularmente a la dirección c, donde dos tercios de los intersticios octaédricos se llenan con Fe(III). La compartición de caras es acompañada de una ligera distorsión del octaedro, misma que causa un desplazamiento regular en los iones Fe. La distorsión y la ausencia de enlaces de hidrógeno alcanzan una estructura compacta la cual lleva a una alta densidad como se muestra en la figura 2.2(b) [15].

La estructura también puede ser descrita como el apilamiento de hojas de iones Fe(III) coordinados octaédricamente entre dos capas de átomos de oxígeno en empaçado compacto (ver figura 2.2). Debido a que el Fe está en un estado trivalente, cada uno de los oxígenos está unido a dos iones de Fe y, por lo tanto, están ocupadas sólo dos de tres octaedros de oxígeno disponibles. Esta disposición hace a la estructura neutral; es decir, sin exceso o déficit de carga. Las hojas de Fe-O se mantienen unidas por enlaces covalentes [14,17].

En muchos de los sistemas acuáticos, los OxH se forman por precipitación del Fe(III) disuelto mediante el crecimiento por nucleación de cristales; sin embargo, la hematita no se forma de la misma manera y es por ello que se considera como un precipitado secundario resultado de la transformación topotáctica de la ferrihidrita [15].

Típicamente, en el método de síntesis química convencional se usa Fh como precursor para obtener hematita. Sin embargo, también es posible producirla mediante hidrólisis de una solución de sales de Fe(III) [11]. A partir de la Fh, la transformación hacia hematita suele llevar largos periodos para lograr una transformación completa en solución acuosa [15,38], pero usando Fe(II) se puede acelerar el proceso bajo diferentes condiciones [39–41].

Han *et. al.* [42] reportan la síntesis de hematita mediante Fh, usando Fe(II) y bromuro hexadecil trimetil amonio y n-octano como surfactantes por el método de microemulsión obteniendo NPs esféricas de entre 32 a 86 nm. Otro método de obtención es la calcinación de Fh a diferentes temperaturas mediante las cuales se obtiene hematita con tamaños de partícula de baja

distribución y alta cristalinidad [12,53,54] y en general los productos obtenidos son de morfología esférica y elipsoidal.

2.2.4. Magnetita

Es un mineral de color negro con la característica especial de ser ferrimagnético. Sus rangos de áreas específicas son de 4 a 100 m²/g y su morfología es bastante variable dependiendo de las condiciones de formación, se puede encontrar como pequeñas esferas, pirámides, bastones y cubos. Es un importante mineral de hierro, que junto con la titanomagnetita, es responsable de las propiedades magnéticas de algunas rocas. Se forma naturalmente como enzima (ferritina) dentro de varios organismos para los cuales sirve como un medio de orientación.

La magnetita también se conoce como óxido de hierro negro, mineral de hierro magnético, óxido de hierro (II y III), tetróxido de trihierro, ferrita férrica y piedra de hércules [17]. La estructura de la magnetita y maghemita es cúbica y tiene 1/3 de los intersticios coordinados tetraédricamente con oxígeno y 2/3 de coordinados octaédricamente (ver figura 2.2), y es considerada una espinela inversa, es decir, las posiciones tetraédricas están ocupadas completamente con Fe(III), mientras que las octaédricas tienen iguales cantidades de Fe(II) y Fe(III) [15]. En la magnetita estequiométrica la relación de Fe(II)/Fe(III) es igual a 0.5, sin embargo, suele presentarse como no estequiométrica dando como resultado una capa a la que le falta un Fe(III) [4,17].

Las NPs de magnetita han sido objeto de estudio basado en sus potenciales aplicaciones como ingeniería del medio ambiente, campos eléctrico-mecánicos, área biomédica para la liberación controlada de fármacos, terapias de combate de células cancerígenas y producción de imágenes de resonancia magnética, así como en la remoción de metales pesados en solución acuosa y ferrofluidos. Por ejemplo, Shipley (2007) dedicó un trabajo de tesis al estudio de NPs de magnetita para remoción de As(III) y As(V) en agua potable [45], y menciona que la capacidad de adsorción de arsénico de la magnetita está relacionada con el tamaño de partícula siendo que las NPs de menor tamaño logran una mayor capacidad de adsorción.

Es conocido que el tamaño de partícula de los OxH, depende principalmente del método de síntesis. En el caso de la magnetita el más utilizado es el de precipitación química usando como

precursores sales de Fe(III) y Fe(II) en una relación molar de 1:2 bajo un ambiente químico de pH básico a temperatura ambiente o elevada [46]. Ruiz Moreno *et. al.* [47] sintetizó NPs de magnetita mediante éste método con una ligera modificación usando citrato y acetato de sodio como agentes reductores y dispersantes; mejorando el control en el tamaño de partícula y al mismo tiempo evitó la aglomeración de partículas. Otro ejemplo de síntesis de NPs es el propuesto por Sun *et. al.* [48], al obtener magnetita por medio de precipitación de sales de Fe(III) con sulfito de sodio y amoníaco en 30 min.

2.2.5. Síntesis de óxidos de hierro

La síntesis de OxH nanoestructurados ha sido un área de estudio muy activa en las últimas décadas, ya que de ella dependen las características de los productos obtenidos como son el tamaño, forma y propiedades magnéticas [15,17]. Los métodos de síntesis incluyen la selección cuidadosa de parámetros como el pH, concentración de reactantes y temperatura; los cuales determinan los procesos de crecimiento de los OxH.

Los OxH se pueden sintetizar por varias técnicas entre las que destacan, la de sol-gel, la hidrotérmica, la de microemulsión y la de precipitación química. Entre las mencionadas la precipitación es la técnica más simple y eficiente para obtener NPs de OxH, y los factores cinéticos son los únicos que influyen en el crecimiento del cristal. Por lo anterior, se tiene que ajustar una gran variedad de factores para el control del tamaño de partícula, características magnéticas y propiedades superficiales.

Dependiendo de la estructura que se desee sintetizar, el tamaño y forma de las NPs puede ajustarse con un éxito controlando parámetros como el pH, la fuerza iónica, temperatura y la naturaleza de las sales (percloratos, cloruros, sulfatos o nitratos). Los procesos de precipitación química involucran dos etapas: (a) una etapa corta de nucleación, la cual se lleva cabo cuando la concentración de las especies alcanza la supersaturación crítica y (b) una segunda etapa donde se da un crecimiento lento del núcleo por difusión de los solutos en la superficie del cristal. Por lo anterior, para la obtención de NPs monodispersas se requiere del control de la primera etapa, debido a que el número de partículas finales se determina mediante la terminación de la etapa de nucleación y este no cambia durante la etapa de crecimiento de las partículas [14].

Mediante precipitación química, es posible obtener F2L, la cual es uno de las más importantes modelos para el estudio del comportamiento de las NPs de OxH debido a su meta-estabilidad ya que tiende a transformarse en otras fases más estables tales como goethita y hematita. Además una característica importante es que dependiendo del método de síntesis de F2L utilizado se pueden obtener partículas de tamaños extremadamente pequeños las cuales llegan a presentar un área superficial activa muy grande y, debido a esto, se ha investigado su estabilización en presencia de diversos aditivos como lo son dicaciones de diversos metales con radio iónico similar al del hierro.

2.3. Síntesis de óxidos de hierro a partir de la transformación de ferrihidrita

La Fh es un oxihidróxido amorfo y complejo que puede presentarse en 2 formas, ferrihidrita de dos líneas (F2L) y ferrihidrita de 6 líneas (F6L) [17]. Ambas son inestables termodinámicamente y tienden a transformarse naturalmente en otras estructuras de mayor estabilidad. Es por ello que, la preparación de NPs sintéticas mediante la transformación de ferrihidrita (Fh) resulta ser un método versátil porque pueden obtenerse las fases más comunes de OxH como hematita, goethita, magnetita, maghemita y lepidocrocita.

2.3.1. Mecanismos de reacción en la transformación de ferrihidrita

La transformación de Fh puede hacerse mediante dos vías: una por vía seca y una por vía líquida. Por un lado en la vía seca intervienen dos etapas, una de precipitación de Fh y otra de transformación en seco (eliminación de OH) mediante altas temperaturas y se obtiene como producto final hematita [44]. Por otro lado, mediante la vía líquida se puede obtener goethita, lepidocrocita, magnetita, maghemita, hematita. La obtención de las distintas fases depende de dos mecanismos: el de disolución/reprecipitación y el de transformación de estado sólido.

2.3.1.1. El mecanismo de disolución/re-precipitación.

El mecanismo de disolución/reprecipitación favorece a la formación de goethita, lepidocrocita, hematita [39,49,50] y magnetita [39,51]. En la etapa inicial, hay una disolución catalítica de Fh [52], donde las principales especies de Fe(III) disueltas en solución son monómeros de $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ y/o $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Dependiendo del tiempo de la reacción, se pueden presentar 2 procesos de precipitación; el proceso de precipitación directo de monómeros y dímeros - el cual puede favorecer la formación de lepidocrocita a bajas temperaturas - o el proceso en el que se pueden formar dímeros, trímeros y polímeros - el cual favorece la formación de goethita a temperaturas medias - [50,51,53].

Además, en el proceso de síntesis, una disolución rápida de ferrihidrita promueve la formación de lepidocrocita. Mientras que, una disolución lenta favorece la formación de goethita [51]. Este comportamiento es originado por la velocidad de precipitación de la lepidocrocita, la cual, es mucho mayor que la de hematita y goethita [51,53]. Esto propicia la formación y ordenamiento de la goethita a un re-arreglo de unidades octaédricas de borde compartido [54].

2.3.1.2. Transformación en estado sólido.

El mecanismo de transformación del estado sólido es propio de la formación de hematita. Se presenta cuando hay una baja solubilidad de ferrihidrita. En este mecanismo, la nucleación y crecimiento de hematita involucra una combinación de procesos de deshidratación y re-arreglo [38,52,55], facilitados por un reensamble estructural de tipo topotáctico entre ferrihidrita y hematita [17,56]; ya que ambas comparten un sistema cristalográfico hexagonal [57,58]. Esto sugiere que durante el proceso de deshidratación los protones de los grupos hidroxilos migran desde la estructura interna hacia la superficie para combinarse con iones de oxígeno y formar moléculas de agua [39].

En cualquier caso, la transformación de Fh por ambas vías depende de diversos parámetros tales como la preparación de Fh precursora, la temperatura, el tiempo de reacción y la influencia de iones adicionales, mientras que, por vía líquida el pH es un factor adicional muy importante. Por

lo anterior el estudios de que dichos parámetros de transformación han sido estudiados por varios autores [27,38,39,41,42,50,51,53–55,58–62] y se mencionan a continuación.

2.3.2. Efecto de la síntesis de ferrihidrita

Para sintetizar Fh en el laboratorio, se pueden emplear 3 diferentes métodos: 1) neutralizando una solución férrica, 2) dializando una solución de nitrato férrico y 3) oxidando una sal ferrosa [44]. Dependiendo del método de síntesis, la microestructura de Fh se puede ver afectada en el grado de cristalinidad, forma y agregación de las partículas formadas (aglomeración) [50,51]. Esto genera un impacto directo en la transformación de Fh.

Existen diferentes causas que podrían influir en estos cambios de estructura; sin embargo, se considera que la velocidad de formación de Fh es el parámetro más importante, ya que de ella depende el mecanismo a seguir de la reacción. Es decir, la velocidad con que se agrega el precipitante influye directamente en la aglomeración de las partículas de Fh [50].

De esta manera, cuando se adiciona el precipitante rápidamente, la aglomeración de Fh se lleva cabo mayor velocidad y cuando esto sucede, se dificulta la disolución de Fh durante la transformación. Entonces, la baja disolución conduce a mecanismos de transformación de fase sólida favoreciendo la formación de hematita.

Por el contrario, cuando el precipitante se agrega gota a gota, las partículas de Fh se aglomeran menos y se favorece su disolución dando paso al mecanismo de disolución/reprecipitación y con ello a la formación de goethita, lepidocrocita y magnetita.

2.3.3. Efecto del pH

El pH en el medio de reacción juega un papel muy importante durante la reacción de Fh para la obtención de diversas fases. Por ejemplo, la hematita se puede formar preferentemente a pH neutro [38,40,52,54,55,60], aunque también se reporta que puede ser obtenida entre el rango de pH de 5-9 [39,55,63]. A pH cercano a 9.2, que es el pH de pzc (punto de carga cero) de la Fh,

predomina la transformación en fase sólida y por ello también se favorece la formación de hematita [41,55,58].

Por otro lado, se reporta que la goethita puede ser obtenida en dos rangos contrastantes: a pH básico (entre 10 y 14) [38,60,61] y a pH ácido (entre 2 y 5) [57,60]. La lepidocrocita se forma preferentemente en ambientes ácidos en un rango de pH de 3 a 5 [53,64], mientras que la magnetita se favorece a pH básico (10) [39,40,64].

Como puede observarse, el pH controla fuertemente el mecanismo de transformación de ferrihidrita hacia las diferentes fases y por ello se busca evitar fluctuaciones de pH usando soluciones amortiguadoras, tales como el carbonato de sodio monobásico (NaHCO_3) [39,65], el ácido 2-(N-morfolino) etanosulfónico [64] y la urea [39].

De manera particular, el NaHCO_3 es un compuesto de bajo costo y genera un bajo impacto ambiental y puede ser usado como precipitante o amortiguador de pH además de propiciar un medio básico en la solución, favoreciendo la formación de hematita, magnetita y goethita.

2.3.4. Efecto de la temperatura

La temperatura es un parámetro importante en la transformación de Fh, ya que influye en las características físicas y magnéticas. Además, dependiendo de la vía utilizada para la síntesis, esta puede preferir un determinado mecanismo de reacción.

- A) En vía líquida, a alta temperatura, la transformación en estado sólido se ve favorecida, mientras que a baja temperatura, la disolución/reprecipitación es el mecanismo dominante [50]. Con base en ello, las estructuras dominantes serían hematita (80-100 °C) [19,40,41,55], magnetita (70-90 °C) [15,55,59,66] y a bajas temperaturas lepidocrocita y goethita (<60 °C) [53,57].
- B) Por vía seca se obtiene siempre hematita como fase final y goethita como fase intermedia [4,25,44]. Autores como Vallina *et. al.* [44] mencionan que propiedades estructurales y magnéticas de hematita se ven afectadas por la temperatura, por ello la coercitividad es

proporcional a la temperatura a la que se traten las muestras de Fh iniciales. También se menciona que a bajas temperaturas (350-600 °C) cristalizan partículas de baja agregación en tanto que a temperaturas mayores a 600 °C se presenta una evidente agregación. El mismo fenómeno de agregación conforme aumenta la temperatura fue observado en los estudios de Rout *et. al.* [4].

2.3.5. Efecto del medio iónico

La literatura indica que un cambio en el ambiente iónico durante la síntesis de diversas fases usando ferrihidrita como precursor, podría afectar debido al desplazamiento en el equilibrio iónico mediante el cambio de la concentración de algún ion presente. Es decir, el uso de un precursor que contiene un ion determinado (por ejemplo: NO_3^- , SO_4^{2-} o Cl^-) puede influir de manera directa o indirecta en la transformación hacia una fase de manera selectiva. Por ejemplo, Liu *et. al.*[40] encontraron que en los sistemas con iones PO_4^{3-} se restringe la formación de hematita; mientras en los sistemas con iones SO_4^{2-} se produce partículas de hematita de menor tamaño con respecto a los sistemas que contienen NO_3^- .

En otro estudio Liu *et. al.* [55] reportaron la obtención de lepidocrocita cuando el sistema es conducido en presencia de iones Cl^- y goethita en un sistema con iones SO_4^{2-} bajo las mismas condiciones. En otro experimento, Liu *et. al.* [51] reportaron un sistema a base de sales de precursoras con Cl^- pero usando diferentes hidróxidos como precipitantes; los resultados arrojaron que la ferrihidrita preparada con LiOH, NaOH y KOH dan resultados la formación de lepidocrocita y goethita, en tanto que, con el uso de amonía se obtiene goethita y hematita a temperaturas de 60-80 °C pero se inhibe la lepidocrocita. Particularmente, el uso de NaOH como precipitante favorece la formación de una mezcla de hematita, goethita y lepidocrocita. Finalmente, Rout *et. al.* [4] mencionan que cuando la fuente es nitrato férrico y el agente neutralizante NaOH se forma goethita; pero cuando el agente precipitante se cambia a NH_3 , el producto es una mezcla polimorfica de Fh, hematita y goethita.

2.3.6. Efecto de iones catalizadores

Para la transformación de Fh en solución acuosa se han empleado distintos iones con la finalidad de acelerar los tiempos de reacción, delimitar los productos finales de transformación o estabilizar la fase, de tal manera que, evite su conversión a otras fases más estables. Los cationes diferentes de hierro usados para sustituir o catalizar la transformación de ferrihidrita, comúnmente se eligen por el tamaño del radio iónico para no afectar la estructura original. Con respecto a ello, se ha reportado el uso de cationes como Cu (II) [52], Al(III) [20,23,67], Mn(V) [67] y Co(II) [59,67,68]. Por ejemplo, el uso de cobre [52] favorece la formación de hematita y evita la formación de goethita y lepidocrocita; además, si la relación molar de Cu(II)/Fe(III) es alta, se forma magnetita preferencialmente. Por otro lado, el aluminio ha mostrado efectos favorables ya que estabiliza la ferrihidrita; es decir, disminuye su velocidad de transformación [23,69].

El uso del dication de Fe(II) [18,39,51,53–55,58] ha sido el ion más estudiado porque acelera la transformación de F2L de forma natural y los productos cristalinos más frecuentes son goethita, hematita, lepidocrocita y magnetita [39,51,64,70]. Por lo que su aplicación ha incrementado el número de estudios sobre la transformación de Fh a diferentes fases. A continuación, se explican de manera breve el efecto de Fe(II) sobre la Fh.

2.3.6.1. Efecto del Fe(II) en la transformación de F2L

El adicionar Fe(II) como catalizador, se promueve que los mecanismos de transformación se rijan por la transferencia de electrones. Es decir, en la primera etapa los iones de Fe(II) se adsorben en la superficie de ferrihidrita y después se da la transferencia de electrones entre el Fe(II) adsorbido y el Fe(III) interfacial, repitiéndose varias veces esta transferencia de electrones durante la reacción [40]. El precipitado fresco de Fe(III), forma el núcleo para el crecimiento de minerales secundarios y también facilita la captación continua de Fe(II) de la solución mediante la creación de nuevos sitios superficiales. La concentración de Fe(II) y la velocidad de transporte de Fe(II) hacia la superficie del oxihidróxido parece determinar que minerales en particular se formarán y en qué cantidad [64].

Es por ello que la cantidad de Fe(II) es decisivo para obtener un producto final específico, por ejemplo a relaciones molares de Fe(II)/Fe(III) de 0.1 se favorece la formación de goethita y hematita a 60 °C, en tanto que, a temperatura ambiente se favorece la formación de lepidocrocita y goethita; a relaciones molares de Fe(II)/Fe(III) de 0.3 se obtienen mezclas polimórficas de magnetita-goethita [50] y relaciones molares mayores se obtiene magnetita [39,50,54].

Por otro lado, relaciones molares menores de 0.1 Fe(II)/Fe(III) promueven la formación de hematita, goethita y lepidocrocita como fases puras o en mezclas polimórficas [40,41,50,53–55]. Lo anterior se atribuye a que la concentración de Fe(III) se incrementa con la velocidad de oxidación de Fe(II) cuando se usan altas relaciones molares de Fe(II)/Fe(III) [53].

Con el fundamento anterior, se observa la versatilidad del uso de la ferrihidrita y su transformación a diversas fases de OxH, sin embargo en esta revisión bibliográfica todos los sistemas reportados se llevaron a cabo en una atmósfera donde el oxígeno ha sido controlado, y por tanto, no se tiene certeza de los productos que pueden ser obtenidos bajo una atmósfera abierta.

Una vez obtenidas las NPs de OxH, la caracterización de las mismas es importante para llegar a entender su naturaleza física y química así como sus propiedades. El comportamiento magnético de NPs de OxH es una propiedad muy interesante, ya que depende de su arreglo atómico y del tamaño de partícula. Incluso, muchas de las aplicaciones de OxH se basan específicamente en sus propiedades magnéticas, y en el caso de NPs, su uso se extiende desde fabricación de medios de almacenamiento magnético, tintas magnéticas, adsorbentes y colorantes, hasta una variedad de aplicaciones en las áreas de medicina [71].

Por lo anterior, el estudio de las propiedades magnéticas de OxH con diversas técnicas de caracterización como espectroscopía Mössbauer, magnetometría y diagramas FORC ha servido como herramienta para dilucidar el enfoque de su aplicación. Los principales conceptos de estas técnicas se mencionan en el siguiente apartado.

2.4. Principales técnicas de caracterización magnética y su interpretación básica

Una característica representativa de algunos OxH es que presentan propiedades magnéticas como el ferromagnetismo. De las técnicas convencionales que ayudan al estudio de propiedades magnéticas, se encuentran las curvas de histéresis, por medio de las cuales se obtienen medidas de magnetización promedio de una muestra. Por otro lado, existen técnicas de caracterización magnética más fina como los diagramas FORC, por medio de los cuales se puede hacer una distinción de las contribuciones magnéticas que influyen en una muestra. Finalmente, la espectroscopia Mössbauer permite medir las interacciones interatómicas de especies magnéticas, con otras especies no magnéticas dando como resultado parámetros hiperfinos, los cuales son específicos para cada tipo de óxido de hierro.

Existen varias clasificaciones con las cuales se determina la naturaleza magnética de un material, las cuales se describen a continuación. Los materiales magnéticos macroscópicos están formados por dominios magnéticos, que son regiones donde los momentos magnéticos atómicos se posicionan en la misma dirección. La presencia de dominios con diferentes direcciones pueden cancelarse al sumar los momentos magnéticos totales o tender hacia valores de magnetización cercanos a 0, lo cual genera el fenómeno de paramagnetismo[3].

La aparición de estos dominios magnéticos se debe a que un material requiere minimizar su energía magnetocrystalina, es por ello que los materiales a microcristalinos se conforman un gran número de dominios magnéticos llamados multidominio (MD) [26]. Cuando el tamaño de un material magnético se reduce a la escala nanométrica, el número de dominios magnéticos en una partícula también disminuye hasta que la partícula se magnetiza uniformemente. El fenómeno anterior se conoce como estado de monodominio (SD por sus siglas en inglés) y se caracteriza por una alta coercitividad (H_c).

Conforme decrece el tamaño de partícula, la energía térmica disponible en el ambiente excede a la energía requerida para mantener el momento magnético alineado, este tipo de partículas son conocidas como superparamagnéticas (SP) y su magnetización espontánea permanece alta y H_c se reduce a cero. Las propiedades de las partículas superparamagnéticas no solo dependen de su composición sino también de su tamaño, forma, distribución y microestructura. Por lo anterior,

las interacciones magnéticas entre partículas pueden alterar las propiedades magnéticas de una muestra [71].

2.4.1. Curvas de histéresis y diagramas FORC

Los ciclos de histéresis son usados rutinariamente para obtener información acerca de las variaciones tanto en materiales magnéticos, como en tamaño de grano. Los parámetros de histéresis estándar M_r (remanencia de saturación), M_s (magnetización de saturación), H_c (fuerza coercitiva), H_{cr} (remanencia de coercitividad), son frecuentemente los únicos parámetros de histéresis usados para caracterizar muestras magnéticas y representan la respuesta magnética de la composición de todas las partículas dentro de la muestra y por ende, proveen una medida de las propiedades magnéticas de la muestra.

Los datos en muestras con mezclas variables de partículas magnéticas tienden a caer en distintos caminos en los gráficos de M_r/M_s contra H_{cr}/H_c . Esas tendencias han sido muy usadas para la identificación de líneas de mezclas entre diferentes componentes magnéticos; sin embargo, el uso de los parámetros de histéresis estándar no puede dar un entendimiento detallado de las componentes magnéticas individuales en la muestra. De igual manera, las interacciones magnetostáticas producen ambigüedades cuando se interpretan los datos de histéresis. Por lo anterior, los diagramas FORC (curvas reversibles de primer orden por sus siglas en inglés), son un método para una caracterización detallada de las interacciones individuales de muestras en las que se encuentran mezclas polimórficas [72].

Los diagramas FORC se construyen a partir de una especie de curvas de histéresis parciales conocidas como curvas inversas de primer orden y los datos obtenidos de ellas se transforman en gráficos de contorno de una función de distribución en dos dimensiones [73,74]. Para la interpretación de estos diagramas, es necesario graficar los datos de la distribución adecuadamente y la resolución del diagrama dependerá del número de FORCs medidos [72].

Para disminuir el ruido de la mediciones se hace un ajuste polinomial de los datos; es decir, se aumenta el factor de suavizado (FS), como se muestra en la Figura 2.3. Para ese ejemplo en particular, el ruido se remueve en un FS de 3. Sin embargo, conforme se aumenta FS también se

disminuyen ciertas características de la distribución FORC que pueden ser representativas de la muestra[72]. Con altos valores de FS se reduce la resolución de la distribución e incluso pueden desaparecer características a escalas finas, por lo anterior, hay que tener especial cuidado con este valor. Para muchas de las muestras naturales se recomienda un valor de FS de 3[72,75].

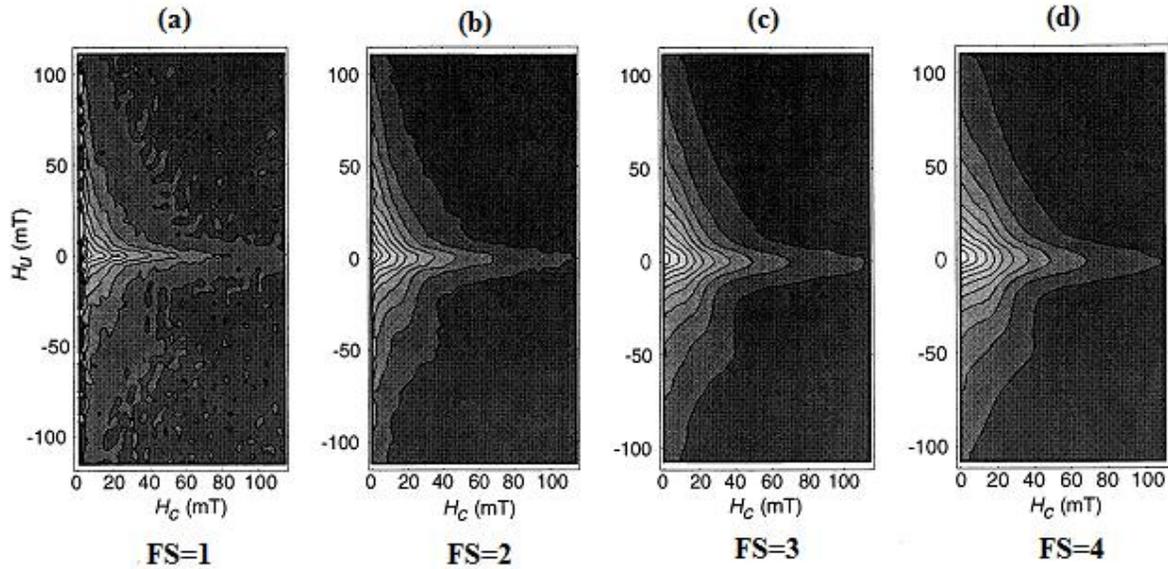


Figura 2.3 Efectos de suavizado de los datos de FORC de una muestra con valores de FS de 1,2 3 y 4.

Una vez determinado el valor de FS para cada muestra, la interpretación correcta de diagramas es crucial. Para muestras magnéticamente complejas es necesario tener un conocimiento detallado de la naturaleza de los diagramas FORC para un amplio rango de minerales magnéticos comunes; sin embargo, la magnetita es el único material magnético que ha sido caracterizado ampliamente con tratamientos detallados de SD, pseudomonodominio PSD, MD y SP, todos estos estados de dominio se resumen en la Fig. 2.4 [74].

Las partículas en SD producen distribuciones FORC con contornos concéntricos cerrados cerca de un pico central. En presencia de interacciones magnetostáticas fuertes, una distribución FORC tiene una elongación vertical mucho mayor (Figura 2.4(b)) comparadas con las muestras con pocas interacciones (Figura 2.4(a)). La distribución del campo de interacción en un sistema de partículas en SD puede ser cuantificado usando mediciones de elongación vertical paralelas al

eje H_u . La localización de un pico en SD paralelo al eje H_c indica el valor del promedio pesado de la distribución de microcoercitividad, la sección transversal a través de lo largo del eje H_c indica la distribución de las microcoercitvidades de las partículas; mientras que la presencia de interacciones magnéticas fuertes pueden hacer difícil la extracción de una distribución de coercitividad[74,76].

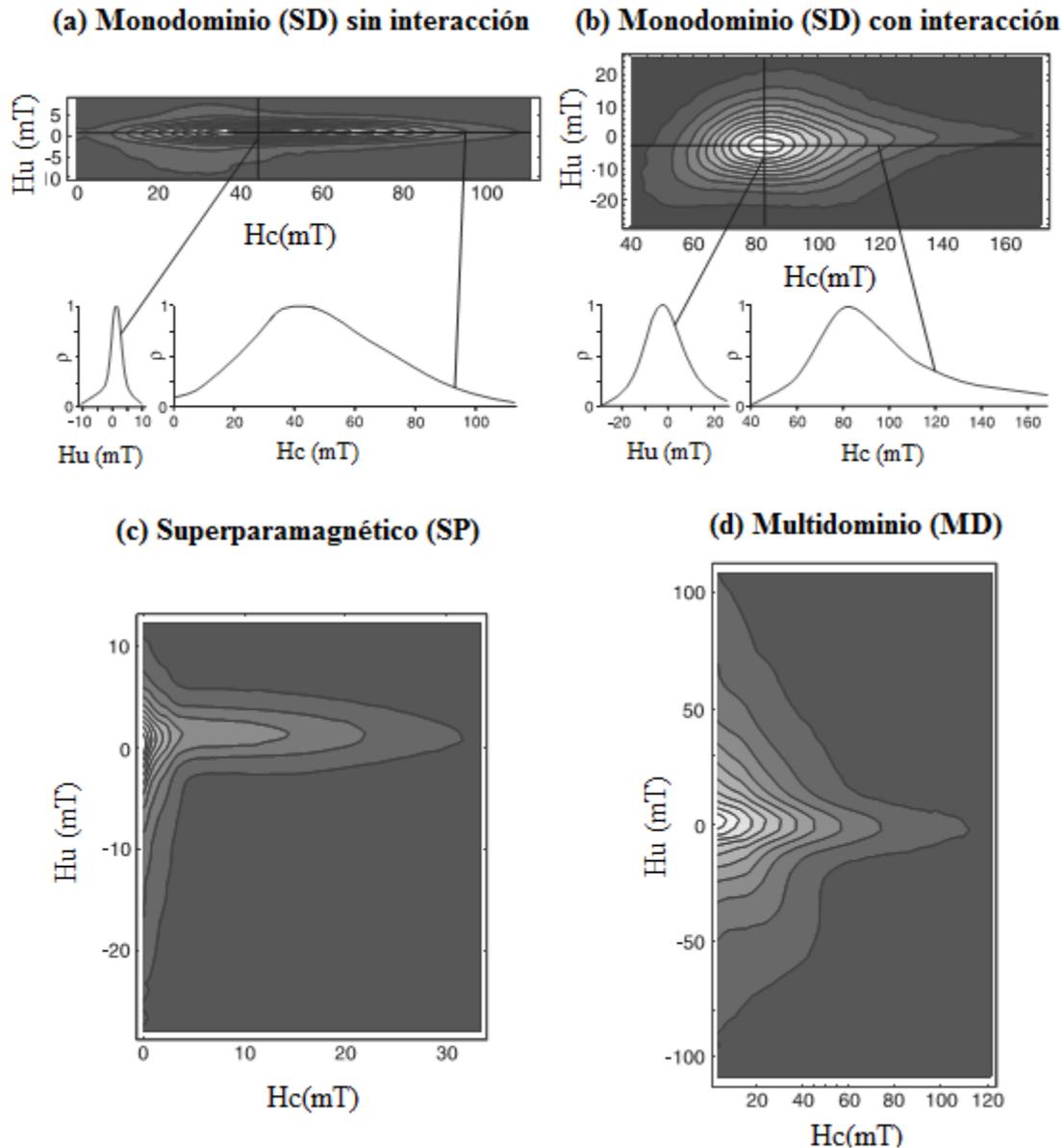


Figura 2.4 Principales tipos de comportamiento magnético observados en diagramas FORC: (a) ensamblaje SD sin interacción magnética, (b) ensamblaje SD con interacciones magnéticas, (c) ensamblaje en el umbral de tamaño con comportamiento SP/SD y (d) ensamblaje MD.

Las relajaciones térmicas de granos finos en SD dan lugar al comportamiento SP, el cual desplaza una distribución FORC en SD hacia bajas coercitividads; este desplazamiento puede ser sustancial y puede hacer un corte en la distribución del eje H_u (Figura 2.4(c)). La magnetización de partículas SP ideales es, por definición, enteramente reversible, lo cual puede producir entonces una manifestación nula sobre un diagrama. Sin embargo, el comportamiento SP depende fuertemente del tiempo de medición.

Las partículas con comportamiento SP dominaran un diagrama FORC cuando el tiempo de medición se compare con el tiempo de relajación de la mayor parte de las partículas. Las distribuciones del tipo mostrado en las Figura 2.4(c) es indicativo de un ensamble magnético con una gran cantidad de partículas cercanas al umbral de tamaño SD/SP [74,77].

En el extremo superior del espectro, las partículas en MD dan lugar a distribuciones FORC que contrastan fuertemente con las de granos en MD. Pike *et. al.*[77] demostraron que las partículas con paredes de dominio fijas muy fuertes, como las de acero transformado, producen distribuciones con valores de H_c extremadamente bajo y contornos verticales cerrados. Conforme decrecen en tamaño las partículas en MD, los contornos de las distribuciones se vuelven menos exagerados (Figura 2.4(d)), ellos intersectan el eje H_u y se extienden hacia altas coercitividads.

Los contornos inclinados que intersectan al eje H_u provienen de las interacciones magnéticas entre las paredes de dominio. Es por ello que, la simetría de estas distribuciones y las altas coercitividads de granos naturales en MD hacen de éstas sean sencillas de distinguir con respecto a los diagramas con comportamiento SP (figuras 2.4(c) y 2.4(d)). A bajas temperaturas, las distribuciones FORC para partículas SP, se mueven hacia altas coercitividads comparadas con las mediciones a temperatura ambiente, lo cual no ocurre en partículas en MD[74].

Los diagramas FORC, no solo se pueden usar con muestras uniformes sino que pueden permitir ver la distinción entre mezclas de granos con estados de dominio variables e identificar la presencia o ausencia de interacciones magnetostáticas, esto es porque los granos con distintas estructuras de dominio se grafican en diferentes partes de un diagrama FORC[74].

2.4.2. Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer es una técnica de caracterización estructural muy poderosa y es complementaria a la DRX para algunos compuestos. Además, permite detectar diferentes estructuras simultáneamente, incluso si el porcentaje de ellas es muy pequeño o es amorfo. Mediante el análisis estructural, esta técnica permite determinar el número de oxidación elemental, estado del espín y propiedades de enlace como la covalencia y la electronegatividad, además de sitios de simetría y propiedades magnéticas. Lo anterior se obtiene con el estudio de las interacciones hiperfinas por medio del efecto Mössbauer. Con el nombre de interacciones nucleares hiperfinas se conocen: el desplazamiento isomérico, la interacción eléctrica cuadrupolar y la interacción dipolar magnética.

Los espectros Mössbauer de los OxH pueden presentarse en forma de singuletes, dobletes o sextetos que se muestran en la Figura 2.5, dependiendo de los ambientes locales y de las propiedades magnéticas de los átomos de Fe. Cuando no existen interacciones cuadrupolares y magnéticas se presenta un singulete y queda de manifiesto solamente el desplazamiento isomérico denotando también un comportamiento paramagnético (Figura 2.5(a)).

En muestras antiferromagnéticas, se presenta un doblete, en éstas existe una contribución cuadrupolar derivada de cargas asimétricas pero no hay contribución de campos magnéticos internos (Figura 2.5(b)). Finalmente, en las muestras ferro y ferrimagnéticas, se presenta un campo magnético derivado del acomodo estructural de Fe donde se presenta un sexteto (Figura 2.5(c)).

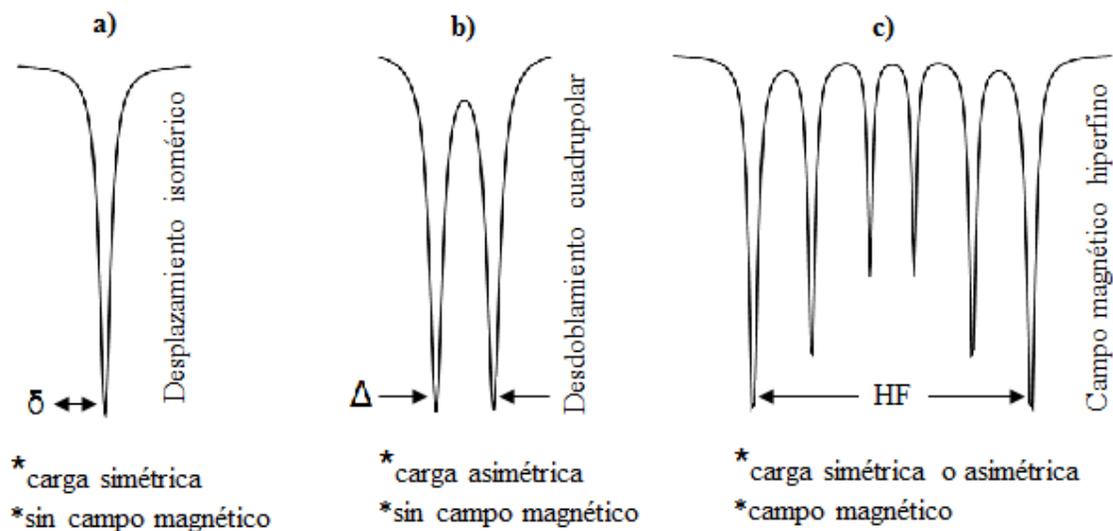


Figura 2.5 Espectros Mössbauer básicos y sus principales características, a) singlete, b) doblete y c) sexteto

La técnica de Mössbauer puede servir como una técnica de tipo huella digital, debido a que los parámetros hiperfinos para las diferentes fases de Fe, varían sistemáticamente en función de sus estados de oxidación, de espín y de coordinación [78]. Cada estructura de OxH por ejemplo, tiene sus propios parámetros hiperfinos que ayudan a distinguir una fase de otra. En la Fig. 2.6 se grafican un par de dobletes correspondientes a especies de Fe^{2+} y Fe^{3+} que se distinguen por su desplazamiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar.

