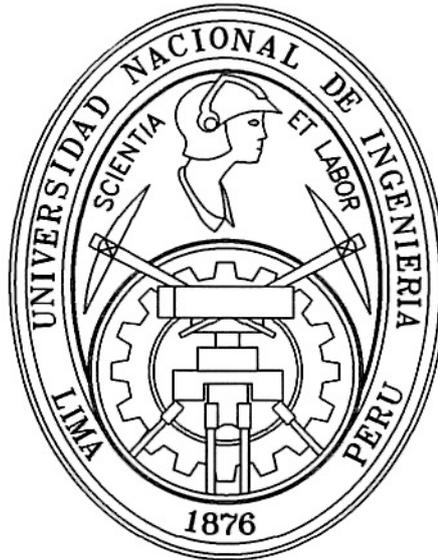


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



TRABAJO DE TESIS

TITULADO:

**“OBTENCIÓN DE FERRITA DE COBALTO
NANOPARTICULADA POR EL
PROCESO SOL GEL”**

PRESENTADO POR:

Juan Manuel Montes de Oca Avalos

LIMA – PERÚ

2010

RESUMEN

El presente trabajo se centra en la síntesis y caracterización de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) nanoparticulada obtenida mediante el proceso sol gel. El objetivo de este trabajo se basa en estudiar el efecto de dos surfactantes sobre el producto obtenido en comparación con un proceso de síntesis en la cual no se usa surfactante.

En el proceso de síntesis se utilizan como precursores $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck) y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel de Haen) en concentración de 0.02 y 0.01 M, respectivamente, además de NaNO_3 0.1 M y el respectivo surfactante (bromuro de cetiltrimetilamonio CTAB o ácido oleico) al 0.1% w/v. La mezcla reaccionante en todo momento se trabajó bajo atmósfera inerte de N_2 para evitar la oxidación no deseada de los precursores. Estos fueron coprecipitados basificando la solución con NaOH 1 M hasta $\text{pH} = 11$. El sólido obtenido junto con la solución resultante fueron guardados en un frasco cerrado y calentados a 95°C por 16h en un proceso de envejecimiento-oxidación selectiva, para dar como resultado CoFe_2O_4 .

Los análisis realizados incluyen microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de electrones y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Los patrones de difracción de electrones corroboran la presencia de una estructura FCC, propia de la ferrita de cobalto, en tanto que el análisis por FTIR sobre la muestra sin surfactante en el rango de $1600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ revelan picos característicos de este óxido. Las micrografías TEM muestran una fuerte aglomeración en los óxidos obtenidos sin

surfactante y un tamaño de partícula mayor. Sin embargo, para las muestras sintetizadas con surfactantes se muestra una buena monodispersión de partículas y además, éstas no se encuentran aglomeradas, obteniéndose tamaños de partícula de 4.1 ± 1.0 nm para el ácido oleico y 10.5 ± 2.2 nm para el CTAB.

ÍNDICE

OBJETIVOS	1
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO	2
1.1 Ferrita de cobalto: estructura y propiedades.	3
1.2 El proceso sol-gel.	4
1.3 El modelo de la carga parcial (PCM).	7
1.3.1 Comportamiento ácido-base	8
1.3.2 Hidrólisis	9
1.3.3 Condensación y polimerización	9
1.4 Nucleación y crecimiento.	12
1.5 Hidrólisis forzada	16
1.6 Estabilidad de los soles	17
1.4.1 Soles electrostáticos.	18
1.4.2 Soles estéricos.	20
CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL	23
2.1 Generalidades.	24
2.2 Materiales y reactivos.	25
2.3 Procedimiento experimental.	26

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	30
3.1 Introducción.	31
3.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	32
3.2.1 Instrumentación	33
3.2.2 Preparación de la muestra	35
3.3 Difracción de electrones (ED)	36
3.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	38
3.4.1 Preparación de la muestra	40
CAPITULO 4. RESULTADOS	41
4.1 Introducción.	42
4.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier.	43
4.3 Difracción de electrones	46
4.4 Microscopía electrónica de transmisión	47
CAPITULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	52
5.1 Formación de la fase sólida	53
5.1.1 Formación de los precursores en solución	53
5.1.2 Nucleación y crecimiento	56
5.1.3 Transformación de la fase sólida	60

5.2 Obtención de la ferrita de cobalto	62
5.2.1 Difracción de electrones	62
5.2.2 Microscopía electrónica de transmisión	66
5.2.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	70
SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	73
CONCLUSIONES	74
REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA	75

OBJETIVOS

GENERALES:

- Sintetizar y caracterizar nanopartículas de ferrita de cobalto obtenidas por el proceso sol gel.

PARTICULARES:

- Obtener nanopartículas de ferrita de cobalto por el método sol gel por oxidación controlada de precursores de Co (II) y Fe (II) en atmósfera inerte.
- Estudiar la morfología y estructura de las partículas obtenidas mediante las técnicas de difracción de electrones (ED) y microscopía de transmisión electrónica (TEM).
- Estudiar el efecto del agregado de surfactantes (ácido oleico y CTAB) en el tamaño de las nanopartículas obtenidas.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

1.1 FERRITA DE COBALTO: ESTRUCTURA Y PROPIEADES:

La ferrita de cobalto es un óxido doble de hierro (III) y cobalto (II), cuya fórmula química es: CoFe_2O_4 . Es ampliamente estudiada por su elevada anisotropía magnética, moderada magnetización de saturación, buena estabilidad química y dureza mecánica. [1,2]. Debido a sus propiedades magnéticas, elevada área superficial y una buena estabilidad en un amplio rango de pH, las nanopartículas de ferrita de cobalto pueden ser usadas para la remoción de metales pesados en aguas residuales de la industria y minería, ya que debido a su magnetismo, pueden ser removidas fácilmente luego del proceso de tratamiento.

La ferrita de cobalto presenta una estructura tipo espinela inversa, es decir, es una red cúbica centrada en las caras de aniones oxígeno, en la cual los iones Fe (III) ocupan todos los huecos tetraédricos y la mitad de los octaédricos, mientras que los iones Co (II) ocupan la otra mitad de los huecos octaédricos, según se esquematiza en la siguiente figura:

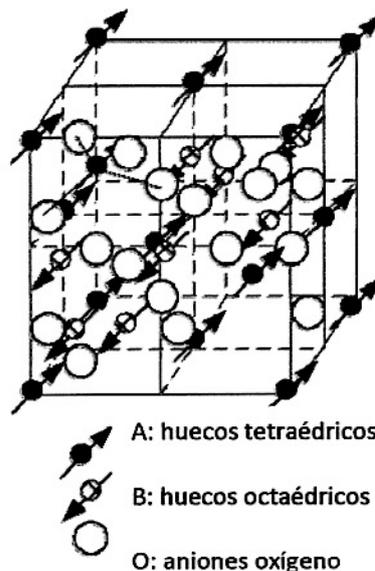


Figura 1.1: estructura cristalina de las espinelas, indicando los huecos tetraédricos y octaédricos, además de su orientación magnética [3]

Magnéticamente, la ferrita de cobalto muestra un comportamiento ferrimagnético. Los momentos magnéticos de los cationes en los huecos A y B están alineados antiparalelamente, pero debido a que hay el doble de huecos octaédricos que tetraédricos, estos no se cancelan totalmente. Lo que sí ocurre es que los momentos magnéticos de los cationes Fe (III) se cancelan entre sí, debido a que están distribuidos en porciones iguales en los huecos octaédricos y tetraédricos. Por lo tanto, el momento magnético resultante se debe sólo a la contribución de los iones Co (II) en los huecos octaédricos, como se esquematiza en la siguiente figura:

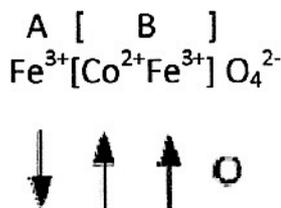


Figura 1.2: esquema de la distribución de los cationes en la ferrita de cobalto y la orientación de los dominios magnéticos, los cuales no se cancelan mutuamente. [3]

1.2 EL PROCESO SOL GEL:

El proceso sol gel es una técnica de síntesis, la cual provee una nueva ruta para la preparación de vidrios, cerámicos, nanopartículas, geles, etc. [4,5,6]

A pesar de que los fundamentos que usa se conocen desde hace ya mucho tiempo, gran parte de su desarrollo corresponde a las últimas dos décadas, en las cuales se han realizado una gran cantidad de trabajos en este tema. Muchos investigadores han brindado grandes aportes al tema, como por ejemplo: Matijevic, Jolivet, Livage, Pierre, etc.

En la figura 1.1 se observa la formación de películas, por impregnación de soles particulados sobre soportes, de monolitos y xerogeles a través de un tratamiento térmico de geles poliméricos. En el presente trabajo, se realiza la síntesis y estabilización de soles particulados, ya que son las nanopartículas constituyentes de éstos las que son de interés en procesos de adsorción.

Las técnicas para obtenerlos son diversas, y dependen básicamente del compuesto de partida y del material que se desea obtener, y las propiedades necesitadas.

Entre éstas, destacan:

- **Hidrólisis forzada:** [4,5] consiste en modificar las condiciones del sistema, por agregado de un reactivo específico, para que el proceso de hidrólisis se realice de manera espontánea (en caso que no lo sea) o a una velocidad más rápida. Este proceso será tratado en la sección 1.5.
- **Liberación controlada de cationes y aniones:** consiste en liberar especies en solución por descomposición de reactivos, en especial por tratamiento térmico a temperaturas que oscilan entre 60 y 90°C, las cuales producen la precipitación de los productos. Los reactivos más usados en este tipo de síntesis son la urea, tioacetamida, etc., y funcionan bien para metales como el cobre y el molibdeno. Cuando se producen óxidos metálicos, este método también se le conoce como alcalinización homogénea.
- **Modificación de la temperatura:** consiste en modificar la temperatura del sistema para variar la saturación del producto. Por ejemplo, Matijevic [4] reporta en su síntesis del CdS cómo variando la temperatura del sistema hasta que éste se encuentre saturado de CdS, empieza el proceso de nucleación y luego

disminuyendo la temperatura, se detiene la nucleación y comienza una etapa donde predomina el crecimiento del CdS sólido, proceso que conlleva a la producción de partículas monodispersas.

1.3 EL MODELO DE LA CARGA PARCIAL (PCM):

El modelo de la carga parcial (PCM, por sus siglas en inglés: Partial Charge Model) desarrollado por Henry y Livage [4,5], estudia los cambios involucrados en solución por los cuales pasan los precursores para poder formar la fase sólida final. Se define como precursor [4], al catión M presente en el sol o gel obtenido al final del proceso, que ha pasado por una serie de cambios para poder realizar las reacciones de hidrólisis, la nucleación, el crecimiento y la formación de una fase sólida.