En muestras donde existen mezclas polimórficas se pueden encontrar espectros con dobletes y sextetos combinados, cada fase se puede distinguir mediante una simulación donde se separa cada una calculando los valores de los parámetros Mössbauer de cada una de ellas. De esta manera se obtienen datos para un análisis cuantitativo y cualitativo preciso.

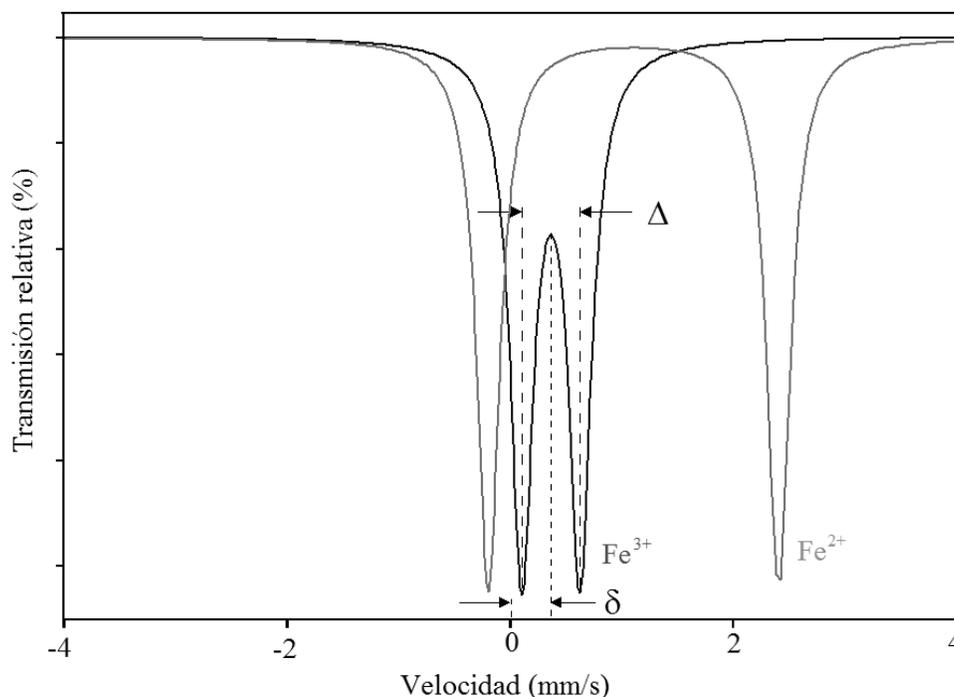


Figura 2.6 Dobletes correspondientes a los dos estados de oxidación que se encuentran en OxH.

Con base en el fundamento anterior, en este trabajo se realizaron una serie de experimentos para estudiar diversos nanocumpuestos de OxH obtenidos a partir de F2L y la influencia de diversos parámetros como el pH en el medio y el efecto de iones catalizadores como el Fe(II) y el Co(II) bajo una atmosfera abierta, recopilando los detalles más importantes de la síntesis.

Asimismo la caracterización de estos materiales con técnicas de diagramas FORC y espectroscopía Mössbauer, genera nuevas referencias para la comparación de propiedades debido a que existen pocas referencias encontradas hasta el momento.

3. Metodología

En esta sección se detallan los procedimientos seguidos para la preparación de nanocompuestos de OxH y las técnicas de caracterización usadas para la descripción y posterior discusión de sus propiedades.

3.1. Síntesis de nanocompuestos de óxidos de hierro

Se sintetizaron nanocompuestos de ferrihidrita, hematita, goethita y magnetita mediante el método de precipitación química a partir de la transformación de ferrihidrita. Para ello, se usaron los siguientes reactivos de grado analítico sin purificación adicional: Cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de J. T. Baker, hidróxido de sodio en hojuelas (NaOH) de Alfa Aesar, sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) de J. T. Baker, cloruro de cobalto (II) hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de Fermont, bicarbonato de sodio monobásico (NaHCO_3) de Fermont, y agua desionizada como solvente. Los procedimientos detallados se describen a continuación.

3.1.1. Síntesis de ferrihidrita de 2 líneas

La fase precursora de los nanocompuestos que se estudian en este trabajo, es la ferrihidrita de dos líneas (F2L), la cual se sintetizó con el método de Liu *et. al.* [51] haciendo ligeras modificaciones. Para la síntesis de F2L, se agregaron 14.79 mmol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 100 mL de agua desionizada bajo agitación constante (700 rpm), temperatura ambiente y atmósfera abierta para obtener una solución 0.15 M. A esta solución se le agregaron 3 mL de NaOH 6 M e inmediatamente después se formó un precipitado voluminoso rojo oscuro característico de la formación de ferrihidrita. El producto se mantuvo en agitación y para lograr su estabilización se ajustó el pH en un rango de 7-8 mediante la adición de gotas de NaOH 1 M, al cual

denominaremos pH_0 . Finalizado este procedimiento, el precipitado se centrifugó y lavó con agua desionizada cuatro veces para retirar de la solución productos secundarios como halita. Por último, se filtró y se dejó secar a temperatura ambiente.

3.1.2. Estudio de la transformación de ferrihidrita de 2 líneas para la síntesis de nanocompuestos

Se evaluó el efecto de la concentración de dicaciones como el Fe(II) y Co(II), así como el efecto de las fluctuaciones de pH bajo atmósfera abierta durante la transformación de ferrihidrita como método de síntesis de nanocompuestos de óxidos de hierro. En lo sucesivo se describen con mayor detalle los experimentos realizados.

3.1.2.1. Efecto de la concentración molar de iones Fe(II) en medio neutro

Para evaluar la influencia de la concentración molar de iones de Fe(II) en la transformación de F2L en un medio neutro, se sintetizó F2L mediante el método general descrito en 3.1.1 evitando la etapa de lavado y secado del producto. El precipitado rojo voluminoso obtenido se agitó por 10 minutos y se le agregó $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ suficiente para lograr relaciones molares Fe(II)/Fe(III) de 0.02, 0.12, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 generándose las muestras de estudio F02, F12, F20, F30, F40 y F50 respectivamente.

A partir de este momento se contabilizó el tiempo de reacción. Después, se ajustó nuevamente cercano al valor de pH_0 con NaOH 1 M, se ajustó la temperatura a 75 °C y se dejó reaccionar la mezcla bajo agitación constante a 700 rpm manteniendo el pH en el rango de 7-8 con gotas de NaOH 1 M. Al cabo de 2 h el precipitado obtenido cambia de color a rojo brillante, marrón claro o marrón oscuro, dependiendo de la relación molar Fe(II)/Fe(III), con lo cual se corrobora la transformación de fase.

Los productos se centrifugaron y lavaron con agua desionizada cuatro veces para retirar de la solución productos secundarios como halita. Por último, se filtraron y se dejaron secar a temperatura ambiente.

3.1.2.2. Efecto del pH

Para estudiar el efecto que tiene el pH sobre la transformación de F2L se midieron valores de pH a diferentes tiempos para el estudio de sus fluctuaciones. Se consideraron dos valores para la determinación del nombre de la muestra, el pH al inicio de la reacción de transformación (pH_0) – es el valor al que se ajusta el pH una vez formada la F2L- y el pH al final del periodo de reacción (pH_f). Todos los experimentos se llevaron a cabo en atmosfera abierta y agitación constante a 700 rpm en 4 combinaciones de pH_0 y pH_f como se describe a continuación:

a) En la primera combinación denominada F30-7-7, se sintetizó F2L de acuerdo al procedimiento general descrito en la sección 3.1.1, evitando la etapa de lavado y secado del producto. Inmediatamente después se agitó el precipitado rojo voluminoso por 10 min a temperatura ambiente y se agregó $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para obtener una relación molar de $\text{Fe(II)/Fe(III)} = 0.3$. A partir de este momento se comenzó con la cuenta del periodo de reacción establecido, se ajustó pH con NaOH 1 M a un valor cercano al pH_0 y se subió la temperatura a 75°C . La mezcla se dejó reaccionar el periodo restante ajustando el pH constantemente en el rango entre 7-8, durante este proceso se documentaron los cambios de pH respectivos y al final de la reacción se midió el pH_f . Al cabo de 2 h, el precipitado obtenido adquirió una tonalidad marrón oscuro corroborándose la transformación de fase.

b) En la segunda combinación denominada F30-7-3, se sintetizó F2L de acuerdo al procedimiento 3.1.1 evitando la etapa de lavado y secado del producto. Después se agitó el precipitado obtenido por 10 min y se agregó $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para obtener una relación molar de $\text{Fe(II)/Fe(III)} = 0.3$. A partir de este momento se comenzó con la cuenta del periodo de reacción establecido, se subió la temperatura a 75°C e inmediatamente se ajustó el pH hasta un valor cercano al pH_0 , después se dejó reaccionar la solución el tiempo restante, durante este proceso se

documentaron los cambios de pH respectivos y se midió el pH_f al término de 2 h. El precipitado resultante adquirió una tonalidad marrón claro.

c) En la tercera combinación denominada F30-7-10, se sintetizó F2L de acuerdo al procedimiento 3.1.1 evitando la etapa de lavado y secado del producto, posteriormente se agitó el precipitado por 10 min y se agregó $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para obtener una relación molar de $\text{Fe(II)/Fe(III)} = 0.3$. A partir de este momento se comenzó con la cuenta del periodo de reacción establecido, se subió la temperatura a 75°C y de inmediato se agregó NaOH 1 M para obtener un valor cercano al pH_0 . Después, se dejó reaccionar la mezcla agregando NaOH 1M para mantener el pH arriba de 10 hasta completar las 2 h. Durante este periodo se documentaron los cambios de pH. Al final de la reacción el precipitado resultante adquirió una tonalidad marrón oscuro.

d) Finalmente en la cuarta combinación denominada F30-9-8, se sintetizó F2L de acuerdo al procedimiento 3.1.1 pero el pH_0 se ajustó en 9. Sin lavar y secar el producto, se agitó el precipitado por 10 min y se agregó $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para obtener una relación molar de $\text{Fe(II)/Fe(III)} = 0.3$. A partir de este momento se comenzó con la cuenta del periodo de reacción establecido, se subió la temperatura a 75°C y en seguida se agregó NaOH 1 M para reajustar el pH en un rango de 7-8. Durante el periodo de reacción restante donde se agregó NaOH para mantener el pH el rango de 7-8, durante este proceso se documentaron los cambios de pH respectivos y al final se midió el pH_f . El precipitado resultante adquirió una tonalidad marrón oscuro.

Los productos anteriores se centrifugaron y lavaron con agua desionizada cuatro veces para retirar de la solución productos secundarios como halita, por último se filtraron y se dejaron secar a temperatura ambiente.

3.1.2.3. Efecto de la concentración molar de iones de Fe(II) usando NaHCO_3 como promotor de medio básico

Para estudiar efecto de la concentraciones Fe(II) en los productos de la transformación de F2L, se preparó F2L de acuerdo al procedimiento 3.1.1 evitando la etapa de lavado y secado. Se agitó el precipitado obtenido por 10 min y después se agregó $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para obtener relaciones molares Fe(II)/Fe(III) de 0, 0.02, 0.12, 0.2, 0.3, 0.4 o 0.5 generándose las muestras de estudio F0,

F02, F12, F20, F30, F40 y F50 respectivamente. A partir de este momento se contabilizó el tiempo de reacción, se subió la temperatura a 75°C , se reajustó el pH al valor cercano al pH_0 de la F2L precursora. Para mantener el pH de la solución en condiciones básicas, se agregaron 5 mL de NaHCO_3 1M (aproximadamente 5 mmol) y durante el proceso de transformación se documentaron los cambios de pH respectivos.

Al cabo de 2 h el precipitado rojo oscuro de F2L adquiere tonalidades naranja, marrón claro o marrón oscuro dependiendo de la muestra, dicho cambio de color indica la transformación de fase. Finalmente se midió el pH_f , y los productos se centrifugaron y lavaron con agua desionizada cuatro veces para retirar de la solución productos secundarios como halita, por último se filtraron y se dejaron secar a temperatura ambiente.

3.1.2.4. Efecto de la concentración molar de iones de Co(II) usando NaHCO_3 como promotor de medio básico

Para estudiar la influencia de la concentración molar de Co(II) sobre los productos obtenidos en la transformación de F2L se preparó F2L de acuerdo al procedimiento 3.1.1 evitando la etapa de lavado y secado. Se agitó el precipitado anterior por 10 min y después se agregó $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para obtener relaciones molares de Co(II)/Fe(III) de 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5 0.15 o 0.20 generando las muestras de estudio C0, C05, F1, F3, F5, F15 y F20, respectivamente. El tiempo de reacción se tomó a partir de la adición del reactivo; y a continuación se ajustó la temperatura a 75°C y se reajustó el pH al valor cercano al pH_0 de la F2L precursora. Para mantener el pH de la solución en condiciones básicas, se agregaron 5 mL de NaHCO_3 1M (aproximadamente 5 mmol) y durante el proceso de transformación se documentaron los cambios de pH respectivos.

Al cabo de 2 h el precipitado obtenido cambió de rojo oscuro de F2L precursora a naranja o marrón oscuro dependiendo de la concentración de Co(II); mediante este cambio se corroboró la transformación de fase. Finalmente se midió el pH_f , y los productos obtenidos se centrifugaron y lavaron con agua desionizada cuatro veces para retirar de la solución productos secundarios como halita, por último, se filtraron y se dejaron secar a temperatura ambiente.

3.2. Caracterización

Para la evaluación de las características y propiedades de las muestras obtenidas, se usaron las siguientes técnicas, equipos y programas computacionales con las especificaciones que se describen a continuación.

3.2.1. Difracción de rayos X

El análisis de la estructura cristalina de las NPs, se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX). Los patrones de DRX se midieron en un difractómetro Philips X'Pert con radiación Cu(K α) en un rango 2-theta de 20-80°. Para el análisis, las muestras se molieron hasta obtener un polvo no mayor a 73 micras (utilizando malla doscientos), se tomó aproximadamente 1 gramo del material y se depositó en un porta muestra. Mediante la técnica de refinamiento Rietveld usando el programa MAUD v.2.33 [79], se realizó un análisis semi-cuantitativo y se determinó el tamaño de cristalito promedio, parámetros de red y el porcentaje en peso de cada fase que forma parte de los nanocompuestos de OxH.

3.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión

Para el análisis del tamaño, morfología y estructura de los productos obtenidos, se obtuvieron las imágenes de los materiales estudiados con un equipo Jeol ARM200F con corrector de aberración esférica (Cs) e imágenes de campo claro con una resolución de 0.78 Å. Para el análisis, el material finamente molido se suspendió en etanol para posteriormente agitar la mezcla mediante sonicación por 3 min. Finalmente, una gota de la suspensión se colocó en una rejilla de cobre y se dejó secar. Posteriormente, la rejilla se ajustó cuidadosamente sobre el porta muestras para su estudio en el microscopio. Para la medición de las NPs y para el análisis de la morfología de las mismas se filtraron una serie de imágenes de cada muestra haciendo uso del software Gatan.

3.2.3. Espectroscopía Mössbauer

Para el estudio de las propiedades magnéticas de las NPs, se midieron los espectros de las muestras a temperatura ambiente, sin campo magnético externo en un sistema Mössbauer fabricado por Wissel Instruments, con un sistema de adquisición de datos MB-MCA 3/1 y una fuente de ^{57}Co . Para el análisis, se tomó 0.3 g de cada una de las muestras en forma de polvo fino, el material se depositó uniformemente en una capsula acrílica especial y se colocó en el lector aislado en una capsula de plomo. El ajuste para la determinación de parámetros hiperfinos y para la interpretación de los espectros fue hecho mediante simulación en el paquete computacional NORMOS-90 [80].

3.2.4. Magnetometría de gradiente alternante

Para la comparación de las propiedades magnéticas de las NPs, se realizaron análisis de magnetometría con un equipo AGM Micromag 2900 fabricado por Princeton Measurements. Para cada muestra se midió la respuesta magnética ante diferentes campos magnéticos (de 0 a 12 KOe) a temperatura ambiente y con los datos obtenidos se construyeron las curvas de histéresis. Usando este mismo equipo, también se obtuvieron los datos para la construcción de los diagramas FORC (curvas inversas de primer orden, por sus siglas en inglés). Estas técnicas permiten medir las propiedades magnéticas de los productos.

Para realizar las mediciones, se pesó una muestra de entre 0.02 a 0.05 g de polvo fino (cribado en malla 200) de cada muestra y se envolvió de manera compacta en una película de teflón de 2x2 mm; posteriormente se colocó sobre el porta muestras especial en posición paralela al campo magnético.

Para construir los diagramas FORC, se obtuvieron datos experimentales a temperatura ambiente usando los siguientes parámetros iniciales de medición: Campo de Saturación de 8.4 kOe, magnetización a un campo aplicado (H_b) mínimo y máximo de -3.5 kOe, y 3.5 kOe respectivamente, campos coercitivos (H_c) mínimos y máximos de 0 kOe y 4 kOe respectivamente, incremento de campo de 65.9 Oe y 180 ciclos FORC por cada muestra. Los

datos para construcción de diagramas FORC se procesaron y simularon con el software FORCinel [81], con un factor de suavizado (FS) de 3 para todas las muestras.

4. Resultados y Discusión.

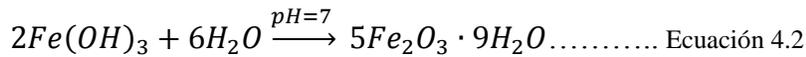
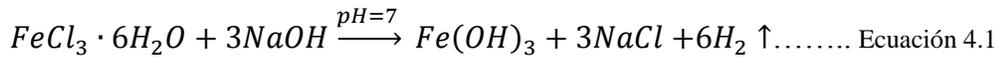
4.1. Ferrihidrita de 2 líneas

4.1.1. Síntesis de Ferrihidrita de 2 líneas

En este trabajo, se sintetizó ferrihidrita de 2 líneas (F2L) por ser la fase precursora de otras fases de OxH termodinámicamente más estables como goethita y hematita. Como se mencionó en los antecedentes, la F2L se puede obtener fácilmente mediante el método de síntesis de precipitación química y los parámetros de síntesis afectan las características del producto obtenido especialmente la superficie de su estructura, la cual puede variar con respecto al contenido de agua que hay en ella [27].

La síntesis de F2L presenta una hidrólisis rápida de formación de esta fase, donde se involucra una especie intermediaria que a menudo se usa para representarla: $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ésta especie es determinante y se sugiere que la ruta de síntesis de F2L está regida por las ecuaciones propuestas 4.1 y 4.2. En la ecuación 4.1 se lleva a cabo una hidrólisis del cloruro de hierro (III) controlada por la velocidad de adición del NaOH y el tiempo de reacción entre ellos, obteniéndose como productos la especie intermediaria de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, una sal (halita) e hidrógeno gaseoso; esta reacción se lleva a cabo con una energía libre de Gibbs de ΔG_f de -81.06 kcal/mol (calculada mediante simulación con el software HSC).

Esta primera etapa es crítica, ya que puede determinar el tamaño de partícula de la F2L obtenida al final de la reacción; de esta manera se pueden obtener partículas de mayor tamaño o aglomerados también de distintos tamaños. Lo anterior, se atribuye a una ligera variación en el pH y una exposición prolongada a un medio de reacción rico en grupos OH^- [17,27]. Una vez obtenido el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ intermediario, de manera inmediata se logra la estructura formal de F2L de acuerdo con la ecuación 4.2. Esta reacción da como resultado un precipitado de color rojo oscuro evidentemente hidratado, obteniéndose una eficiencia de reacción del 40% en producto seco.



4.1.2. Caracterización de la Ferrihidrita de 2 líneas

La caracterización de F2L se presenta en la Fig.4.1. En la figura 4.1(a) se puede observar el patrón de difracción de rayos X de la F2L, la cual presenta los dos picos de reflexión característicos de esta fase centrados en 2θ de 35 y 63° [15]. También, se aprecia que los picos son muy amplios lo cual se atribuye a la baja cristalinidad y/o al tamaño de partícula obtenido [17].

La amorficidad de esta muestra puede ser atribuida al exceso de iones OH^- , ya que genera espacios vacíos en la estructura cristalina interna y por ende una baja cristalinidad [17]. La F2L puede presentar cambios estructurales y de superficie dependiendo del método de síntesis, y para el caso de la muestra obtenida en este trabajo, se presenta una fase con alto grado de aglomeración. Como puede observarse la micrografía MEB de la figura 4.1(b), las NPs están conformadas por conglomerados de tamaños mayores a $10 \mu m$. Para explicar esto, Zhao [27] menciona que la agregación de partículas es causada por moléculas de agua quimisorbidas en la superficie de F2L, y éstas moléculas ligan las partículas más pequeñas para formar los agregados, los cuales previenen el libre movimiento de las NPs.

La F2L obtenida presenta una pendiente lineal correspondiente a una componente paramagnética pero también puede apreciarse tiene una ligera forma sigmoideal sin coercitividad, lo cual se atribuye a una componente superparamagnética de acuerdo con la medición de su ciclo de histéresis a $300 K$ en la figura 4.1(c). La característica anterior se debe a que la F2L es considerada esperomagnética, que es una propiedad que adquieren algunos materiales amorfos o de baja cristalinidad que contienen enlaces metal-O-metal los cuales pueden generar un momento magnético detectable [17].

Por otro lado, en la figura 4.1(d) se grafican los resultados de espectroscopía Mössbauer a 300 K, donde se aprecia un doblete típico en los sistemas paramagnéticos [17,82]. Asimismo los parámetros hiperfinos calculados a partir de los datos Mössbauer con el software Normos [80] arrojaron un momento cuadruplar (QS) de 0.648 mm/s y un corrimiento isomérico (IS) de 0.342 mm/s, que aunque son muy cercanos a los valores de referencia convencionales de QS= 0.68 mm/s y IS=0.34 mm/s [17,83], el valor del momento cuadrupolar es ligeramente menor y puede atribuirse a que esta muestra presenta un ordenamiento estructural menor con respecto a la F2L de referencia. En torno a ello, Murad *et. al.* [84] explican que el valor del QS disminuye conforme la estructura se vuelve menos cristalina.

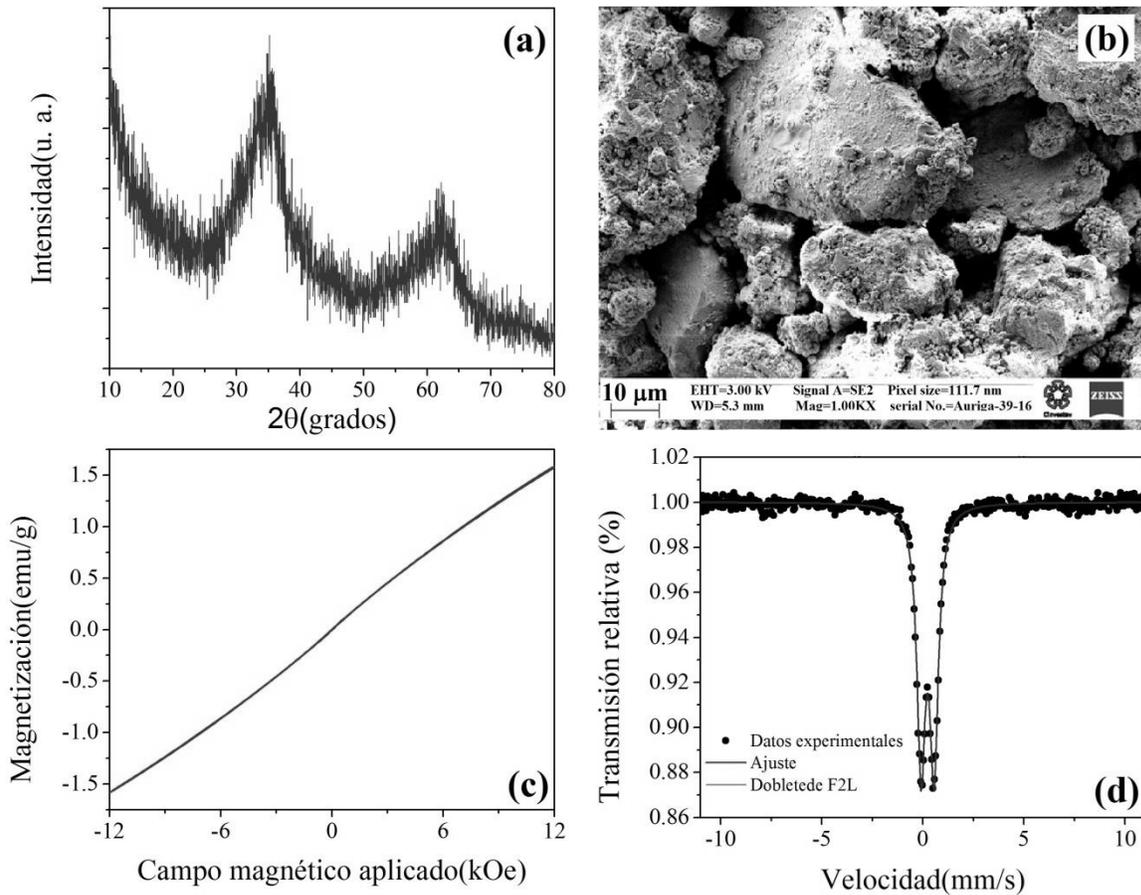


Figura 4.1 Caracterización de F2L. (a) Difracción de rayos X. (b) Micrografía MEB de F2L. (c) Ciclo de histéresis a un campo magnético máximo de 12 kOe. (d) Espectro Mössbauer a temperatura ambiente sin campo magnético, los parámetros hiperfinos magnéticos calculados mediante el software Normos son de: IS=0.342 mm/s y QS=0.648 mm/s.

Con los resultados anteriores se puede determinar que el producto obtenido como precursor para el estudio de transformación de F2L tiene una baja cristalinidad y un alto grado de aglomeración, lo cual también indica que el tamaño de partícula es mucho menor al reportado en la literatura consultada. Lo anterior representa un buen resultado considerando que el tamaño de partícula inicial de la fase precursora influye también el tamaño de partícula de los productos obtenidos mediante la transformación de F2L.

4.2. Estudios de la transformación de Ferrihidrita de 2 líneas para la síntesis de nanocompuestos

Existen parámetros experimentales de gran interés para la transformación de ferrihidrita, tales como el efecto de iones catalizadores -Fe(II) y Co(II)- y el efecto del pH de la solución experimental. Para evaluar dichos parámetros, se realizaron estudios de transformación de ferrihidrita de 2 líneas (F2L) y el estudio se acotó de la siguiente manera: 1) Efecto de la concentración molar de iones Fe(II) en un medio neutro, 2) Efecto del pH a una concentración molar de iones Fe(II) constante, 3) Efecto de la concentración de iones Fe(II) en medio alcalino, y finalmente, 5) El efecto de la concentración molar iones Co(II) en medio alcalino.

4.2.1. Efecto de la concentración molar de iones Fe (II) en un medio neutro

En la transformación de F2L, la concentración de iones Fe(II) usados como catalizadores determina el mecanismo de transformación. Por ejemplo, con relaciones molares de Fe(II)/Fe(III) menores a 0.02 se favorece el mecanismo de transformación del estado sólido por lo que se obtiene hematita como fase preferente [41,51,55]. A relaciones molares mayores de Fe(II)/Fe(III) mayores a 0.02 hay una competencia entre los mecanismos que rigen la transformación de F2L, por lo que también existe una competencia en la formación entre fases de OxH ; que depende de otros parámetros como el pH y la temperatura.

Por otro lado, la mayor parte de los autores menciona que es importante la remoción de oxígeno en la solución por medio del burbujeo con gas nitrógeno, ya que protege contra la oxidación

crítica y reduce el tamaño de partícula [14]. Sin embargo, en sistema naturales donde el oxígeno es parte de la atmósfera es posible obtener NPs de OxH, por ello, en los experimentos realizados en este trabajo se realizaron bajo una atmósfera abierta.

Se estudió el efecto de distintas relaciones molares de Fe(II)/Fe(III) mayores a 0.02 para evaluarla variabilidad en la transformación de F2L.

En la tabla 4.1 se definen las condiciones específicas bajo las cuales se llevaron a cabo los experimentos manteniendo la temperatura constante (75 °C), el tiempo de reacción (2 h) y la velocidad de agitación (700 rpm).

Tabla 4.1 Parámetros utilizados para evaluar el efecto de la concentración de Fe(II).

Muestra	Relación molar Fe(II)/Fe(III)	pH_o	pH_f
F02	0.02	7.57	7.10
F12	0.12	7.73	7.89
F20	0.20	7.28	7.35
F30	0.30	7.32	7.44
F40	0.40	7.08	7.89
F50	0.50	7.11	7.10

Donde: pH_o es el pH al cual se encuentra la F2L al inicio del experimento y pH_f es el pH al final del experimento.

4.2.1.1. Color de óxidos de hierro

Se detectaron cambios en la coloración de las muestras obtenidas dependiendo de la concentración molar de Fe(II). De esta manera en F02 se presentó el color rojo oscuro característico de la hematita y F2L, mientras que en las muestras F12 a F50 se presentó un color marrón que se oscurece conforme aumenta la concentración de Fe(II). Por otro lado, en todas las muestras, la eficiencia de reacción fue cercana al 45%.

4.2.1.2. Análisis por Difracción de rayos X

En la figura 4.2 se presentan los difractogramas de las muestras obtenidas, donde se observa que en las muestras F02 y F12 se obtiene hematita (Ht) conforme a la literatura, sin embargo, en F12 las reflexiones correspondientes a Ht son muy débiles y se aprecia la formación de goethita (Gt) y magnetita (Mt).

Por otro lado, en las muestras F20 a F50 se obtuvieron mezclas de goethita y magnetita en diferentes proporciones. El patrón de XRD obtenido para cada muestra fue comparado con los estándares de la JCPDS, en los cuales se indexa goethita en el plano principal (110) que posiciona al pico en $2\theta \approx 21.26^\circ$ de acuerdo a la carta JCPDS-81-464. Para magnetita, las posiciones a (311) y (440) que corresponden a los picos $2\theta \approx 35.55^\circ$ y 62.76° , de acuerdo a la carta JCPDS-88-315. Mientras que la hematita se indexa con la carta JCPDS-88-599 y para F12, también se observa la posición a (104) y (110) pertenecientes a los picos $2\theta \approx 33.14^\circ$ y 35.54° .

A relaciones molares de Fe(II)/Fe(III) de 0.3 a 60°C , Liu *et. al.* [50] también obtuvieron mezclas polimórficas goethita-magnetita sin trazas de hematita a 60°C , sin embargo, con relaciones molares de Fe(II)/Fe(III) mayores, la única fase detectable es magnetita. Estas diferencias entre el trabajo de Liu y este trabajo se atribuyen a posibles factores que intervienen durante el proceso de síntesis: 1) el tipo de sal precursora puede influir en el cambio la fase o proporción final de algunas mezclas polimórficas debido a la presencia de distintos aniones (Cl^- y SO_4^{2-})[39,51], 2) el método de preparación de ferrihidrita tiene influencia sobre el mecanismo de transformación de F2L [51] y 3) los parámetros de trabajo como la temperatura, el tiempo de reacción, el pH del medio de síntesis y la atmósfera de trabajo.

El análisis semicuantitativo de las muestras proporcionó información relevante sobre composición de las mismas. El análisis se realizó mediante el método Rietveld con el software de simulación Maud, los datos obtenidos se resumen en la Tabla 4.2.

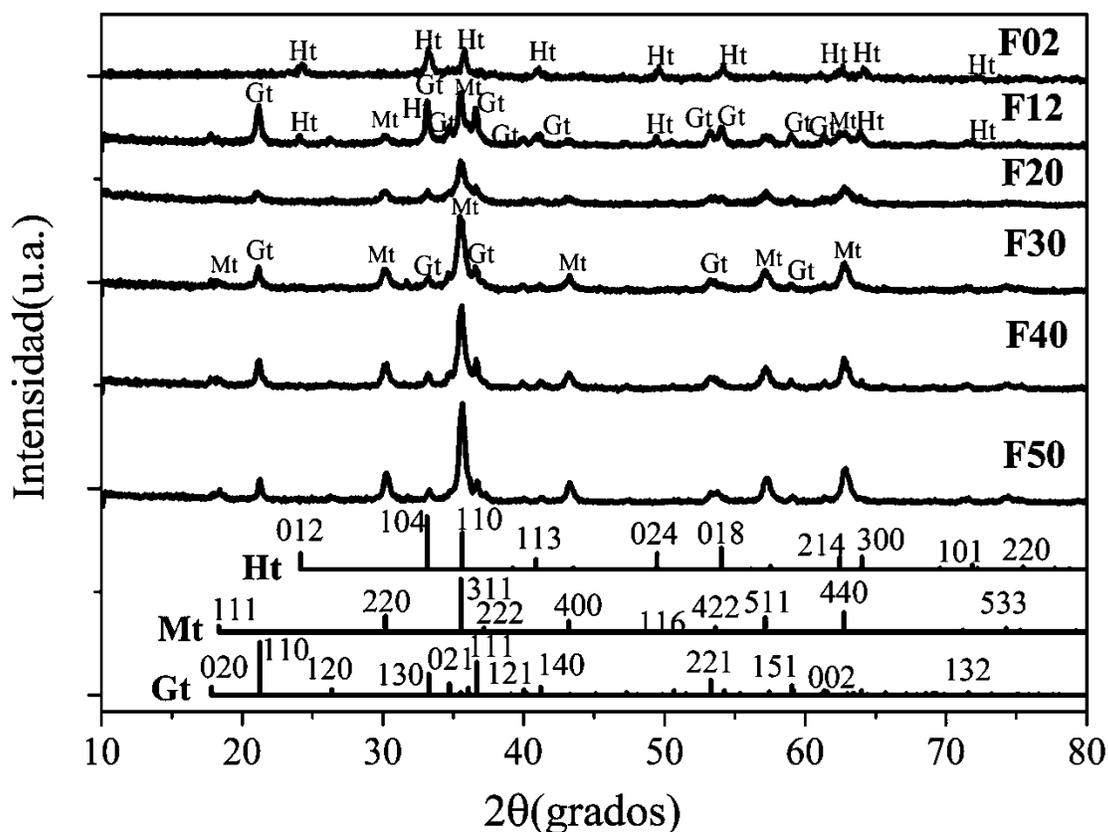


Figura 4.2. Difractogramas de las muestras F12 a F50. Se muestran el líneas verticales las cartas de difracción JCPDS-88-599, JCPDS-81-464 y JCPDS-88-315 para hematita (Ht), goethita (Gt) y magnetita (Mt), respectivamente.

En la tabla 4.2 se observa que solamente en F02 prevalece un porcentaje considerable de la F2L precursora (79%), la cual no puede ser detectada en los difractogramas debido a que sus reflexiones coinciden con algunas de la Ht. Sin embargo, Liu *et. al.* logró una transformación completa de F2L a condiciones similares, Ht pura en 1 h a 98 °C [40] y una mezcla de Ht-Gt en 3.5 h a 80 °C [55]; con una relación molar de Fe(II)/Fe(III) de 0.02. Las diferencias con respecto al método de síntesis de F02 son la temperatura y el tipo atmósfera utilizado, es por ello que la presencia de F2L en la muestras F02 puede atribuirse a la lenta disolución de ferrihidrita provocando la disminución en la transformación de estado sólido por la influencia de la atmosfera abierta y la temperatura [55].

Tabla 4.2 Porcentajes de cada OxH, tamaño de cristal, valores de coercitividad (Hc) y magnetización (M o Ms) correspondientes a las muestras F12 a F50.

Muestra	F2L (%)	Ht (%)	Tamaño de cristal de Ht (nm)	Gt (%)	Tamaño de cristal de Gt (nm)	Mt (%)	Tamaño de cristal de Mt (nm)	Hc (Oe)	M _{12kOe} (emu/g)
F02	79	21	95	-	-	-	-	35	N/A
F12	-	23	31	44	30	33	10	91	17
F20	-	-	-	29	32	71	13	29	26
F30	-	-	-	23	34	77	19	43	41
F40	-	-	-	28	40	72	22	45	44
F50	-	-	-	19	65	81	27	50	49

Por otro lado, en las muestras F12 a F50 no se detecta la presencia de F2L remanente, es decir, la transformación de F2L se puede completar a relaciones molares de Fe(II)/Fe(III) mayores de 0.1. En F12 la Ht alcanza el 23% del total de muestra y a partir de F20 esta fase ya no se detecta. La tendencia general en el porcentaje de formación de magnetita (Mt) es que incrementa conforme aumenta la concentración de iones Fe(II)/Fe(III) en la solución, de F12 a F50 mientras que el porcentaje de goethita (Gt) disminuye.

Sin embargo, en la muestra F40 parece haber una discrepancia, ya que el porcentaje de Mt en la muestra no aumenta con respecto al de F30 como debería esperarse, si no que presenta una disminución apreciable. De esta manera los porcentajes de Mt obtenidos en F20 y F40 muy cercanos, 71 y 72 % respectivamente. Esta discrepancia en los resultados esperados puede ser atribuida a los cambios de pH que se generaron durante el transcurso de la transformación de F2L, es decir, los cambios que se presentaron entre el pH₀ y pH_f registrados en la tabla 4.1, ya el pH se reguló manualmente.

Los cambios en el pH que parecen afectar la formación de Mt, no afectan en el tamaño de cristal en las muestras F12 a F50. En la tabla 4.2, se puede observar que el tamaño de cristal de Mt y Gt aumenta con el porcentaje de la concentración de iones Fe(II) en la solución, obteniéndose cristales de Mt en un rango entre 10 y 27 nm y de Gt en un rango de entre 30 y 65 nm.

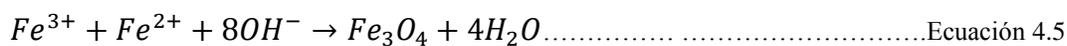
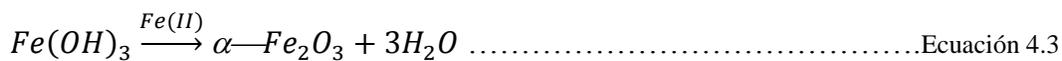
Siguiendo en la línea de análisis del tamaño de cristal, la hematita presenta una característica interesante, aunque en F02 y F12 los porcentajes de formación de esta fase son muy cercanos (21

y 23 %, respectivamente), el tamaño del cristal es mucho mayor en F02 que en F12. Este comportamiento de nuevo parece ser afectado por la concentración de iones de Fe(II) en la solución, es decir, entre las relaciones molares de Fe(II)/Fe(III) de 0.02 y 0.12 existe una relación crítica en la cual la disolución F2L se ve favorecida y el reordenamiento de la fase permite dar paso a la formación de Ht.

De las observaciones anteriores, se dedujo que el mecanismo de transformación preferente a relaciones molares de Fe(II)/Fe(III) iguales o mayores a 0.12 es el de disolución/reprecipitación el cual rige la formación de Gt y Mt. Por otro lado, el mecanismo de transformación de estado sólido con el cual se forma Ht, compite con el de disolución/reprecipitación en relaciones molares menores de 0.12.

Para explicar la influencia de la concentración de Fe(II) sobre el mecanismo de transformación se proponen las ecuaciones 4.3, 4.4 y 4.5 para la formación individual o simultánea de hematita, goethita y magnetita respectivamente, donde el Fe(II) actúa como catalizador en la formación de Gt y Ht y como reactivo en Mt.

Para la formación de cada OxH, se proponen a partir de Fe(OH)₃, que es una representación práctica de la F2L.



La hematita se forma a partir de la deshidratación de F2L bajo el mecanismo de transformación de fase sólida; en la reacción se liberan moléculas de agua (ecuación 4.3) y la estructura original de F2L se compacta manteniendo el acomodo atómico de la red cristalina (proceso topotáctico). Esta reacción se lleva a cabo con ΔG_f de -9.74 kcal/mol a 75 °C de acuerdo con los resultados de simulación en el software HSC.

La transformación de F2L a goethita se da mediante el mecanismo de disolución/reprecipitación donde la F2L se disuelve rápidamente, posteriormente se da una reestructuración que da paso la

formación de Gt, en el proceso también se liberan moléculas de agua, y se describe en la ecuación 4.4, donde el ΔG_f calculado es de -4.59 Kcal/mol a 75 °C. En la formación de Gt y Ht, parte de los iones Fe(II) se oxidan en la solución y se incorporan a la red cristalina de hematita o goethita como Fe(III).

La ecuación 4.5 describe la formación de magnetita en solución acuosa. Esta ecuación se basa en la hidrólisis de una mezcla de Fe^{2+} y Fe^{3+} que se usan para conformar una estructura de espinela inversa [85] y la reacción teórica simulada en el software HSC se lleva a cabo con un ΔG_f de -154.02 Kcal/mol a 75°C. En los experimentos donde la relación molar de Fe(II)/Fe(III) fue mayor o igual a 0.12, la solución adquiere una alta concentración de Fe(II) que en el momento no puede oxidarse, entonces, las especies de Fe^{2+} se encuentran en exceso dentro de la solución actúan como reactivo, integrándose a la red cristalina una vez que una parte de la F2L disuelta se está reacomodando.

El aumento de formación de magnetita conforme aumenta el porcentaje de Fe(II) se debe a que los iones Fe^{2+} en exceso se incorporan a la red cristalina para formar Fe_3O_4 durante la etapa inmediata de re-precipitación. Entonces, es posible decir que la formación de goethita se constituye durante una etapa secundaria tardía de la reprecipitación, donde el Fe(II) se oxida a Fe(III) y posteriormente se precipita.

4.2.1.3. Curvas de histéresis magnética

Los ciclos de histéresis medidos a 300 K de las muestras obtenidas se presentan en la Figura 4.3. La muestra F02 presenta una pendiente lineal correspondiente a una componente paramagnética, pero también puede apreciarse una ligera forma sigmoidal la cual se atribuye a una componente superparamagnética (SP) para la cual se detecta una coercitividad de 35 Oe. Esta curva de histéresis es muy parecida a la de F2L (ver figura 4.1), en la que el comportamiento paramagnético se puede atribuir a que la muestra está constituida por un 79 % de F2L. Asimismo la componente SP puede atribuirse a tanto a F2L como a Ht dado el fenómeno de spin canted que se presenta en esta última fase.

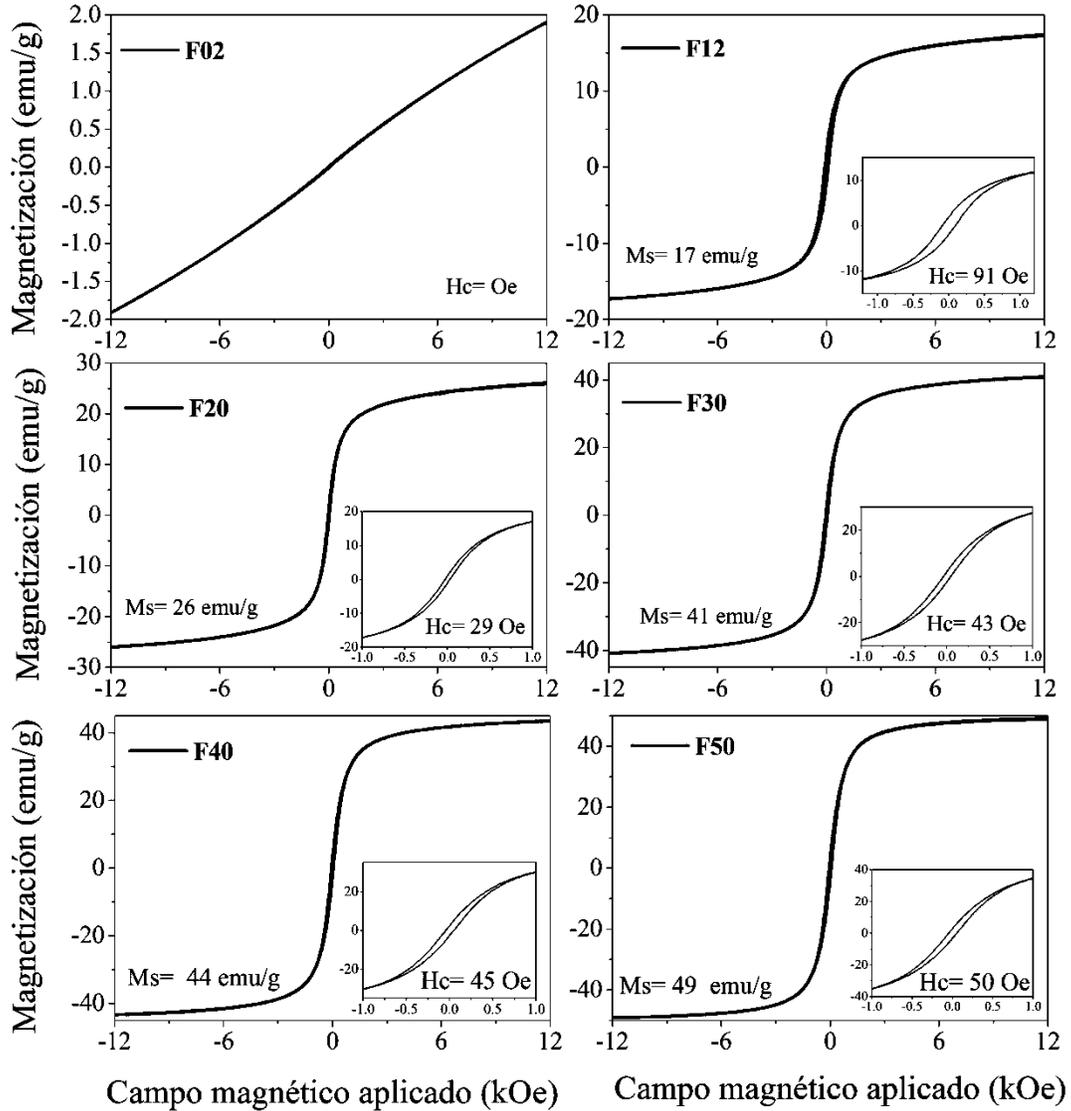


Figura 4.3. Curvas de histéresis de las muestras F02 a F50 medidas a temperatura ambiente con campo magnético máximo de 12 kOe y en la inserción se muestra el detalle de las coercitividads a 1 kOe de cada muestra.

En el caso de hematita, la contribución magnética observada comúnmente se debe a que los espines de las capas adyacentes de su estructura no son antiparalelos sino un poco desviados formando un pequeño ángulo, confiriéndole momentos magnéticos descompensados de los espines de Fe^{3+} entre los planos adyacentes de lo cual resulta un ligero ferromagnetismo en el plano basal del mineral llamado spin canted o espin desviado [17,86].

Por otro lado, los ciclos de histéresis de las muestras F12 a F50 presentan una magnetización de saturación (M_s) y coercitividad (H_c), características de muestras en SD, indicando la presencia de especies ferrimagnéticas, en este caso la mayor contribución magnética se atribuye a magnetita ya que es la única fase de OxH que alcanza una M_s . En estos mismos ciclos, las contribuciones magnéticas de hematita y goethita son indetectables.

Para las muestras F02 y F12 los valores de H_c se atribuyen a la presencia de Ht y/o Gt en función del tamaño de cristal. Por otro lado, los valores de M_s y H_c aumentan proporcionalmente con el tamaño de cristal de Mt (ver Tabla 4.2), de esta manera los nanocompuestos de Ht-Gt.Mt en F12 y Gt-Mt en F20, F30, F40 y F50 obtienen M_s en un rango de 17 a 49 emu/g. Especialmente en el producto de F50, se observa una buena relación tamaño/magnetización ya que el tamaño máximo de cristal de Mt es de 27 nm generando una M_s de 49 emu/g.

4.2.1.4. Diagramas FORC

Las curvas de histéresis adquieren su forma dependiendo de varios factores: 1) si el espécimen es un monocristal o policristalino, 2) en caso de ser policristalino, influye la orientación preferencial de los granos, 3) la presencia de poros o partículas de otras fases involucradas, 4) otros factores como temperatura y la existencia de estrés mecánico [87]. En este sentido, las formas de las curvas de histéresis proporcionan información general sobre las características de la muestra; sin embargo, no representan las contribuciones magnéticas parciales de las partículas que las componen, por ello se ha recurrido a los diagramas FORC.

Como se mencionó en el apartado 2.4.1, los diagramas FORC son un método experimental para la caracterización de las interacciones magnéticas en sistemas de partículas. El método FORC incluye tanto las interacciones magnéticas, así como también la distribución de campos coercitivos y la proporción de los procesos de magnetización reversible e irreversible en una muestra [88]. Al construir dichos diagramas, comúnmente se presenta ruido de las mediciones y para disminuirlo, se hace un ajuste polinomial de los datos; es decir, se aumenta el factor de suavizado (FS) [72] y se pueden hacer varios ajustes o suavizados dependiendo de la naturaleza de las muestras (ver más detalles en 2.4.1).

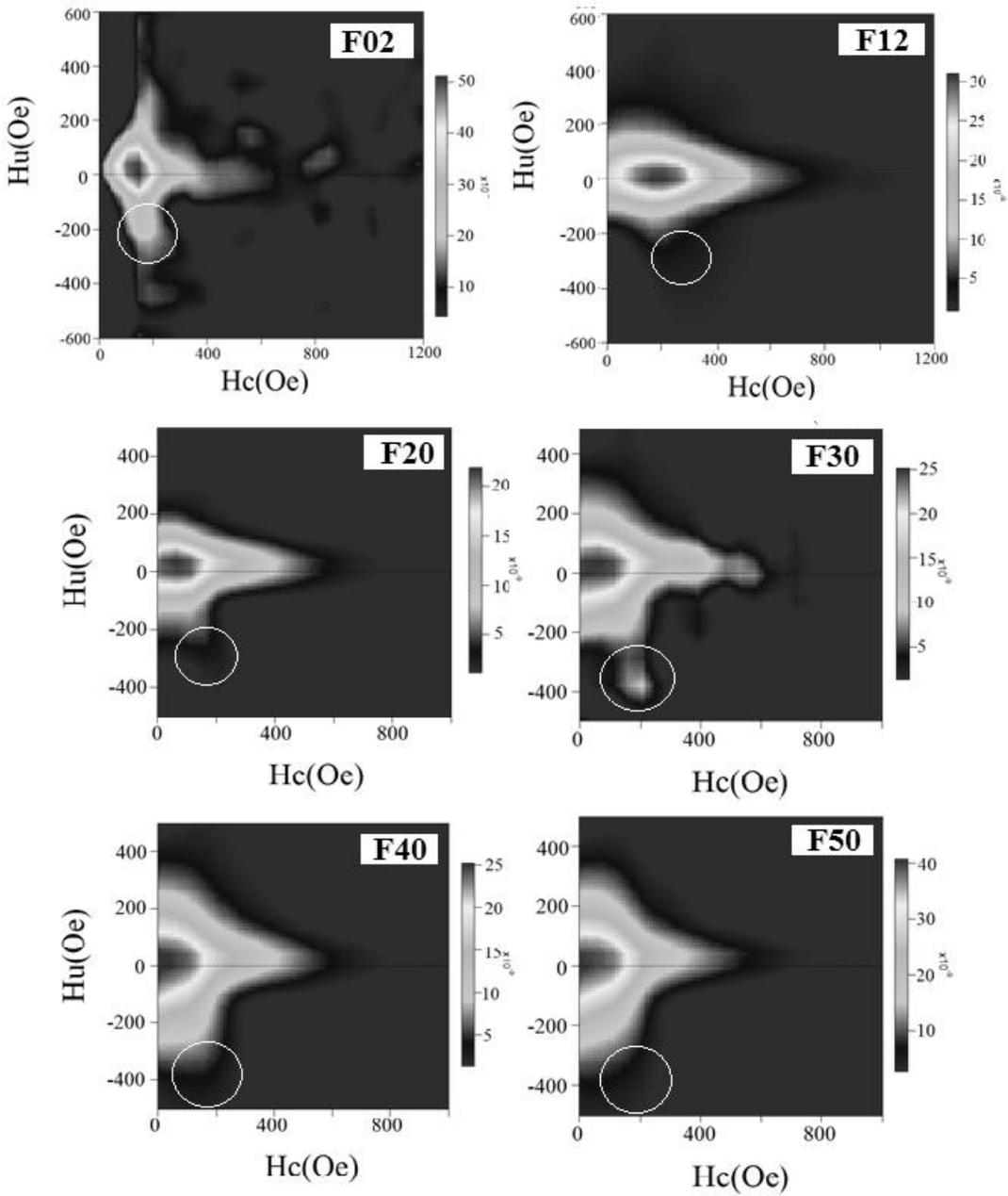


Figura 4.4. Diagramas FORC medidos a temperatura ambiente de las muestras F12, F20, F30, F40 y F50. Las escalas de color son $\times 10^{-9}$ con factor de suavizado 3 (SF=3).

Los diagramas FORC obtenidos de las muestras F02 a F50 se presentan en la Figura 4.4, los cuales se midieron a temperatura ambiente usando un FS de 3. Anteriormente, se determinó la existencia de nanocumpuestos de varios OxH en las muestras de estudio, por medio de difracción de rayos X, por lo que en el diagrama FORC de cada muestra, se pueden detectar las contribuciones magnéticas que definen el comportamiento de las curvas de histéresis por cada fase implicada.

En F02 se puede distinguir la presencia de partículas SD debido a que la mayor distribución de H_c está fuera del origen que corresponden a H_t , debido a que la F2L no presenta contribuciones magnéticas en esta técnica. Esto puede explicarse porque la hematita tiene un momento magnético pequeño en la dirección del plano basal (spin canted o espin desviado) [89].

Conforme disminuye el tamaño de las partículas magnéticas, éstas cambian de multidominio (MD) a monodominio (SD). Si las partículas en SD se vuelven lo suficientemente pequeñas, el momento magnético en el dominio fluctúa en una sola dirección debido a la agitación térmica lo cual conduce al superparamagnetismo (SP) [90].

Esta tendencia de partículas en SD en H_t de la muestra F02, se puede relacionar con que el tamaño de cristal de la H_t es cercano al tamaño crítico en NPs en SD (98 nm). Se presenta también una elongación en el eje x la cual indica una baja distribución de H_c y por tanto una baja distribución de tamaños en los cristales de H_t ; entre mayor elongación mayor distribución de tamaños. También se observa una alta interacción magnética entre granos denotada por la expansión de las curvas en el eje H_u , lo cual también se relaciona con una baja distribución de H_c .

El diagrama FORC de F12 se caracteriza por la presencia de partículas en monodominio (SD) de baja interacción; donde las contribuciones en $H_c=200$ Oe se pueden atribuir a una mezcla de goethita/hematita y la cercana a $H_c=0$ a magnetita. Según Roberts *et. al.* [74], las distribuciones en H_c de goethita y hematita aparecen en valores de H_c mayores a 0 como monodominios (SD) de alta interacción. En esta muestra, el porcentaje de estas dos fases es de aproximadamente 67%, con tamaño de cristal de ~30 nm para ambas fases, lo cual genera la elongación pronunciada en el eje H_c en el diagrama, y se atribuye a la existencia de una alta distribución de tamaños de cristal.

En los diagramas correspondientes a F20, F30, F40 y F50 se aprecia una clara tendencia de partículas SP con Hc cercana a 0, las cuales se distribuyen cerca del origen, y esto se atribuye a Mt. Conforme se incrementa el porcentaje de Mt, el centro del contorno se desplaza al origen.

En F20 se distingue a la perfección la contribución de magnetita en SP - distribución de Hc con valores cercanos a 0 Oe -, además de la elongación en la distribución hacia altos Hc como el resultado de la presencia de goethita en SD. También se presenta un pico en la zona negativa de Hu, marcado por una circunferencia, el cual se encuentra típicamente en muestras donde existe interacción de partículas con distintos valores de Hc [88,91,92]. Por otro lado, F30 se hace más evidente el pico negativo en Hu, por lo que se puede distinguir con mayor detalle la interacción de SD de goethita y SP y SD de magnetita.

Para las muestras F40 y F50, la tendencia se guía hacia partículas en SD con menores Hc, dado el porcentaje de partículas de magnetita (72 % y 81 % respectivamente) y la disminución de la contribución de SD de goethita. En ambas muestras el pico de interacción entre partículas de alta y baja Hc disminuye considerablemente, como en el caso de mezclas en muestras naturales de magnetita [93].

En este apartado, y de manera general es observable que los valores de pH_0 y pH_f que se reportan, y los cambios que ocurrieron durante el proceso de transformación durante los experimentos de obtención de las muestras F02 a F50, influyeron directamente en el mecanismo de transformación de F2L y por ende en las características de los productos obtenidos.

4.2.2. Efecto del pH

Durante la transformación de ferrihidrita, el pH tiende a disminuir, este fenómeno se debe a la desorción de iones H^+ adheridos a la superficie de ferrihidrita recién formada [55]. Además, las especies de Fe(II) pueden existir en diferentes formas, dependiendo del valor de pH utilizado [41]. Por ejemplo, a pH 5, el Fe(II) puede formar Fe^{2+} y $Fe(OH)^+$ (predominando Fe^{2+}), a pH 7 se forman preferentemente Fe^{2+} , $Fe(OH)^+$ y $Fe(OH)_2$, predominando $Fe(OH)^+$ en 60% y finalmente a $pH > 9$ se encuentra como $Fe(OH)_2$ y $Fe(OH)_3^-$, predominando $Fe(OH)_2$ en aproximadamente un 60%. Las especies que involucran acción catalítica son $Fe(OH)^+$ y $Fe(OH)_2$, donde el

$\text{Fe}(\text{OH})^+$ promueve la disolución/reprecipitación y el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ la transformación en estado sólido [41,55]. Por tanto, si se pretende llegar a una estructura específica, se debe considerar el control adecuado del pH durante el proceso de transformación.

En el apartado anterior (4.2.1), se detectó que es necesario mantener la solución en un rango de valores establecido (7-8 en este caso) agregando NaOH gota a gota y con ello se generan fluctuaciones en el pH durante la reacción. Como se mencionó en los antecedentes el efecto del pH en la transformación de F2L, tiene gran influencia en los productos finales. Es por ello que pueden presentarse cambios en el pH que parecen determinantes durante el proceso de transformación.

En esta sección se estudió el efecto de las fluctuaciones del pH durante la transformación de F2L considerando las siguientes observaciones: 1) El pH al que se encuentra la F2L al inicio de la transformación (pH_0), es decir el valor de pH al que se estabiliza la F2L recién formada sin lavar ni secar; y 2) El valor de pH al final de un tiempo determinado (pH_f). El valor de pH_f depende estrictamente de la adición de NaOH para elevar el pH, por lo que en algunos casos las fluctuaciones durante el proceso son drásticas. Los experimentos se hicieron usando parámetros constantes: ($\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})=0.3$, $T=75\text{ }^\circ\text{C}$, $t=2\text{ h}$), donde las variaciones de pH al inicio y al final del tiempo establecido se documentaron de acuerdo a la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Parámetros de los experimentos para el estudio del efecto del pH

Muestra	Relación molar Fe(II)/Fe(III)	pH_0	pH_f
F30-7-7	0.30	7.32	7.44
F30-7-3	0.30	7.21	3.65
F30-7-10	0.30	7.21	10.21
F30-9-8	0.30	8.97	7.71

Donde: pH_0 es el pH al cual se encuentra la F2L al inicio del experimento y pH_f es el pH al final del experimento.

4.2.2.1. Color de OxH y su relación con las fluctuaciones de pH

Para las condiciones dadas de concentración $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ de 0.3 se obtienen NPs de mezclas polimórficas de goethita y magnetita; y los cambios en la coloración de las muestras obtenidas

dan un indicio para predecir la presencia estas fases. Cada OxH presenta una coloración específica, de esta manera goethita presenta un color amarillo – como partículas micrométricas - o naranja – como NPs –mientras que la magnetita siempre presenta un color negro independientemente del tamaño de partícula [15]. Por lo anterior, las mezclas goethita-magnetita tenderán a ser la mezcla de estos colores desde marrón claro hasta marrón oscuro o verde. Los reportes indican que a pH (3-6) se favorece lepidocrocita y goethita, en tanto que a pH medio (7-9) se obtiene magnetita y hematita [38,40,54].

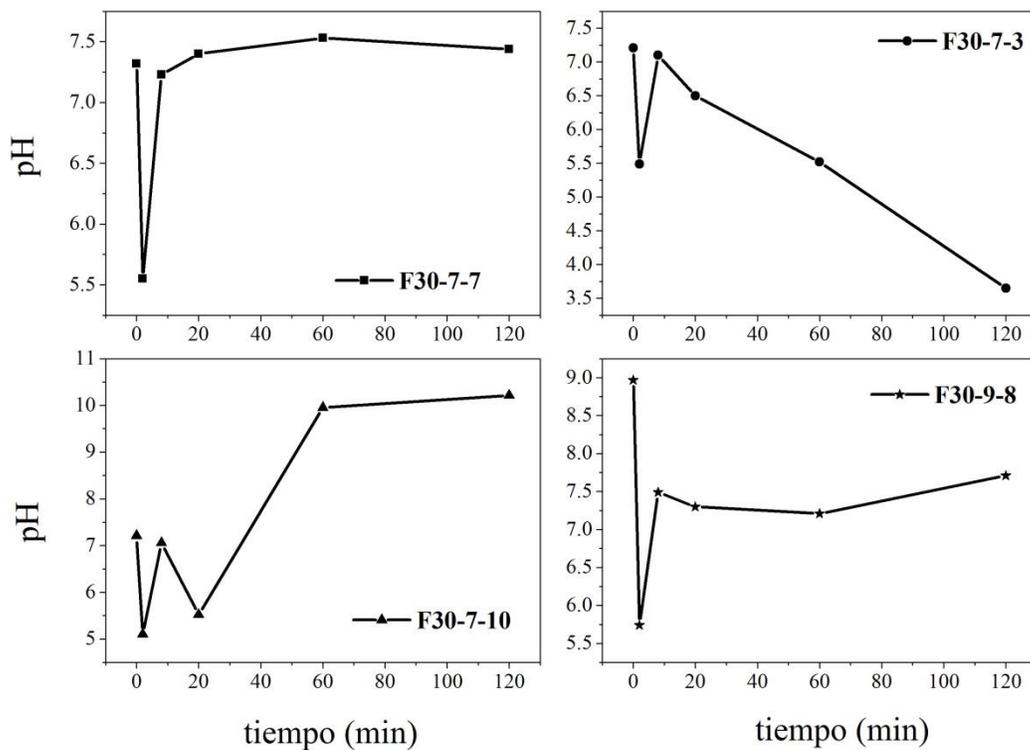


Figura 4.5. Graficas de respuesta al pH en diferentes tiempos durante la transformación de F2L para las muestras F30-7-7 (con pH_0 de 7.32 y pH_f de 7.44), F30-7-3 (con pH_0 de 7.21 y pH_f de 3.65), F30-7-10 (con pH_0 de 7.21 y pH_f de 10.21), y F30-9-8 (con pH_0 de 8.97 y pH_f de 7.71).

En F30-7-7, F30-7-10 y F30-9-8 se obtuvieron muestras color marrón oscuro, sin embargo en F30-7-3 se obtuvo una muestra marrón claro; haciendo evidente que estos cambios de colores en las muestras se relacionan a las fluctuaciones de pH.

Los cambios en el pH de las muestras obtenidas se presentan en la figura 4.5, se distinguen 4 tiempos intermedios entre el pH_0 y pH_f a los 3, 10, 20 y 60 min. A los 3 min una vez iniciada la reacción (pH_0) se leyó el valor de pH al que llega la solución una vez que se incorporan iones de Fe(II), esta acidificación se atribuye a la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} y parece llegar a un valor de pH constante (≈ 5.5) en todas las muestras independientemente del pH inicial.

Posteriormente se agregó NaOH 1M gota a gota para llevar el pH al rango de 7-8 y se leyó el valor de pH a los 10 min tratando de ajustar a un valor cercano al pH_0 . El valor de pH a los 20 y 60 min varía dependiendo de las condiciones de la muestra; de esta manera en F30-7-7 (izquierda arriba), se agregó NaOH 1M cuidadosamente para mantener el pH cercano a 7.5 hasta el final de la reacción. En cambio, F30-7-3, después de los 20 min el valor de pH sufrió una caída continua porque no se controló el pH; a los 60 min alcanzó un valor de ≈ 5.5 y finalmente un valor de ≈ 3.5 a los 120 min. Por otro lado en la muestra F30-7-10, la solución se dejó sin controlar el pH hasta los 60 min para llegar a ≈ 5.5 y posteriormente se agregó el NaOH 1M suficiente para llevar la solución a pH básico (≈ 10.2) al final del tiempo establecido (120 min). Finalmente, para F30-9-8 el pH a los 60 min, se midió un pH de 7.30; en este caso después de los 20 min se mantuvo constante el pH en un rango de 7.3 a 7.5 como en el caso de F30-7-7, con lo cual se esperaba obtener proporciones de goethita y magnetita similares, sin embargo, existen diferencias significativas como se verá más adelante.

4.2.2.2. Difracción de rayos X

En la Figura 4.6, se presentan los difractogramas de las muestras, donde se observa que en todos los experimentos se presentan mezclas polimórficas goethita-magnetita, de acuerdo con las posiciones características de cada una de las fases obtenidas de acuerdo a las cartas de JCPDS-81-464 y JCPDS-88-315 para goethita (Gt) y magnetita (Mt), respectivamente. Como se esperaba conforme a la coloración de la muestra, en F30-7-3 el pico de difracción más alto corresponde al plano (110) en $2\theta \approx 21.26^\circ$ de goethita, mientras que el plano (311) en $2\theta \approx 35.64^\circ$ de magnetita consigue menores intensidades, en tanto que en las muestras más oscuras las reflexiones de mayor intensidad corresponden a magnetita con unas cuantas reflexiones de baja intensidad que corresponden a goethita. La anterior demuestra que para F30-7-3 donde la

transformación de F2L se llevó bajo ambientes ácidos, se favorece la formación de especies de Fe^{2+} y conduce al mecanismo de disolución-reprecipitación dando lugar a la formación preferencial de goethita [54]. En los demás casos, donde pH prevaleció en un ambiente neutro o básico se favoreció la formación de magnetita [38,40,54].

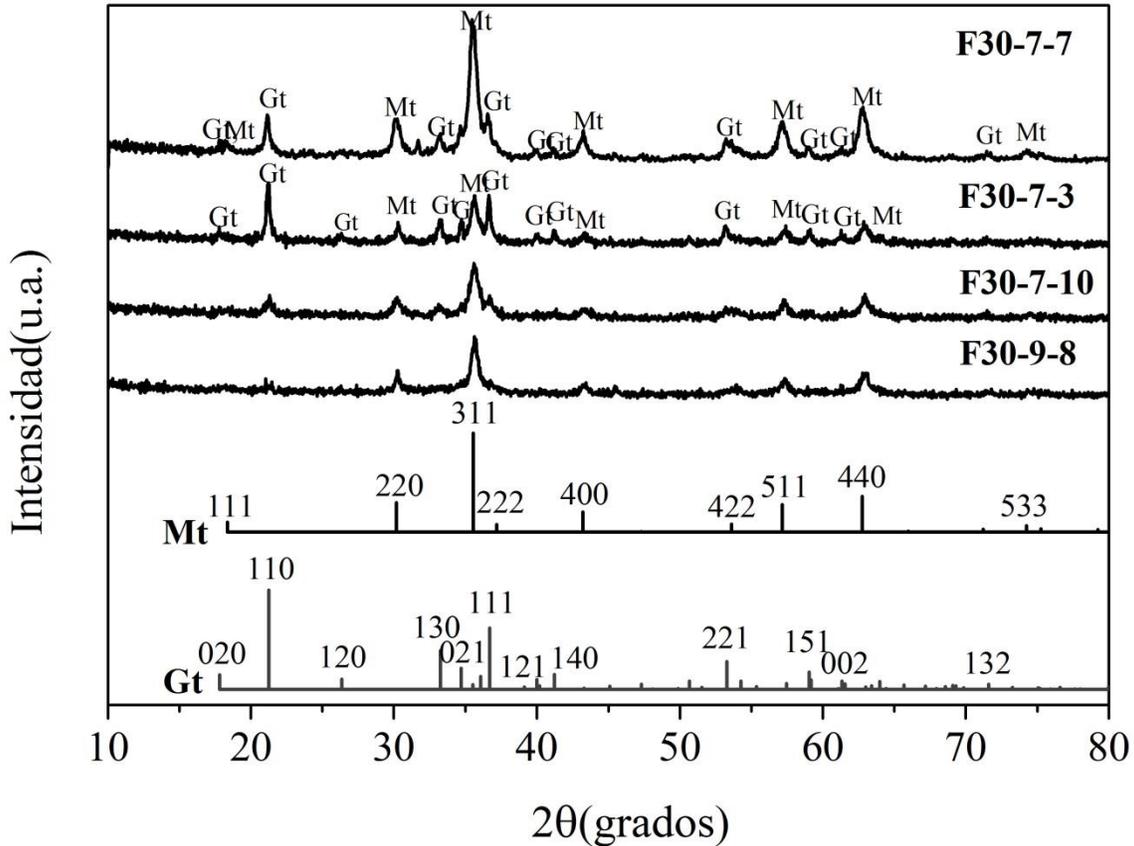


Figura 4.6. Difractogramas de las muestras F30-7-7 (con pH_0 de 7.32 y pH_f de 7.44), F30-7-3 (con pH_0 de 7.21y pH_f de 3.65), F30-7-10 (con pH_0 de 7.21y pH_f de 10.21), y F30-9-8 (con pH_0 de 8.97y pH_f de 7.71), Las líneas verticales indican las reflexiones de las cartas JCPDS-81-464 y JCPDS-88-315 para goethita (Gt) y magnetita (Mt), respectivamente.

Una observación importante es que en ninguna muestra se detectó la presencia de hematita o F2L, lo cual indica que para relaciones molares de Fe(II)/Fe(III) mayores de 0.12 se forman mezclas goethita y magnetita sin importar el valor del pH de trabajo. De acuerdo con el análisis Reitveld de las muestras, resumidas en la tabla 4.4, el contenido de goethita en F30-7-3 es cercano al 60%, mientras que en F30-7-7 es tan solo de 20%. Por otro lado, en F30-7-7 se

obtiene ~80% de magnetita; mientras que en las muestras F30-7-10 y F30-9-8 (donde no se mantiene la solución en un rango de pH de 7 a 8), la cantidad de magnetita disminuye hasta un 60%. Por lo tanto, puede concluirse que la magnetita se forma preferencialmente a pH neutro y con altas concentraciones de Fe(II). Además, el crecimiento de goethita se lleva a cabo a pH ácidos o básicos, independientemente de la cantidad de Fe(II) agregado.

Tabla 4.4. Porcentajes de OxH, tamaño de cristal, valores de coercitividad (Hc) y magnetización (M o Ms) correspondientes a las muestras F30 a diferentes valores de pH.

Muestra	Gt (%)	Tamaño de cristal (nm)	Mt (%)	Tamaño de cristal (nm)	Hc (Oe)	M_{12kOe} (emu/g)
F30-7-7	23	34	77	19	44	41
F30-7-3	57	47	43	22	44	24
F30-7-10	40	33	60	19	24	35
F30-9-8	34	32	66	18	41	34

4.2.2.3. Curvas de histéresis magnética

En la Fig. 4.7 se presentan las curvas de histéresis a 12 kOe para las muestras. En todas las muestras se presenta un comportamiento ferrimagnético propio de la magnetita en monodominio (SD). En F30-7-7, F30-7-10 y F30-9-8, donde los porcentajes de magnetita y goethita son similares, las mediciones de Ms y Hc marcan algunas diferencias. Por ejemplo, F30-7-7, denota la mayor Ms, con lo cual se comprueba que el mayor contenido de magnetita se encuentra en esta muestra. En F30-7-10 y F30-9-8 no existen diferencias significativas en los valores de Ms, siendo que en estas muestras el porcentaje de magnetita es muy cercano.

Con respecto a F30-7-3, donde no se mantiene controlado el pH, se presenta una magnetización más baja con respecto a las otras muestras, lo cual coincide que en esta muestra se forma un bajo porcentaje de magnetita, apenas un 43% contra el 77% en F30-7-7. Como puede observarse en la tabla 4.4, los valores de coercitividad se mantienen más o menos constantes en todas las muestras, y esto puede atribuirse a que el tamaño de cristales de Mt se mantiene constante.

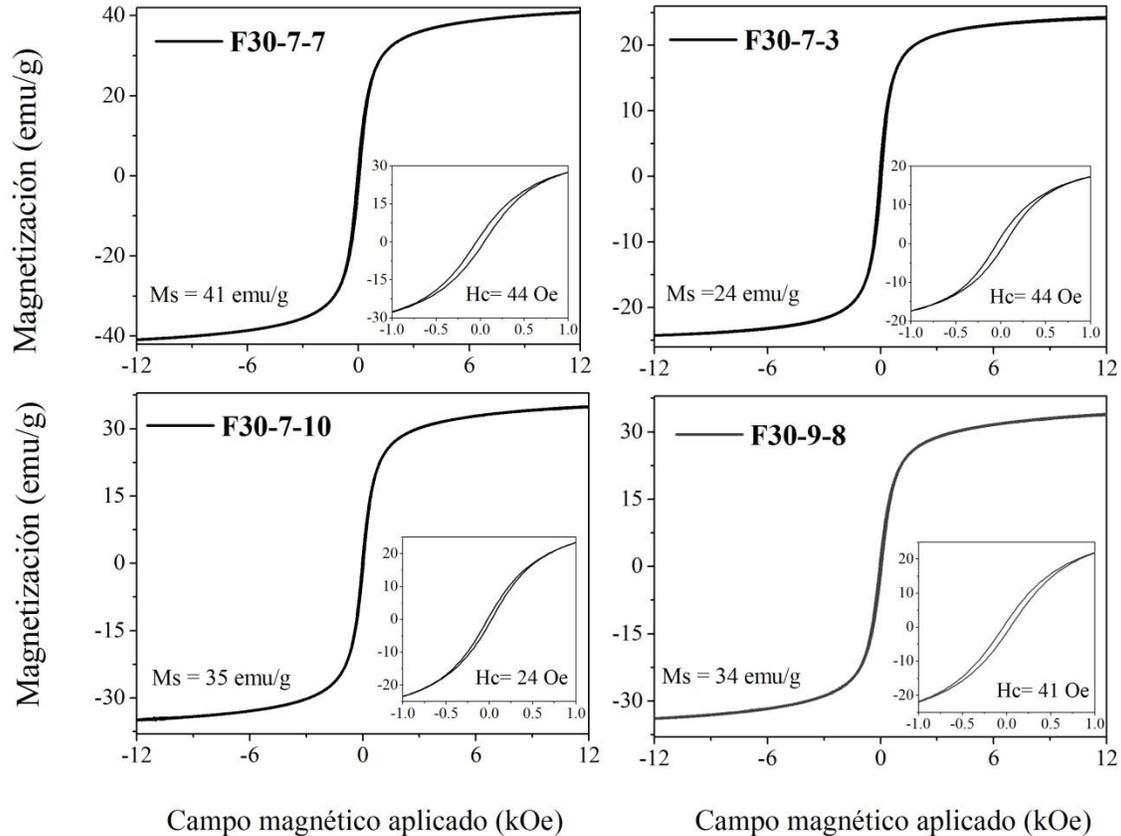


Figura 4.7. Curvas de histéresis de las muestras F30-7-7 (con pH_0 de 7.32 y pH_f de 7.44), F30-7-3 (con pH_0 de 7.21 y pH_f de 3.65), F30-7-10 (con pH_0 de 7.21 y pH_f de 10.21), y F30-9-8 (con pH_0 de 8.97 y pH_f de 7.71) medidas a temperatura ambiente con un campo magnético máximo de 12 kOe y detalle de las diferentes Hc a 1 kOe.