El modelo se basa en una serie de condiciones iniciales, básicamente del tipo cuánticas, las cuales se resumen a continuación:

- a) La electronegatividad y el potencial químico de los electrones son variables de igual magnitud y signo opuesto; además, en el equilibrio para una especie poliatómica, la electronegatividad de cada átomo converge hacia un valor constante (principio de Sanderson [8]).
- b) La electronegatividad χ_i^* y la dureza η_i^* en la escala de Alfred-Rochow están relacionadas por:

$$\eta_i^* = 1.36 \sqrt{\chi_i^*} \dots (1.1)$$

Donde el superíndice * indica que la especie se encuentra aislada

- c) La electronegatividad y la carga parcial que adquiere una especie al combinarse, están relacionadas mediante

$$\chi_i = \chi_i^* + \eta_i^* \delta_i \dots (1.2)$$

Donde: χ_i es la electronegatividad de la especie 'i', χ_i^* la electronegatividad de la especie 'i' aislada, η_i^* la dureza de la especie 'i' aislada y δ_i la carga parcial de la especie 'i'.

- d) La electronegatividad promedio χ que adquiere cada uno de los átomos componentes de una molécula o ión de carga 'z' está dada por:

$$\chi = \frac{\sum_i \sqrt{\chi_i^*} + 1.36z}{\sum_i (1/\sqrt{\chi_i^*})} \dots (1.3)$$

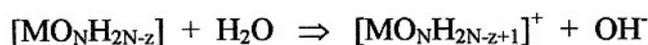
- e) Considerando la ecuación de Nernst, y que la electronegatividad equivale a un potencial químico, existe una relación entre la electronegatividad y el pH en una solución acuosa:

$$\chi = 2.621 - 0.02 \text{ pH} \dots (1.4)$$

Bajo estas condiciones, la teoría PCM es capaz de predecir de manera teórica cual será el comportamiento y las reacciones en las cuales estarán involucrados los precursores. Los resultados se resumen a continuación: [4,5]

1.3.1 Comportamiento ácido-base:

Un catión M^{z+} solvatado con número de coordinación 'N' en solución actuará como una base fuerte, según la siguiente reacción:



si χ_M^* es menor que $\chi_{B,z}$, donde $\chi_{B,z}$ se define por:

$$\sqrt{\chi_{B,z}} = -0.136(z + 4) + \sqrt{[0.136(z + 4)]^2 + 2.49} \dots (1.5)$$

En cambio, M^{z+} actuará como un ácido fuerte, según la siguiente reacción:



si χ_M^* es mayor que $\chi_{A,z}$, donde $\chi_{A,z}$ se define por:

$$\sqrt{\chi_{A,z}} = -0.136(z - 4) + \sqrt{[0.136(z - 4)]^2 + 2.49} \dots (1.6)$$

1.3.2 Hidrólisis:

Consiste en la pérdida un protón por una o más de las moléculas de agua que rodean al catión M^{z+} en la primera capa de solvatación. Como consecuencia, el ligando acuo que está enlazado al catión se transforma en un ligando hidroxilo, si se pierde sólo un protón, o en un ligando oxo, si es que los dos protones se pierden. Para el caso de la formación de ligandos hidroxilo, el PCM predice que si se pierden 'h' protones a través de la reacción general:



el valor de 'h' se obtiene igualando las ecuaciones (1.3) y (1.4) para el complejo $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$, y viene dado por:

$$h = \left(\frac{1}{1 + 0.014pH} \right) \left(1.36z - N(0.236 - 0.038pH) - \frac{2.621 - 0.02pH - \chi_M^0}{\sqrt{\chi_M^0}} \right) \dots (1.7)$$

1.3.3 Condensación y polimerización:

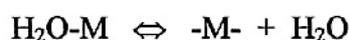
Dos complejos mononucleares del catión M^{z+} pueden reaccionar para dar lugar a un complejo dinuclear que contenga 2 átomos de M en una misma estructura, en una reacción llamada condensación. Si este proceso se repite en una serie de etapas similares, se dice que se ha formado un complejo polinuclear de M, y a la reacción se le conoce como polimerización.

La condensación se puede dar por dos rutas, dependiendo de la naturaleza del catión M y de las condiciones del sistema: oxolación y oxolaxión. Esto sólo será posible si es que M no actúa ni como un ácido ni como una base fuerte, es decir:

$$\chi_{B,z} < \chi_M^* < \chi_{A,z} \dots \quad (1.8)$$

En la olación, se forman puentes con el ligando hidroxilo (puente 'ol'). Este tipo de condensación puede llevarse a cabo por varios mecanismos, dependiendo de la naturaleza del catión metálico:

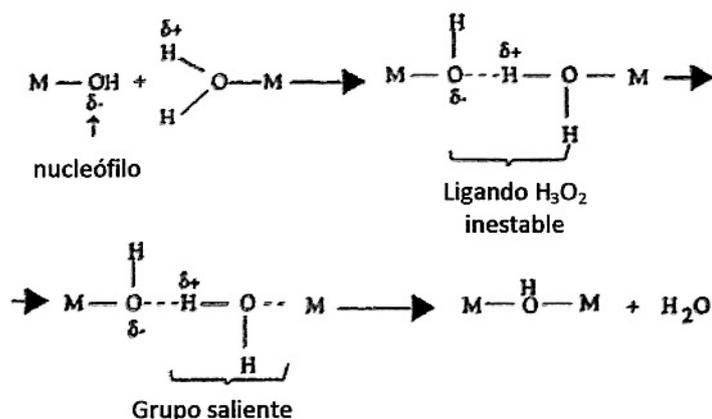
- Para cationes de baja carga formal, la reacción se produce a través de un mecanismo S_N1 , según:



- Cuando se puede aumentar el número de coordinación del catión (como en el caso del aluminio), la reacción se produce a través de un mecanismo de adición nucleofílica (A_N):



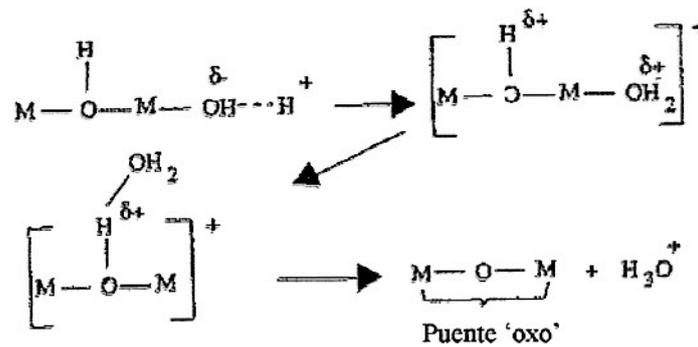
- Para elementos de transición, la reacción se lleva a cabo a través de un mecanismo S_N2 , según:



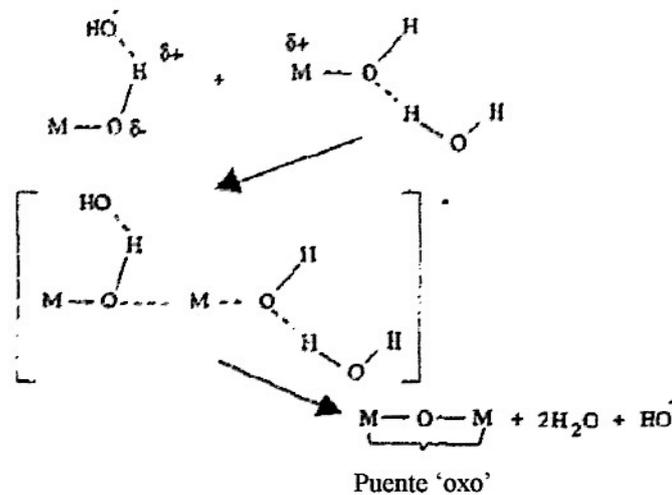
En cambio, en la oxolación, se forman puentes con el ligando óxido (puente 'oxo'). Esta reacción ocurre sólo con elementos de elevada carga formal ($z \geq 4$) y en

medios neutros o alcalinos diluidos. La reacción de oxolación puede ser catalizada tanto en medio ácido como en medio básico, dando lugar a dos tipos diferentes de mecanismos:

- Para una catálisis ácida, el mecanismo de reacción sigue las siguientes etapas:



- Para una catálisis básica, el mecanismo de reacción sigue las siguientes etapas:



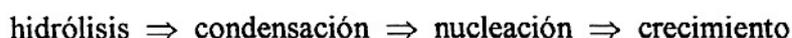
Según la teoría PCM, existe un valor crítico el cual define las fronteras de la olación y oxolación, y está definido por:

Si _____, la condensación toma lugar solo por olación, conduciendo a la formación de hidróxidos estables. En cambio, si _____

la oxolación está ahora involucrada también, conduciendo a la formación de un oxihidróxido o un óxido, dependiendo del grado de deshidratación.

1.4 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO:

Los precursores en el proceso sol gel pasan por una serie de cambios a través de reacciones de nucleación y crecimiento, para dar lugar a la formación de una fase sólida. Estas se pueden resumir mediante el esquema siguiente: [4]



Los precursores pasan por un primer estadio en la solución, en la cual reaccionan según las condiciones de pH, temperatura, etc., para dar lugar a complejos con ligandos OH⁻, O²⁻ y con los aniones presentes en la solución. Luego, reaccionarán entre ellos para dar lugar a complejos polinucleares y/o especies poliméricas. A medida que las condiciones cambian en el sistema, aparecerán embriones en la solución, los cuales tomados desde un punto de vista netamente estadístico, se pueden considerar como fluctuaciones en la concentración del soluto en el sistema en ciertos puntos. Estas fluctuaciones corresponden al aumento en la concentración del soluto, lo cual favorecerá la aparición de una fase sólida en el sistema (el cual inicialmente era una solución homogéneo). A este proceso inicial de formación de embriones se le denomina nucleación. Cuando estos embriones crecen, dan lugar a la aparición de núcleos, los cuales son los bloques sobre los que se construye la estructura de la fase sólida que aparecerá en el sistema, en un proceso conocido como crecimiento.

En el proceso de transformación de fase producida por nucleación y crecimiento, la energía libre total (ΔG_r) para formar una partícula esférica con un radio 'r' comprende

una contribución G_s para crear la superficie de la partícula y una contribución ΔG_{int} la cual es debida a la transformación de fase dentro de la partícula.

La contribución debida a la superficie es de signo positivo y depende de la energía superficial γ y de la partícula. Asumiendo que las partículas son esféricas:

La contribución debida a la transformación de fase dentro de la partícula es de signo negativo y depende de la diferencia ΔG_v entre las energías libres por unidad de volumen entre la nueva fase β y la anterior α .