4.2.2.4. Diagramas FORC

En la Fig. 4.8 se presentan los diagramas FORC con $SF=3$ para las muestras de estudio. En todos los diagramas se observa la aparición de monodominios (SD), sin embargo, también se distingue un pico negativo en H_u que denota el acoplamiento entre partículas SD con bajo Hc y SD con alto Hc; es decir, todos los diagramas FORC presentan dos componentes magnéticas. Esto reafirma la existencia de mezclas polimórficas con diferentes tamaños de cristal en las muestras o bien, distribuciones de tamaño amplias dentro de una misma muestra.

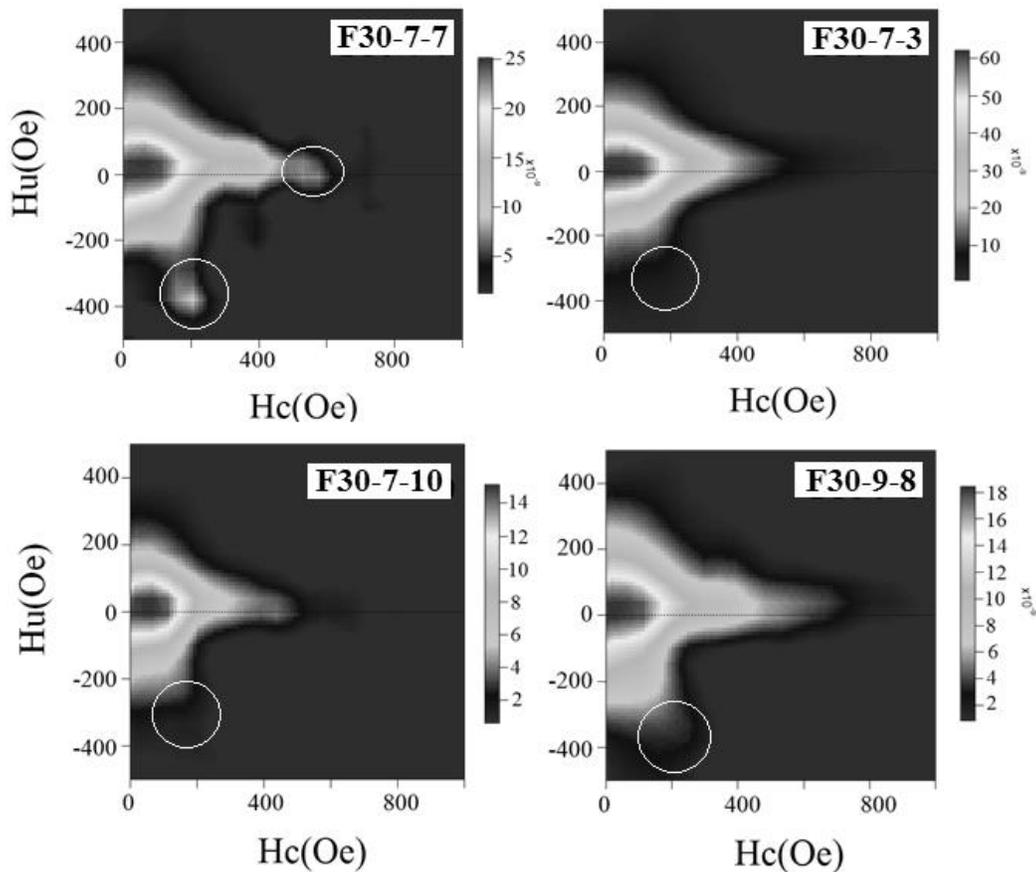


Figura 4.8. Diagramas FORC medidos a temperatura ambiente de F30-7-7 (con pH_0 de 7.32 y pH_f de 7.44), F30-7-3 (con pH_0 de 7.21 y pH_f de 3.65), F30-7-10 (con pH_0 de 7.21 y pH_f de 10.21), y F30-9-8 (con pH_0 de 8.97 y pH_f de 7.71). Las escalas de color son $\times 10^{-9}$ con factor de suavizado 3 (SF=3).

El en el caso del diagrama F30-7-7, que es donde se forma la mayor cantidad de magnetita, se pueden observar a la perfección las dos componentes magnéticas, una que tiene su mayor distribución en el origen (color rojo) y se extiende hasta 600Oe en Hc y la otra componente ligeramente separada en el eje negativo de Hu (zona en el círculo blanco). Además, en esta muestra la distribución de coercitividad (elongación en el eje x) disminuye hasta 200 Oe con respecto a las demás muestras, lo cual indicar una baja distribución de tamaños de partícula.

En el diagrama F30-7-3, donde se forma la mayor cantidad de goethita, la segunda componente magnética parece desaparecer un poco y vuelve a aparecer en F30-7-10 y F30-9-8. Cabe mencionar que en muestras antiferromagnéticas como el caso de la goethita, lepidocrocita y F2L, no es posible obtener lecturas para la construcción de diagramas FORC debido a que el valor de H_c tiende a 0 [93].

De las observaciones anteriores puede concluirse que para las muestras polimórficas de NPs de goethita-magnetita donde los porcentajes de magnetita son mayores al 50%, se presenta el mismo tipo de diagrama con dos componentes magnéticas y con una mayor distribución en H_u negativa (resaltada con circunferencias) resultado de la interacción de granos de altas H_c con granos de muy bajas H_c .

4.2.3. Efecto de la concentración molar de iones de Fe(II) usando NaHCO_3 como promotor de medio básico

En este apartado, se estudió el efecto de la concentración de Fe(II) en la transformación de F2L en un medio básico, para lo cual se usó NaHCO_3 como amortiguador de pH y promotor de medio básico. Como se pudo observar en la sección 4.2.2 el pH de la disolución tiende a acidificarse y con ello se generan fluctuaciones que afectan la transformación de F2L por lo cual fue necesario buscar alternativas para simplificar la tarea del control manual del pH. Además, en el apartado 4.2.1 el pH al que se evaluó la transformación de F2L es preferentemente neutro por lo que cabe la posibilidad de estudiar el efecto de Fe(II) a condiciones de pH distintas.

Para este caso, las muestras se prepararon a partir de F2L manteniendo constantes el tiempo de reacción (2 h), la velocidad de reacción (700 rpm), la temperatura (75 °C), la cantidad de NaHCO_3 (5 mL de solución 1 M \approx 5 mmol) y variando la relación molar Fe(II)/Fe(III) de acuerdo con las especificaciones de la tabla 4.5.

Tabla 4.5 Parámetros usados para el estudio del efecto de la concentración de Fe(II) y NaHCO₃

Muestra	Relación molar Fe(II)/Fe(III)	pH ₀	pH _f
F0-BC	0	7.57	9.8
F02-BC	0.02	7.64	10.6
F12-BC	0.12	7.19	9.13
F20-BC	0.20	7.16	9.12
F30-BC	0.30	7.13	9.27
F40-BC	0.40	7.30	8.76
F50-BC	0.50	7.16	6.11

Donde: BC representa la presencia de NaHCO₃, pH₀ es el pH al cual se encuentra la F2L al inicio del experimento y pH_f es el pH al final del experimento.

4.2.3.1. Color de OxH y cambios de pH

En las muestras de estudio se obtuvieron las siguientes coloraciones como polvos secos: F0-BC y F02-BC presentaron el color rojo oscuro característico de la hematita, F12-BC presentó un color marrón rojizo y F20-BC a F50-BC marrón oscuro, intensificando el color a medida que la muestra incrementa su concentración de Fe(II) en la solución inicial. Además, las muestras F0-BC, F02-BC y F12-BC en solución acuosa, presentaron una coloración naranja oscuro, lo cual puede atribuirse a la influencia del bicarbonato en la solución.

Por otro lado, los cambios pH que se presentan en estas muestras de estudio, se detallan en la Figura 4.9. Entre los cambios relevantes se tienen el pH en el segundo punto de medición, el cual corresponde al pH al que llega el experimento después de agregar iones de Fe(II) cuando disminuye en un rango de 6.1 a 5.5 conforme aumenta la concentración de Fe(II) excepto en F0-BC.

Otro cambio se da en el tercer punto cuando se mide el pH después de reajustarlo para ajustarlo lo más cercano al pH₀, a excepción de F0-BC. Finalmente, se aprecia un incremento de pH hasta llegar al pH_f después de agregar el NaHCO₃ a excepción de la muestra F50-BC.

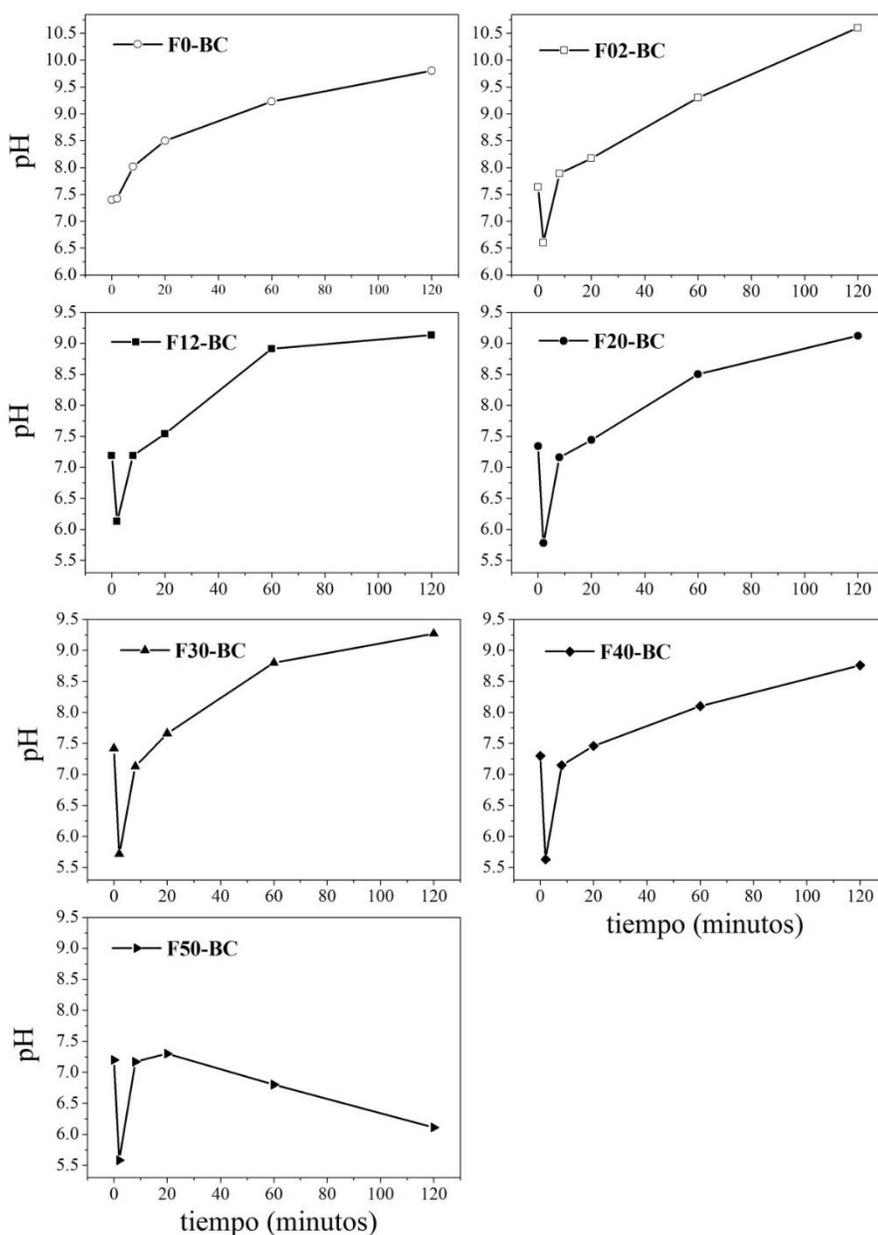


Figura 4.9. Graficas de respuesta al pH durante la transformación de F2L para las muestras F12-BC, F20-BC, F30-BC, F40-BC y F50-BC medidas a diferentes tiempos de 0 a 120 min, usando diferentes concentraciones de Fe(II) y NaHCO_3 como amortiguador.

De las observaciones anteriores se puede resaltar lo siguiente: en las muestras F0-BC y F02-BC el pH se incrementa de 7 a 10, en las muestras F12-BC a F40-BC se presenta un incremento constante de 7 a ≈ 9 , mientras que en la muestra F50-BC la capacidad de amortiguación del

NaHCO₃ no parece suficiente para mantener un pH en el rango de basicidad con lo cual se presenta una caída de pH hasta 6.11. Para este caso, la concentración de iones Fe(II) en solución parece ser un factor decisivo en la eficacia de NaHCO₃. Por lo anterior, se determina que para relaciones molares de Fe(II)/Fe(III) mayores de 0.5, es necesario aumentar la concentración de NaHCO₃ en solución de tal manera que se logre mantener el medio básico.

4.2.3.2. Difracción de rayos X

Los difractogramas de las muestras obtenidas se presentan en la Figura 4.10. En las muestras F0-BC, F02-BC y F12-BC se puede observar la formación de hematita trigonal con diferentes grados de cristalinidad de acuerdo con la carta JCPDS 89-598, con lo cual se justifica el color de las muestras secas. Además, en F12-BC se detecta un pico adicional el cual corresponde al plano (110) en $2\theta \approx 21.26^\circ$ de goethita indexada con la carta JCPDS-ICDD #81-464, sin embargo, predomina la formación de hematita y es por ello que la muestra en polvo seco adquirió un color marrón rojizo. De éstas tres muestras donde se da la formación de Ht, F02-BC presenta la mayor cristalinidad, lo cual puede atribuirse a que el NaHCO₃ mantiene la solución en un rango de pH 8-10, cercano al pzc de ferrihidrita (9.2), en el cual la solubilidad es mínima y el mecanismo de transformación de estado sólido es preferencial [17,62] además a relaciones molares de Fe(II)/Fe(III) de 0.02 se tiene el mayor número de reportes que justifican la formación de esta fase; ambas contribuciones parecen actuar de manera sinérgica en la formación de Ht. Considerando los resultados anteriores se detecta que a relaciones molares de Fe(II)/Fe(III) iguales o menores de 0.12 y pH básico, se promueve el mecanismo de transformación del estado sólido.

En las muestras F20-BC a F50-BC, se obtienen mezclas de goethita-magnetita donde los picos de difracción de magnetita se intensifican conforme aumenta la concentración de Fe(II) en cada experimento, siendo los planos (220) y (311) en $2\theta \approx 30.18^\circ$ y $2\theta \approx 35.55^\circ$ los más representativos de acuerdo con la carta JCPDS-ICDD #88-315. Con estos resultados, se puede afirmar que a relaciones molares de Fe(II)/Fe(III) iguales o mayores de 0.2 y pH básico, se promueve el mecanismo de disolución/reprecipitación.

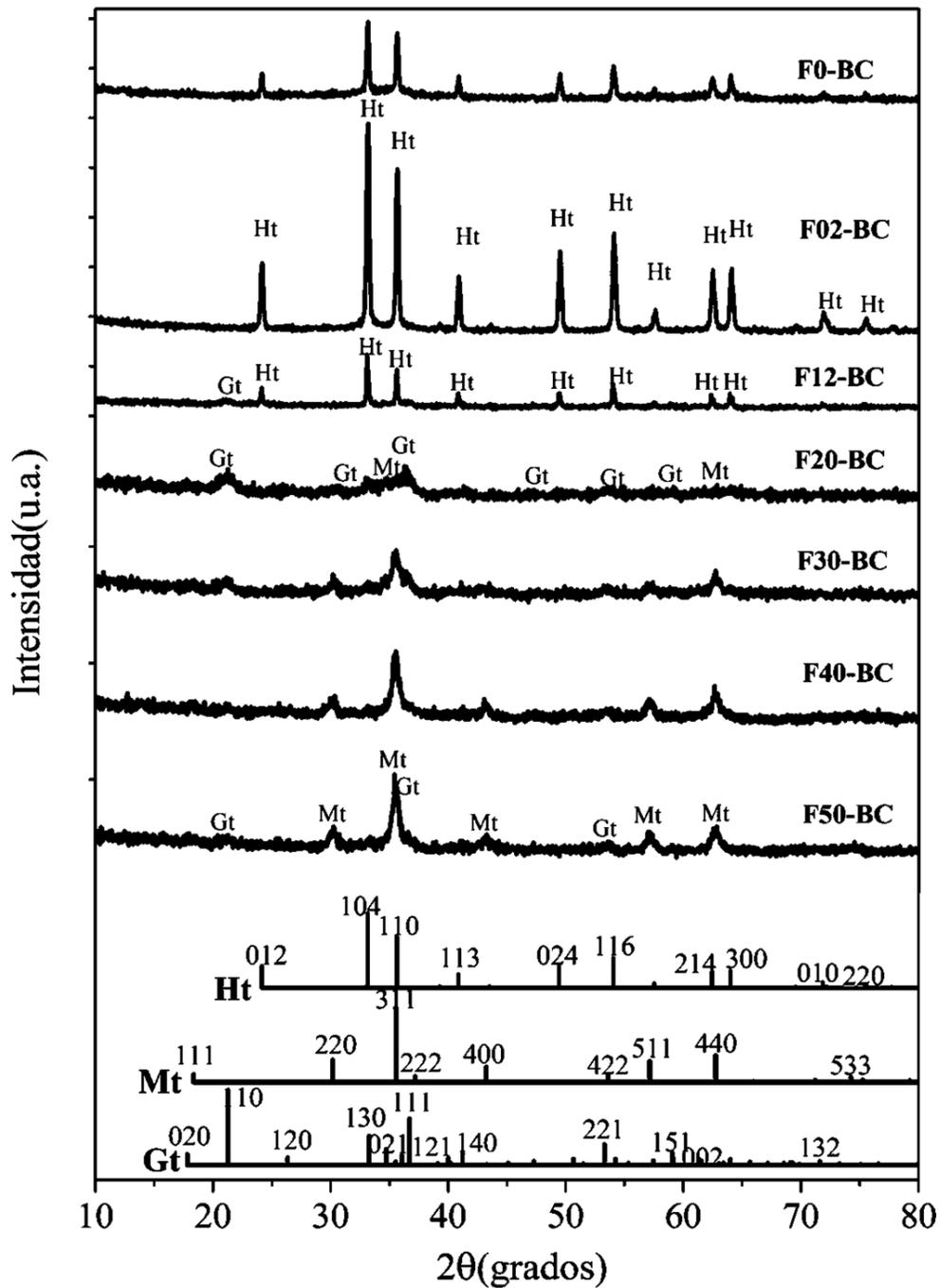


Figura 4.10. Difractogramas de las muestras F0-BC a F50-BC. Como referencia se usaron las carta JCPDS-ICDD #89-599 de hematita (Ht), JCPDS-ICDD #81-464 de goethita (Gt) y JCPDS-ICDD #88-315 de magnetita (Mt).

Mediante el refinamiento de datos de DRX por el método Rietveld se determinó el contenido de fases de cada muestra, los resultados se presentan en la tabla 4.8. La principal observación es la presencia de F2L remanente en F0-BC y F02-BC, y como en el caso del estudio del apartado 4.2.1 se puede afirmar que a relaciones molares de Fe(II)/Fe(III) de 0.2 no se lleva a cabo la transformación completa de F2L.

Tabla 4.6 . Porcentajes de fase, tamaños de cristal, valores de coercitividad (Hc) y de magnetización (M o Ms) de las muestras F12-BC a F50-BC.

Muestra	F2L (%)	Ht (%)	Tamaño de cristal (nm)	Gt (%)	Tamaño de cristal (nm)	Mt (%)	Tamaño de cristal (nm)	Hc(Oe)	M _{12kOe} (emu/g)
F0-BC	60	40	117	-	-	-	-	273	1.7
F02-BC	18	82	97	-	-	-	-	450	1.6
F12-BC	-	73	150	27	8	0	-	28	4
F20-BC	-	-	-	46	13	54	11	12	13
F30-BC	-	-	-	31	18	69	16	23	53
F40-BC	-	-	-	17	9	83	20	21	67
F50-BC	-	-	-	18	17	82	22	22	67

De los resultados de las muestras donde se obtiene Ht, F0-BC, F02-BC y F12-BC, se pueden hacer observaciones interesantes: 1) el mayor porcentaje de Ht se obtiene en F02-BC obteniéndose un tamaño de cristal promedio de 97 nm, 2) aún sin agregar Fe(II), la muestra F0-BC alcanza un porcentaje de formación de Ht de 40% a pH básico, 3) En F12 se logra un porcentaje de formación de Ht del 73% pero el tamaño de partícula crece hasta 150 nm, además no se forma la fase Mt como en el caso de su homóloga muestra F12 a pH neutro (ver tabla 4.2).

Para las muestras F20-BC a F50-BC, se detecta que el aumento del porcentaje de formación de magnetita aumenta con la concentración de Fe(II) en cada experimento, sin embargo, entre las muestras F40-BC y F50-BC no existen cambios significativos en las proporciones de porcentaje de Gt-Mt y tamaños de cristal de cada fase. Esta similitud se atribuye a que el valor de pH en F50-BC decayó hasta un valor de 6.11 en los últimos minutos del experimento lo cual generó la formación preferencial de goethita. Con lo anterior se puede corroborar que la formación de magnetita por se favorece a pH en un rango de 7 a 9 y la goethita se favorece a pHs ácidos. Sin

embargo, con relaciones molares de Fe(II)/Fe(III) de 0.2 y 0.3 a pH neutro, se logran mayores porcentajes de formación de Mt que a pH 9 y no parece haber diferencias significativas con relaciones molares de Fe(II)/Fe(III) de 0.4 y 0.5 (ver tabla 4.2 y 4.6 para comparar).

También puede observarse que, el pH no parece afectar el tamaño de los cristales de Mt ya que tanto a pH neutro como a pH básico los cristales alcanzan tamaños menores a los 30 nm; por otro lado, a pH neutro los cristales de Gt crecen hasta un máximo de 65 nm mientras que a pH neutro el tamaño máximo no supera los 20 nm (ver tabla 4.2 y 4.6 para comparar).

Con las observaciones anteriores se concluye que el a pH básico se puede tener un mejor control del tamaño de partículas de Gt y Mt a relaciones molares de Fe(II)/Fe(III) mayores de 0.12.

4.2.3.3. Curvas de histéresis

Los ciclos de histéresis de las muestras obtenidas se presentan en la Fig. 4.11. Para la muestra. En las muestras F0-BC y F02-BC, la F2L no hace contribuciones magnéticas a los ciclos de histéresis por lo que su comportamiento se atribuye solo a la hematita. Por lo que, las muestras presentan ciclos de histéresis con comportamiento es ferromagnético débil atribuido al fenómeno de spin canted propio de esta fase. En este caso, el tamaño de cristal promedio de Ht es muy cercano a 100 nm y está en el rango crítico de tamaños (27.5 nm hasta 15 μ m) donde se presenta el SD [89]. En estas muestras los altos valores de coercitividad son proporcionales al porcentaje en peso de hematita (ver Tabla 4.8). En F02-BC se observa un claro comportamiento SD de las partículas donde se define ligeramente la forma sigmoidal con alta Hc, en tanto que en F0-BC se presenta una forma comúnmente denominada como potbelly (barrigona) que se caracteriza por contener una mezcla de granos en SD con coercitividades altas y bajas, predominando la distribución de coercitividades altas [94].

F12-BC presenta una tendencia hacia ferromagnetismo derivado del fenómeno de spin canted lo cual concuerda con la presencia de hematita. Asimismo, el valor de magnetización de esta muestra concuerda con el reportado para hematita en SD de alta cristalinidad de 4 emu/g [89].

Además, F12-BC presenta la característica especial de formar una curvas de histéresis con “cintura de avispa” (Figura 4.15), la cual es producto de la interacción de granos SP de bajas coercitividades y granos SD de coercitividades mayores [94]. De este comportamiento de histéresis particular, se tienen reportes de mezclas de hematita-goethita sin embargo el mayor porcentaje de la muestra corresponde a goethita (80%) mientras que [74] en F12-BC el porcentaje de goethita apenas es del 27%. Otra notoriedad en F12-BC es que presenta un valor de coercitividad promedio bajo (28 Oe) considerando que la mayor contribución magnética corresponde a hematita, la cual tiene un tamaño de cristal promedio relativamente grande de 150 nm para dar coercitividades tan pequeñas. Lo anterior puede dar indicios de que existe una gran población de cristales menores al máximo crítico de 27.5 nm para hematita de los que deriva el comportamiento SP y una población menor de cristales se encuentra dentro del rango SD entre 27.5 y 150 nm [89].

En la curva de histéresis de la muestra F20-BC no se alcanza la saturación debido a que el porcentaje de magnetita formada solo es del 54%, sin embargo, presenta la tendencia ferrimagnética en SD. Las curvas de histéresis de las muestras F30-BC, F40-BC y F50-BC presentan un marcado comportamiento ferrimagnético propio de magnetita en SD. Lo cual se explica de la siguiente manera, en la magnetita los iones Fe existen en los estados de valencia +2 y +3 en una proporción 1:2 y para cada uno de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} existe un momento magnético. Entre los iones Fe se producen interacciones de acoplamiento de los espines en las direcciones antiparalelas, sin embargo, se produce un momento ferrimagnético neto debido a que los momentos de espín no se cancelan completamente. La magnetización aumenta conforme aumenta la cantidad de magnetita en la muestra y la máxima M_s se alcanza en F40-BC y F50-BC con un valor de 67 emu/g el cual es buen valor de magnetización para un nanocompuesto dado que una muestra de magnetita pura alcanza un valor de M_s de 92 emu/g [46,87] .

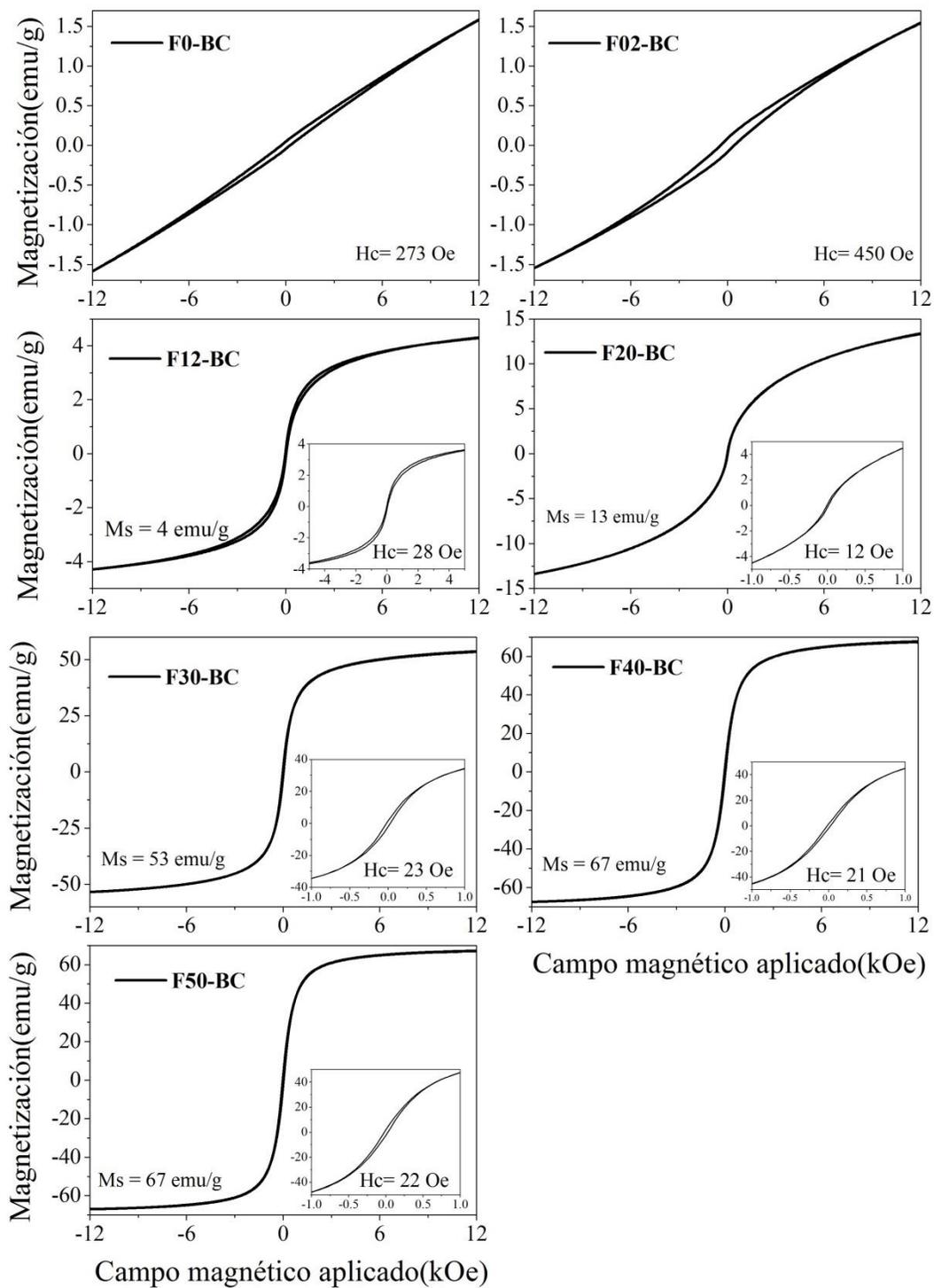


Figura 4.11. Curvas de histéresis para las muestras F12-BC a F50-BC medidas a temperatura ambiente con un campo magnético máximo de 12 kOe y en la inserción se presenta el detalle de coercitividad (H_c) a 5 kOe para F12-BC y a 1 kOe para F20 a F50.

4.2.3.4. Diagramas FORC

Los diagramas FORC de las muestras se pueden observar en la Figura 4.12, en todas ellas se aprecia un ligero pico sobresaliente en H_u negativo (resaltado con un círculo blanco), producto de la interacción de partículas con altas y bajas coercitividades. En F0-BC se incrementa de manera considerable la elongación en H_c (eje x), lo cual concuerda con los valores de coercitividad promedio de esta muestra (273 Oe) y puede atribuirse a una distribución de tamaños de granos de H_t en SD a altas coercitividades con poblaciones pequeñas de granos de baja coercitividad y varias zonas de SD. En F02-BC se presenta también una amplia distribución de H_c , sin embargo, en este caso se pueden observar varias distribuciones de coercitividad en sobre el eje x (delimitadas por los círculos blancos) las cuales se atribuyen a partículas en SD, una gran cantidad de ellas de bajas coercitividades y en menor cantidad altas H_c , siendo la coercitividad promedio de 450 Oe y el tamaño de cristal promedio de 97 nm.

En F12-BC el producto dominante es hematita, sin embargo también hay un porcentaje de goethita de tamaños de cristal de 8 nm, este valor está por debajo del tamaño crítico de esta fase (10 nm) en el que se presenta SP [15] por lo que además del pico en H_u , prevalece la típica conformación de círculos concéntricos de muestras de partículas en SD, donde la distribución de coercitividad más notable (en el centro más oscuro de la distribución) se encuentra en valores positivos de H_c . En esta misma muestra se aprecia otra contribución magnética pero más débil la cual corresponde a una población pequeña de partículas con coercitividades mayores (alargamiento en H_c) que probablemente pertenecen a hematita de tamaños de cristal mayores siendo que el tamaño de cristal promedio es de 150 nm. Lo anterior puede indicar que una población de partículas de baja coercitividad interactúa con una baja población de partículas de mucha mayor coercitividad y concuerda con las observaciones del ciclo de histéresis medido para F12-BC que presenta la característica especial de cintura de avispa, donde las contribuciones magnéticas corresponden a una mezcla de partículas con tamaños de cristal muy grandes (en este caso de hematita) o muy pequeños (que en este caso pueden ser goethita y hematita).

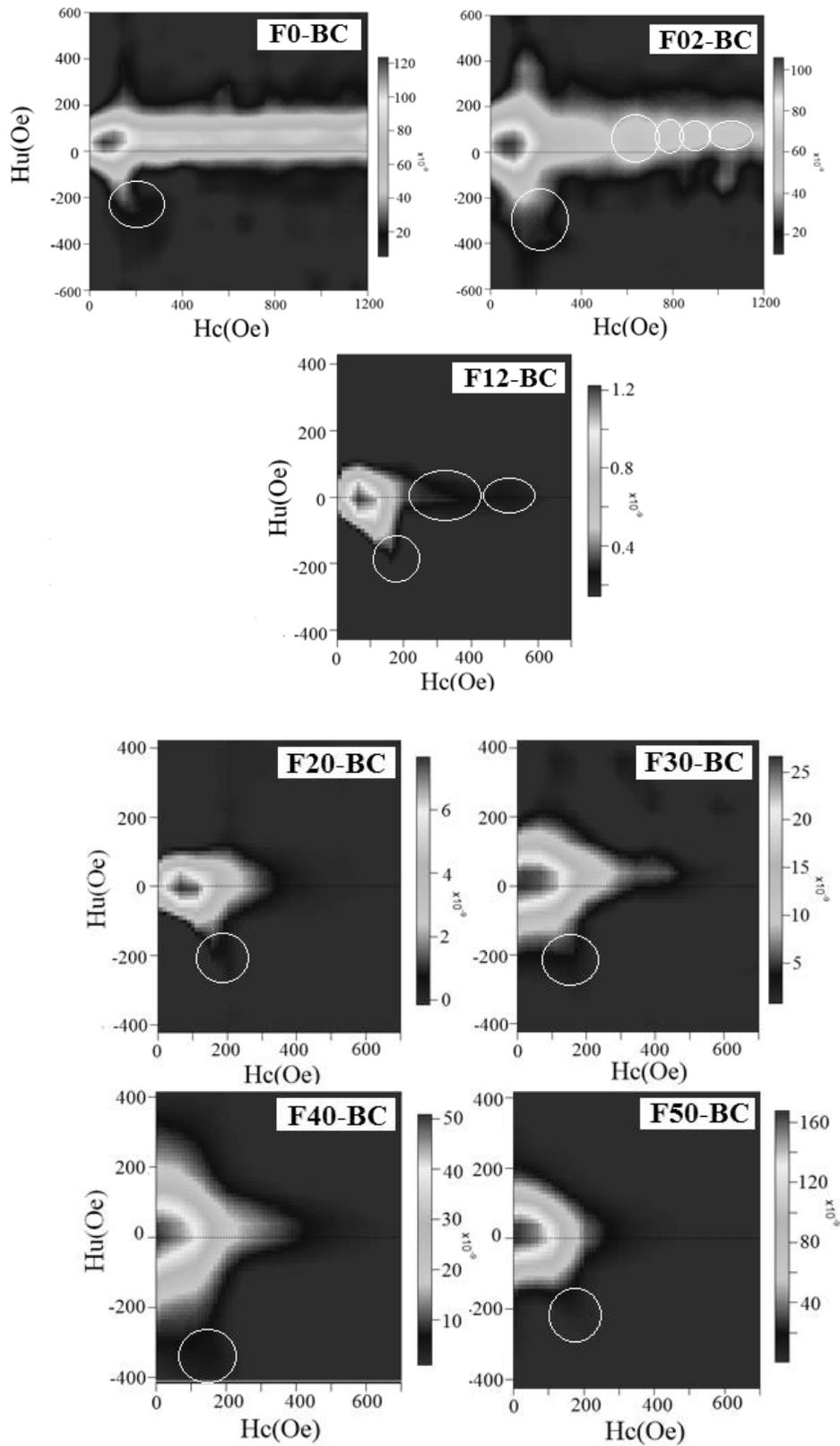


Figura 4.12. Diagramas FORC medidos a temperatura ambiente de F0-BC, F02-BC, F12-BC, F20-BC, F30-BC, F40-BC y F50-BC. Las escalas de color son $\times 10^{-9}$ con factor de suavizado 3 (SF=3).

El diagrama de F20-BC se identifica por tener conformación de círculos concéntricos de muestras de partículas en SD, donde la distribución de coercitividad más notable (en el centro más oscuro de la distribución) se encuentra en valores positivos de H_c , lo cual puede atribuirse a que la proporción de formación de NPs de goethita y magnetita es cercana al 50% por cada una de las fases. Por otro lado, los diagramas FORC correspondientes a F30-BC, F40-BC y F50-BC tiene tendencias parecidas, sus diagramas muestran cristales en SD con altas interacciones y una mayor concentración de coercitividad cercana a cero, característica de muestras ferri y ferromagnéticas con tendencia al superparamagnetismo (SP) [73] que en este caso corresponden a la contribución magnética de magnetita. Las diferencias particulares entre ellas radican en la distribución de coercitividades que se extiende en H_c .