El cambio en la energía libre ΔG_r para formar la partícula, depende de r , como se observa en la siguiente figura:

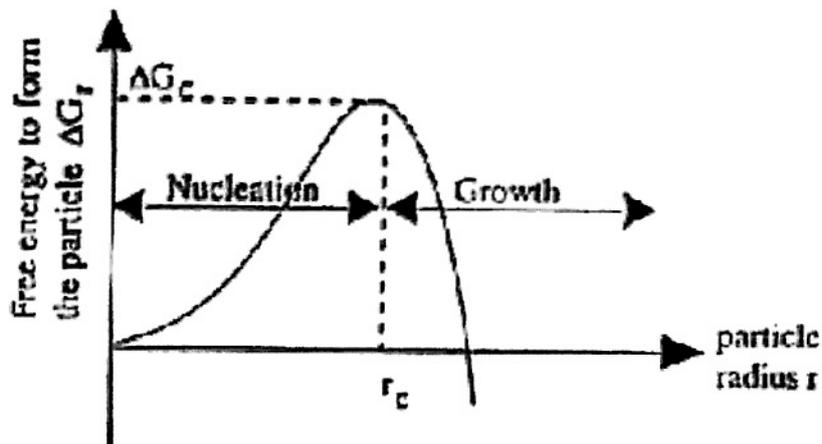


Figura 1.2: Nucleación y crecimiento de una partícula esférica. [4]

Al comienzo, cuando r es muy pequeño, la contribución superficial domina, por ello la energía libre total es $\Delta G_r > 0$. Por tanto, este no es un estado termodinámicamente favorable; sin embargo, luego de pasar un valor crítico $r = r_c$ la

contribución interna empieza a ser la dominante y la evolución pasa a ser termodinámicamente favorable. El valor de r_c para el cual ΔG_r alcanza el máximo está dado por:

$$\frac{\partial \Delta G_r}{\partial r} = 0 \quad \dots \quad (1.13)$$

y por tanto:

$$r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} \quad \dots \quad (1.14)$$

Matemáticamente, cuando $r < r_c$ la nueva fase se llama embrión y el proceso, nucleación; cuando $r > r_c$ la partícula se llama núcleo y el proceso, crecimiento. La energía libre del punto crítico corresponde al máximo de ΔG_r , denominado ΔG_c . Reemplazando (1.14) en (1.10):

$$\Delta G_c = \frac{4}{3} \pi r_c^2 \gamma = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad \dots \quad (1.15)$$

Estas etapas de nucleación y crecimiento se pueden entender a través del modelo de La Mer [4] de la nucleación homogénea en solución. En líneas generales, el control de la nucleación homogénea descansa en las sucesivas etapas que encuentran ilustradas en la siguiente figura:

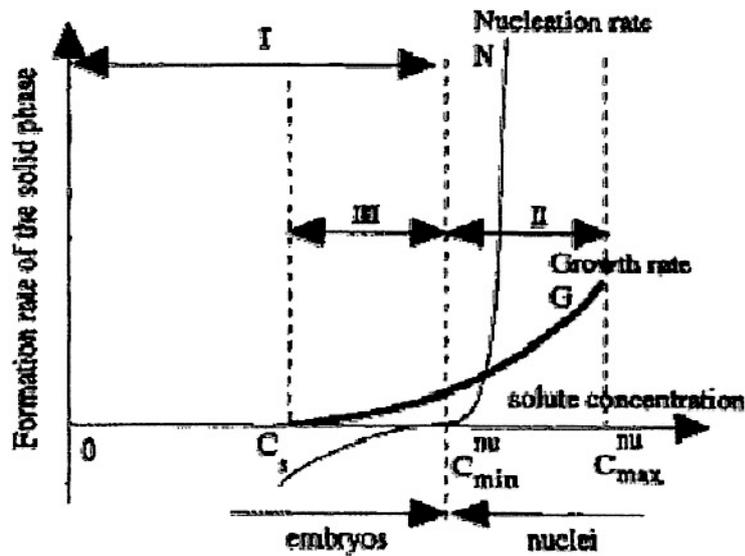


Figura 1.3: Variación de las velocidades de nucleación y crecimiento con la concentración del soluto. [4]

La velocidad de crecimiento G y de nucleación N están en función de la concentración C del soluto. La velocidad de crecimiento es mayor que cero por encima del límite de solubilidad C_s , mientras que para que ocurra la nucleación, se requiere una mínima concentración de supersaturación $C_{min}^{nu} > C_s$. Dependiendo de la composición de la solución y de la naturaleza de los complejos formados, G y N pueden ser más o menos rápidos uno con respecto del otro. La nucleación ocurre en la región II, así como también el crecimiento. Sin embargo, si G es relativamente pequeña en comparación con N , es posible mantener C por encima de C_{min}^{nu} por un tiempo considerable para que los núcleos se puedan formar mientras no se produzca un crecimiento apreciable. Si la magnitud relativa de estas velocidades se invierte, es necesario permitir que la nucleación proceda solo por un periodo de tiempo corto. Para parar la nucleación, se debe disminuir la concentración del soluto por debajo de C_{min}^{nu} pero mantenerla por encima de C_s , para que solo el crecimiento pueda proceder.

1.5 HIDRÓLISIS FORZADA:

La técnica de hidrólisis forzada [4], como se dijo con anterioridad, consiste en agregarle un reactivo al sistema para modificar las condiciones a las cuales la etapa de nucleación y crecimiento se produzcan a velocidad apreciable y controlada.

Cuando un tipo de complejo (derivado del precursor) alcanza su mínima concentración C_{min}^{nu} para la nucleación, los núcleos aparecen y crecen, debido a que, por ejemplo, el pH de la solución cambió y se formaron complejos con una menor concentración de saturación. Esto hace que la concentración del soluto empiece a disminuir en el seno de la solución. Por tanto, la concentración del soluto cae por debajo del nivel mínimo para la nucleación y entonces sólo el crecimiento procederá.

La concentración inicial del precursor se debe seleccionar de tal manera que la nucleación solo se produzca por un corto tiempo, así los núcleos prácticamente crecerán simultáneamente. Dependiendo de cómo es que se lleva a cabo el crecimiento, ya sea para formar complejos poliméricos o complejos iónicos pequeños, se forman partículas amorfas o cristalinas, respectivamente. Las características del sólido final obtenido, es decir, el tamaño de partícula, la forma y la composición, pueden ser modificadas ampliamente, cambiando los aniones presentes y la fuerza iónica de la solución. Si se usa una pequeña concentración del precursor, se necesita más tiempo para que los complejos alcancen la supersaturación y las partículas puedan nuclear, sin embargo, cada núcleo estará muy separado de sus vecinos y hará que el crecimiento sea más homogéneo. Este proceso se resume en la siguiente figura:

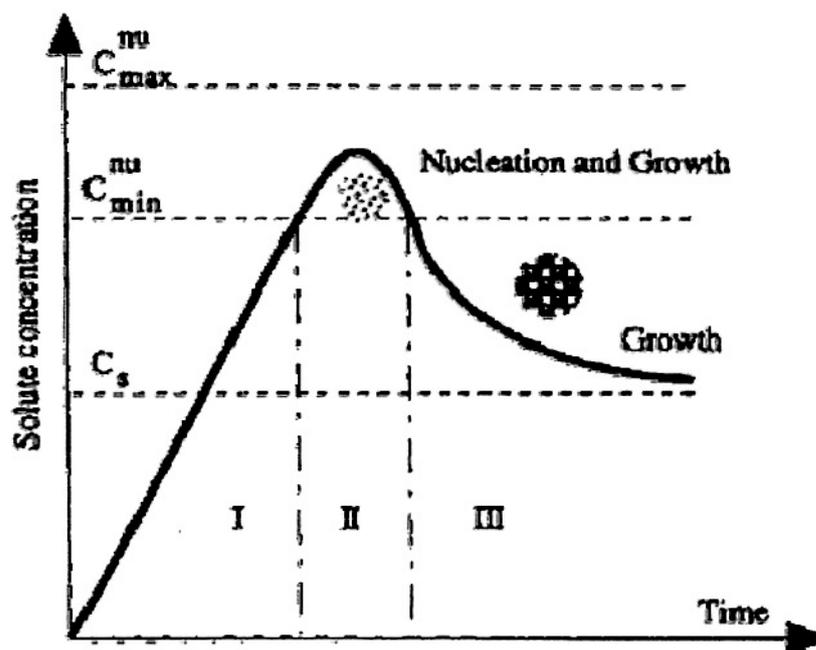


Figura 1.4: Evolución simplificada de la concentración del soluto con el tiempo durante la nucleación homogénea de partículas. [4]

1.6 ESTABILIDAD DE LOS SOLES:[1]

Los soles que se mantiene estables frente a la precipitación (por un tiempo considerable) se pueden dividir [4,9], según la naturaleza de las interacciones presentes en ellos, en dos grandes grupos: los soles estabilizados electrostáticamente, donde las fuerzas electrostáticas repulsivas evitan la coagulación del sol, y los soles estabilizados estéricamente, donde interacciones repulsivas entre moléculas de surfactantes o polímeros adheridos a la superficie de las partículas, evitan que se junten y precipiten.

Los soles estabilizados electrostáticamente son muy sensibles a las fluctuaciones de pH y de fuerza iónica, mientras que los soles estabilizados estéricamente no son muy sensibles a los cambios de fuerza iónica. En estos últimos, son las fuerzas de adhesión del surfactante sobre el sólido, el pH y la interacción surfactante-surfactante y surfactante-solvente las que definen su estabilidad.

1.4.1 Soles electrostáticos:

Se forman por la estabilización de partículas en medios moderadamente ácidos o básicos. La estabilización en este caso se debe a la acumulación de cargas superficiales en la superficie de las partículas debido al pH de la solución que las rodea. También se puede estabilizar un sol por agregado de sales que contienen iones capaces de adsorberse fuertemente en la superficie del sólido, lo cual les confiere carga neta y aumenta la repulsión entre partículas.

Si se trata de una estabilización debida al pH de la solución, un parámetro a tener en cuenta es el punto de carga cero (*PZC*, por sus siglas en inglés). Este, por definición [4,10], es el pH al cual la superficie del sólido no posee carga neta. Por encima del *PZC*, el pH de la solución es más básico y la superficie del sólido se carga negativamente, en cambio por debajo del *PZC*, el pH de la solución es más ácido y el sólido se carga positivamente.

La teoría DLVO [4,10] (por las iniciales de sus autores: **D**erjaguin, **L**andau, **V**erwey y **O**verbeek), considera las interacciones totales entre partículas esféricas, y hace un balance entre ellas: la componente atractiva (Φ_A) dada por las fuerzas de Van der Waals (1.16) y la componente repulsiva (Φ_R), dada por el modelo de Gouy-Chapman (1.17):

$$\Phi_A = -\frac{A}{6} \left[\frac{2r^2}{S_0^2 + 4rS_0} + \frac{2r^2}{S_0^2 + 4rS_0 + 4r^2} + \ln \left(\frac{S_0^2 + 4rS_0}{S_0^2 + 4rS_0 + 4r^2} \right) \right] \dots \quad (1.16)$$

$$\Phi_R = 2\pi \epsilon_R \epsilon_0 \kappa^2 \Psi_0^2 e^{-\kappa S_0} \dots \quad (1.17)$$

$$\Phi = \Phi_A + \Phi_R \dots \quad (1.18)$$

Donde Φ en la ecuación (1.18) es la energía total, S_0 la distancia entre las esferas, r el radio de las esferas, A la constante de Hamaker, ϵ_R y ϵ_0 las permitividades del medio y del vacío, κ el inverso del ‘*espesor de la doble capa eléctrica*’ y Ψ_0 el potencial superficial. Dependiendo de la concentración de electrolito en la solución de trabajo, el valor de κ varía. Estas dos magnitudes están en relación inversa: soluciones de fuerza iónica baja presentan una doble capa ancha, mientras que soluciones de fuerza iónica elevada, presentan dobles capas angostas. Esta relación se ilustra en la siguiente tabla:

Tabla 1.1: Espesor de la doble capa eléctrica (κ^{-1}) y su inversa, calculada para algunas concentraciones de electrolito $z:z$ [10]

Fórmulas generales		$\kappa \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$\kappa^{-1} \text{ (cm)}$
		$= 3.29 \times 10^7 z M^{1/2}$	$= 3.04 \times 10^{-8} z ^{-1} M^{-1/2}$
Molaridad (M)	Z		
0.001	1	1.04×10^6	9.61×10^{-7}
	2	2.08×10^6	4.81×10^{-7}
	3	3.12×10^6	3.20×10^{-7}
0.01	1	3.29×10^6	3.04×10^{-7}
	2	6.58×10^6	1.52×10^{-7}
	3	9.87×10^6	1.01×10^{-7}
0.1	1	1.04×10^7	9.61×10^{-7}
	2	2.08×10^7	4.81×10^{-7}
	3	3.12×10^7	3.20×10^{-7}

Esto explica el hecho de que el agregado de sales coagula una suspensión coloidal: si el espesor de la doble capa es pequeño, las partículas pueden acercarse más entre sí y atraerse con una mayor fuerza, lo cual genera coagulación por formación de flóculos.