Cabe resaltar que, en F50-BC se observa una disminución en la distribución de H_c donde más bien se forman círculos concéntricos cerrados y uniformes de valores de H_c muy bajos, esto indica que la distribución de tamaños de dominio en esta muestra son uniformes. Por otro lado, los diagramas FORC de las muestras F30-BC, F40-BC y F50-BC tienen grandes similitudes con los diagramas de sus muestras homologas F30, F40 y F50, donde se presentan mezclas magnetita-goethita, por lo que pueden ser tomados como referencia para mezclas de este tipo.

4.2.4. Efecto de la concentración molar de iones de Co(II) usando NaHCO_3 como promotor de medio básico

En suelos y sedimentos, los OxH se relacionan frecuentemente con una variedad de cationes los cuales pueden reemplazar una proporción de Fe en su estructura. Los OxH sustituidos con algún metal tienen propiedades diferentes con respecto a los minerales puros y muchas investigaciones se han centrado en el estudio de estas propiedades [68]. En este sentido, el estudio del efecto del cobalto en la transformación de F2L permite determinar su influencia sobre la formación de diversas fases y las propiedades de las mismas.

El Co coexiste de manera natural con los OxH, se absorbe fuertemente en medios alcalinos y puede incorporarse a su estructura fácilmente [59,68]; esto se debe a que el radio iónico de Fe (0.64 \AA) es muy parecido al radio iónico del Co (0.74 \AA) [95]. Las aplicaciones recientes de OxH

sustituídos con Co incluyen magnetita sustituida con cobalto en sistemas de quimioluminiscencia luminol-AgNO₃ [96] y también como catalizador para la oxidación de tioles a disulfuros, que es una reacción importante en la industria petrolera y en el proceso de vulcanización. Asimismo, la hematita sustituida con cobalto ha sido usada en electrocatálisis, ya que mejora la detección en sensores electroquímicos [97].

Además de la influencia del Co, en este estudio se determina la influencia del NaHCO₃ como estabilizador del pH el cual también determina la obtención de fases, para ello las muestras se prepararon de acuerdo a las condiciones especificadas en la tabla 4.7 usando diferentes relaciones molares de Co(II)/Fe(III) en la transformación de F2L y manteniendo constantes la temperatura (70 °C), el tiempo de reacción (2 h), la velocidad de agitación (700 rpm) y el NaHCO₃ 1M (5 mL).

Tabla 4.7 Parámetros usados para el estudio del efecto de la concentración de Co(II) y NaHCO₃

Muestra	Relación molar Co(II)/Fe(III)	pH₀	pH_f
C0	0	7.40	9.80
C05	0.005	7.42	9.50
C1	0.01	7.54	10.66
C3	0.03	7.50	10.27
C5	0.05	7.53	9.25
C15	0.15	7.41	8.70
C20	0.20	7.43	7.94

Donde: pH₀ es el pH al cual se encuentra la F2L al inicio del experimento y pH_f es el pH al final del experimento

4.2.4.1. Color de OxH y cambios en el pH de la solución

Las muestras obtenidas en este apartado muestran coloraciones rojizas de C0 a C5 características de hematita y ferrihidrita, mientras que en las muestras C15 y C20 el color de las muestras se vuelve marrón muy oscuro característico de muestras donde se obtiene magnetita y maghemita. Por otro lado, el pH durante la transformación de F2L usando NaHCO₃ como amortiguador

presenta cambios singulares dependiendo de la concentración de Co en la solución. Los gráficos que especifican dichos cambios se presentan en la Figura 4.13, donde se puede observar que, como en el caso del apartado 4.2.3 donde se usa iones de Fe(II), conforme aumenta la concentración de iones Co(II) el pH cae proporcionalmente lo cual puede observarse en el segundo punto graficado a los 2 min de iniciada la reacción. Por ello, el pH tiene que volver a ajustarse a un valor cercano al pH_0 y posteriormente se agrega $NaHCO_3$ para evitar que la solución se acidifique.

Después de agregar $NaHCO_3$, se presenta una etapa donde el pH tiende a aumentar para mantener la solución en un ambiente básico como puede observarse en 4.17. Sin embargo, para este caso se tienen las siguientes tendencias de pH conforme procede la transformación de F2L hasta al final del tiempo de reacción (pH_f):

- 1) A relaciones molares Co(II)/Fe(II) menores de 0.03 (muestras C0 a C3), los valores de pH se mantienen en un valor cercano a 10 (± 0.5)
- 2) A relaciones molares Co(II)/Fe(II) en el rango de 0.03 y hasta 0.15 el pH se mantiene en valores cercanos a 9 (± 0.3)
- 3) A relaciones molares Co(II)/Fe(II) mayores de 0.15 el pH_f sigue decayendo hasta valores neutros en C20

Por lo anterior, puede suponerse que con concentraciones mayores de Co el poder amortiguador del $NaHCO_3$ resulta ineficiente a la concentración establecida en este procedimiento para llegar a pHs ácidos.

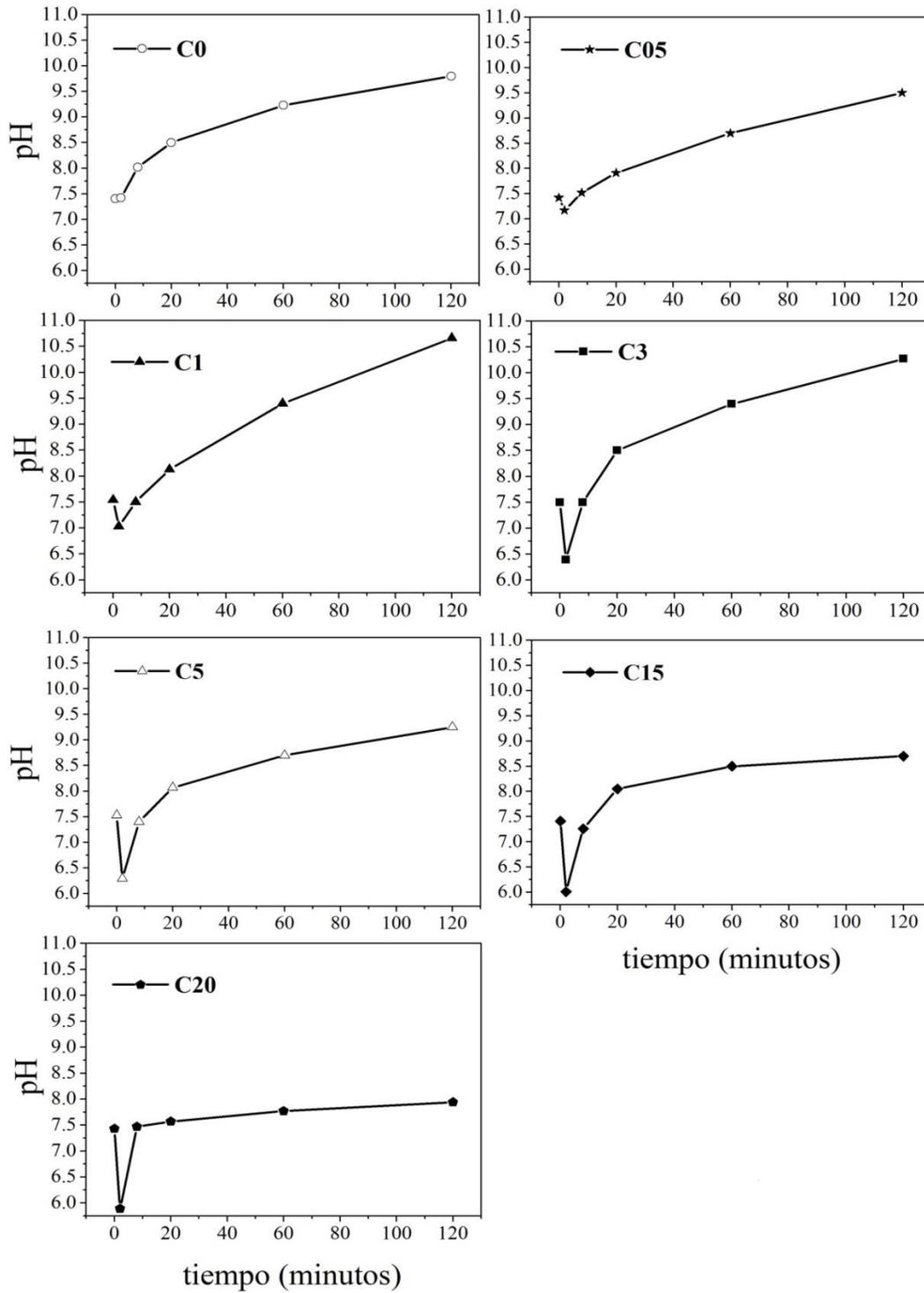


Figura 4.13. Graficas de respuesta de pH durante la transformación de F2L usando NaHCO_3 como estabilizador de pH para las muestras C0 a C20 de los 0 a los 120 min.

4.2.4.2. Difracción de rayos X

Los difractogramas de las muestras obtenidas con diferentes relaciones molares de Co(II)/Fe(III) se presentan en la Figura 4.14, donde puede observarse que en las muestras C0 a C5 los principales picos de difracción en los planos (104) y (110) a $2\theta \approx 33.14^\circ$ y $2\theta \approx 35.64^\circ$ respectivamente se ajustan a hematita (Ht) de acuerdo a la ficha JCPDS-89-598, en estas muestras puede observarse que en C1 y C3 se presenta los picos de fracción con mayor intensidad, mientras que en C5 estas reflexiones apenas son perceptibles. Por otro lado, en las muestras C15 y C20 se observa la formación de magnetita (Mt) considerando los picos de difracción en los planos (220) y (311) a $2\theta \approx 30.18^\circ$ y $2\theta \approx 35.55^\circ$ respectivamente de acuerdo con la carta JCPDS- 89-688.

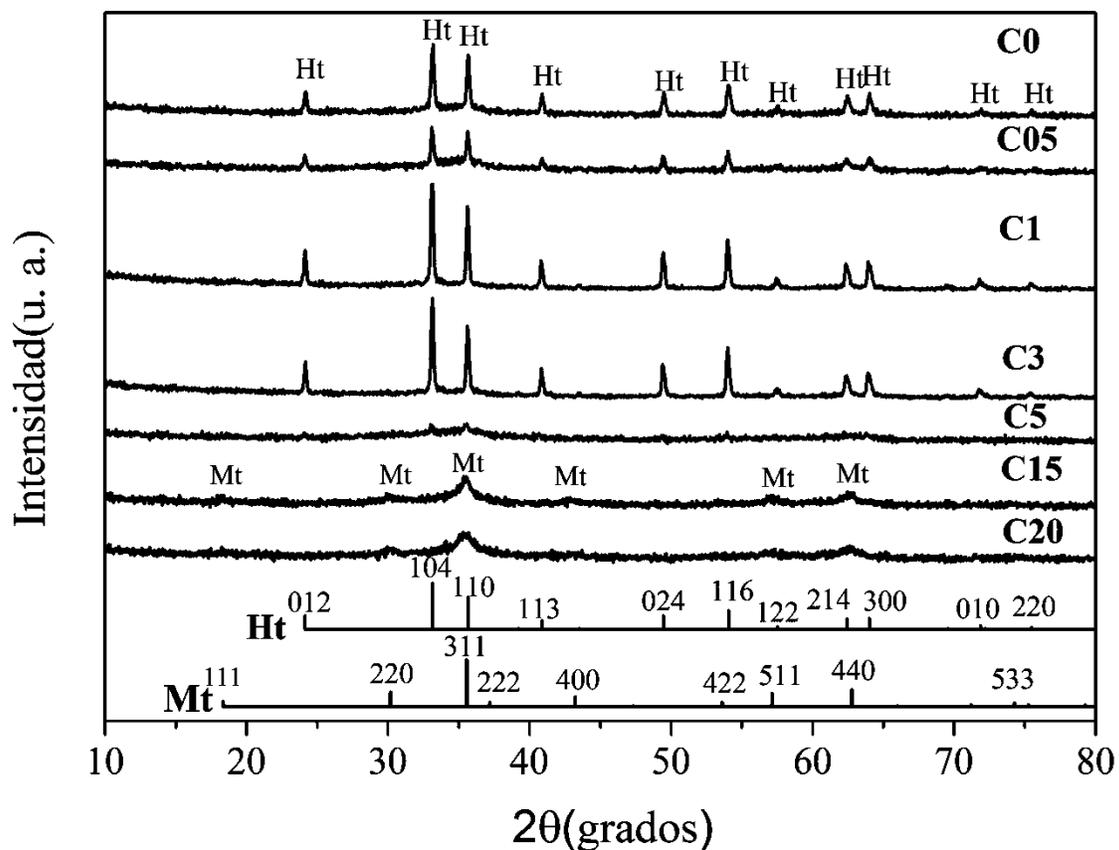


Figura 4.14. Difractogramas de las muestras C0 a C20, de C0 a C5 se indexan a hematita (H) de acuerdo al JCPDS 89-598, mientras que C15 and C20 se ajustan a magnetita (M) de acuerdo al JCPDS 89-688.

En la tabla 4.8, se resumen los resultados de los cálculos de los porcentajes en peso de cada fase involucrada en cada muestra, así como sus constantes de red y tamaños de cristal promedio mediante el refinamiento Rietveld, donde se observa que en todas las muestras aún existe un porcentaje considerable de F2L que no ha sido transformada en el tiempo establecido. Para las muestras C0 a C5 donde se forma hematita, los parámetros de red son ligeramente más pequeños con respecto a los del estándar ($a=5.038 \text{ \AA}$ y $c=13.687 \text{ \AA}$); esto puede ser atribuido a que el radio iónico de Co es más pequeño que el del Fe [98]. Lo anterior también puede ser observado con un corrimiento hacia valores de ligeramente mayores en los planos principales. Sin embargo, para el caso de C5, el cambio es muy evidente.

Tabla 4.8 Porcentajes de fase, constantes de red, tamaños de cristalito, valores de coercitividad (Hc) y magnetización (M_{12kOe}) de las muestras C0 a C20.

Muestra	Constantes de red		F2L (%)	Ht (%)	Tamaño de cristal (nm)	Mt (%)	Tamaño de cristal (nm)	Hc (Oe)	M_{12kOe} (emu/g)
	a(Å)	c(Å)							
C0	5.031	13.758	60	40	117	-	-	274	1.57
C05	5.034	13.771	75	25	122	-	-	315	1.64
C1	5.035	13.773	30	70	156	-	-	434	1.73
C3	5.036	13.767	36	64	123	-	-	67	1.97
C5	5.005	13.687	81	9	80	-	-	17	2.31
Ht*	5.038	13.776							
C15	8.393		59	-	-	41	20	898	24
C20	8.396		79	-	-	31	12	193	41
Mt*	8.375								

*Ht** son los datos de referencia de JCPDS-89-598 de hematita y *Mt** son los datos de referencia de JCPDS 89-688 de magnetita.

Por otro lado, los parámetros de red de magnetita cúbica son ligeramente mayores a los del estándar ($a=8.375 \text{ \AA}$) y pueden atribuirse a la sustitución de cobalto en sitios de Fe. En este sentido, el parámetro para espinela sustituida con cobalto ha sido reportada con un valor de 8.395 ± 0.005 [95] \AA lo cual resulta consistente con los resultados obtenidos en C15 y C20.

De acuerdo con los resultados de la tabla 4.8, se puede verificar que no existe una dependencia lineal entre la relación de Co(II)/Fe(III) y la cantidad de hematita formada en C0 a C5 y es notable que con bajas relaciones molares de cobalto (C05), la transformación hacia hematita se inhibe parcialmente con lo cual solo se obtiene el 20% frente a un 40% cuando no se añadió cobalto (C0). Con la adición de cobalto en mayores cantidades, aumenta el contenido de hematita en las muestras, alcanzando un máximo de 70% en C1 y 64% en C3. En C5 se observa de nueva cuenta una disminución considerable (8%) incluso más baja que en C05, por lo que se concluye que para relaciones molares de Co(II)/Fe(III) superiores a 0.5, la formación de hematita se suprime y se desarrolla magnetita en las muestras C15 y C20 con porcentajes de formación de 37 % y 31 %, respectivamente.

De acuerdo con algunos reportes, los metales de transición tales como Cu, Co y Mn estabilizan a la ferrihidrita, es decir evitan la transformación hacia óxidos más cristalinos [99] Según los resultados, la estabilización de ferrihidrita no depende linealmente de la concentración de cobalto; de esta manera la formación de hematita se promueve solamente en ciertas relaciones molares de Co(II)/Fe(III) (C1 y C3). Con lo anterior, se puede concluir que el mecanismo de disolución/reprecipitación se promueve a altas relaciones molares Co(II)/Fe(III) altos (0.15 y 0.20) y el mecanismo de transformación en fase sólida a relaciones molares Co(II)/Fe(III) menores de 0.5; mientras que a $\text{Co(II)/Fe(III)}=0.5$ el cobalto actúa como estabilizador de ferrihidrita. Este último caso se puede presentar debido a que, como se ha descrito, el cobalto forma complejos muy estables con el hierro [99], así que existe la posibilidad de que el cobalto se adhiera a la superficie de los cúmulos de F2L y no permite su crecimiento lo cual da lugar a la formación de hematita en el seno de F2L, la cual se cristaliza más lentamente [59].

Por otro lado, los resultados presentados en este trabajo se encuentran algunas diferencias comparándolos con los de la literatura consultada; en reportes donde se estudia la transformación de F2L con adiciones de Co(II) se obtiene goethita sustituida con Co con

porcentajes de 2.5 a 9%; y mezclas magnetita-goethita con sustituciones de Co con porcentajes entre 18 y 30% a pH 12, 10 h y a una temperatura de 70 ° C [59,68]. Sin embargo en estudios de transformación de F2L donde se usa Cu(II) como catalizador, es posible obtener hematita con una concentración del 9.09%, goethita con porcentajes menores al 9.09%, mezclas goethita-hematita con porcentajes entre 1 y 8.5% y mezclas hemtita-magnetita con porcentajes mayores al 20% de Cu(II) y no se menciona la existencia de F2L remanente [52].

Estas diferencias entre los reportes y este trabajo se pueden atribuir al que en este trabajo se usó NaHCO₃, el cual actúa como amortiguador de pH y mantiene la solución en un ambiente básico, contrario al ambiente ácido que se presenta en ausencia de él como ha sido reportado en las reacciones de transformación de F2L utilizando cobalto. Con lo cual también se puede concluir que el NaHCO₃ tiene un importante papel en la formación selectiva de fases, favoreciendo el mecanismo de transformación de estado sólido a relaciones molares de Co(II)/Fe(III) menores de 0.05.

4.2.4.3. Microscopía electrónica de transmisión

Para obtener más información de los productos obtenidos en la transformación de F2L, se estudió la estructura cristalina por la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) y los resultados se presentan en las Figuras 4.15 a la 4.21.

En la Fig. 4.15 se presentan las imágenes TEM y HR-TEM de C0. En 4.15(a) se puede apreciar la imagen TEM de C0 en campo brillante, donde una partículas de hematita definida con una tonalidad oscura se rodean de partículas más pequeñas y aglomeradas de F2L en un tono más claro. Para C0, solo pudo ser posible obtener la distribución de tamaños de partícula de hematita debido al que la F2L presenta tamaños muy pequeños y no fue posible medirlos con precisión, los resultados se graficaron en (a.1) y se ajustan a una distribución Gaussina centrada en 90 nm.

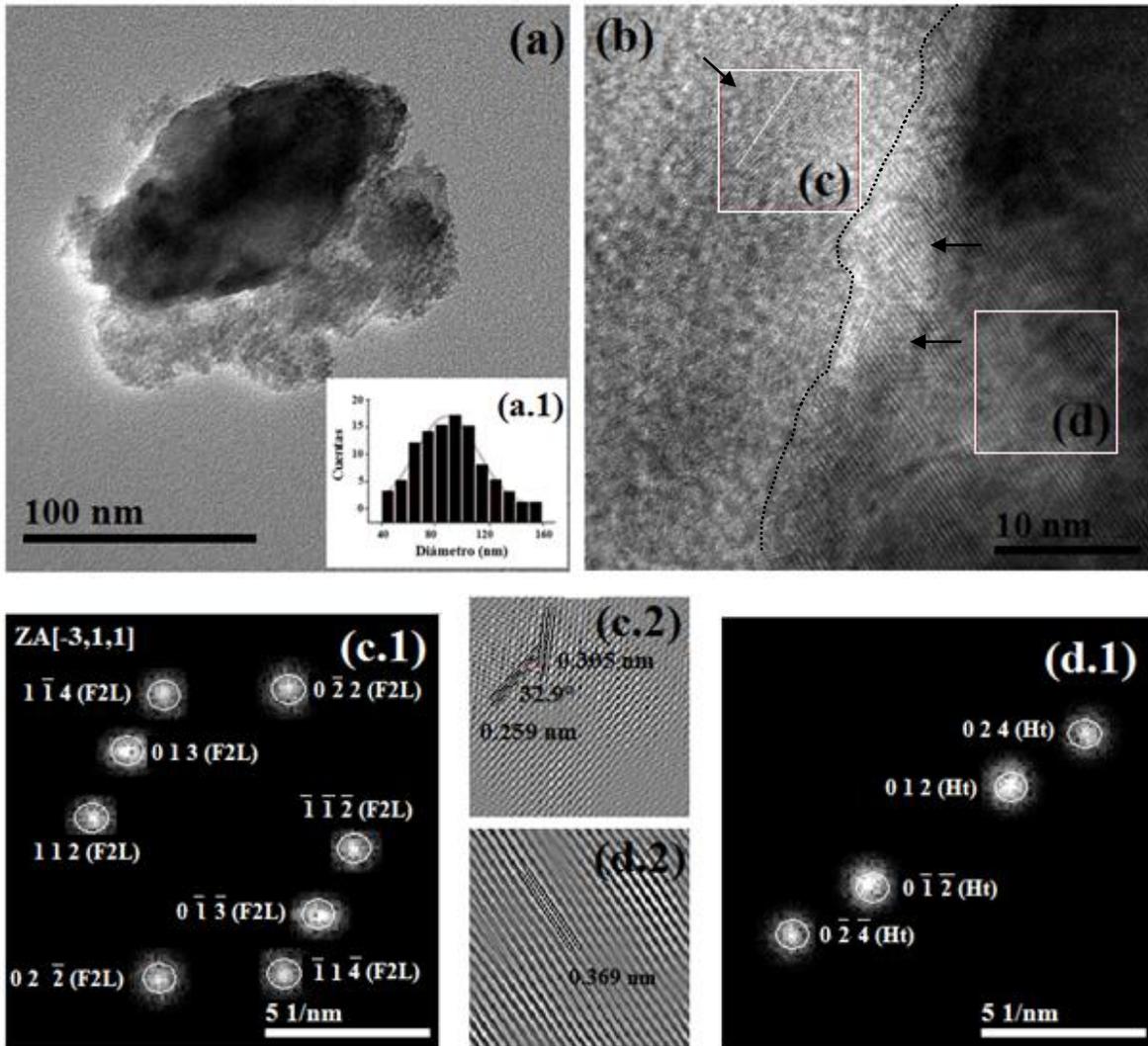


Figura 4.15. Imágenes TEM y HR-TEM de CO. (a) Imagen TEM de CO (a.1) distribución de tamaños de partícula de hematita, (b) Imagen HR-TEM de CO donde se observa la intersección entre F2L (izquierda) y Ht (derecha) delimitada por la línea punteada, en esta imagen también es posible distinguir cristales de Ht en la frontera de intersección señalados con flechas. (c) Área que corresponde a una partícula de F2L de planos ordenados, (c.1) difracción de electrones con FFT en la ZA $[-3,1,1]$ de F2L. (c.2) filtro de alta resolución de F2L. (d) Área que corresponde a una partícula de Ht, (d.1) Difracción de electrones de Ht, y (d.2) Filtro de alta resolución de Ht.

En 4.15(b) se puede observar la imagen HR-TEM de la misma muestra, en la cual se distingue la interface (delimitada por una línea punteada) entre una partícula de planos ordenados identificada como hematita en la que también es posible distinguir algunos granos en la frontera

de la interface (derecha), y un grupo de partículas de más pequeñas identificadas como F2L (izquierda) donde se distinguen algunos planos ordenados en el recuadro (c) rodeados de áreas donde no se distinguen dichos planos. La identificación de fases se hizo considerando las áreas dentro de los recuadros (c) y (d) para F2L y Ht respectivamente, por medio del procesamiento de datos con el software Gatan a través de la transformada de Fourier (FFT o Fast Fourier Transform) de cada recuadro.

En el recuadro (c) se remarca un cristal ovalado de F2L (señalado con una flecha) con medidas aproximadas de 4X8 nm, esta medida es ligeramente mayor al tamaño promedio de esta fase que es de 2 a 6 nm [28,100]; esto se debe a que F2L tiene un grado de ordenamiento mayor con respecto a la F2L de menor tamaño como lo reportan Michel *et. al.* [101]. Este ordenamiento se observa en el patrón de puntos obtenido de la FFT de Fh mostrado en (c.1), donde se presenta un conjunto de planos en el eje de zona (ZA, zone axis) [-3,1,1]. De la FFT en (c.1), se obtuvo la imagen filtrada observada en (c.2) donde se remarca la intersección de los planos (013) y (112) con un ángulo de 32.9° y distancias interplanares de 0.259 y 0.305 nm respectivamente.

Del recuadro 4.15(d) se obtuvo el patrón de puntos de Ht en (d.1), donde se detectan planos muy ordenados con distancia interplanar de 0.369 nm en la familia de planos {012} de acuerdo con el filtro obtenido en 4.15(d.2). Esta distancia interplanar es muy parecida a la de 0.37 nm reportada por Han *et. al.* [42] para NPs de hematita de entre 32 y 87 nm.

La Fig. 4.16 ejemplifica las imágenes TEM y HR-TEM de la muestra C05. En la imagen TEM de C05 mostrada en 4.16(a), se observa un grupo de partículas oscuras de 40 a 50 nm rodeado por un grupo de partículas más pequeñas y agregadas. Como en el caso anterior solo, se grafica la distribución de tamaños de partícula de hematita en (a.1) que se ajustan a una distribución Gaussiana centrada en 45 nm.

En la imagen HR-TEM en 4.16(b) puede observarse una partícula con planos bien definidos en la parte inferior delimitada por el recuadro (d), y en el resto de la imagen se encuentran otras partículas con planos en diferentes direcciones que se identificaron como F2L. Asimismo se identifican otras partículas pequeñas donde no se distinguen los planos del arreglo cristalino, las cuales corresponden a NPs de F2L – remarcada con flechas negras - .

En el recuadro 4.16(c) se observa un conjunto de planos que corresponden a F2L con un alto grado de ordenamiento de acuerdo con la evaluación hecha por medio del patrón de puntos representado en que (c.1), el cual se obtiene del procesamiento mediante la FFT del recuadro (c). En dicho patrón se observa la intersección de varios planos de F2L, ordenados en diferentes direcciones en la ZA [1,2,2]. En el filtro de esta imagen (c.2) se muestra la intersección de los planos (-210) y (-201) con distancias interplanares de 0.293 nm y 0.246 nm, respectivamente.

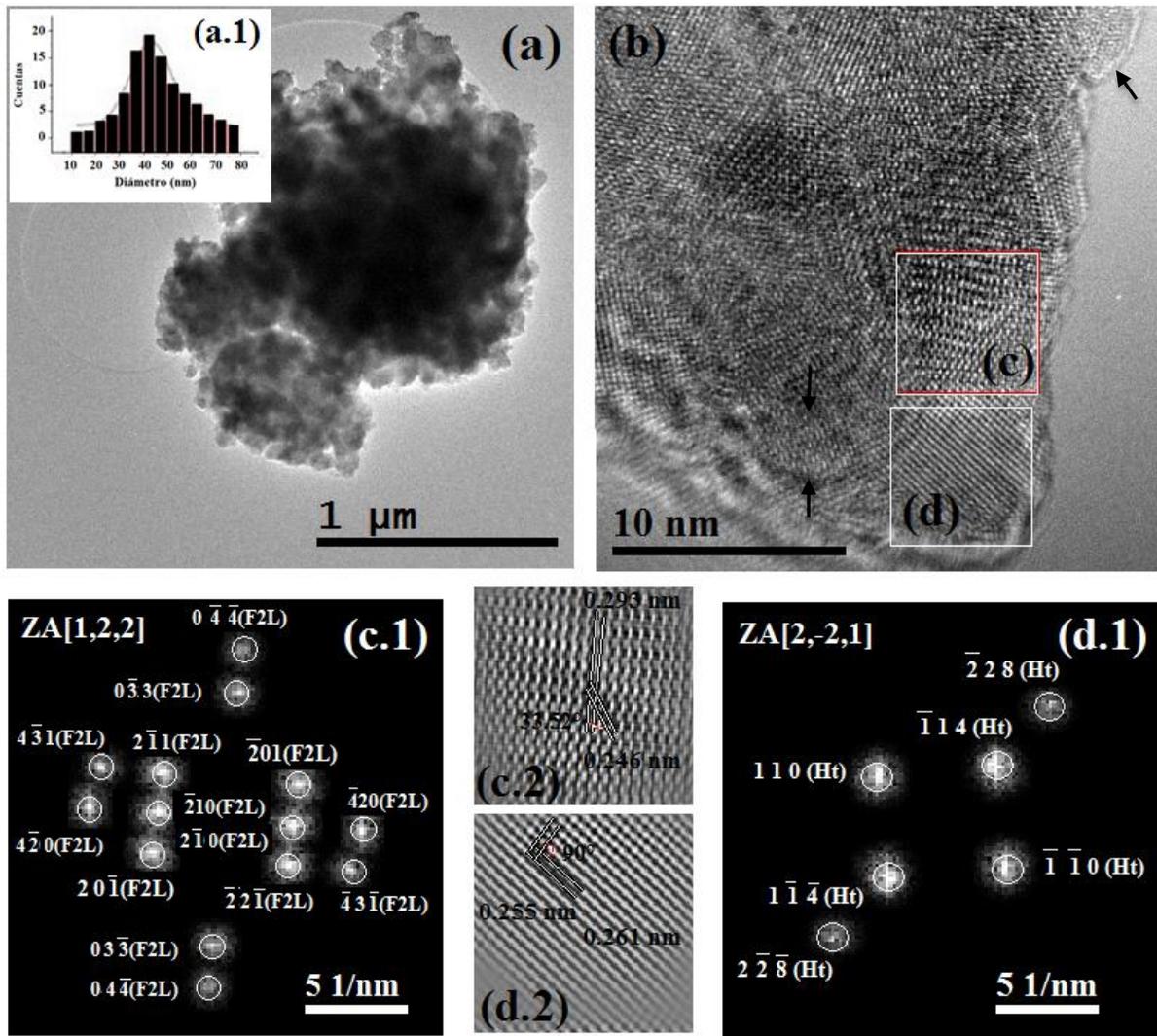


Figura 4.16. Imágenes TEM y HR-TEM de C05. (a) Imagen TEM de C0, (a.1) distribución de tamaños de partícula de hematita (b) Imagen HR-TEM de C05, (c) área correspondiente a una partícula de F2L, (c.1) Difracción de electrones con FFT en la ZA [1,2,2] de F2L con alto grado de ordenamiento. (c.2) Filtro de alta resolución de F2L; (d) área correspondiente a una partícula de Ht, (d.1) Difracción de electrones con FFT en la ZA [2,-2,1] de Ht, y (d.2) Filtro de alta resolución de Ht.

Por otro lado, el recuadro en 4.16(d) corresponde a un monocristal de Ht, de acuerdo con el patrón de puntos de difracción de electrones en (d.1) dentro de la ZA [2,-2,1]. El filtro de esta zona (d.2) indica la intersección entre los planos (110) y (-114) con distancias interplanares de 0.255 y 0.261 nm, respectivamente y no se distingue el plano convencional en (0 1 2) de esta fase.

La Fig. 4.17 presenta la imagen TEM y HR-TEM de la muestra C1. En la imagen TEM de C1 que se observa en 4.17(a), se presenta un grupo de partículas esféricas de 90 a 100 nm que se unen por medio de partículas más pequeñas. La distribución de tamaños de partícula de hematita en (a.1) que se ajustan a una distribución Lognormal centrada en 100 nm.

Por otro lado, la imagen HR-TEM se presenta en 4.17(b), donde se puede distinguir un monocristal de Ht con planos bien definidos, rodeado de varias NPs de F2L con planos ordenados (identificadas con flechas negras) y una zona donde los planos son imperceptibles (c).

En el recuadro 4.17(c) se muestra la interacción de los planos ordenados de Ht, con zona de F2L. La identificación de Ht y F2L se hizo mediante el patrón de difracción de electrones generado del FFT mostrado en (c.1), donde las líneas del arreglo atómico de Ht están orientadas a lo largo del ZA [-1,0,0]; adicional a este aparece también un anillo policristalino de F2L el cual corresponde al plano (0 1 4). Este anillo es característico en muestras de NPs de F2L de 2 a 6 nm, las cuales presentan un bajo ordenamiento cristalino como el reportado por Janney *et.al.* [100]. El filtro correspondiente se presenta en (c.2) donde se observa la intersección de los planos (006) y (0-1-2) de Ht con distancias interplanares de 0.239 nm y 0.368 nm.

En el recuadro 4.17(d) se observa el arreglo cristalino de hematita de acuerdo con el patrón de difracción de electrones con ZA [-1-21] que se presenta en (d.1). El filtro de la zona en (d) se presenta en (d.2), en el que se exhiben los planos (012) y (-210), con distancias interplanares de 0.368 y 0.252 nm, respectivamente. La distancia interplanar del plano 012 de Ht es ligeramente menor que el de 0.370 nm reportado para Ht [42].

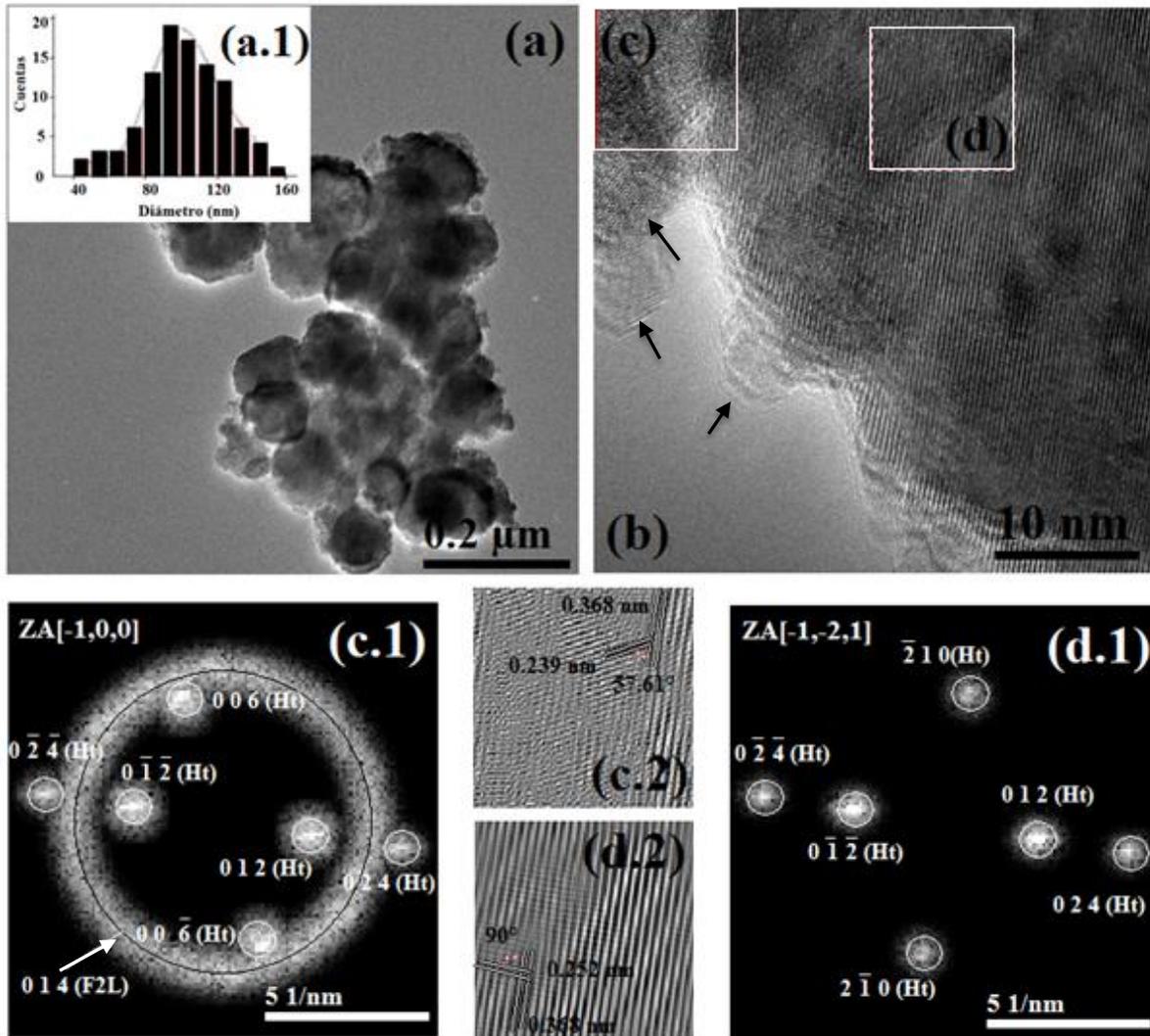


Figura 4.17. Imágenes TEM y HR-TEM de C1. (a) Imagen TEM de C1, (a.1) distribución de tamaños de partícula de hematita, (b) Imagen HR-TEM de C1, (c) área correspondiente a la interacción de F2L con Ht, (c.1) Difracción de electrones con FFT en la ZA [-1,0,0] de Ht (puntos) y anillo de F2L, (c.2) Filtro de alta resolución de F2L y Ht; (d) área correspondiente a una partícula de Ht, (d.1) Difracción de electrones con FFT en la ZA [-1,-2,1] de Ht, y (d.2) Filtro de alta resolución de Ht.

La Fig. 4.18 contiene las imágenes TEM y HR-TEM de la muestra C3. En el recuadro 4.18(a) se presenta la imagen TEM de un grupo de partículas redondas de dimensiones de aproximadamente 100 nm unidas a través de partículas más pequeñas. En esta imagen se puede apreciar una gran similitud con respecto a la imagen de C1 en 4.17(a), y también la distribución de tamaños de partícula de hematita en 4.18(a.1) que se ajustan a una distribución Lognormal

centrada en 100 nm. En el recuadro 4.18(b) se encuentra la imagen HR-TEM de C3 donde se aprecia una partícula de planos ordenados rodeada por zonas de bajo ordenamiento cristalino. En zona presentada en 4.22(c) se observa la interacción de Ht-F2L, donde la F2L tiene un patrón amorfo que contrasta con los planos ordenados de Ht.

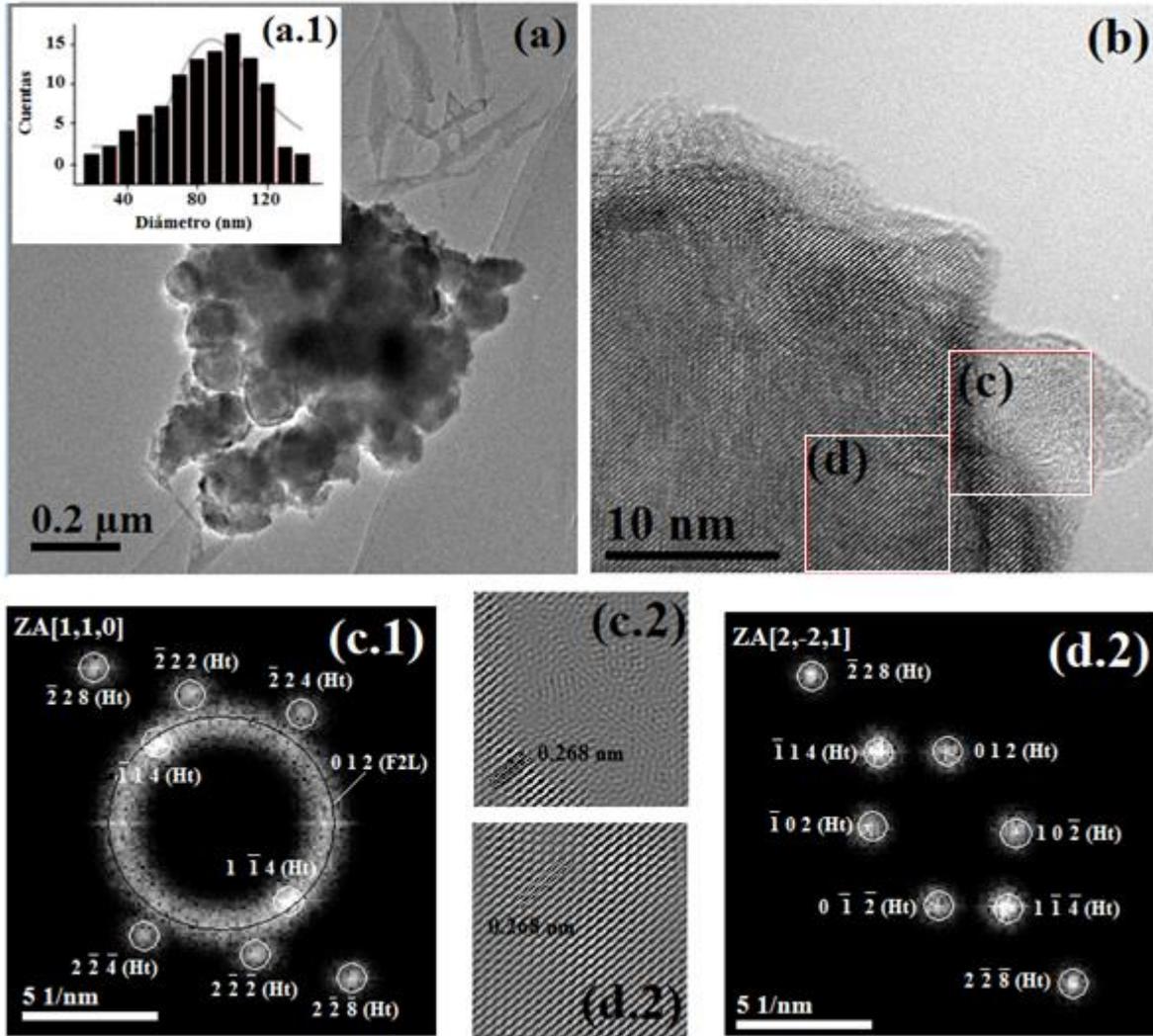


Figura 4.18. Imágenes TEM y HR-TEM de C3. (a) Imagen TEM de C3, (a.1) distribución de tamaños de partícula de hematita, (b) Imagen HR-TEM de C3, (c) área correspondiente a la interacción de F2L con Ht, (c.1) Difracción de electrones con FFT en la ZA [1,1,0] de Ht (puntos) y anillo de F2L, (c.2) Filtro de alta resolución de F2L y Ht; (d) área correspondiente a una partícula de Ht, (d.1) Difracción de electrones con FFT en la ZA [2,-2,1] de Ht, y (d.2) Filtro de alta resolución de Ht.

El patrón de difracción de electrones generado en (c.1) demuestra la existencia de un monocristal de hematita en el ZA [1,0,0] ordenado en el plano (1 1 4) y también presenta un anillo

policristalino que corresponde al plano (1 0 2) de F2L. En el filtro obtenido (c.2), se distingue claramente el área de alta amorficidad de F2L y el plano (-1 1 4) de la Ht con una distancia interplanar de 0.268 nm.

Por otro lado, en el recuadro en 4.18(d) se aprecia un monocristal de Ht de planos ordenados, de acuerdo con el patrón de difracción de electrones correspondiente en (d.1) en el ZA [2-21] donde el principal plano observable corresponden al plano (-1 1 4). En el filtro de esta zona representado en (d.2) exhibiendo el plano principal (-1 1 4) con distancia interplanar de 0.268 nm.

La figura 4.19 presenta las imágenes TEM y HR-TEM de C5. El recuadro (a) presenta un conjunto de partículas fuertemente agregadas sin tamaño y forma específica; sin embargo, se distingue una baja población de partículas con tamaños de 40 a 80 nm. La distribución de tamaños de partícula de hematita para este caso se ajusta a una distribución Gaussiana centrada en 70 nm la cual se presenta en (a.1).

En 4.19(b) se presenta la imagen HR-TEM de C5 en la que se aprecia planos ordenados en diferentes direcciones y algunas zonas con amorficidad en la parte inferior de la figura delimitada por el recuadro en (d).

En el recuadro 4.19(c) se ejemplifica una zona donde los planos corresponden a un monocristal de Ht de acuerdo con su patrón de difracción de electrones representado en (c.1). En este patrón se observa la convergencia de varios planos en el ZA [2,-2,1]. El filtro (c.2) muestra la intersección entre los planos principales de crecimiento, en este caso (1 0 -2) y (1 1 4) con un ángulo de 47° y distancias interplanares de 0.368 nm y 0.269 nm respectivamente.

El recuadro en 4.19(d), representa la zona donde se encuentra la frontera entre Ht y F2L. De esta manera, los dos componentes uno cristalino de Ht – representado por puntos - y otro amorfo de F2L - representado por un anillo -, de acuerdo al patrón de difracción de electrones representado en (d.1). El filtro de esta interacción se exhibe en (d.2), donde se muestra el arreglo atómico de hematita (Ht) con planos ordenados en (10-2) y distancia interplanar de 0.368 nm y la zona amorfa del anillo.

Como puede observarse, en las muestras C05 a C5, donde se usó Co, la distancia interplanar del plano principal (1 0 2) de Ht es ligeramente menor que en la muestra C0. Además, en estas muestras el crecimiento preferencial también se da comúnmente en el plano (1 1 4) con distancia interplanar de 0.27nm.

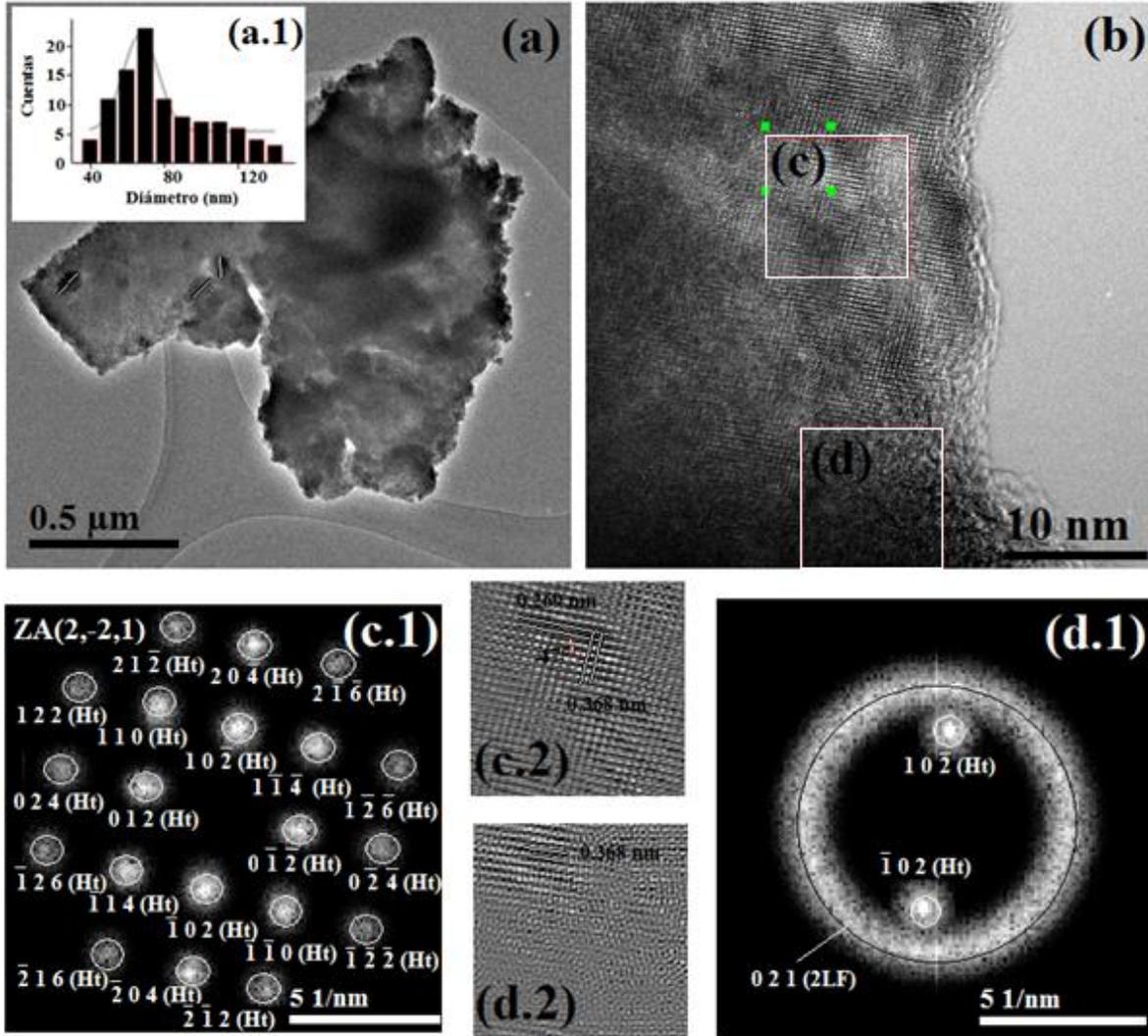


Figura 4.19. Imágenes TEM y HR-TEM de C5. (a) Imagen TEM de C5, (a.1) distribución de tamaños de partícula de hematita, (b) Imagen HR-TEM de C5, (c) área correspondiente a una partícula de Ht, (c.1) Difracción de electrones con FFT en la ZA [2,-2,1] de Ht, (c.2)Filtro de alta resolución de Ht; (d) área correspondiente a la interacción de Ht y F2L , (d.1) Difracción de electrones de Ht (puntos) y F2L (anillo) y (d.2) Filtro de alta resolución de Ht y F2L.

La figura 4.20 representa las imágenes TEM y HR-TEM de C15. En la figura 4.20(a) se visualiza un conjunto de partículas fuertemente agregadas, donde las partículas más oscuras corresponden a Mt con un tamaño en el rango de 10 a 25 nm, se encuentran sobre todo a la orilla del agregado. La distribución de tamaños de NPs de Mt se ajusta a una distribución Gaussiana centrada en 20 nm y se grafica en (a.1).

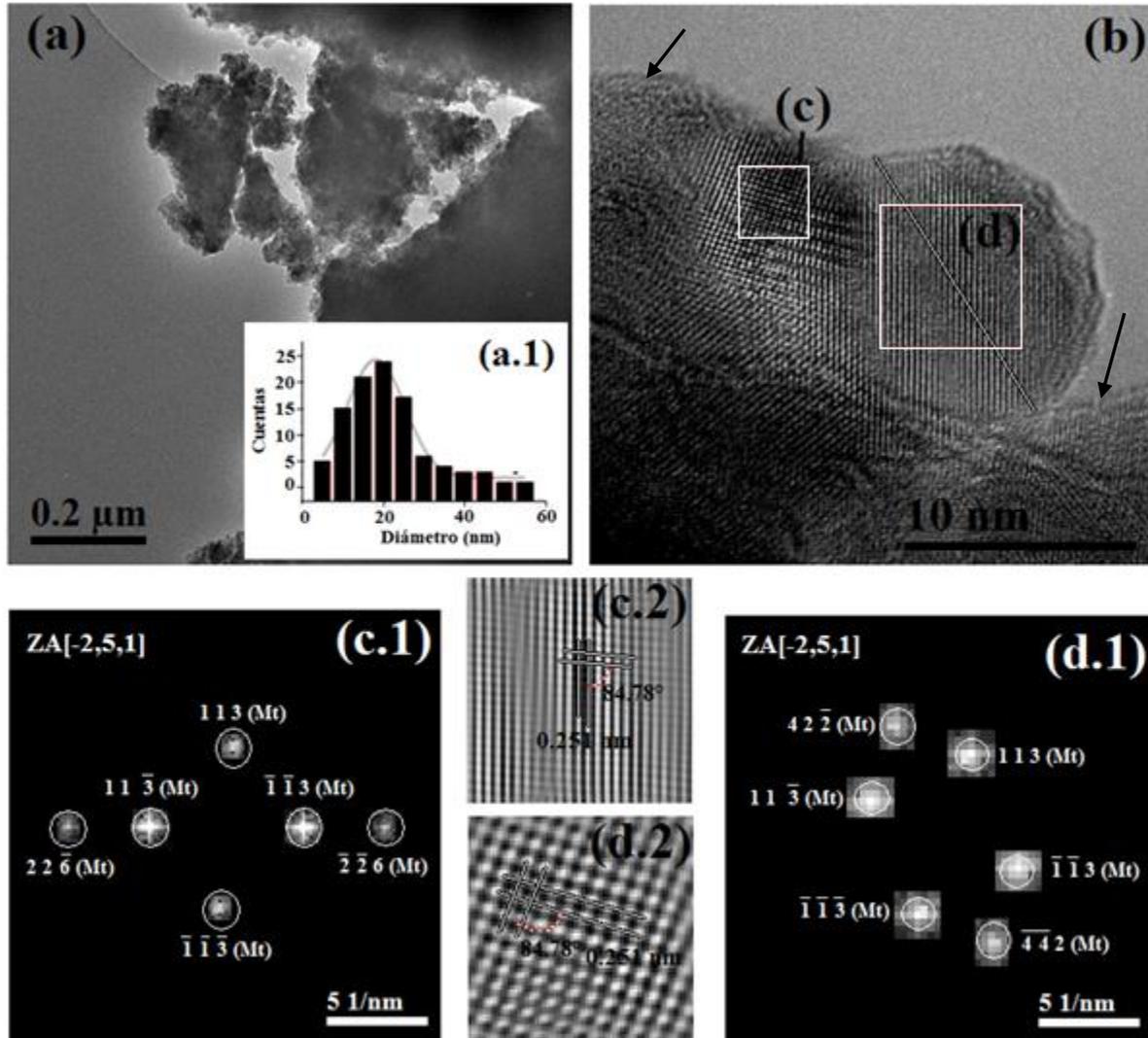


Figura 4.20. Imágenes TEM y HR-TEM de C15. (a) Imagen TEM de C15, (a.1) distribución de tamaños de partícula de magnetita, (b) Imagen HR-TEM de C15, (c) área correspondiente a partículas de Mt transpuestas, (c.1) Difracción de electrones con FFT en la ZA [-2,5,1] de Mt, (c.2) Filtro de alta resolución de Mt; (d) área correspondiente a una partícula de Mt bien definida de aproximadamente 11 nm, (d.1) Difracción de electrones de Mt en la ZA [-2,5,1] (d.2) Filtro de alta resolución de Mt.

En la figura 4.20(b), se presenta la imagen HR-TEM de C15, en la que se puede observar con claridad una partícula ovalada de tamaño aproximado de 12 nm con planos ordenados en una sola dirección y al lado distingue un entramado de planos un poco más complejos. Solo a las orillas puede observarse un sistema amorfo que corresponde a F2L, el cual se indica con flechas negras.

Del recuadro remarcado en (c) se determina que la serie de planos ordenados corresponden a un monocristal de magnetita, de acuerdo al patrón de puntos de su imagen FFT (c.1) con ZA [-2-5,1] donde los planos principales se crecen en el plano (1 1 3). En el filtro correspondiente (c.2), aparece la interacción de las familias de planos {113} con distancias interplanares de 0.251 nm.

En la zona indicada en 4.20(d) se aprecian planos que corresponden a un monocristal de magnetita, de acuerdo a los patrones de difracción de electrones en (d.1) y al filtro correspondiente representado en (d.2), donde la distancia entre planos cristalinos es de 0.251 nm, identificados como la familia de planos {113} de magnetita. En el filtro (d.2) , se observa un patrón de moiré de franjas mixtas [102], que se debe a que los planos idénticos {113} están superpuestos con diferentes ángulos.

En la figura 4.21 se presentan las imágenes TEM y HR-TEM de C20. El recuadro (a) exhibe la imagen TEM de un conjunto de partículas de forma esférica, de Mt y F2L aglomeradas con tamaños de partícula menores a los 30 nm.

En la figura 4.21(b), se presenta la imagen HR-TEM de C20, donde pueden observarse varios planos ordenados en distintas direcciones que corresponden a partículas de Mt y algunas zonas donde no se distingue el ordenamiento de planos que corresponden a F2L.

El recuadro (c) revela la presencia de una partícula con planos ordenados horizontalmente, los cuales fueron identificados como un monocristal de magnetita acorde con el patrón de puntos de la figura 4.21(c.1) en la ZA [-2, 5,1]. En el filtro (c.2) se observa que esta NP de Mt presenta un patrón de moiré entre los planos {113} con distancias interplanares de 0.251 nm.

Finalmente, en el recuadro (d) de la Fig. 4.25, se observa un entramado más complejo de planos relacionados con magnetita de acuerdo al patrón de puntos en la ZA [1,-2,1] presentado en la figura (d.1). En el filtro obtenido (d.2) muestra el crecimiento de Mt en varios planos siendo los

más evidentes, el plano (1 1 1) de distancia interplanar de 0.463 y el plano (2 0 -2) con distancia interplanar de 0.30 nm.

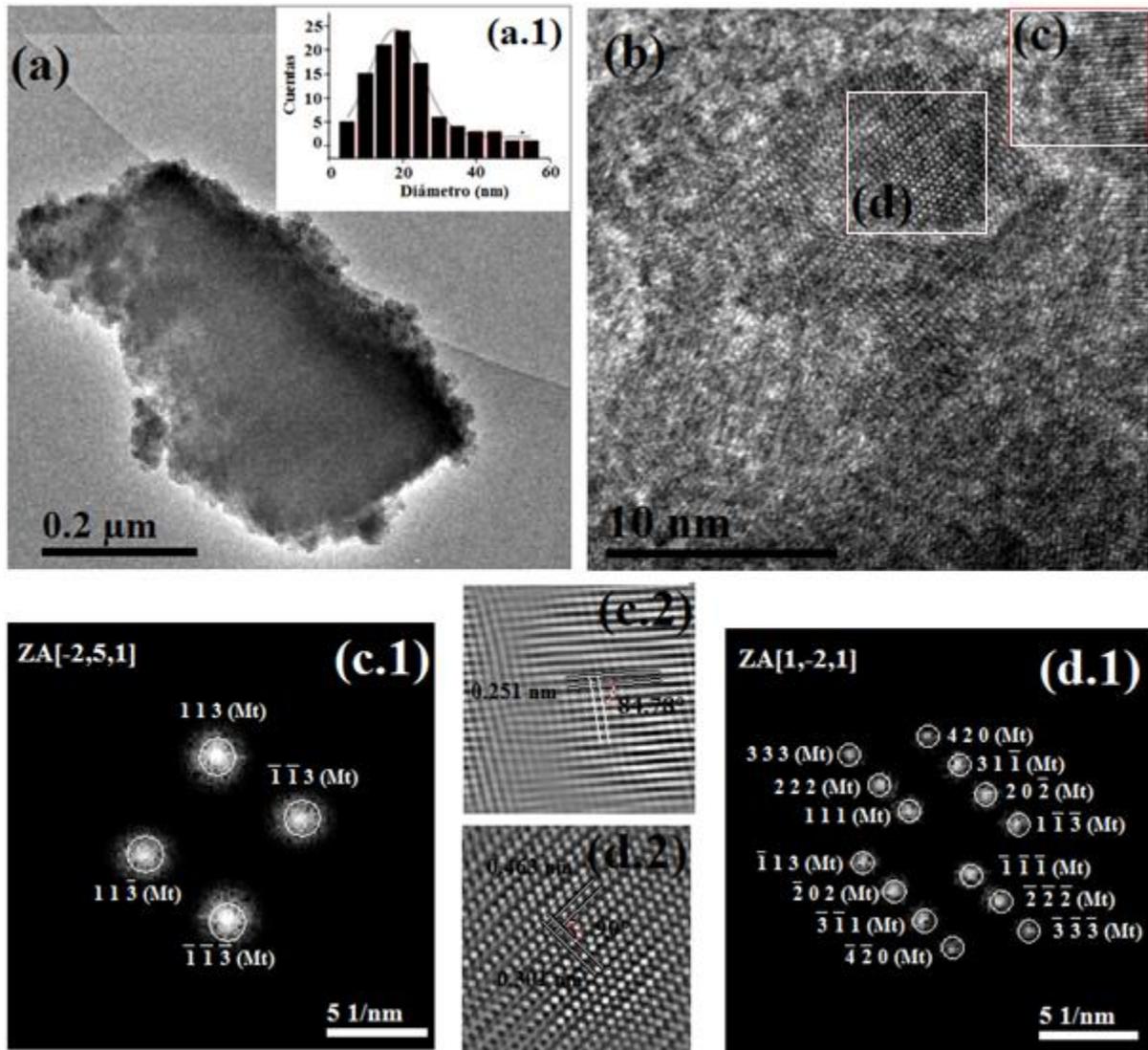


Figura 4.21 Imágenes TEM y HR-TEM de C20. (a) Imagen TEM de C20, (a.1) distribución de tamaños de partícula de magnetita, (b) Imagen HR-TEM de C20, (c) área correspondiente a una partícula de Mt , (c.1) Difracción de electrones con FFT en la ZA [-2,5,1] de Mt, (c.2) Filtro de alta resolución de Mt; (d) área correspondiente partículas de Mt transpuestas, (d.1) Difracción de electrones de partículas de Mt en la ZA [1,-2,1] (d.2) Filtro de alta resolución de partículas de Mt.

4.2.4.4. Espectroscopia Mössbauer

Se empleó la técnica de espectroscopía Mössbauer (EM) para el entendimiento de la estructura y las propiedades magnéticas de las muestras. La Figura 4.22 presenta los espectros a temperatura ambiente en ausencia de campo magnético externo y en la Tabla 4.9 se muestran los parámetros hiperfinos obtenidos a partir de los espectros. Para todas las muestras, el espectro Mössbauer fue ajustado con un doblete y uno o dos sextetos.

El doblete, es la forma característica de muestras antiferromagnéticas y superparamagéticas a temperatura ambiente; mientras que el sexteto, es la forma característica de muestras ferri o ferromagnéticas. La F2L se caracteriza por la formación de un doblete bien definido en el que el valor positivo del desplazamiento cuadrupolar indica su naturaleza antiferromagnética [17]. Los parámetros hiperfinos del doblete obtenido en todas las muestras son similares y los valores del desplazamiento isomérico (IS) y desdoblamiento cuadrupolar (QS) concuerdan con los reportados para F2L (ver la tabla 4.9) [103]. En este caso, conforme se va dando el crecimiento de los sextetos, es decir la formación de hematita o magnetita, el doblete tiende a disminuir su magnitud.

La hematita forma un sexteto uniforme a temperatura ambiente por su característica especial de espín parcialmente desapareado, y hay solo un sitio de Fe^{3+} en la estructura con $\text{IS} = 0.37 \text{ mm/s}$, $\text{QS} = -0.21 \text{ mm/s}$ y campo magnético hiperfino (B_{HF}) de 51.3 T [43]. Estos resultados se ajustan a la muestra C5. Sin embargo, para los casos de C0, C1, C3, se presentan dos sextetos con valores hiperfinos muy cercanos. Se ha reportado que debido a los efectos de superficie, el espectro de hematita se puede ajustar con dos sextetos caracterizados por tener valores de B_{HF} menores con respecto a la hematita en bulto [104].

El fenómeno anterior se presenta en muestras donde existen distribuciones de tamaños de cristal no uniformes y su influencia magnética afecta el espectro final. Se sabe que el campo magnético hiperfino en un sitio superficial es menor comparado con el campo hiperfino en bulto. En NPs los iones superficiales se encuentran en diferente ambiente que los iones que se encuentran en el interior del núcleo de la partícula, de esta manera, el espectro Mössbauer de NPs se pueden ajustar a dos sextetos, uno que corresponde a Fe^{3+} del núcleo interno y otro al Fe^{3+} de la superficie [104].

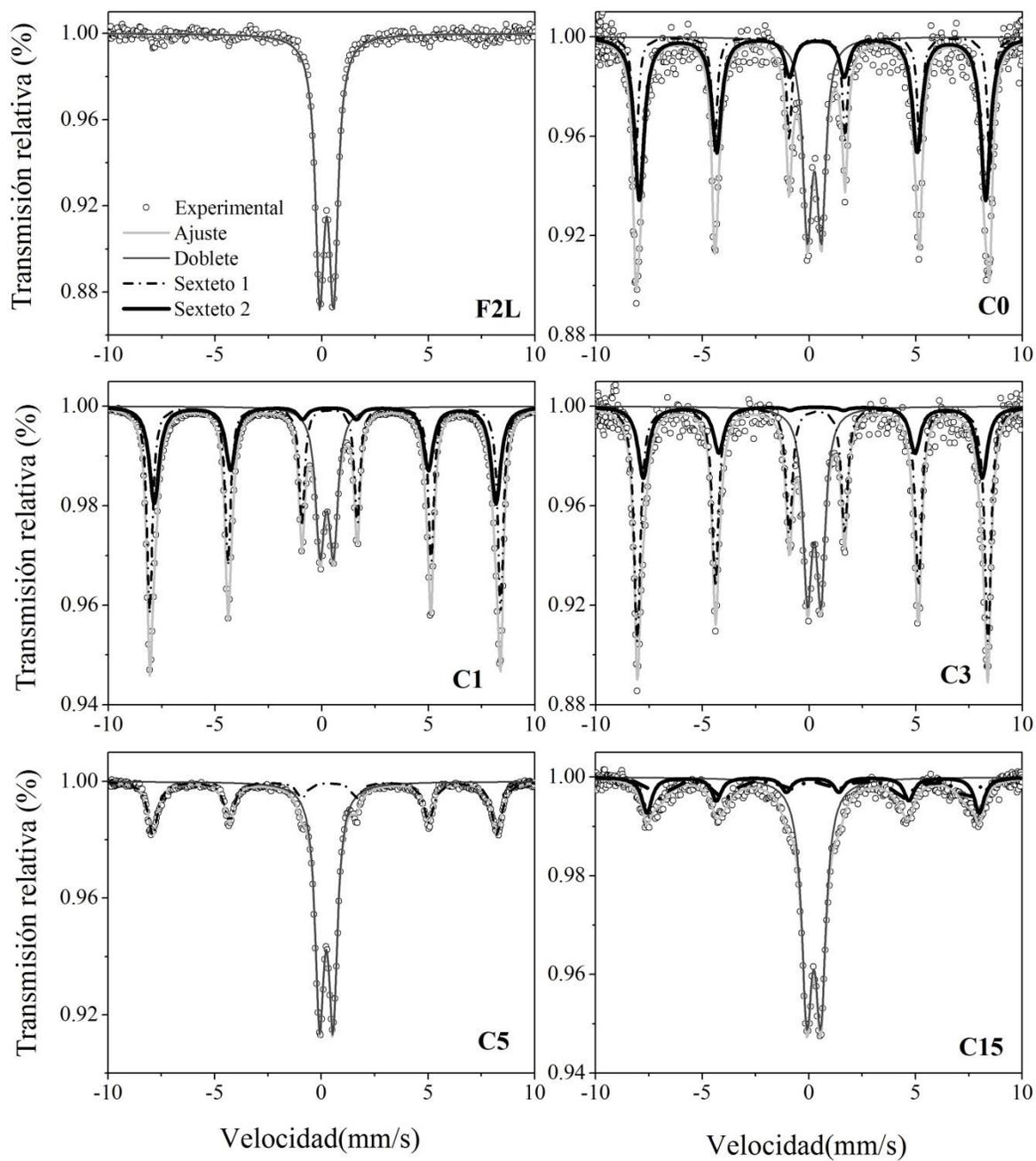


Figura 4.22. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente base ^{57}Fe , para las muestras F2L, C0, C1, C3, C5 y C15.

Tabla 4.9 Parámetros hiperfinos Mössbauer a temperatura ambiente y base ^{57}Fe de las muestras F2L, C0, C1, C3, C5 y C15.

Muestra	Señal	IS(mm/s)	QS (mm/s)	B_{HF} (T)	Γ (mm/s)	Área relativa (%)
F2L	Doblete	0.342	0.648	-		100
C0	Doblete	0.355	0.670	-		25.2
	Sexteto 1	0.383	-0.206	51.6		27.7 (37*)
	Sexteto 2	0.372	-0.205	50.4		47.1 (63*)
C1	Doblete	0.343	0.629	-	0.489	21.5
	Sexteto 1	0.373	-0.206	50.0	0.312	49.2 (63*)
	Sexteto 2	0.370	-0.205	49.6	0.0554	29.3 (37*)
C3	Doblete	0.348	0.670	-	0.473	24.8
	Sexteto 1	0.375	-0.202	51.0	0.375	52.4 (70*)
	Sexteto 2	0.379	-0.190	49.3	0.581	22.8 (30*)
C5	Doblete	0.344	0.634	-	0.488	64.2
	Sexteto	0.375	-0.194	50.0	0.555	35.8
C15	Doblete	0.341	0.652	-	0.579	63.6
	Sexteto A	0.298	-0.038	48.8	0.562	12.1 (33*)
	Sexteto B	0.325	-0.037	46.6	1.129	24.3 (67*)
Magnetita en bulto	Sexteto A	0.27	0.00	49.0		34
	Sexteto B	0.66	0.00	45.9		66
Magnetita NPs de 9 nm	Sexteto A	0.29	0.00	47.1		33
	Sexteto B	0.61	0.00	44.6		67
$\text{Co}_{0.04}\text{Fe}_{2.96}\text{O}_4$	Sexteto A	0.26	-0.01	48.9		36
	Sexteto B	0.655	0.00	45.8		64
$\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$	Sexteto A	0.50	-0.20	53.4		31
	Sexteto B	0.40	0.09	51.5		69
$\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$	Sexteto A	0.34	-0.06	47.5		33
	Sexteto B	0.54	-0.04	43.8		43
		0.54	-0.40	49.1		24
Ferrihidrita	Doblete	0.34	0.69	-		
Ferrihidrita	Sexteto	0.35	0.68			
Hematita en bulto	Sexteto	0.37	-0.210	51.3		
Hematita	Sexteto	0.374	-0.207	50.91		
Hematita	Sexteto 1	0.37	-0.220	50.62		41.57
	Sexteto 2	0.36	-0.180	48.50		58.43
Hematita	Sexteto 1	0.37	-0.220	52.56		43.38
	Sexteto 2	0.54	-0.210	50.53		54.62

* Áreas relativas parciales.

En la muestra sin adición de cobalto (C0), el área relativa del sexteto con menor B_{HF} (sexteto 2) es mayor que la del sexteto 1, lo cual concuerda con otros trabajos [104], donde los sitios superficiales tienen áreas relativas de hasta 59 %, este valor es cercano al 63 % (área relativa del sexteto 2) con respecto de los dos sextetos en la muestra C0 (ver tabla 4.9).

Para las muestras preparadas con adición de cobalto, las áreas relativas de los sextetos se invierten, es decir el área relativa del área del sexteto B es menor que la del sexteto A. Otra observación en los ajustes, es que el B_{HF} disminuye con el incremento de las adiciones de cobalto; este factor puede ser consecuencia de la sustitución con cobalto en los sitios de Fe de la estructura de hematita. En la estructura de hematita, los aniones está dentro de un arreglo hexagonal de empaclado compacto donde los cationes están distribuidos en dos tercios de los intersticios octaédricos, es por ello que la incorporación de Co se hace reemplazando a los iones de Fe^{3+} centrales del octaedro [68].

Hasta donde se tiene conocimiento, la hematita sustituida con cobalto no ha sido estudiada mediante EM, solo una referencia describe que en las partículas de hematita recubierta con cobalto, donde el B_{HF} muestra un cambio poco apreciable con el incremento de recubrimiento de cobalto[105], pero esto no se relaciona con este trabajo. Por lo anterior, en C1 y C3, los bajos valores de B_{HF} con respecto a los de la hematita, pueden indicar la sustitución de cobalto en sitios de Fe de la estructura de la hematita y en el caso de C5, la aparición de un solo sexteto se atribuye a la baja área relativa de la hematita en el espectro de la muestra.

Para C15 también se ajusta el doblete que indica la presencia de F2L y 2 sextetos, pero los parámetros hiperfinos calculados corresponden a magnetita. Los sextetos característicos de magnetita corresponden a sitios tetraédricos (Fe^{3+} , sitios A) y sitios octaédricos (Fe^{2+} - Fe^{3+} , sitios B) [15,99,106]. Si los parámetros hiperfinos se comparan con magnetita en bulto [107], se observa una disminución de B_{HF} , mientras que en otros resultados donde se incluye el cobalto se reporta un aumento de B_{HF} en los sitios tetraédricos [108] y octaédricos [109].

Por otro lado, si los valores de B_{HF} de C15 se comparan con los de magnetita con tamaños similares (NPs de 9nm), se observa un aumento en de B_{HF} en ambos sitios [107], lo cual indica que el cobalto se posiciona en ambos sitios. Lo anterior se reporta para magnetita sustituida con cobalto [99,108]. Otra observación es que el área relativa entre los sitios A y B es la misma que

la de NPs de magnetita (ver tabla 4.9), como lo que ocurre con NPs de magnetita sustituida con cobalto producidas por medio biogénico [99]. Las desviaciones observadas en los valores B_{HF} y las áreas relativas en ambos sitios A y B indican pues, que la sustitución de cobalto en este caso ocurre dentro de ambos sitios sin alguna preferencia. Otros trabajos indican que los iones de Co se insertan preferencialmente en sitios B [99,109]. De acuerdo con lo anterior, se puede asumir que la magnetita está sustituida con cobalto en los sitios octaédricos y tetraédricos.

De manera similar a las caracterizaciones hechas en XRD y TEM, los espectros de Mössbauer revelan que un porcentaje de la F2L inicial no se transforma durante la reacción. El análisis cuantitativo de los espectros Mössbauer revelan que C1 y C3 contienen hematita en mayor porcentaje, alcanzado más del 75% en peso, y conforme aumenta el contenido de cobalto en la reacción disminuye la transformación hasta un 35% en peso en la muestra C5 (ver tabla 4.9).

Los porcentajes de fase encontrados en las muestras por medio de EM, coinciden con los calculados con los datos de DRX, excepto para la muestra C5, donde se calcula el 2% en peso de hematita mediante XRD y el 30% en peso por espectroscopía Mössbauer, la diferencia anterior puede atribuirse a que por la baja cristalinidad de hematita no es posible la simulación correcta de datos de DRX.

4.2.4.5. Curvas de histéresis

Los OxH presentan propiedades magnéticas específicas y estas propiedades pueden ser muy útiles para obtener una mejor comprensión del papel de los iones cobalto en la transformación de ferrihidrita. La Figura 4.23 presenta las curvas de histéresis medidas a 12 kOe y temperatura ambiente de C0 a C20. De C0 a C5 se forman nanocompuestos de hematita-F2L, éstos presentan un ligero ferromagnetismo y no presentan saturación adquiriendo un máximo de magnetización del orden de 2 emu/g a 12 kOe. Este tipo de curvas son típicas de materiales ferromagnéticos de espín parcialmente desviado como las NPs de hematita [15]. Para este caso, se encontró una correlación de H_c con el tamaño de los cristales de hematita (ver tabla 4.9) atribuida a la sustitución de Fe^{3+} por Co^{3+} . Lo anterior se explica porque en la hematita los planos de iones Fe^{3+} están separados por capas iones O^{2-} y los planos adyacentes formando planos ferromagnéticos

y antiferromagnéticos de espines Fe^{3+} en el cristal; cuando es sustituida con algún metal se modifican los planos romboédricos (1 1 1) de la estructura cristalina [97]. Entonces, la magnetización de esta estructura con sustituciones de cobalto decrece debido a la presencia de iones de Co con acoplamiento antiferromagnético en los cristales de hematita[98].