Si se trata de una estabilización por agregado de alguna sal que contenga un ión complejante, hay que tener en cuenta no sólo el pH de trabajo, sino también la naturaleza de la interacción entre el metal que forma la fase sólida y dicho ión. Por ejemplo, la magnetita puede adsorber en su superficie, a pH ligeramente ácido, sales de fosfatos, debida a la afinidad de este anión por el hierro y a que la superficie se encuentra cargada positivamente. Por otro lado, los iones capaces de formar quelatos como citrato, oxalato, acetilacetonato, etc, pueden complejar la superficie de ese óxido aún en pH moderadamente básico, debido a su alta afinidad por el hierro. En este caso de estabilización, hay que tener cuidado de manejar una concentración suficiente como para que ocurra la complejación superficial sin que haya un exceso de iones que puedan provocar su coagulación.

1.4.2 Soles estéricos:

Los soles estéricos se forman cuando se adhieren moléculas de surfactantes en la superficie de las partículas sólidas, produciendo un efecto escudo entre ellas [9].

Este efecto evita que las partículas se junten y formen conglomerados que puedan desestabilizar al sol. Sin embargo, hay que tener en cuenta que la elección del surfactante y del solvente es crítica, ya que este efecto podría llegar a ser negativo si es que las moléculas del surfactante se aglomeran en las cercanías de la partícula, lo que produciría que estas partículas se aglomeren aún más que si no tuvieran al surfactante adherido. Esto se ilustra en la siguiente figura:

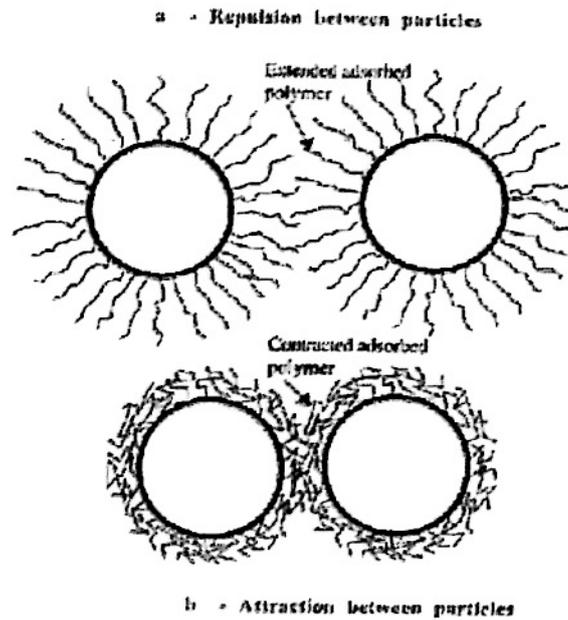
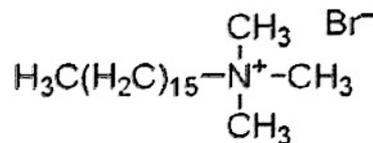
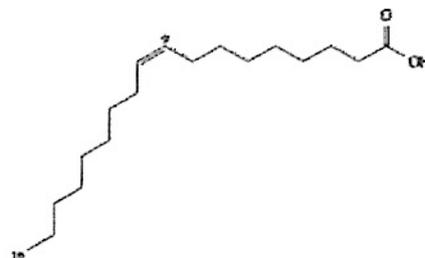


Figura 1.5: Interacciones estéricas entre partículas coloidales. [4]

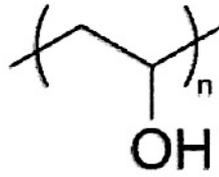
Para este tipo de estabilización, se recomienda el uso de surfactantes que presenten grupos funcionales que puedan complejar fácilmente al catión metálico en cuestión, por ejemplo: sales de ácidos grasos (como el oleato de sodio), sales de amonio cuaternario (como el CTAB), etc.



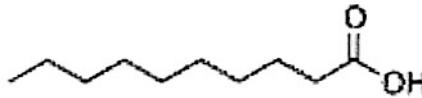
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 1.6: estructura de algunos surfactantes comúnmente usados en el proceso sol gel: a) CTAB, b) ácido oleico, c) PVA (polivinil alcohol) y d) ácido decanoico

Estos surfactantes deben poseer una cola no muy corta, pues las interacciones de Van der Waals podrían superar los efectos estéricos, pero tampoco muy larga, ya que dicho surfactante se enrollaría sobre sí mismo para minimizar su área de contacto con el solvente. Lo recomendable es usar surfactantes que posean cadenas entre 15 a 20 carbonos.

CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 GENERALIDADES:

Existen diversos métodos de síntesis de ferritas que se encuentran publicados en la literatura [11-19]. El proceso de síntesis del presente trabajo se llevo a cabo por el proceso sol gel, mediante hidrólisis forzada de una solución que contenía sales de Fe^{2+} y Co^{2+} con NaOH y posterior oxidación-envejecimiento con nitrato en caliente para obtener ferrita de cobalto [11-13]. En los procesos de síntesis se utilizó ácido oleico (previamente saponificado con NaOH) y CTAB (bromuro de cetiltrimetilamonio) como surfactantes; éstos estuvieron presentes desde el inicio de la síntesis. Con fines de comparación, se aplicó el mismo método, pero sin surfactante.

El especial cuidado que se requiere para poder obtener ferrita de cobalto de partículas monodispersas por el método sol gel, demanda la eliminación del CO_2 y O_2 en el agua usada para la síntesis, por ello se hizo hervir esta por media hora y se le burbujeó N_2 por 5 minutos (según sugiere Regazzoni [11,13]). Además, todo el proceso de síntesis se realizó en una cámara de atmosfera de N_2 (*glovebox*) a temperatura ambiente, para evitar la oxidación no controlada del Fe^{2+} (esto se discutirá con más detalle en el capítulo 5). Este equipo permite manipular muestras en ambientes anaeróbicos, utilizando algún gas inerte (N_2 , Ar, etc) y bombas de vacío.

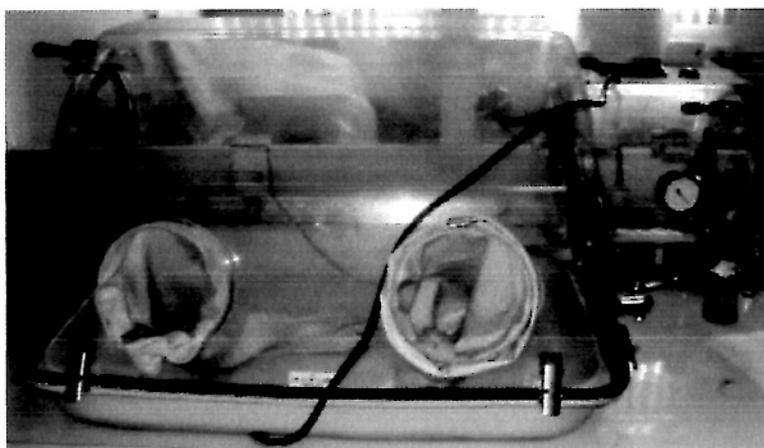


Figura 2.1: imagen del equipo *glovebox*

2.2 MATERIALES Y REACTIVOS:

Los materiales usados en el proceso de síntesis incluyen los materiales de vidrio de uso común en el laboratorio. Además, para realizar las medidas de pH, se usó un pH-metro ACCUMET Titrations Controller 150, junto con un electrodo de vidrio OAKTON 4520. Para calibrarlos, se usaron soluciones buffer de pH 4,01, 7,01 y 10,04, marca 'FERMONT'. El sistema se mantuvo siempre en agitación constante mediante un agitador magnético-calentador marca ARE.

Los materiales de partida usados en el proceso de síntesis se listan en la siguiente tabla:

Tabla 2.1

Listado de reactivos usados en el proceso de síntesis

Reactivo	Marca	Grado de pureza
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	P.A.
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Riedel-de Haën	P.A.
NaOH	Fermont	P.A.
Ácido oléico	Sigma-Aldrich	P.A.
CTAB	Sigma-Aldrich	P.A.
NaNO_3	Merck	P.A.

Las soluciones preparadas para la síntesis se presentan en la Tabla 2.2

Tabla 2.2

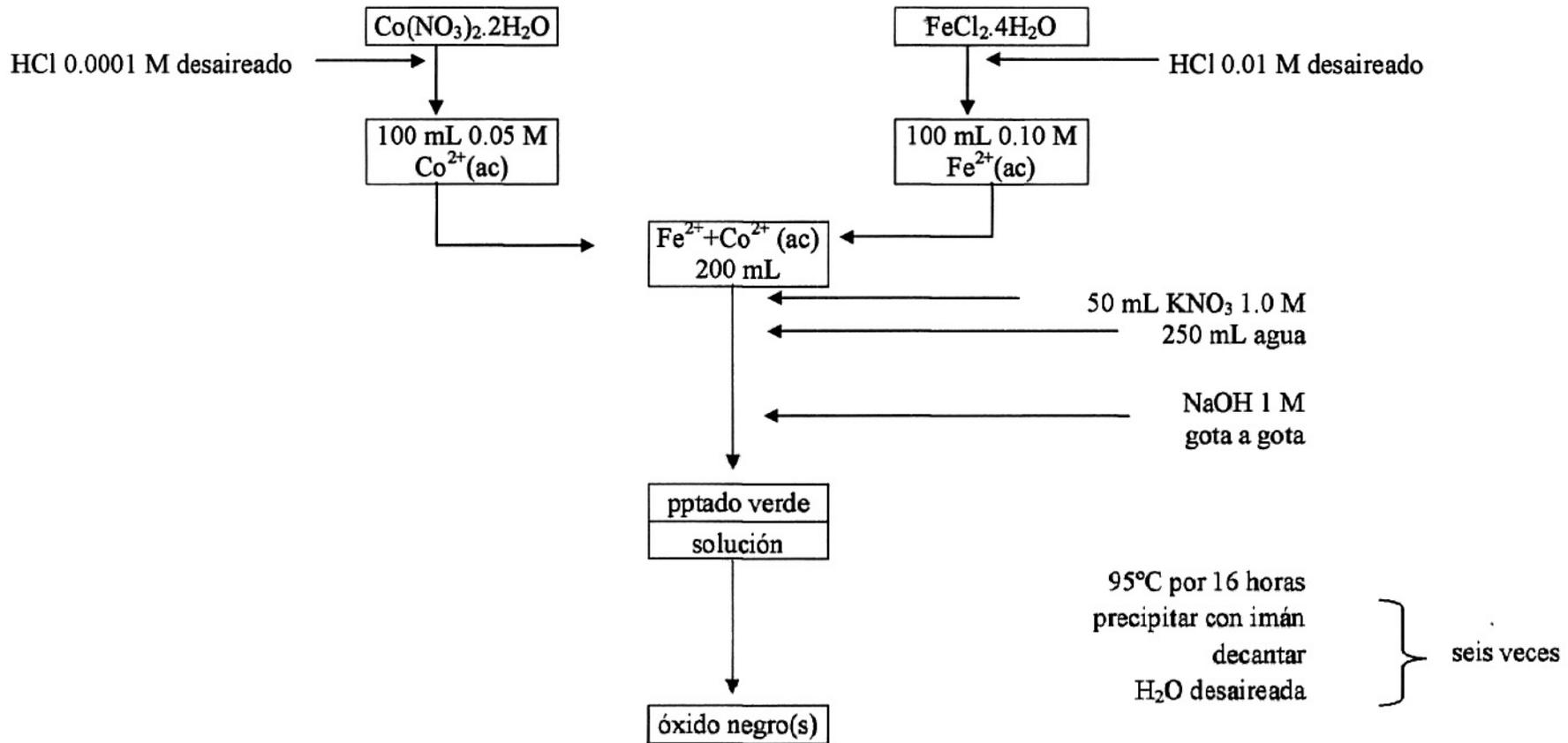
Listado de soluciones usadas en el proceso de síntesis

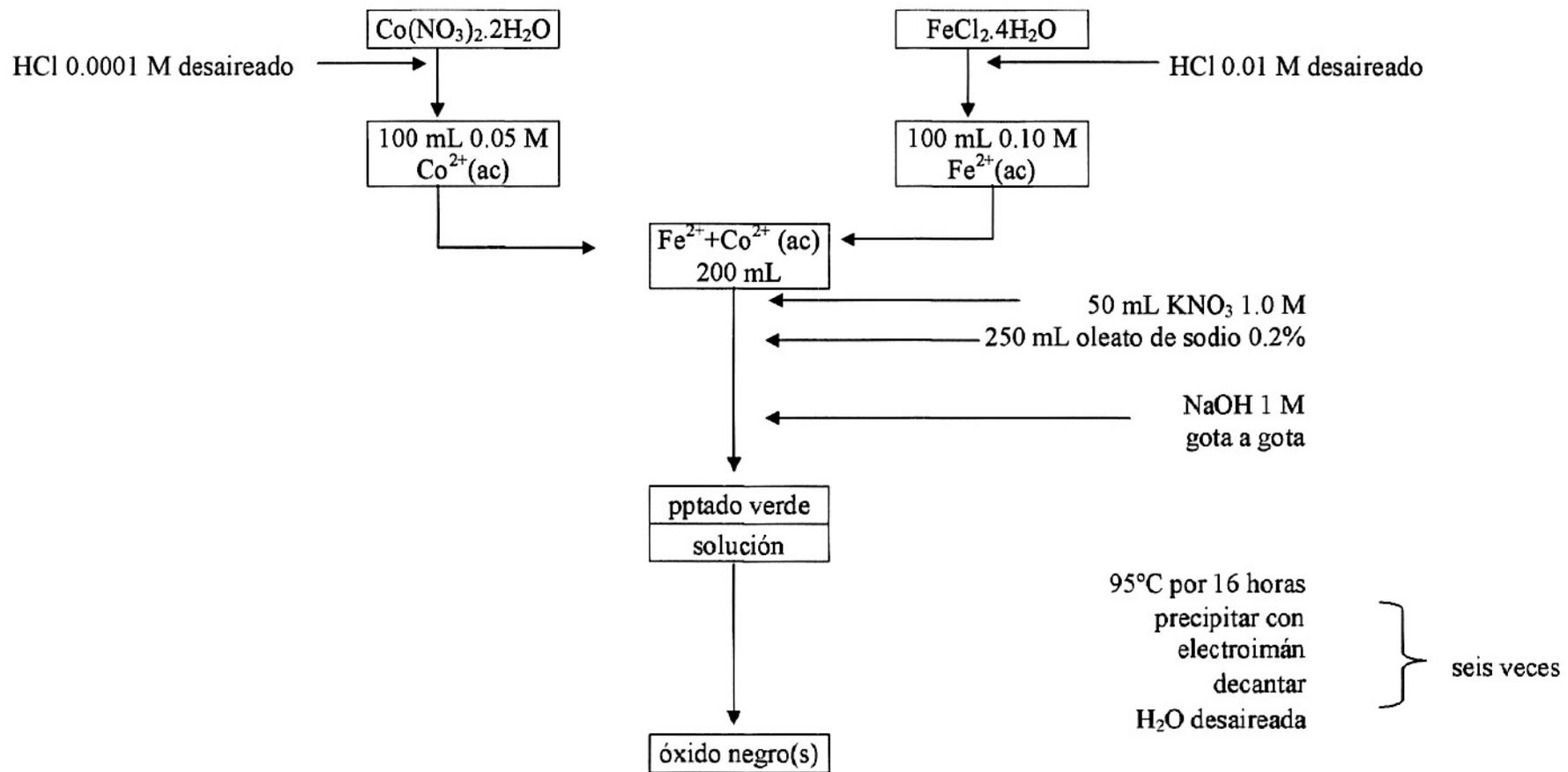
Reactivo	Concentración
FeCl ₂	0.10 M
Co(NO ₃) ₂	0.05 M
NaOH	1.0 M
Ácido oléico	0.2 % w/v
CTAB	0.2 % w/v
NaNO ₃	1.0 M

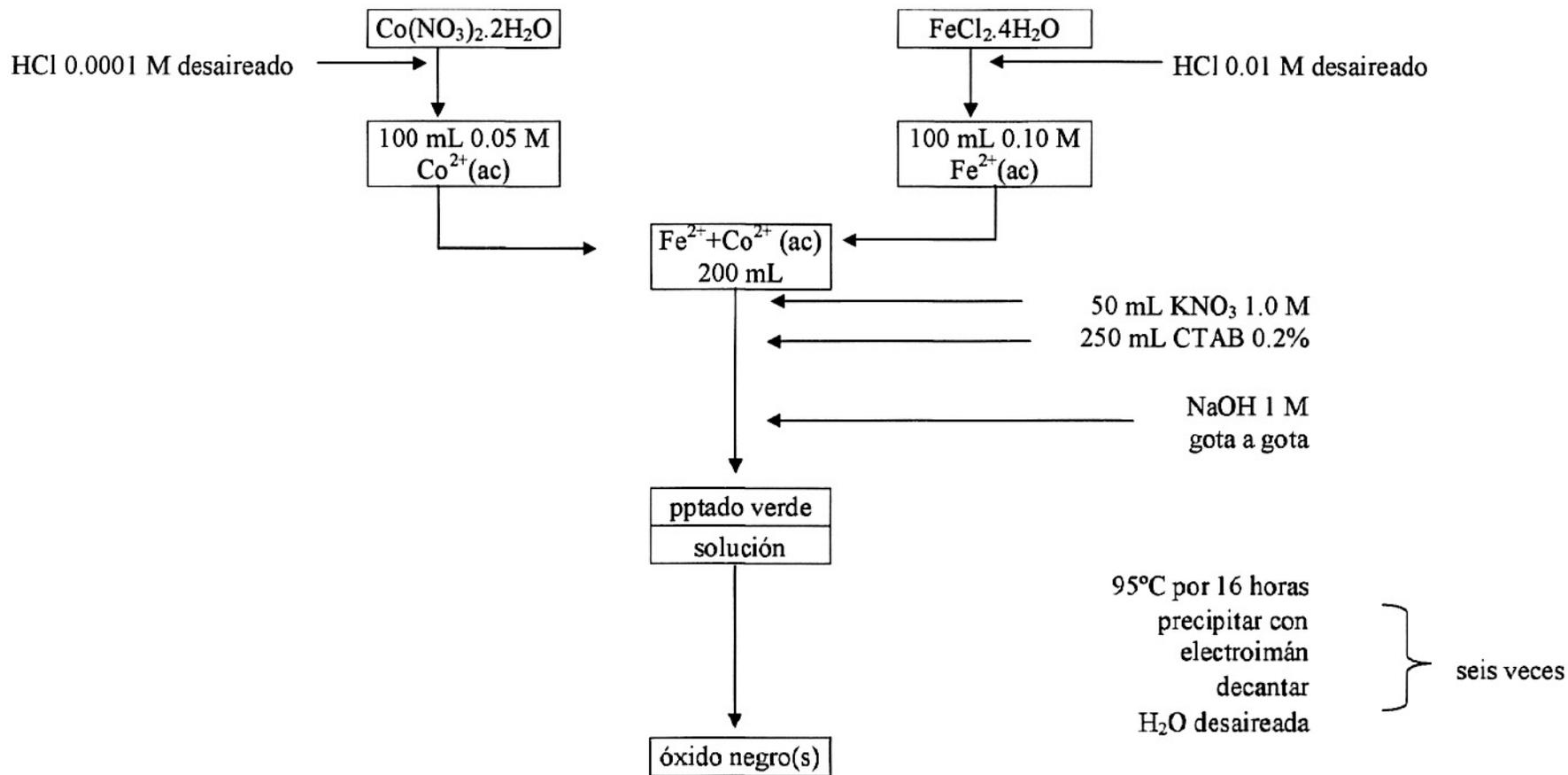
Por ejemplo, para preparar la solución de CTAB al 0.2%, se disolvió con agua 0.5 g de esta sal y se enrasó en una fiola de 250 mL.

2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:

El procedimiento seguido para la obtención de ferrita de cobalto se resume en las figuras 2.1, 2.2 y 2.3. Los surfactante usados en el proceso son el CTAB y el ácido oleico; además, a modo de control, se sintetizó una muestra en la que no se agregó ningún surfactante. La selección del pH final de las muestras (pH = 11) se realizó por ensayos previos y por los valores del punto de carga cero (PZC) de la literatura, los cuales serán analizados en el capítulo 5 (Discusión de resultados).







CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1 INTRODUCCIÓN:

En esta sección se analizarán los fundamentos y alcances de las técnicas usadas en el proceso de caracterización de la espinela obtenida, las cuales fueron: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), difracción de electrones (ED) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Mediante ED se ha determinado la estructura cristalina de la espinela obtenida, por FTIR se han hallado los picos que caracterizan a este tipo de óxido y por TEM, la morfología y tamaño de las partículas de ferrita de cobalto. Finalmente, se usan en conjunto complementando la información obtenida por cada una de ellas, para obtener una visión más específica de cómo está formado el sólido obtenido.