Por otro lado los ciclos de histéresis de C15 y C20 corresponden a nanocompuestos de magnetita-ferrihidrita; en estos casos, los difractogramas y el análisis TEM no revelaron variaciones significativas en la estructura cristalina de las muestras, sin embargo las mediciones magnéticas revelan cambios significativos. C15 y C20, se distinguen por sus curvas no saturadas a 12 kOe, con valores de magnetización máxima de 24 y 41 emu/g y valores de H_c de 898 Oe y 192 Oe para C15 y C20, respectivamente. Otra característica interesante es que C20 presenta una curva de histéresis en forma de cintura de avispa [110], la cual no se distingue claramente en C15.

Las curvas con cintura de avispa son típicas de las muestras que contienen diferentes componentes con propiedades magnéticas heterogéneas, ya sea en SD, PSD o SP, es decir mezclas de partículas de altas y bajas coercitividades [111]. Por ejemplo, la magnetita de alta cristalinidad genera valores de saturación de 92 a 100 emu/g [47], sin embargo en las muestras C15 y C20 se obtiene valores de M_s de 24 y 41 emu/g respectivamente; esta diferencia se debe al bajo porcentaje de formación de magnetita en estos dos casos, otras características que contribuyen al descenso en el valor de M_s son los defectos de la superficie, y la distribución de cationes en sitios A y B de Co y Fe [95].

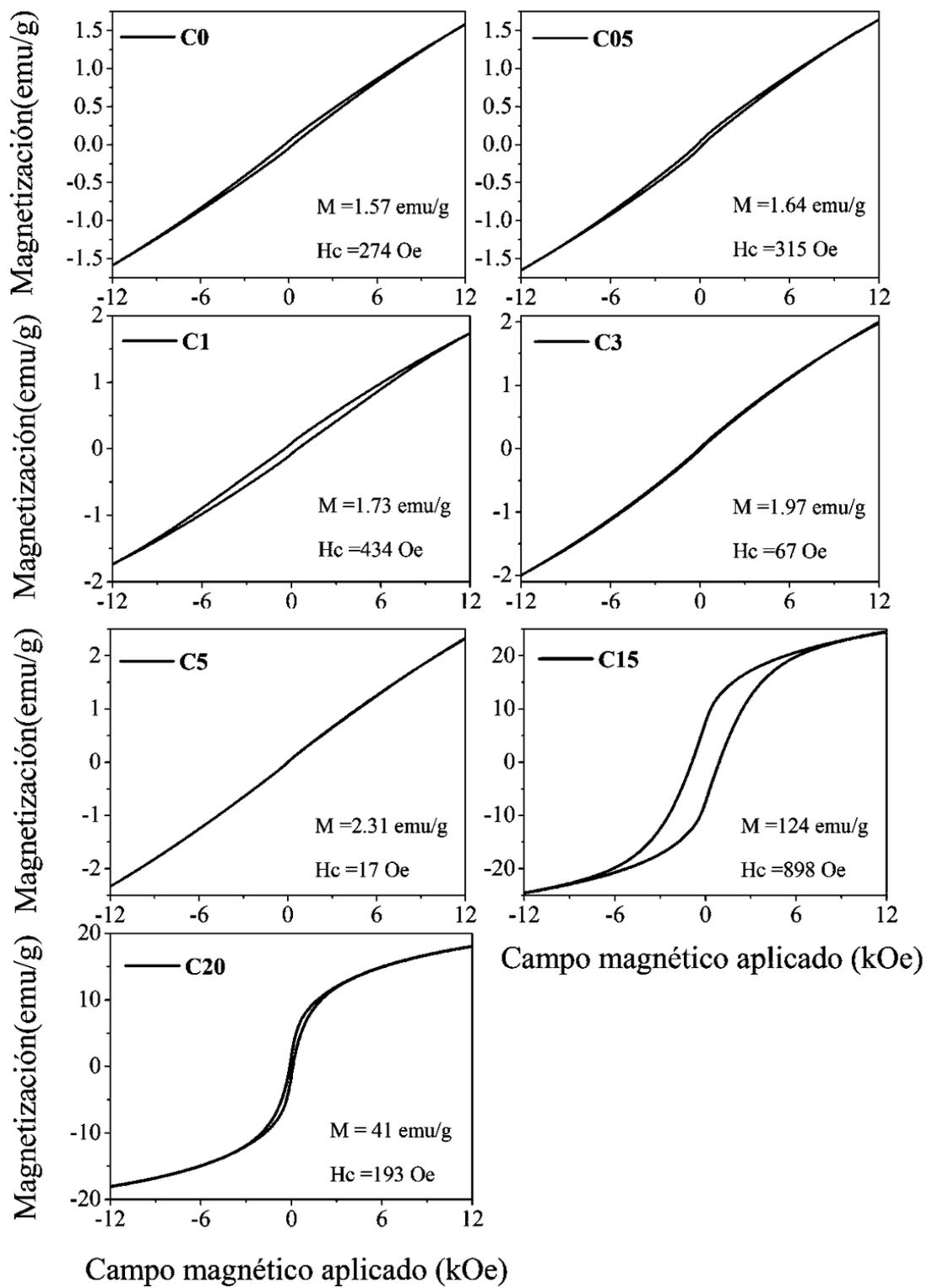


Figura 4.23. Curvas de histéresis de C0 a C20 medidas a temperatura ambiente con un campo magnético máximo de 12kOe.

4.2.4.6. Diagramas FORC.

La Fig. 4.24 presentan los diagramas FORC de nanocompuestos F2L-H (C0 a C5) y 4.25 los diagramas FORC de nanocompuestos F2L-M (C15 y C20). En el diagrama FORC de C0, se observan dos contribuciones, una a bajas coercitividades y otra con H_c altos (400 a 1400 Oe). Siguiendo los modelos para análisis de diagramas FORC, las partículas corresponden a SD con baja interacción y su alargamiento en H_c indica que se tiene una alta distribución de tamaños de cristal.

Las observaciones anteriores coinciden con los resultados obtenidos por EM, donde la hematita forma 2 sextetos, resultado de la formación de partículas de hematita con coercitividades contrastantes, que generan a su vez campos magnéticos hiperfinos diferentes.

En el diagrama FORC de C05, se disminuye la distribución de en H_c , se pueden observar dos regiones a lo largo de H_c , centradas en 80 y 440 Oe, respectivamente. Además, se presenta una zona adicional con valores negativos de H_u , asociada al acoplamiento entre monodominios con altas y bajas coercitividades [88].

En el diagrama de C1, se observan dos distribuciones de SD con su respectiva área en H_u negativa. El diagrama de C3 es similar a C1. Por otro lado, el diagrama de C5, exhibe un comportamiento en SD de alta interacción magnética con valores de H_c bajos pero con baja distribución de coercitividades, lo que sugiere un tamaño uniforme.

Los diagramas FORC de las muestras que contienen cobalto (C05, C1 y C3) presentan diferencias significativas con respecto a la muestra C0 (ausencia de Co), en las primeras se observan dos distribuciones de coercitividades y en la C0 una distribución que se extiende en todo el eje H_c . Esta diferencia podría estar determinada por la sustitución de Co en sitios de Fe de las muestras C05, C1 y C3; sin embargo, en esta técnica no existen referencias que puedan sustentarlo.

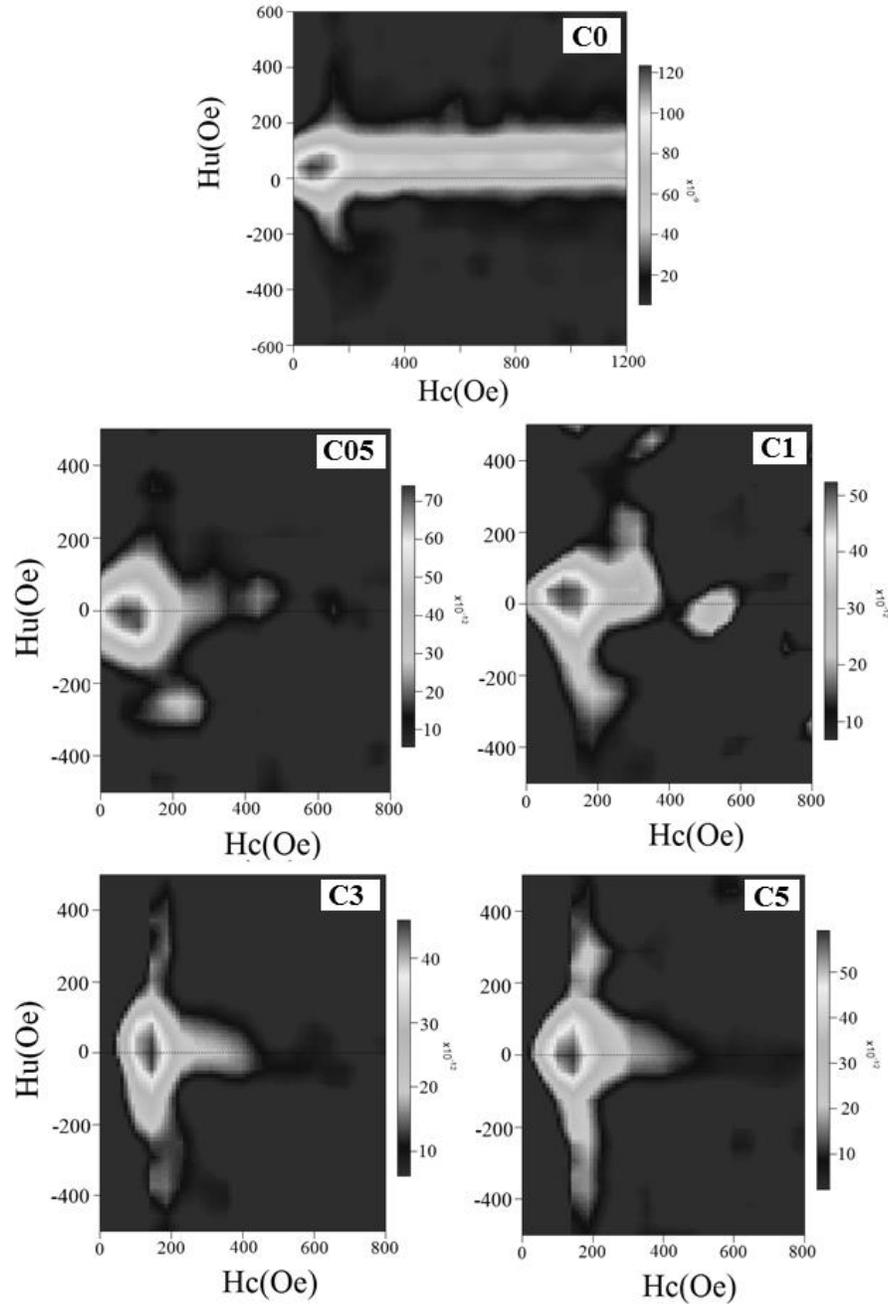


Figura 4.24. Diagramas FORC medidos a temperatura ambiente de C0, C05, C1, C3 y C5. Las escalas de color son $\times 10^{-9}$ con factor de suavizado 3(SF=3).

En la Figura. 4.25 se presentan los diagramas de las muestras C15 y C20. Para C15, el diagrama FORC muestra tres componentes principales, un pico cercano al origen del diagrama, otro a H_u negativo y una elongación horizontal en H_c en el rango de 250 a 5000 Oe. De acuerdo con los

modelos reportados para el análisis de diagramas FORC, se atribuye la componente con centro en el origen a un arreglo de cristales SP, la componente en H_u negativo es una característica de relajación térmica y la componente de alta coercitividad a un arreglo de SD. Por la alta distribución de H_c , se puede justificar el valor de alta coercitividad que se obtuvo por medio de curvas de histéresis.

En C20, también se observa la componente en SP, una componente en SD y la componente en H_u negativo, aunque en este caso la componente en SD tiene una menor distribución en H_c . Esto concuerda con la disminución en H_c observada en la curva de histéresis (Figura 4.23). Las curvas de histéresis de C15 y C20 tienen “cintura de avispa”, típica de muestras que contienen una componente con altas coercitividad y otra con coercitividad muy bajas [110].

Los diagramas FORC de C15 y C20 coinciden con la forma de su curva de histéresis, en C20 la curva aparece con una forma bien definida de “cintura de avispa” debido a que la componente SP es más dominante con respecto a la SD, lo cual ocurre de manera inversa en C15.

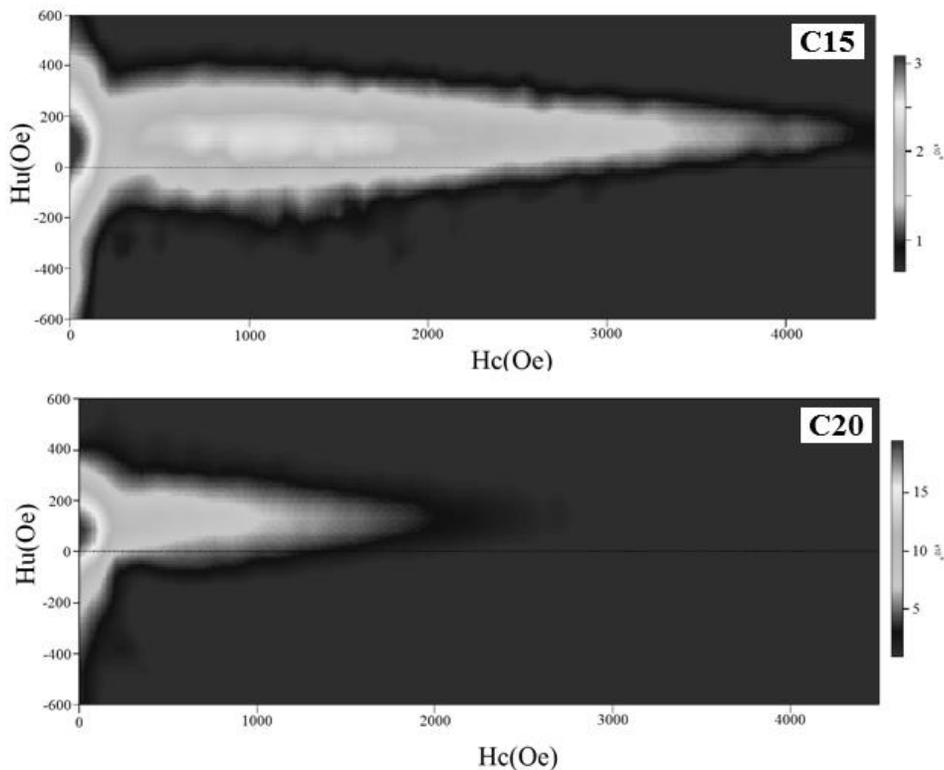


Figura 4.25. Diagramas FORC medidos a temperatura ambiente de C15 y C20. Las escalas de color son $\times 10^{-9}$ con factor de suavizado 3(SF=3).

5. Conclusiones

Por medio de la transformación de F2L con dicaciones de Fe(II) y Co(II) se obtuvieron nanocompuestos de OxH que contienen fases de hematita o magnetita con propiedades magnéticas especiales. La relación molar Metal(II)/Fe(III) juega un rol importante en el proceso de transformación de fases; ya que con una baja relación molar los dicaciones metálicos actúan como catalizadores y se producen nanocompuestos de hematita, mientras que una alta relación molar los compuestos actúan como reactivos formando nanocompuestos de magnetita.

La transformación completa de F2L se logró usando relaciones molares de Fe(II)/Fe(III) mayores a 0.1. Mientras que para todas las relaciones molares estudiadas de Co(II)/Fe(III) se observó presencia de nanopartículas de F2L residual en los productos obtenidos. En el caso de las relaciones de Co(II)/Fe(III) menores a 0.05, se observó la formación de nanocompuestos de hematita-F2L y a concentraciones mayores a 0.2 se obtuvo nanocompuestos de magnetita-F2L.

El pH de la solución representó un parámetro fundamental en la transformación de F2L: a pH básico se puede restringir el tamaño de goethita y magnetita pero se promueve el crecimiento cristalino de hematita sin necesidad de agregar Fe(II). Este comportamiento se atribuye a la capacidad del NaHCO_3 de mantener la solución con un pH básico a relaciones molares de Fe(II)/Fe(III) menores a 0.4 y a relaciones molares de Co(II)/Fe(III) menores de 0.2.

Se determinó que los productos con una mejor relación propiedad/estructura son los nanocompuestos magnetita-goethita obtenidos a pH básico los cuales mostraron altos valores de Ms con un valor máximo de 67 emu/g y tamaños de cristal menores a los 30 nm en cada una de las fases involucradas. También se obtuvieron nanocompuestos de magnetita-ferrihidrita con sustituciones de Co que presentaron una magnetización máxima de 41 emu/g y tamaños de cristal cercano a los 20 nm en ambas fases, obtenidos también a pH básico.

6. Referencias

- [1] J.M. Perez, Iron Oxide Nanoparticles: Hidden talent, *Nat. Nanotechnol.* 2 (2007).
- [2] N.N. Nassar, A. Ringsred, Rapid Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Goethite Nanoadsorbents, *Environ. Eng. Sci.* 29 (2012) 790–797. doi:10.1089/ees.2011.0263.
- [3] A.P. Guimaraes, Principles of nanomagnetism, CBPF, Rio de Janeiro, 2009.
- [4] K. Rout, M. Mohapatra, S. Layek, a. Dash, H.C. Verma, S. Anand, The influence of precursors on phase evolution of nano iron oxides/oxyhydroxides: optical and magnetic properties, *New J. Chem.* 38 (2014) 3492. doi:10.1039/C4NJ00526K.
- [5] L.M. Camacho, M. Gutiérrez, M.T. Alarcón-Herrera, M.D.L. Villalba, S. Deng, Occurrence and treatment of arsenic in groundwater and soil in northern Mexico and southwestern USA., *Chemosphere.* 83 (2011) 211–25. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.12.067.
- [6] D. Mohan, C.U. Pittman, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents--A critical review., *J. Hazard. Mater.* 142 (2007) 1–53. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.006.
- [7] M.I. Litter, M.T. Alarcón-Herrera, M.J. Arenas, M. a Armienta, M. Avilés, R.E. Cáceres, et al., Small-scale and household methods to remove arsenic from water for drinking purposes in Latin America., *Sci. Total Environ.* 429 (2012) 107–22. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.05.004.
- [8] M.I. Litter, M.E. Morgada, J. Bundschuh, Possible treatments for arsenic removal in Latin American waters for human consumption., *Environ. Pollut.* 158 (2010) 1105–18. doi:10.1016/j.envpol.2010.01.028.
- [9] H. Cheng, Y. Hu, J. Luo, B. Xu, J. Zhao, Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 13–26. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.10.070.
- [10] G. Ona-Nguema, G. Morin, F. Juillot, G. Calas, G.E. Brown, EXAFS analysis of arsenite adsorption onto two-line ferrihydrite, hematite, goethite, and lepidocrocite, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 9147–9155. doi:10.1021/es050889p.
- [11] S. Das, M.J. Hendry, Characterization of hematite nanoparticles synthesized via two different pathways, *J. Nanoparticle Res.* 16 (2014) 2535. doi:10.1007/s11051-014-2535-7.
- [12] P. Joshi, C.A. Gorski, P. Joshi, C.A. Gorski, Anisotropic morphological changes in goethite during Fe²⁺ catalyzed recrystallization, *Environ. Sci. Technol.* (2016). doi:10.1021/acs.est.6b00702.
- [13] H. Guo, A.S. Barnard, Naturally occurring iron oxide nanoparticles: morphology, surface chemistry and environmental stability, *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 27–42. doi:10.1039/C2TA00523A.
- [14] M. Mohapatra, S. Anand, Synthesis and applications of nano-structured iron oxides / hydroxides – a review, *Int. J. Eng. Sci. Technol.* 2 (2010) 127–146.
- [15] U. Schwertmann, R.M. Cornell, *Iron Oxides in Laboratory: Preparation and characterization*, WILEY-VCH, Weinheim, Germany, 2000. doi:10.1097/00010694-199311000-00012.
- [16] A.B. Cundy, L. Hopkinson, R.L.D. Whitby, Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: a review., *Sci. Total Environ.* 400 (2008) 42–51. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.07.002.

- [17] R.M. Cornell, U. Schwertmann, Iron Oxides, Structure, properties, reactions, occurrences and uses, Second, Wiley-VCH, 2003.
- [18] D.D. Boland, R.N. Collins, C.J. Glover, T.E. Payne, T.D. Waite, Reduction of U(VI) by Fe(II) during the Fe(II)-Accelerated Transformation of Ferrihydrite., *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 9086–93. doi:10.1021/es501750z.
- [19] L. Brinza, H.P. Vu, S. Shaw, J.F.W. Mosselmans, L.G. Benning, Effect of Mo and V on the Hydrothermal Crystallization of Hematite from Ferrihydrite: An *in Situ* Energy Dispersive X-ray Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopy Study, *Cryst. Growth Des.* (2015) 150903143239009. doi:10.1021/acs.cgd.5b00173.
- [20] S.S. Nielsen, P. Kjeldsen, H.C.B. Hansen, R. Jakobsen, Transformation of natural ferrihydrite aged in situ in As, Cr and Cu contaminated soil studied by reduction kinetics, *Appl. Geochemistry.* 51 (2014) 293–302. doi:10.1016/j.apgeochem.2014.10.014.
- [21] G. Neupane, R.J. Donahoe, Y. Arai, Kinetics of competitive adsorption/desorption of arsenate and phosphate at the ferrihydrite–water interface, *Chem. Geol.* 368 (2014) 31–38. doi:10.1016/j.chemgeo.2013.12.020.
- [22] Z. Wang, D. Xiao, R.T. Bush, J. Liu, Coprecipitated arsenate inhibits thermal transformation of 2-line ferrihydrite: Implications for long-term stability of ferrihydrite, *Chemosphere.* 122 (2015) 88–93. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.11.017.
- [23] M.S. Massey, J.S. Lezama-Pacheco, F.M. Michel, S. Fendorf, Uranium incorporation into aluminum-substituted ferrihydrite during iron(II)-induced transformation, *Environ. Sci. Process. Impacts.* 16 (2014) 2137. doi:10.1039/C4EM00148F.
- [24] M. Sajih, N.D. Bryan, F.R. Livens, D.J. Vaughan, M. Descostes, V. Phrommavanh, et al., Adsorption of radium and barium on goethite and ferrihydrite: A kinetic and surface complexation modelling study, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 146 (2014) 150–163. doi:10.1016/j.gca.2014.10.008.
- [25] L. Reichelt, M. Bertau, Transformation of Nanostructured Schwertmannite and 2-Line-Ferrihydrite into Hematite, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie.* 641 (2015) 1696–1700. doi:10.1002/zaac.201500169.
- [26] N.A. Spaldin, *Magnetic Materials*, Second, CAMBRIDGE, 2011.
- [27] J. Zhao, F.E. Huggins, Z. Feng, G.P. Huffman, Ferrihydrite: surface structure and its effects on phase transformation, *Clays Clay Miner.* 42 (1994) 737–746.
- [28] F.M. Michel, L. Ehm, S.M. Antao, P.L. Lee, P.J. Chupas, G. Liu, et al., The structure of ferrihydrite, a nanocrystalline material., *Science.* 316 (2007) 1726–1729. doi:10.1126/science.1142525.
- [29] J. Majzlan, a. Navrotsky, U. Schwertmann, Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ($\sim\text{Fe}(\text{OH})_3$), schwertmannite ($\sim\text{FeO}(\text{OH})_{3/4}(\text{SO}_4)_{1/8}$), and $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 68 (2004) 1049–1059. doi:10.1016/S0016-7037(03)00371-5.
- [30] G.J. Martin, R.S. Cutting, D.J. Vaughan, M.C. Warren, Bulk and key surface structures of hematite, magnetite, and goethite: A density functional theory study, *Am. Mineral.* 94 (2009) 1341–1350. doi:10.2138/am.2009.3029.
- [31] S. Rahimi, R.M. Moattari, L. Rajabi, A.A. Derakhshan, M. Keyhani, Iron oxide/hydroxide ($\alpha, \gamma\text{-FeOOH}$) nanoparticles as high potential adsorbents for lead removal from polluted aquatic media, *J. Ind. Eng. Chem.* 23 (2014) 33–43. doi:10.1016/j.jiec.2014.07.039.
- [32] A. Jaiswal, S. Banerjee, R. Mani, M.C. Chattopadhyaya, Synthesis, characterization and application of goethite mineral as an adsorbent, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 281–289.

- doi:10.1016/j.jece.2013.05.007.
- [33] P.-Y. Wu, Y. Jia, Y.-P. Jiang, Q.-Y. Zhang, S.-S. Zhou, F. Fang, et al., Enhanced arsenate removal performance of nanostructured goethite with high content of surface hydroxyl groups, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 2312–2320. doi:10.1016/j.jece.2014.10.010.
- [34] M.K. Ghosh, G.E.J. Poinern, T.B. Issa, P. Singh, Arsenic adsorption on goethite nanoparticles produced through hydrazine sulfate assisted synthesis method, *Korean J. Chem. Eng.* 29 (2012) 95–102. doi:10.1007/s11814-011-0137-y.
- [35] E.R. Encina, M. Distaso, R.N.K. Taylor, W. Peukert, Synthesis of Goethite α -FeOOH Particles by Air Oxidation of Ferrous Hydroxide Fe(OH)₂ Suspensions: Insight on the Formation Mechanism, *Cryst. Growth Desing.* 15 (2015) 194–203. doi:10.1021/cg501191h.
- [36] Z. Enlei, W. Guosheng, L. Xiaozhu, W. Zhumin, Synthesis and influence of alkaline concentration on α -FeOOH nanorods shapes, 37 (2014) 761–765.
- [37] M. Ristic, S. Music, I. Opac, The synthesis and microstructure of goethite particles precipitated in highly alkaline media, *J. Alloy. Compd. Compd.* 559 (2013) 49–56. doi:10.1016/j.jallcom.2013.01.027.
- [38] J.H. Johnston, D.G. Lewis, A detailed study of the transformation of ferrihydrite to hematite in an aqueous medium at 92 ° C, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 47 (1983) 1823–1831.
- [39] K. Chou, S. Lee, Facile methods to synthesize nano-sized iron oxide colloidal dispersion and its characterization, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 336 (2009) 23–28. doi:10.1016/j.colsurfa.2008.11.024.
- [40] H. Liu, Y. Wei, P. Li, Y. Zhang, Y. Sun, Catalytic synthesis of nanosized hematite particles in solution, *Mater. Chem. Phys.* 102 (2007) 1–6. doi:10.1016/j.matchemphys.2006.10.001.
- [41] H. Liu, Y. Wei, Y. Sun, The Formation of hematite from ferrihydrite using Fe(II) as a catalyst, *J. Mol. Catal. A Chem.* 226 (2005) 135–140. doi:10.1016/j.molcata.2004.09.019.
- [42] L.-H. Han, H. Liu, Y. Wei, In situ synthesis of hematite nanoparticles using a low-temperature microemulsion method, *Powder Technol.* 207 (2011) 42–46. doi:10.1016/j.powtec.2010.10.008.
- [43] M. Ristić, E. De Grave, S. Musić, S. Popović, Z. Orehovec, Transformation of low crystalline ferrihydrite to α -Fe₂O₃ in the solid state, *J. Mol. Struct.* 834–836 (2007) 454–460. doi:10.1016/j.molstruc.2006.10.016.
- [44] B. Vallina, J.D. Rodriguez-Blanco, a. P. Brown, L.G. Benning, J. a. Blanco, Enhanced magnetic coercivity of α -Fe₂O₃ obtained from carbonated 2-line ferrihydrite, *J. Nanoparticle Res.* 16 (2014) 2322. doi:10.1007/s11051-014-2322-5.
- [45] H.J. Shipley, Magnetite Nanoparticles for removal of arsenic from drinking water, (2007) 137.
- [46] W. Wu, Z. Wu, T. Yu, C. Jiang, W.-S. Kim, Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 16 (2015) 23501. doi:10.1088/1468-6996/16/2/023501.
- [47] R.G. RuizMoreno, A.I. Martinez, R. Castro-Rodriguez, P. Bartolo, Synthesis and Characterization of Citrate Coated Magnetite Nanoparticles, *J. Supercond. Nov. Magn.* 26 (2013) 709–712. doi:10.1007/s10948-012-1790-z.
- [48] Y. Sun, M. Ma, Y. Zhang, N. Gu, Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 245 (2004) 15–19.

- doi:10.1016/j.colsurfa.2004.05.009.
- [49] R.M. Cornell, W. Schneider, R. Giovanoli, Phase transformation in the ferrihydrite/cysteine system, *Polyhedron*. 8 (1989) 2829–2836.
- [50] H. Liu, M. Ma, M. Qin, L. Yang, Y. Wei, Studies on the controllable transformation of ferrihydrite, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 2045–2050. doi:10.1016/j.jssc.2010.07.012.
- [51] H. Liu, L. Yang, M. Ma, P. Li, Y. Wei, The transformation of ferrihydrite in the presence of trace Fe(II): The effect of the ammonia, amine and the coordination ions of Fe(III), *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 542–546. doi:10.1016/j.jssc.2009.12.020.
- [52] R.M. Cornell, R. Giovanoli, The influence of copper on the transformation of ferrihydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) into crystalline products in alkaline media, *Polyhedron*. 7 (1988) 385–391.
- [53] H. Liu, P. Li, M. Zhu, Y. Wei, Y. Sun, Fe(II)-induced transformation from ferrihydrite to lepidocrocite and goethite, *J. Solid State Chem.* 180 (2007) 2121–2128. doi:10.1016/j.jssc.2007.03.022.
- [54] N. Yee, S. Shaw, L.G. Benning, N.T. Hien, The rate of ferrihydrite transformation to goethite via the Fe(II) pathway, *Am. Mineral.* 91 (2006) 92–96. doi:10.2138/am.2006.1860.
- [55] H. Liu, H. Guo, P. Li, Y. Wei, The transformation of ferrihydrite in the presence of trace Fe(II): The effect of the anionic media, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 2666–2671. doi:10.1016/j.jssc.2008.06.052.
- [56] D. Bernal, D.R. Dasgupta, A.L. Mackay, *THE OXIDES AND HYDROXIDES OF IRON AND*, (1958).
- [57] D. Andreeva, I. Mitov, T. Tabakova, V. Mitrov, a. Andreev, Influence of iron (II) on the transformation of ferrihydrite into goethite in acid medium, *Mater. Chem. Phys.* 41 (1995) 146–149. doi:10.1016/0254-0584(95)01520-5.
- [58] H. Liu, Y. Wei, Y. Sun, W. Wei, Dependence of the mechanism of phase transformation of Fe(III) hydroxide on pH, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 252 (2005) 201–205. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.10.105.
- [59] R.M. Cornell, R. Giovanoli, Effect of Cobalt on the formation of crystalline iron oxides from ferrihydrite in alkaline media, *Clay Clay Miner.* 37 (1989) 65–70.
- [60] Y. Cudennec, A. Lecerf, The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 716–722. doi:10.1016/j.jssc.2005.11.030.
- [61] D.G. Lewis, U. Schwertmann, The effect of $[\text{OH}^-]$ on the goethite produced from ferrihydrite under alkaline conditions, *J. Colloid Interface Sci.* 78 (1980) 543–553.
- [62] H.D. Pedersen, D. Postma, R. Jakobsen, Release of arsenic associated with the reduction and transformation of iron oxides, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 70 (2006) 4116–4129. doi:10.1016/j.gca.2006.06.1370.
- [63] A. Dey, J.J.M. Lenders, N. a. J.M. Sommerdijk, Bioinspired magnetite formation from a disordered ferrihydrite-derived precursor, *Faraday Discuss.* 179 (2015) 215–225. doi:10.1039/C4FD00227J.
- [64] D.D. Boland, R.N. Collins, C.J. Miller, C.J. Glover, T.D. Waite, Effect of solution and solid-phase conditions on the Fe(II)-accelerated transformation of ferrihydrite to lepidocrocite and goethite, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 5477–5485. doi:10.1021/es4043275.
- [65] R.M. Cornell, W. Schneider, Formation of goethite from ferrihydrite at physiological pH under the influence of cysteine, *Polyhedron*. 8 (1989) 149–155. doi:10.1016/S0277-

5387(00)86496-7.

- [66] X. Gong, J. Li, L. Chen, Y. Lin, X. Liu, J. Li, et al., Transformation of ferrihydrite to goethite and then to maghemite in a mixed $\text{FeCl}_2/\text{NaOH}$ solution, *Phase Transitions*. 87 (2014) 832–843. doi:10.1080/01411594.2014.900555.
- [67] M. Alvarez, a. E. Tufo, C. Zenobi, C.P. Ramos, E.E. Sileo, Chemical, structural and hyperfine characterization of goethites with simultaneous incorporation of manganese, cobalt and aluminum ions, *Chem. Geol.* 414 (2015) 16–27. doi:10.1016/j.chemgeo.2015.08.022.
- [68] R. Giovanoli, R.M. Cornell, Crystallization of Metal Substituted Ferrihydrites, *Z. Pflanzenernähr Bodenk.* 155 (1992) 455–460.
- [69] E. Murand, U. Schwertmann, Influence of Al substitution and crystal size on the room temperature Mössbauer spectrum of hematite, *Clay.* 34 (1986) 1–6.
- [70] C. Chen, R. Kukkadapu, D.L. Sparks, Influence of Coprecipitated Organic Matter on $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ -Catalyzed Transformation of Ferrihydrite: Implications for Carbon Dynamics, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 10927–10936. doi:10.1021/acs.est.5b02448.
- [71] A.M. Hirt, G. a. Sotiriou, P.R. Kidambi, A. Teleki, Effect of size, composition, and morphology on magnetic performance: First-order reversal curves evaluation of iron oxide nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 44314. doi:10.1063/1.4863543.
- [72] A.P. Roberts, C.R. Pike, and K.L. Verosub, First-order reversal curve diagrams: A new tool for characterizing the magnetic properties of natural samples, *J. Geophys. Res.* 105 (2000) 28461–28475.
- [73] C. Pike, First-order reversal-curve diagrams and reversible magnetization, *Phys. Rev. B.* 68 (2003) 1–5. doi:10.1103/PhysRevB.68.104424.
- [74] A.P. Roberts, Q. Liu, C.J. Rowan, L. Chang, C. Carvallo, J. Torrent, et al., Characterization of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), greigite (Fe_3S_4), and pyrrhotite (Fe_7S_8) using first-order reversal curve diagrams, *J. Geophys. Res.* 111 (2006) B12S35. doi:10.1029/2006JB004715.
- [75] C.R. Pike, A.P. Roberts, K.L. Verosub, Characterizing interactions in fine magnetic particle systems using first order reversal curves, *J. Appl. Phys.* 85 (1999). doi:10.1063/1.370176.
- [76] C.R. Pike, A.P. Roberts, K.L. Verosub, First-order reversal curve diagrams and thermal relaxation effects in magnetic particles, *Geophys. J. Int.* 145 (2001) 721–730. doi:10.1046/j.0956-540x.2001.01419.x.
- [77] C.R. Pike, a. P. Roberts, M.J. Dekkers, K.L. Verosub, An investigation of multi-domain hysteresis mechanisms using FORC diagrams, *Phys. Earth Planet. Inter.* 126 (2001) 11–25. doi:10.1016/S0031-9201(01)00241-2.
- [78] E. Murand, Martian Phyllosilicates: Records of Aqueous Processes, in: *^{57}Fe Mössbauer Spectrosc. a Tool Remote Charact. Phyllosilicates*, 2008: p. 32.
- [79] L. Lutterotti, Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 268 (2010) 334–340.
- [80] R.A. Brand, Normos Mössbauer fitting program, User's guide, Wissenschaftlich Elektrik GmbH, Starnberg, 1995.
- [81] R.J. Harrison, J.M. Feinberg, FORCinel: An improved algorithm for calculating first-order reversal curve distributions using locally weighted regression smoothing, *Geochemistry, Geophys. Geosystems.* 9 (2008). doi:http://doi.org/10.1029/2008GC001987.