Los equipos usados para realizar cada una de estas técnicas se resumen en la siguiente tabla:

TÉCNICA	EQUIPO	
	MARCA	MODELO
FTIR	SHIMADZU	8300
ED	PHILIPS	EM-
TEM		300

Tabla 3.1: instrumentos usados en la caracterización del sólido obtenido

Los análisis respectivos se realizaron en las instalaciones de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI). El análisis por difracción de electrones y TEM estuvo a cargo del Dr. Alcides López, mientras que el de FTIR se realizó en conjunto por el autor de este trabajo y el Dr. Hugo Alarcón.

3.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR):

La espectroscopía infrarroja es, tal como su nombre lo dice, una técnica espectroscópica. Las técnicas espectroscópicas proveen información acerca del compuesto estudiado de tal manera que brindan una ‘huella digital’ de éste, es decir, no existen dos tipos de compuestos con un espectro exactamente igual.

La espectroscopía infrarroja se encarga del análisis de los modos de vibración molecular en los cuales haya un cambio en el momento dipolar del enlace [20-23]. Si una vibración no presenta un cambio en el momento dipolar del enlace, la señal no será observada por esta técnica. Existen diversos modos de vibración molecular, entre los cuales tenemos:

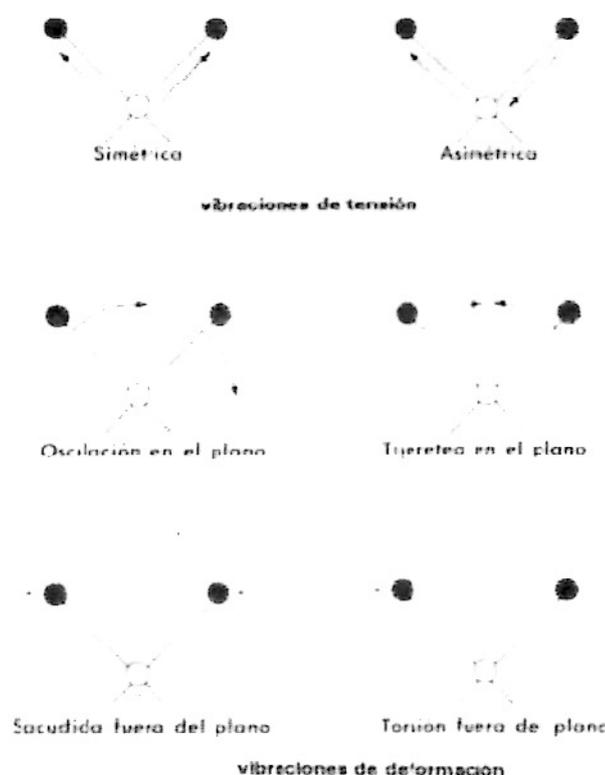


Figura 3.1: tipos de vibración molecular. En el gráfico (+) indica un movimiento por encima del plano, mientras que (-) indica un movimiento por debajo del plano [20]

Estos modos de vibración molecular pueden ser estudiados a través del modelo del oscilador armónico cuántico [24-27]. En este modelo, la ecuación de Shrodinger independiente del tiempo para dos partículas de masas m_1 y m_2 se reduce a una ecuación de una sola partícula cuando se toma el centro de masa como referencia y la masa de la partícula igual a la masa reducida de ambas (μ), dada por:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \dots (3.1)$$

Además, es posible calcular la energía de las vibraciones, la cual viene dada por la siguiente ecuación:

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h \nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \dots (3.2)$$

Donde ν es el número cuántico vibracional, que sólo puede tomar valores enteros no negativos, h la constante de Planck, k la constante de fuerza y ν la frecuencia vibracional.

Cabe resaltar que no todas las transiciones entre niveles con diferentes valores del número cuántico vibracional están permitidas. Las reglas de selección de la mecánica cuántica para estas transiciones [21] nos dicen que sólo están permitidas aquellas transiciones entre niveles contiguos, es decir, en las cuales $\Delta\nu = \pm 1$.

3.2.1 Instrumentación:

Para las medidas de absorción en el infrarrojo, existen 3 tipos de instrumentos disponibles en el mercado [20]

- Los espectrofotómetros dispersivos de red, que se usan principalmente para análisis cualitativo.

- Los instrumentos multiplex, que emplean la transformada de Fourier y que se usan tanto para análisis cualitativo como cuantitativo.
- Los fotómetros no dispersivos, usados principalmente en la determinación cuantitativa de especies orgánicas en la atmósfera.

Dentro de estos, el que se utilizó en el presente trabajo, fue el equipo con transformada de Fourier. Un esquema de éste se muestra en la figura 3.1:

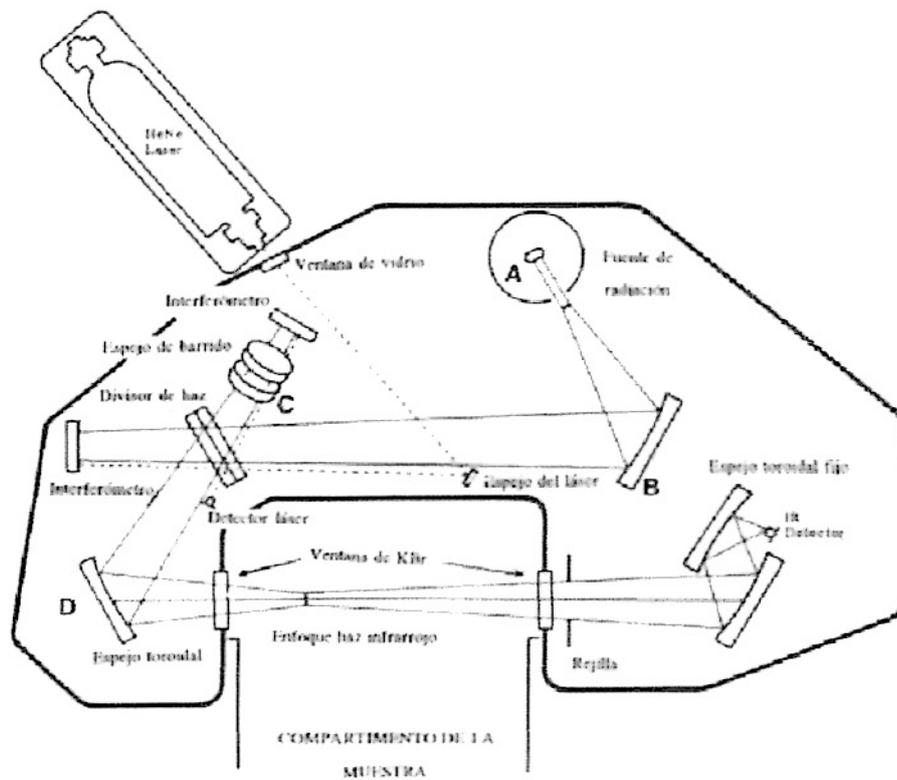


Figura 3.2: diagrama de un espectrofotómetro por transformada de Fourier [20]

En él se observa que el rayo infrarrojo es generado en la fuente A y, posteriormente, colimado y dirigido hacia el interferómetro C por medio de un espejo fijo toroidal B. El rayo del láser de Helio-Neón sigue a la radiación infrarroja a través del interferómetro con objeto de determinar el desplazamiento del espejo móvil y para conocer la longitud de onda a la que se produce la absorción de radiación. A la

izquierda del compartimento de la muestra se encuentra un espejo toroidal ajustable D que conduce el rayo procedente del interferómetro a la muestra.

El interferómetro, que sustituye al monocromador en los equipos clásicos, es la parte esencial de este aparato, pues es el encargado de modular cada frecuencia del infrarrojo con el fin de realizar la transformada de Fourier. El esquema de un interferómetro se muestra en la figura 3.3. Éste consta de un divisor de haz B que refleja la radiación infrarroja hacia un espejo fijo C y hacia otro móvil D. Los dos haces reflejados se recombinan de nuevo en el divisor de haz, interfiriendo constructiva o destructivamente según cuál sea el valor de la diferencia de camino óptico entre el divisor y cada uno de los espejos.

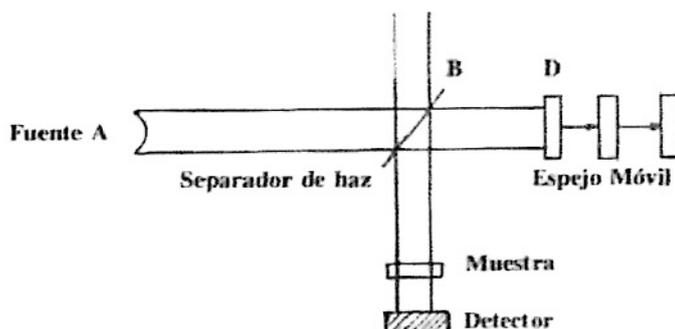


Figura 3.2: esquema del interferómetro de un espectrofotómetro por transformada de Fourier [20]

3.2.2 Preparación de la muestra:

Para realizar medidas con ésta técnica en sólidos, éstos deben de pasar por un proceso de secado en la mufla, el cual se realizó a 300°C por unas 3 horas. De no realizar el secado, aparecerían intensas bandas de absorción de agua, las cuales podrían dificultar el reconocimiento de ciertos picos de importancia.

Luego del secado, se pesa en una balanza de precisión de 5 dígitos decimales 1 mg del sólido a analizar y 29 mg de KBr grado espectroscópico previamente secado y

guardado en un desecador. Esta mezcla se muele hasta homogenización total sobre un mortero y pilón de ágata limpio y seco.

El equipo de enciende y calibra con un patrón de plástico polietileno, seguidamente se corre un blanco compuesto solo de KBr, y luego las muestras a analizar.

3.3 DIFRACCIÓN DE ELECTRONES (ED):

La técnica de difracción de electrones no es una técnica espectroscópica, ya que diferentes compuestos pueden presentar el mismo patrón de difracción. La ED provee información acerca de la estructura cristalina de un sólido, si es que la tuviera, proporcionando las distancias interplanares, la red en la cual está empacada y el tamaño de la celda unitaria.

En un sólido con estructura cristalina, los planos de éste pueden difractar la luz de una determinada zona del espectro electromagnético, tal como en la técnica de difracción de rayos X [27], pero además pueden difractar un chorro de electrones impulsados por campos eléctricos fuertes (del orden de 200 a 10 kV). Estos, debido a su comportamiento dual onda-partícula, presentan longitudes de onda asociadas del orden de algunos picómetros, un par de órdenes de magnitud por debajo del orden de longitud de onda de los rayos X (que están en el orden de las centenas de picómetros, por ejemplo, 154 pm para la radiación α del Cu).

Para calcular la longitud de onda ' λ ' asociada a los electrones, hay que usar la ecuación de dualidad onda-partícula de De Broglie, la cual nos dice que la longitud de onda asociada a una partícula que se mueve con una cantidad de movimiento ' p ', viene dada por:

$$\lambda = \frac{h}{p} \dots (3.3)$$

donde h es la constante de Planck (6.63×10^{-34} J.s).