- [82] H. Tüysüz, E.L. Salabas, C. Weidenthaler, F. Schu, Synthesis and magnetic investigation of ordered mesoporous two-line ferrihydrite, *J. Am. Chem. Soc.* 30 (2008) 280–287.
- [83] J.G. Stevens, A.M. Khasanov, J.W. Miller, H. Pollak, Z. Li, Mössbauer Mineral Handbook, Mössbauer Effect Data Center, 1998.
- [84] E. Murad, U. Schwertmann, The Mössbauer spectrum of ferrihydrite and its relations to those of other iron oxides, *Am. Mineral.* 65 (1980) 1044–1049.
- [85] M.C. Mascolo, Y. Pei, T.A. Ring, Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases, *Materials (Basel)*. 6 (2013) 5549–5567. doi:10.3390/ma6125549.
- [86] J.G. Kim, K.H. Han, C.H. Lee, J.Y. Jeong, K.H. Shin, Crystallographic and Magnetic Properties of Nanostructured Hematite Synthesized by the Sol-Gel Process, *J. Korean Phys. Soc.* 38 (2001) 798–802.
- [87] W. Callister, D. Rethwish, *Materials science and engineering an introduction*, eight, Wiley-VCH, 2010.
- [88] H. Chiriac, N. Lupu, L. Stoleriu, P. Postolache, A. Stancu, Experimental and micromagnetic first-order reversal curves analysis in NdFeB-based bulk “exchange spring”-type permanent magnets, *J. Magn. Magn. Mater.* 316 (2007) 177–180. doi:10.1016/j.jmmm.2007.02.049.
- [89] Z. Jiang, Q. Liu, M.J. Dekkers, C. Colombo, Y. Yu, V. Barrón, et al., Ferro and antiferromagnetism of ultrafine-grained hematite, *Geochemistry, Geophys. Geosystems*. 15 (2014) 2699–2712. doi:10.1002/2014GC005377.
- [90] T.P. Raming, a. J. a. Winnubst, C.M. van Kats, a. P. Philipse, The Synthesis and Magnetic Properties of Nanosized Hematite (α -Fe₂O₃) Particles, *J. Colloid Interface Sci.* 249 (2002) 346–350. doi:10.1006/jcis.2001.8194.
- [91] L.G. Vivas, M. Vazquez, J. Escrig, S. Allende, D. Altbir, D.C. Leitaó, et al., Magnetic anisotropy in CoNi nanowire arrays: Analytical calculations and experiments, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 85 (2012) 1–8. doi:10.1103/PhysRevB.85.035439.
- [92] C.R. Pike, C. a. Ross, R.T. Scalettar, G. Zimanyi, First-order reversal curve diagram analysis of a perpendicular nickel nanopillar array, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 71 (2005) 1–12. doi:10.1103/PhysRevB.71.134407.
- [93] A.R. Muxworthy, J.G. King, D. Heslop, Assessing the ability of first-order reversal curve (FORC) diagrams to unravel complex magnetic signals, *J. Geophys. Res. B Solid Earth*. 110 (2005) 1–11. doi:10.1029/2004JB003195.
- [94] L. Tauxe, T. a. T. Mullender, T. Pick, Potbellies, wasp-waists, and superparamagnetism in magnetic hysteresis, *J. Geophys. Res.* 101 (1996) 571. doi:10.1029/95JB03041.
- [95] L. Cui, P. Guo, G. Zhang, Q. Li, R. Wang, M. Zhou, et al., Facile synthesis of cobalt ferrite microspheres with tunable magnetic and electrocatalytic properties, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 423 (2013) 170–177. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.01.064.
- [96] W. Shi, H. Wang, Y. Huang, Luminol-silver nitrate chemiluminescence enhancement induced by cobalt ferrite nanoparticles., *Luminescence*. 26 (2011) 547–52. doi:10.1002/bio.1268.
- [97] S.I. Srikrishna Ramya, C.K. Mahadevan, Preparation and structural, optical, magnetic, and electrical characterization of Mn²⁺/Co²⁺/Cu²⁺ doped hematite nanocrystals, *J. Solid State Chem.* 211 (2014) 37–50. doi:10.1016/j.jssc.2013.11.022.
- [98] R. Suresh, R. Prabu, A. Vijayaraj, K. Giribabu, A. Stephen, V. Narayanan, Facile

- synthesis of cobalt doped hematite nanospheres: Magnetic and their electrochemical sensing properties, *Mater. Chem. Phys.* 134 (2012) 590–596. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.03.034.
- [99] J.M. Byrne, V.S. Coker, S. Moise, P.L. Wincott, D.J. Vaughan, F. Tuna, et al., Controlled cobalt doping in biogenic magnetite nanoparticles Controlled cobalt doping in biogenic magnetite nanoparticles, *J. R. Soc.* 10 (2013) 1–13.
- [100] D.E. Janney, J.M. Cowley, P.R. Buseck, Transmission electron microscopy of synthetic 2- and 6- line ferrihydrite, *Clays Clay Miner.* 48 (2000) 111–119. doi:10.1346/CCMN.2000.0480114.
- [101] F.M. Michel, V. Barrón, J. Torrent, M.P. Morales, C.J. Serna, J.-F. Boily, et al., Ordered ferrimagnetic form of ferrihydrite reveals links among structure, composition, and magnetism., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 107 (2010) 2787–2792. doi:10.1073/pnas.0910170107.
- [102] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy. Part 1: Basics.*, Second, Springer Science, New York, 2009. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [103] M. Usman, K. Hanna, M. Abdelmoula, a. Zegeye, P. Faure, C. Ruby, Formation of green rust via mineralogical transformation of ferric oxides (ferrihydrite, goethite and hematite), *Appl. Clay Sci.* 64 (2012) 38–43. doi:10.1016/j.clay.2011.10.008.
- [104] J. Jacob, M. Abdul Khadar, VSM and Mossbauer study of nanostructured hematite, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 614–621. doi:10.1016/j.jmmm.2009.10.025.
- [105] H. Ting, L. He-Lie, L. Shi, Effect of cobalt on the morin transition of hematite, *J. Magn. Magn. Mater.* 71 (1988) 323–328. doi:10.1016/0304-8853(88)90012-1.
- [106] L. Menini, M.C. Pereira, A.C. Ferreira, J.D. Fabris, E. V. Gusevskaya, Cobalt-iron magnetic composites as heterogeneous catalysts for the aerobic oxidation of thiols under alkali free conditions, *Appl. Catal. A Gen.* 392 (2011) 151–157. doi:10.1016/j.apcata.2010.11.004.
- [107] I. Dézsi, C. Fetzer, Á. Gombköt, I. Szucs, J. Gubicza, T. Ungár, Phase transition in nanomagnetite, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 0–5. doi:10.1063/1.2937252.
- [108] F. Nakagomi, V.K. Garg, A.C. Oliveira, P.C. Morais, E.C.D. Lima, The influence of cobalt population on estructure properties of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 9–11. doi:10.1063/1.2712821.
- [109] M. Sorescu, a. Grabias, D. Tarabasanu-Mihaila, L. Diamandescu, From magnetite to cobalt ferrite, *J. Mater. Synth. Process.* 9 (2001) 119–123. doi:10.1023/A:1013241312932.
- [110] A.P. Roberts, Y. Cui, K.L. Verosub, and discrimination of components in mixed magnetic systems $\text{G}_{x,y}$, 100 (1995).
- [111] F. Brem, L. Tiefenauer, A. Fink, J. Dobson, A. Hirt, A mixture of ferritin and magnetite nanoparticles mimics the magnetic properties of human brain tissue, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 1–6. doi:10.1103/PhysRevB.73.224427.
- [112] V.V. Ovchinnikov, *Mössbauer analysis of the atomic and magnetic structure of alloys*, Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 1988. doi:10.1557/PROC-138-191.
- [113] Y.-L. Chen, D.-P. Yang, *Mössbauer effect in lattice dynamics*, Wiley-VCH, 2007.
- [114] P. Gülich, B. Bill, a. X. Trautwein, *Mössbauer spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, 2011.
- [115] J. Fontcuberta, *La Espectroscopia Móssbauer : Principios y Aplicaciones*, *Rev. Colomb. Química.* 14 (1985) 99–116.

7. ANEXO. Fundamentos de las técnicas de caracterización magnética

7.1. Diagramas FORC

Los diagramas FORC se construyen a partir de una especie de curvas de histéresis parciales conocidas como curvas inversas de primer orden y se transforman los datos obtenidos en gráficos de contorno de una función de distribución en dos dimensiones [73,74]. Como se muestra en la Figura 7.1(a), la medición individual de cada FORC comienza por la saturación de una muestra aplicando un campo positivo grande, entonces el campo se disminuye hacia un campo inverso H_a y la FORC se define como la curva de magnetización que resulta cuando el campo magnético se incrementa de H_a hacia la saturación. Este procedimiento de medición se repite para diferentes valores de H_a , hasta obtener un conjunto de FORCs como se muestra en la Figura 7.1(b). La magnetización en el campo aplicado H_b sobre la FORC con un punto reversible en H_a se denota como $M(H_a, H_b)$, donde $H_b \geq H_a$ en la Fig. 7.1(a) [72].

Los puntos de medición consecutivos sobre las curvas inversas consecutivas se usan para determinar la distribución de FORC de acuerdo con la Figura 7.1(c), ésta se define como la segunda derivada de la función:

$$\rho(H_a, H_b) \equiv - \frac{\partial^2 M(H_a, H_b)}{\partial H_a \partial H_b} \dots\dots\dots \text{Ecuación 7.1}$$

donde $\rho(H_a, H_b)$ está definida por $H_b > H_a$.

Para graficar un diagrama FORC, es conveniente cambiar las coordenadas de $\{H_a, H_b\}$ hacia $\{H_u=(H_a+H_b)/2, H_c=(H_b-H_a)/2\}$ como en la Figura 7.1(d). De lo anterior tenemos que un diagrama FORC es un gráfico de contorno de H_u (distribución del campo de interacción de partículas) en el eje vertical y H_c (distribución de microcoercitividad) en el eje horizontal. Como

$H_b > H_a$, así $H_c > 0$ y por tanto un diagrama se confina hacia el lado derecho del plano [72,74]. El cambio de coordenadas y el diagrama FORC generado se representa en la Figura 7.1(d).

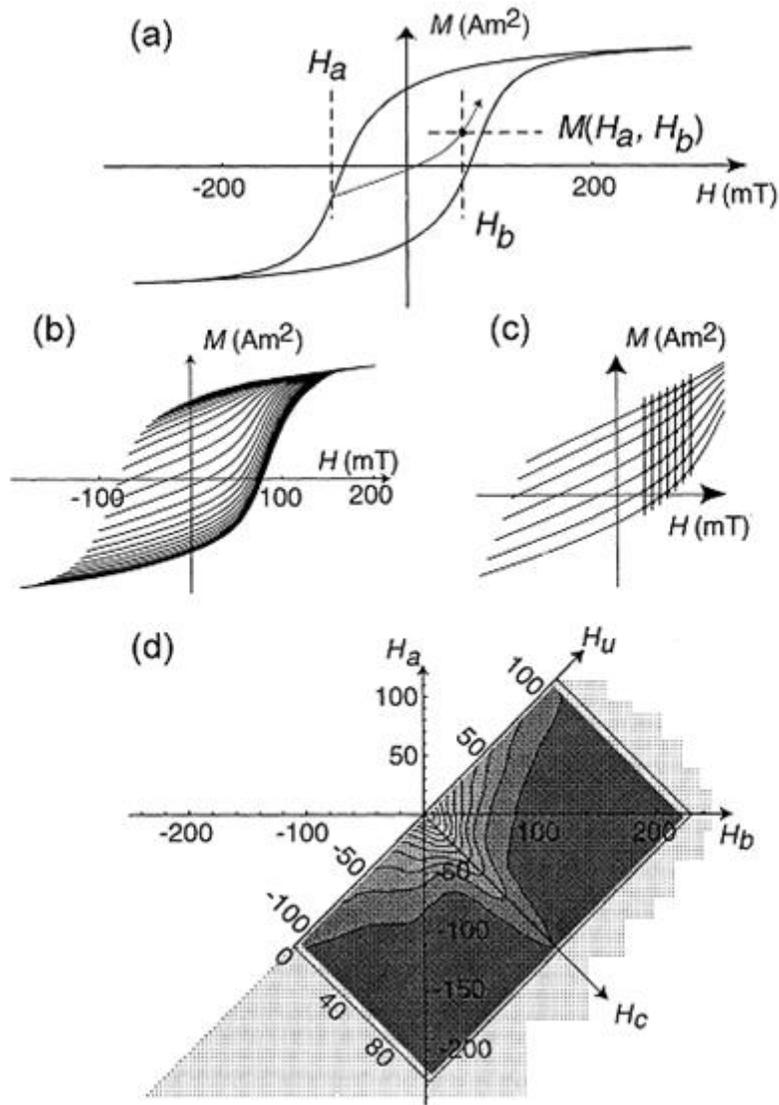


Figura 7.1. Construcción e interpretación de diagramas FORC. (a) ejemplo de un ciclo de histéresis principal. (b) Conjunto de 33 FORC de una muestra de disco flexible. (c) Subconjunto de siete FORC consecutivas de la Fig. 1b. (d) Gráfico $\{H_a, H_b\}$, con los ejes $\{H_u, H_u\}$ superpuestos.

Para evaluar un diagrama FORC, se seleccionan los valores de frontera del diagrama en el plano H_u, H_c . El campo reversible (H_a) de la primer FORC es un conjunto cercano al valor H_a en la esquina superior izquierda del diagrama mencionado y el campo reversible de la última FORC es un conjunto cercano a la coordenada H_a en la esquina inferior derecha del diagrama (Figura 7.1(d)). Entonces, un conjunto de FORCs se mide con campos inversos con espaciados iguales entre ellos e incluyendo los puntos finales descritos anteriormente. Sobre cada FORC individual, la magnetización se mide con el mismo espaciamiento de campo, es por ello que el tiempo promedio usado en cada dato tiene que ser el mismo [72]. El resultado es un conjunto de mediciones de FORC como se muestra en la Figura 7.1(b).

Las variaciones en el estado de dominio, interacciones magnetostáticas y relajación térmica producen manifestaciones distintivas sobre los diagramas de FORC, las cuales hacen que estos diagramas sean de gran utilidad para la caracterización de ensambles de materiales magnéticos [72,74].

7.1.1. Bases comparativas de los diagramas FORC

Los diagramas FORC se basan en el procedimiento de Mayergoyz para la identificación de distribuciones de Preisach del sistema clásico de Preisach [73], es por ello que existen similitudes obvias entre los diagramas de FORC y los diagramas de Preisach, ambos son gráficos de contorno de una función de distribución en dos dimensiones en una mitad del plano y ambos usan los mismos ejes de coordenadas [72]. Sin embargo, con los diagramas FORC se puede desarrollar el mismo tipo de procedimiento para todos los tipos de sistemas magnéticos independientemente de si son o no sistemas clásicos Preisach [73], ya que dichos diagramas se definen usando datos reales de magnetización, el uso de la segunda derivada y un cambio de variable [77], lo cual no ocurre con los diagramas de Preisach.

La construcción matemática básica del modelo de Preisach (1935) es llamada histerón, entonces el modelo de Preisach es un sistema de histéresis matemática que consiste en una colección de histerones y la distribución de coercitividad y tendencias, $P(H_c, H_u)$ se conoce como distribución de Preisach. Como se muestra en la Figura 7.2, el histerón denotado por $\gamma_{\alpha\beta}$ que es

igual a 1 para altos valores de H , valor que cambia a -1 cuando H está por debajo de H_α y permanece en este valor hasta que H pasa a H_β [77].

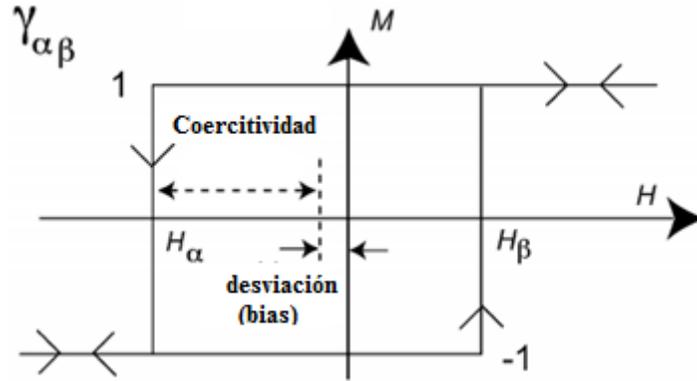


Figura 7.2. Gráfico convencional de un histerón

Cuando la segunda derivada de la ecuación 7.1 de la distribución FORC se toma como el comportamiento magnético de $\gamma_{\alpha\beta}$, la distribución resultante $\rho(H_\alpha, H_\beta)$ tendrá un pico en $H_\alpha = H_\alpha$ y $H_\beta = H_\beta$ y será igual a cero en la otra parte. En las coordenadas H_c y H_u , la distribución FORC $\rho(H_\alpha, H_\beta)$ será un punto de la función delta en $H_c = (H_\beta - H_\alpha)/2$ y $H_u = (H_\beta + H_\alpha)/2$. Donde $H_c = (H_\beta - H_\alpha)/2$ es el ancho medio de $\gamma_{\alpha\beta}$ (coercitividad) y $H_u = (H_\beta + H_\alpha)/2$ es la desviación horizontal de $\gamma_{\alpha\beta}$ (interacción). Entonces, se puede demostrar que una colección de histerones con una distribución de coercitvidades e interacciones denotadas por $P(H_c, H_u)$ es equivalente a una distribución FORC $\rho(H_c, H_u)$ para un sistema de SD interactuantes [74,77].

En muchos casos, la distribución de Preisach se obtiene usando los mismos procedimientos que en un diagrama de FORC, sin embargo, la distribución resultante tiene que ser simétrica para una distribución Preisach y a veces este ajuste de simetría altera la naturaleza de la distribución, siendo la distribución de Preisach completamente distinta de una distribución FORC [72].

En el modelo de Preisach la interacción entre partículas es representada por un campo de interacción que fluctúa en el espacio donde se asume que este campo es independiente del estado de magnetización de la muestra. Físicamente el modelo de Preisach está demasiado simplificado,

comparado con la realidad física de los procesos de magnetización, no obstante, en algunos casos este modelo es una buena aproximación [77].

La precisión del modelo Preisach puede examinarse mediante la determinación de la manera en que la distribución es independiente de la magnetización (o en el grado en que es estáticamente estable). En campos no tan cercanos a la saturación, la distribución Preisach es estable aparentemente, entonces el modelo de Preisach puede utilizarse para predecir la magnetización y las curvas de desmagnetización del campo alterno de magnetizaciones termoremanentes, isotérmicas y sin histéresis. Sin embargo, debido a la naturaleza fenomenológica del modelo, su precisión varía dependiendo de un tipo de sistema magnético a otro, por lo que en algunos casos este modelo resulta inadecuado salvo en el caso de sistemas de partículas en monodominio no interactuantes a temperatura 0 [76].

Por otra parte, el modelo de distribución FORC no involucra modelos que dependen de suposiciones o aproximaciones, sino que se basa en una distribución definida rigurosamente como una transformación matemática de un conjunto de curvas de histéresis parciales medidas experimentalmente [72].

7.2. Espectroscopía Mössbauer

El método de espectroscopia Mössbauer (resonancia gamma nuclear), se basa en el efecto de absorción de resonancia cuántica gamma en el núcleo de los átomos de un cristal; descubierto por R. L. Mössbauer en 1958 [112]. El descubrimiento del efecto Mössbauer, se basó a partir de un experimento donde un haz de luz amarilla de una lámpara de sodio, se pasa a través de un frasco a baja presión de vapor de sodio dentro del mismo, entonces, los átomos de sodio en estado fundamental 2S tienen relativamente una gran probabilidad de absorber los protones incidentes y hacer una transición desde el estado excitado (E_e) 2P hacia el estado fundamental (E_g). El experimento general se esquematiza en la Fig. 7.3, donde se hace una transición de estados [113].

Posteriormente, Kunh especuló que un fenómeno de dispersión por resonancia de rayos gamma similar ocurría en el núcleo [112–114]. Sin embargo, se tenían grandes dificultades para observar experimentalmente este fenómeno, debido a que las energías de transición nuclear eran relativamente altas (orden de 100KeV) y producían un enorme “efecto de retorno” sobre el núcleo absorbido y emitido; mientras que las energías de retorno eran arriba de 5 órdenes de magnitud mayores que las del ancho de línea de rayos gamma. Como consecuencia, las líneas de emisión y absorción se dislocaban unas de otras a una gran distancia, esto es 10^5 veces el ancho de la línea generada y la superposición de resonancia entre la emisión y absorción era entonces poco probable [114].

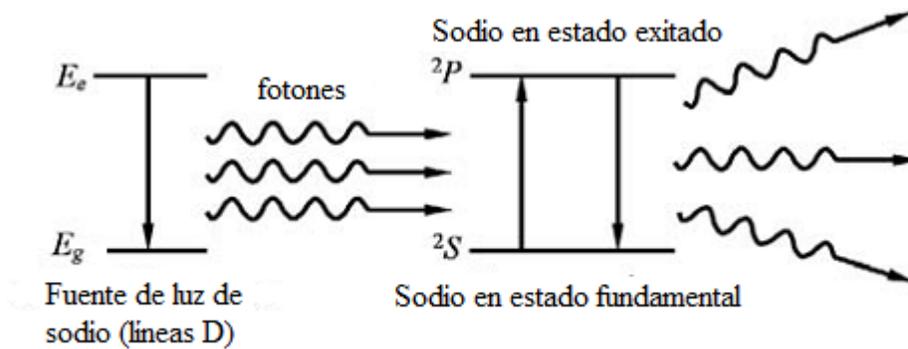


Figura 7.3. Diagrama esquemático de la dispersión de resonancia de la luz.

Para Mössbauer, la forma de atacar este problema fue por medio de una fuente y un absorbente que estuviesen enlazados a cristales; por lo que empleó fuentes radioactivas las cuales pueden emitir 129 keV de cuantos gamma del estado fundamental del ^{191}Ir . Adicionalmente, Mössbauer decidió trabajar a bajas temperaturas debido a su creencia de que el enlace químico en un cristal podría jugar un papel decisivo en el efecto de la absorción de retorno. Con lo anterior, logró incrementar el efecto de resonancia nuclear [114].

Como se mencionó anteriormente, para producir la absorción resonante hay que colocar núcleos emisores y absorbentes en un sólido. En este caso hay una determinada probabilidad (llamada factor f) de que las transiciones nucleares se produzcan sin retroceso de los núcleos (efecto

Mössbauer). El sólido se lleva el momento de retroceso y por tanto la energía de retroceso es infinitamente pequeña debido a la masa enorme del cristal ($\sim 10^{23}$ m). En estas condiciones los espectros de emisión y absorción están centrados en la energía de la transición E_0 y tienen su anchura natural [115].

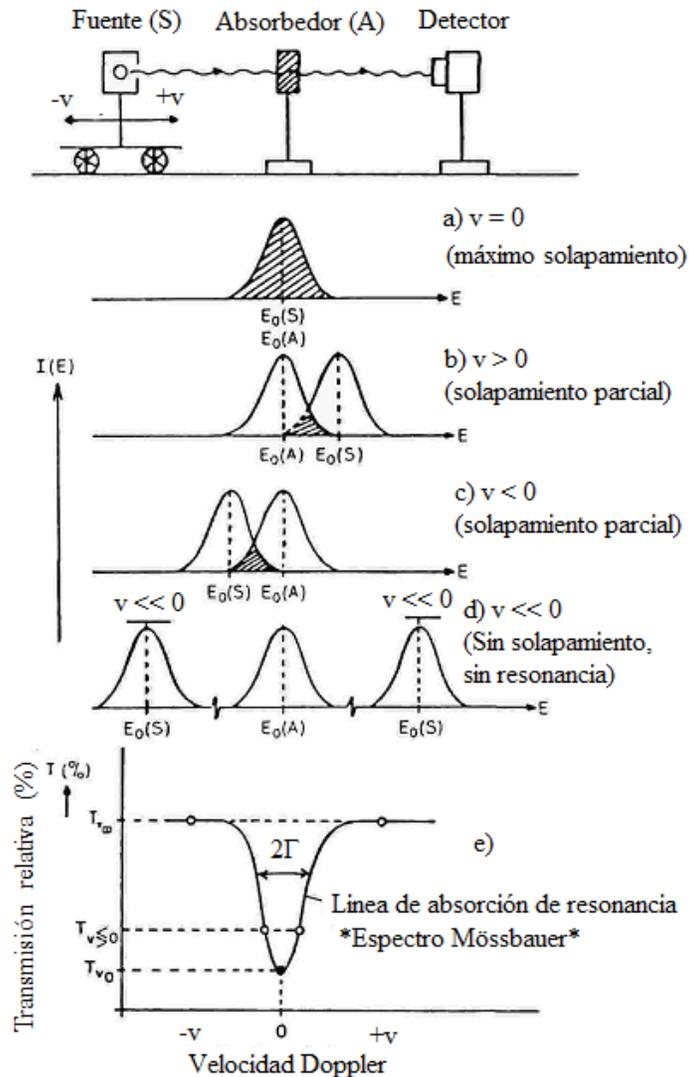


Figura 7.4. Equipo básico para espectroscopía Mössbauer, (b,c,d) registro de las intensidades absorbidas para distintas velocidades de la fuente, (e) registro de la intensidad transmitida $T(v)$.

Para observar la absorción resonante se mueve la fuente respecto del absorbente (Figura 7.4), a velocidades " v " del orden de unos pocos mm/s. Con ello se modifica la energía de los fotones

incidentes en una cantidad $(v/c) E_0$ y se rompe la resonancia. Simultáneamente, se registra la intensidad transmitida $T(v)$ en función de la velocidad de la fuente. Para $v=0$ hay emisión y absorción sin retroceso y absorción resonante. Por tanto habrá un mínimo en $T(v)$ (Figura 7.4(a)), Para $v \gg 0$ no hay resonancia y por tanto $T(v)$ aumenta conforme a las figuras 7.4 (b), 7.4(c), 7.4 (d) [115]. Así pues, el espectro Mössbauer observado para un experimento en el que sean idénticos el sólido que contenga los núcleos fuentes y el que contenga los núcleos absorbentes, tendrá el aspecto mostrado en la Figura 7.4(e), La anchura experimental del pico de absorción será 2Γ ($\sim 0,2$ mm/s en ^{57}Fe) [115].

El núcleo Mössbauer más utilizado es el ^{57}Fe ($E_0 = 14.4$ KeV, $\Gamma \sim 10^{-7}$ s) cuya riqueza isotópica en el Fe natural (2.7%) es suficiente para la obtención de un espectro de absorción. Como fuente se usa ^{57}Co , un núcleo radioactivo que pasa por captura electrónica a ^{57}Fe , así se obtiene el estado excitado $I = 3/2$. En la desexcitación entre el estado $I = 3/2$ y el estado $I = 1/2$ se emite el fotón de 14,4 KeV usado en espectroscopia Mössbauer.

7.2.1. Interacciones hiperfinas

Mediante la espectroscopia Mössbauer no sólo es posible obtener líneas con la anchura natural sino también determinar con precisión su forma y posición, y se puede conocer la separación energética de los niveles nucleares con una precisión relativa de 10^{-12} , Este hecho permite usar el efecto Mössbauer en el estudio de las llamadas interacciones hiperfinas, con las que se puede determinar la estructura electrónica del átomo Mössbauer. Con el nombre de interacciones nucleares hiperfinas se conocen: el desplazamiento isomérico, la interacción eléctrica cuadrupolar y la interacción dipolar magnética.

7.2.1.1. Interacción monopolar eléctrica

El parámetro Mössbauer observable es un desplazamiento isomérico (**IS**) que es la interacción electrostática entre la distribución de carga nuclear y aquellos electrones que tienen una cierta

probabilidad de penetrar en el núcleo. Ocurre en los protones del núcleo y los electrones (comúnmente los s) que penetran el campo nuclear [114]. Por tanto, su magnitud dependerá del tamaño del núcleo (distinto en el estado fundamental y excitado) y de la densidad electrónica $|\Psi_s(0)|^2$ en él. Sólo para los electrones “s” la densidad de probabilidad de estar en el núcleo $|\Psi_s(0)|^2$ es apreciable [115].

Como resultado de esta interacción se produce un cierto desplazamiento relativo de los niveles nucleares, $|\Psi_s(0)|^2$ depende del entorno químico del átomo considerado así como de su estado de valencia. Por tanto, en general, dado un núcleo Mössbauer las separaciones energéticas entre los estados fundamental y excitado en fuente (S) y absorbente (A) no serán las mismas y habrá que dar a la fuente una cierta velocidad (δ) (energía Doppler adicional a los fotones γ emitidos) para poder obtener la absorción resonante.

En general, el pico de absorción estará a una velocidad ' δ ' distinta de cero como se muestra en la Figura 7.5.

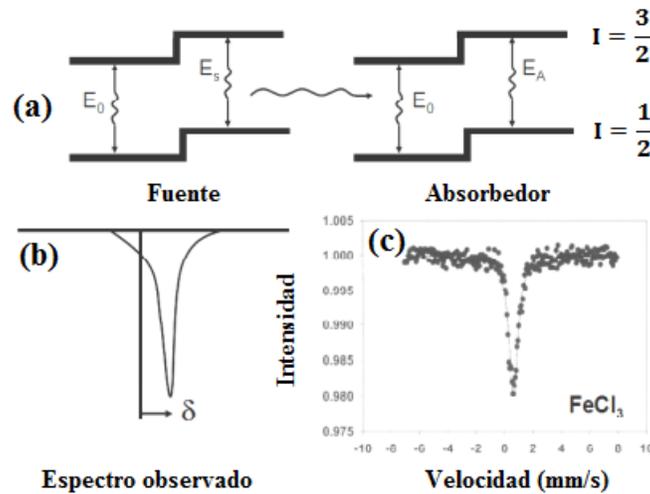


Figura 7.5. Desplazamiento Isomérico, (a) Desplazamiento de los niveles nucleares debido al tamaño finito del núcleo, (b) Espectro Mössbauer que muestra el desplazamiento isomérico ($\delta \neq 0$), (c) Espectro de FeCl_3 .

El desplazamiento isomérico se relaciona con las densidades electrónicas en el núcleo de fuente y absorbente mediante la siguiente relación:

$$\delta = C \{ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2 \} (R_e^2 - R_g^2)$$

Donde C es una constante que depende de la naturaleza del núcleo de la fuente, $|\psi(0)|_A^2$ es la densidad electrónica de la fuente, $|\psi(0)|_S^2$ es la densidad electrónica del absorbedor, R_e^2 es el radio atómico en estado excitado y R_g^2 el radio atómico en estado basal. La magnitud del desplazamiento isomérico da información sobre el estado de oxidación del átomo considerado: su entorno cristalográfico, su estado de spin y propiedades de enlace como covalencia y la electronegatividad [114,115].

7.2.1.2. Interacción Cuadrupolar Eléctrica

Si la distribución de carga entorno al núcleo no posee simetría esférica y dicho núcleo está en un estado de spin ($I \geq 1$), existe una interacción electrostática entre el momento cuadrupolar (Q) del núcleo y el gradiente de campo eléctrico (GCE) creado por la distribución de cargas en su entorno. El parámetro observable es un desdoblamiento cuadrupolar QS [114]. En consecuencia, los niveles nucleares sufren un desplazamiento energético y una parcial ruptura de su degeneración.

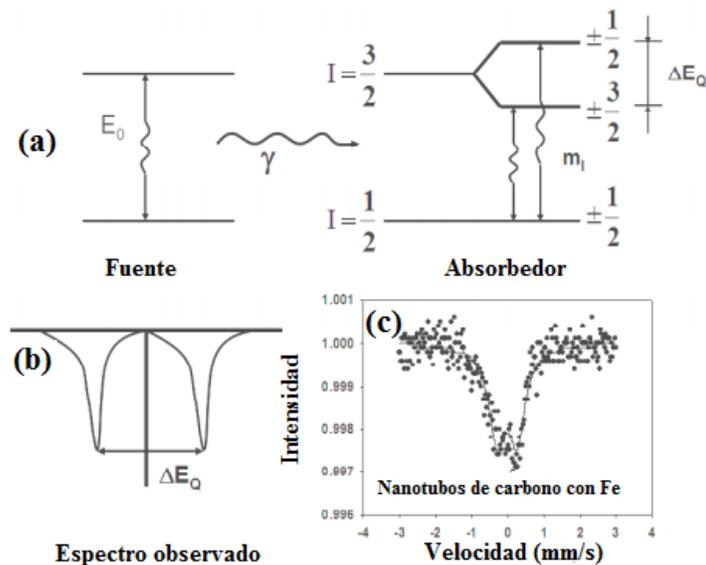


Figura. 7.6. Desdoblamiento cuadrupolar (a) Esquema de niveles en el núcleo de Fe en presencia de un GCE. (b) Espectro Mössbauer que muestra el desdoblamiento cuadrupolar ($\Delta \neq 0$).

En la Figura 7.6(a) se muestra el esquema de niveles resultante en el caso del ^{57}Fe . En este caso existen dos excitaciones posibles ($|\pm 3/2\rangle$ y $|\pm 1/2\rangle$), con lo cual se observarán dos picos de absorción en el espectro como puede observarse en la Figura 7.6(b) [115].

La relación de intensidades para ambas transiciones depende del ángulo que formen el eje principal del GCE y la dirección de propagación del haz de fotones. Para una muestra policristalina, la distribución al azar de cristales hace que se observen dos transiciones con la misma intensidad.

El GCE contiene información de la configuración electrónica del átomo, así como de la distribución de cargas (iones) en su entorno químico/cristalográfico. La medida de los valores de QS permite determinar, entre otros parámetros, la coordinación y simetría local de un átomo dado [114]. Por ejemplo; un ion Fe^{+3} (^6S), cuyos orbitales atómicos tienen simetría esférica, si está situado en un entorno octaédrico regular el desdoblamiento cuadrupolar es nulo. Si existiera una ligera distorsión axial entonces $\Delta \neq 0$ [115].

Para la espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe , la interacción cuadrupolar eléctrica lleva a un doblete, separación de las dos líneas de resonancia dadas por la energía de interacción cuadrupolar, el cual es proporcional al momento cuadrupolar y al gradiente de campo eléctrico (GCE) [114].

Hay dos fuentes que pueden contribuir al GCE total:

- 1) cargas(o dipolos) sobre los iones distantes de los alrededores del átomo Mössbauer en una simetría no cubica, llamada contribución de red para GCE.
- 2) distribución electrónica anisotrópica (no cubica) en la capa de valencia del átomo Mössbauer, llamada contribución electrónica de valencia para GCE.

7.2.1.3. Interacción dipolar magnética (B_{HF})

Ocurre entre el momento dipolar magnético nuclear y un campo magnético en el núcleo [114]. Un átomo con una capa electrónica incompleta posee un cierto momento paramagnético y genera un campo magnético $\overrightarrow{B_{HF}}$, en el núcleo que interacciona con el momento dipolar magnético

nuclear. Como respuesta de esta interacción se produce un efecto Zeeman nuclear y se desdoblan los niveles I nucleares según el valor m_1 , de las componentes de I a lo largo de la dirección de \vec{B}_{HF} .

En la Figura 7.7(a) se muestra el esquema de niveles resultante para el ^{57}Fe . La aplicación de las reglas de selección apropiadas conduce a la existencia de 6 posibles transiciones entre el estado fundamental ($I = 1/2$) y el excitado ($I = 3/2$). Dando las velocidades adecuadas a la fuente, se podrán observar las seis transiciones y deducir el valor del campo magnético \vec{B}_{HF} como se observa en la Figura 7.7(b) [115].

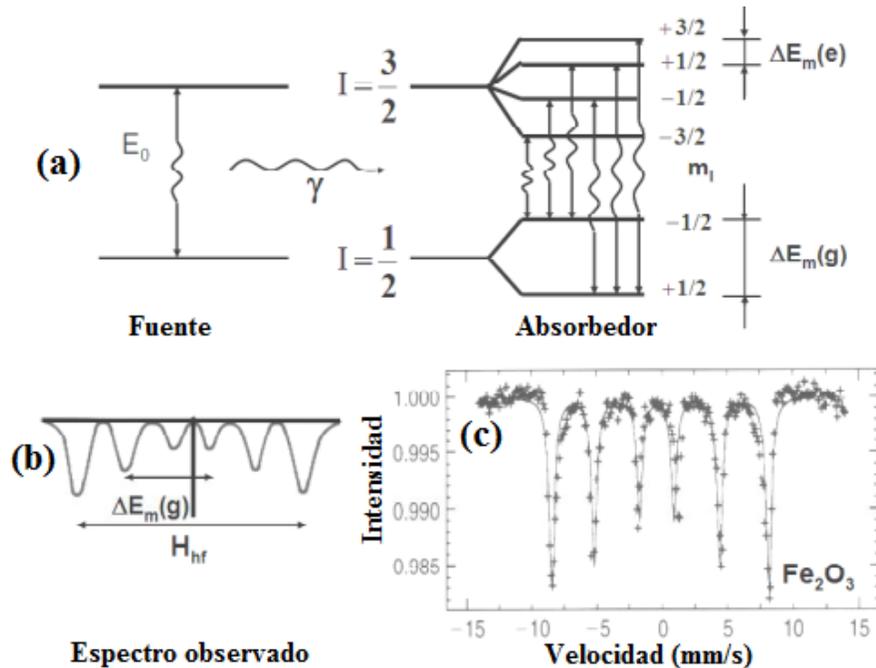


Figura 7.7. Interacción dipolar magnética, (a) Esquema de niveles en el núcleo de ^{57}Fe en presencia de un B_{HF} . (b) Espectro Mössbauer que muestra el efecto Zeeman nuclear (c) Muestra de Fe_2O_3 .

En un material paramagnético, por encima de la temperatura de orden, el vector \vec{H}_{hf} , adopta distintas orientaciones en el espacio y su promedio (en el tiempo de vida del nivel Mössbauer) es nulo. En consecuencia, las seis líneas del espectro magnético hiperfino colapsan en una única

línea. La relación de intensidades entre las líneas del sexteto, depende del ángulo que forman el vector \vec{B}_{HF} y la dirección de propagación del haz de fotones. En muestras monocristalinas es posible determinar la dirección de \vec{B}_{HF} respecto los ejes cristalográficos. En muestras policristalinas, una distribución al azar de los vectores \vec{B}_{HF} respecto del haz de fotones lleva a una relación de intensidades de la forma 3:2:1:1:2:3, (Figura 7.7(b))[115].

Así pues, el efecto Mössbauer proporciona información sobre las propiedades magnéticas del material bajo estudio (ferromagnetismo, antiferromagnetismo) y permite poner de manifiesto y determinar las temperaturas de orden en materiales paramagnéticos [114]. Dado que \vec{B}_{HF} , depende del momento paramagnético electrónico, sus valores variarán con la estructura electrónica del átomo considerado y permiten distinguir entre estados de carga y spin, así como entre distintas coordinaciones estructurales y grados de covalencia [115].