Además, sabemos que los electrones son acelerados por medio de un potencial eléctrico ' V ', y que éste también está relacionado con la cantidad de movimiento a través de la siguiente ecuación: [28]

$$\frac{p^2}{2m} = eV \dots (3.4)$$

donde ' e ' es la carga del electrón (1.66×10^{-19} C) y ' m ' su masa (9.1×10^{-31} kg).

Combinando las ecuaciones 3.3 y 3.4, se obtiene:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2meV}} \dots (3.5)$$

Reemplazando los valores apropiados para los potenciales a los cuales se aceleran los electrones, los cuales están comprendidos entre 200 y 10 kV, se obtienen valores de λ comprendidos entre 12.3 y 2.5 pm.

Estos valores explican por qué esta técnica es más usada en la caracterización estructural de nanopartículas que la difracción de rayos X: por el principio de Rayleigh, mientras más pequeños sean los valores de los λ usados, mayor será el poder resolutivo de la técnica, y se habla del mundo nano, estos valores son ideales. [29]

El equipo usado para realizar las mediciones de ED es el mismo que el usado en la microscopía de transmisión, lo único que cambia para el primer caso, es el detector, el cual se explicará en esta sección, dejando los demás detalles para la siguiente sección.

Para el caso de esta técnica, el detector se encuentra situado por sobre el *holder* de la muestra, de tal modo que los electrones que se difracten puedan impactar en el dicho detector. Los resultados se muestran como una serie de circunferencias

concéntricas, las cuales representan a los planos cristalinos sobre los que se empaca la estructura del cristal. Es necesario realizar un proceso de indexación para poder elucidar la estructura cristalina del sólido.

3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM):

La microscopía electrónica puede dividirse básicamente en dos técnicas bastante conocidas: la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM). Mientras que los microscopios electrónicos de barrido pueden resolver partículas de hasta 20 nm de longitud, los de transmisión pueden hacerlo hasta 1 nm con los equipos convencionales y hasta 1 Å con los equipos de alta resolución (HRTEM), pudiendo distinguir incluso los planos cristalinos directamente.

Como el orden de resolución de las partículas de este trabajo está por debajo de los límites del SEM, es que se ha optado por realizar todas las medidas por TEM.

El equipo depende, además de la dualidad onda-partícula del electrón, de la interacción de éste con el campo magnético y eléctrico, lo cual puede llevar a que dada una cierta disposición de estos campos, estos ambos puedan actuar como lentes para enfocar el chorro de electrones. Un esquema del funcionamiento del equipo se muestra en la figura siguiente:

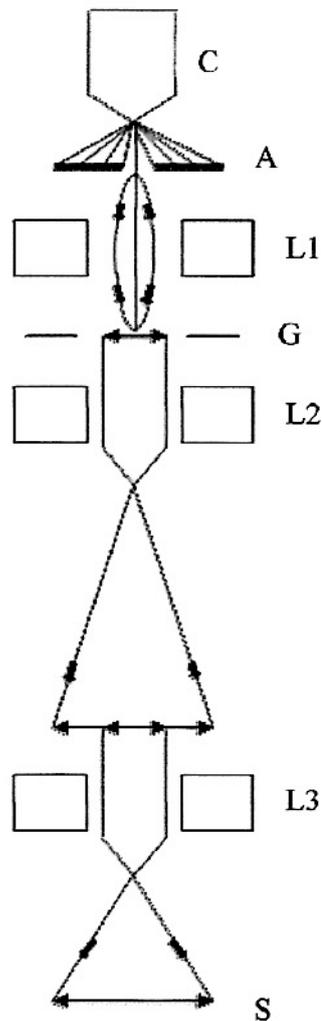


Figura 3.3: esquema del microscopio electrónico de transmisión [30]

El chorro de electrones se produce por emisión termoiónica desde un cátodo de tungsteno, C, y se acelera a través de la apertura en el ánodo, A. Luego se enfoca por el lente electromagnético L_1 después de lo cual atraviesa la muestra montada sobre la rejilla G. Una porción de los electrones que son bombardeados sobre la muestra pueden ser absorbidos o difractados, mientras que los restantes son transmitidos. Luego de atravesar la muestra, los electrones son enfocados por otro lente electromagnético L_2 , logrando magnificar la imagen unas 10 a 200 veces, seguida de un posterior proceso de magnificación de entre 50 a 400 veces en el lente L_3 . Finalmente, la imagen

magnificada es proyectada en la pantalla fluorescente S; allí, la imagen es vista directamente o fotografiada (en cuyo caso se consigue una tercera magnificación de 5 a 10 veces). La magnificación total conseguida oscila entre unos 100 a 500 000 veces el tamaño de la muestra [30].

3.4.2 Preparación de la muestra:

La muestra para esta técnica puede estar seca o en suspensión. Ésta debe de ser soportada sobre una rejilla de cobre recubierta con una capa fina de un polímero adherente. Para ello, o se coloca un poco del sólido seco obtenido o se coloca una pequeña gota de la suspensión o coloide que contenga el sólido a analizar y se deja evaporar el solvente en un desecador por al menos una hora. Para propósitos del presente trabajo, la muestra fue analizada directamente del coloide obtenido.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y CARACTERIZACIÓN

4.1 INTRODUCCIÓN:

El resultado final del proceso de síntesis fue un sólido de color negro-marrón finamente dividido que precipita al pasar el tiempo si no se agregaba ningún surfactante, mientras que la muestra preparada usando algún surfactante (ácido oleico o CTAB), permanece estable frente a la sedimentación y presenta dispersión de luz al hacerle incidir un haz de luz láser, tal como se muestra en la siguiente figura:

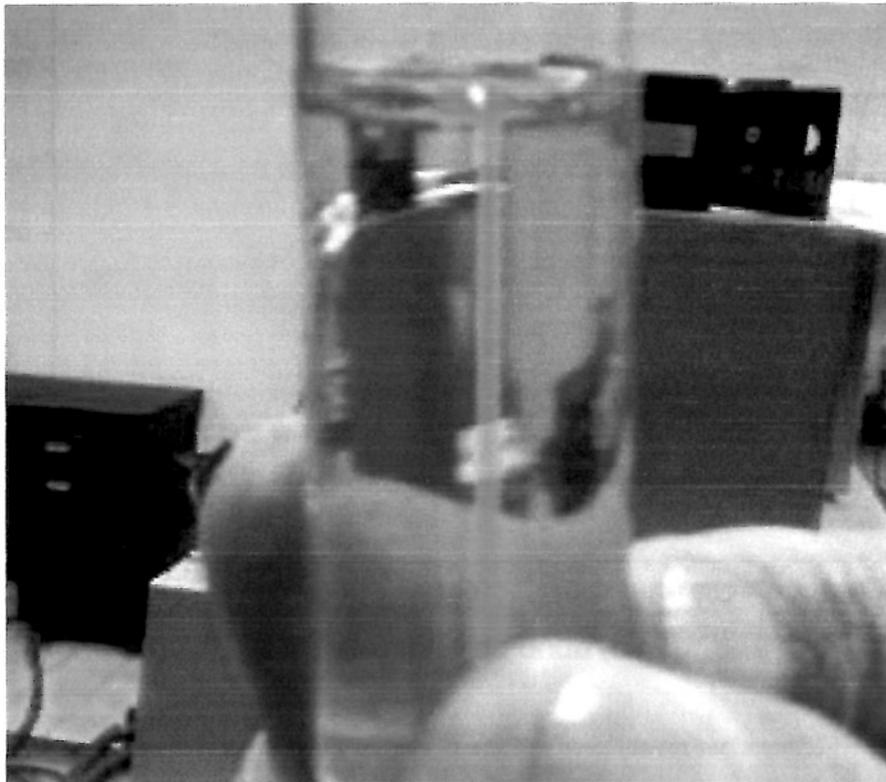


Figura 4.1: Dispersión de luz para una dilución de un sol obtenido usando surfactante.

En ambos casos, el sólido era atraído por un imán. Sin embargo, en el caso de las muestras conteniendo surfactante, el sólido no es atraído por imanes comunes, y se necesitó usar un electroimán para realizar el proceso de lavado.

4.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR):

Los resultados obtenidos para la partícula preparada sin surfactante se muestran a continuación:

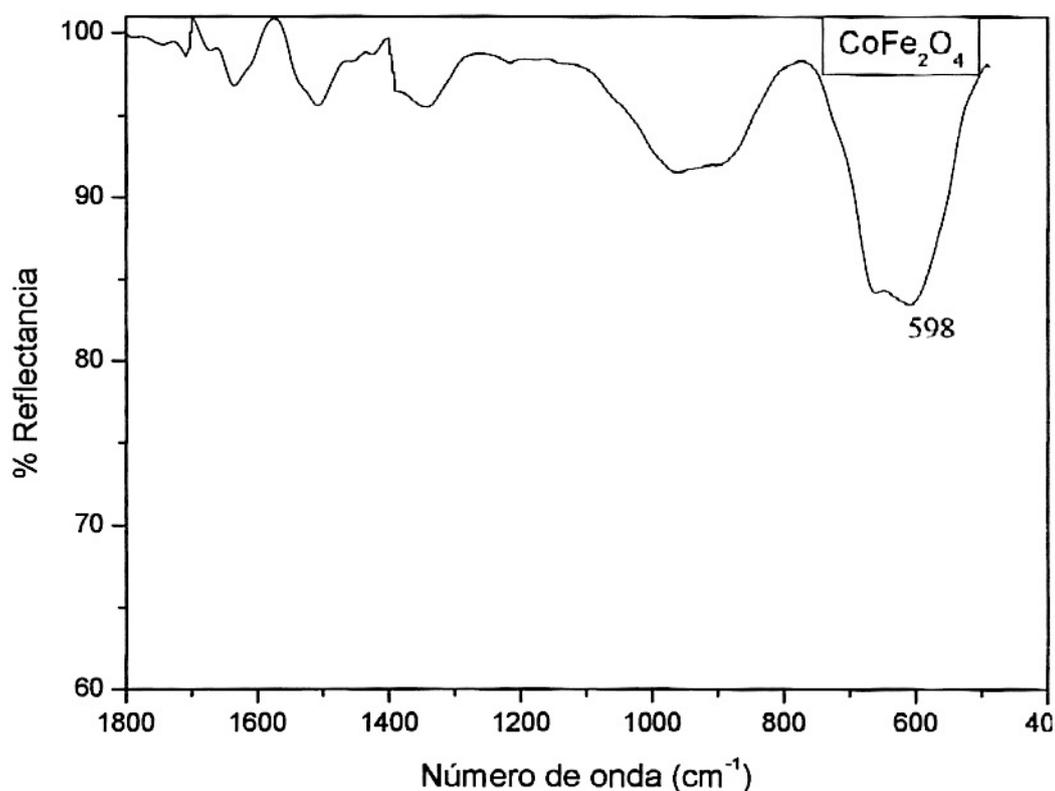
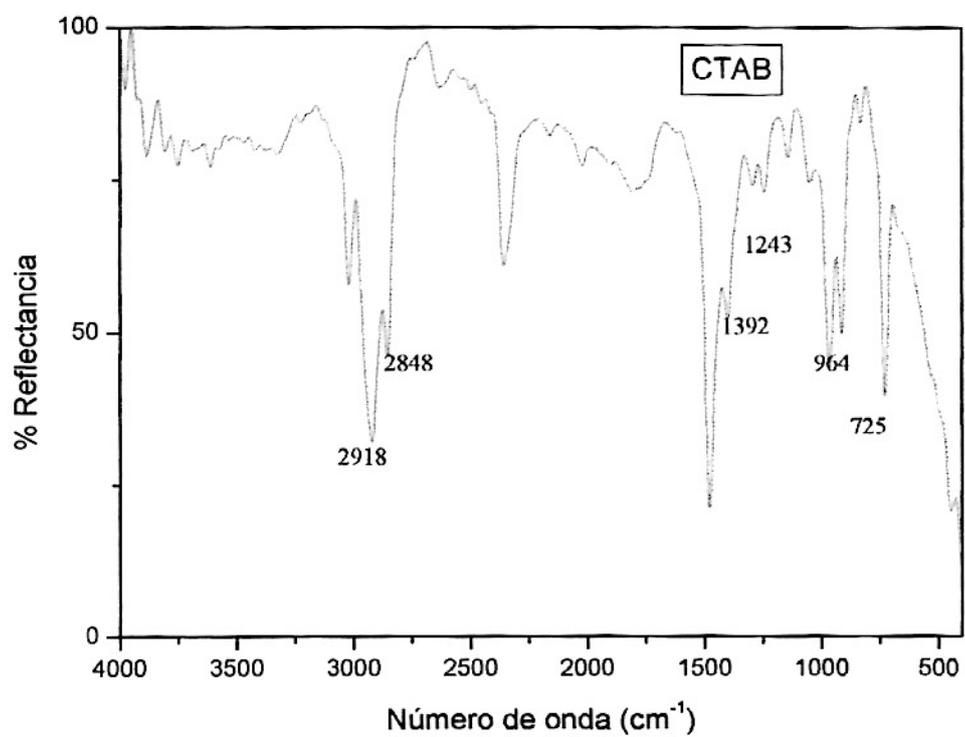
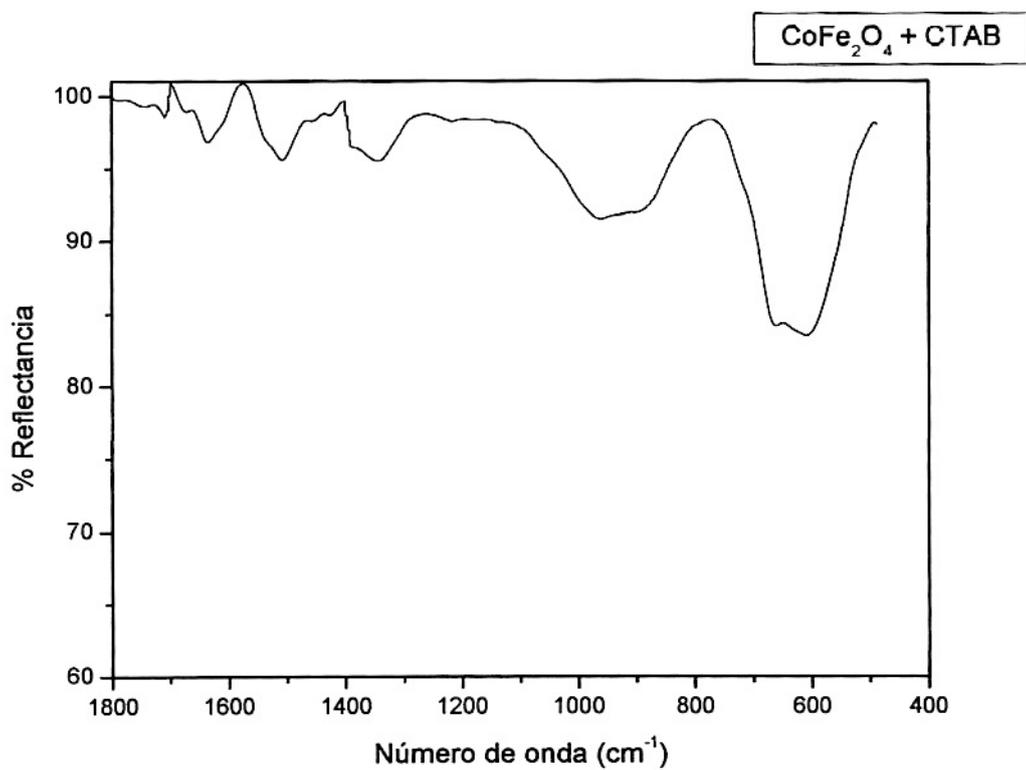


Figura 4.2: Espectro FTIR para la muestra obtenida sin surfactante.

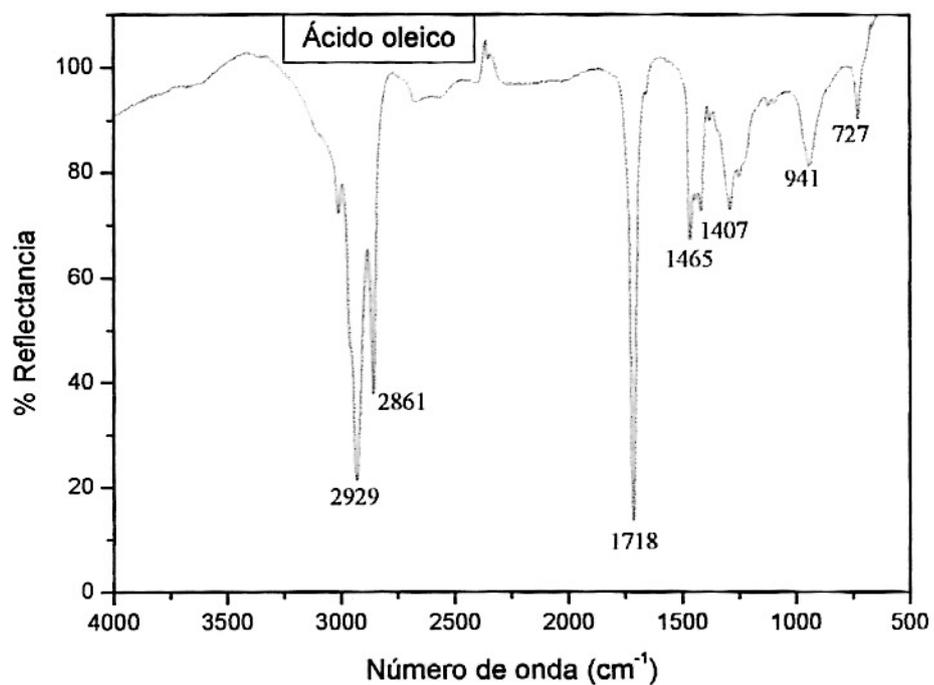
Para las muestras obtenidas con surfactante, hay que realizar una comparación con respecto al surfactante puro, por lo cual, la siguiente figura muestra los espectros FTIR de la partícula obtenida con surfactante y el surfactante puro, para el CTAB y el oleato de sodio, respectivamente:



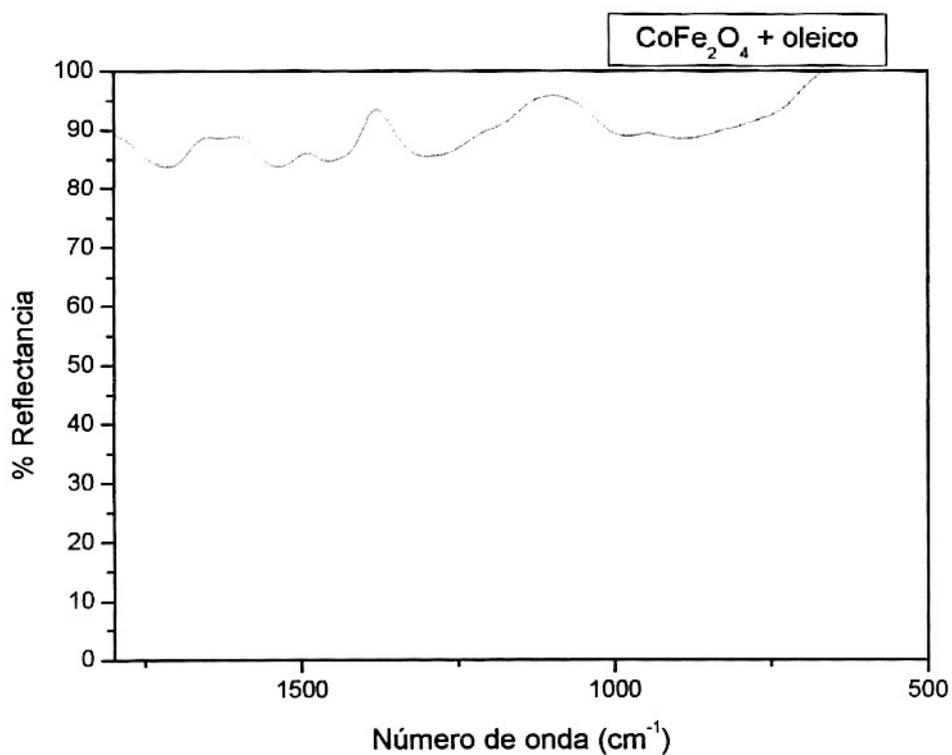
(a)



(b)



(c)

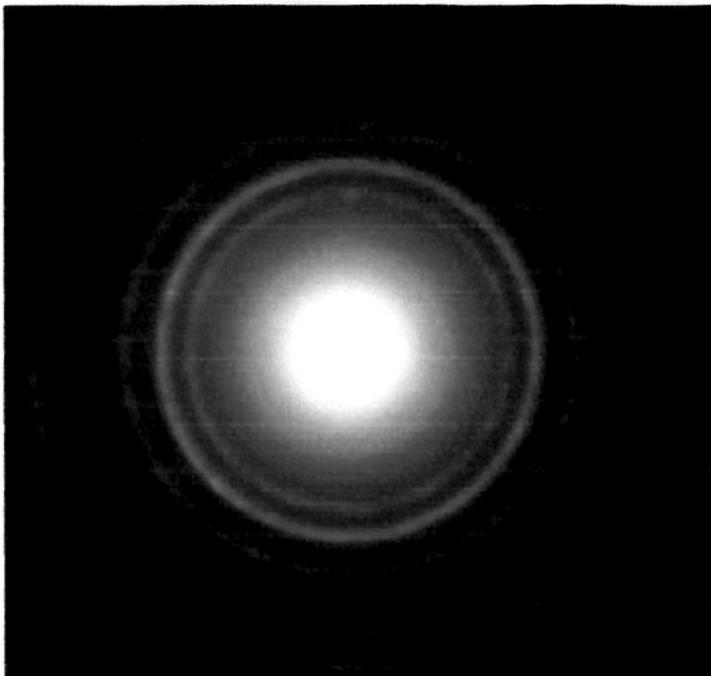


(d)

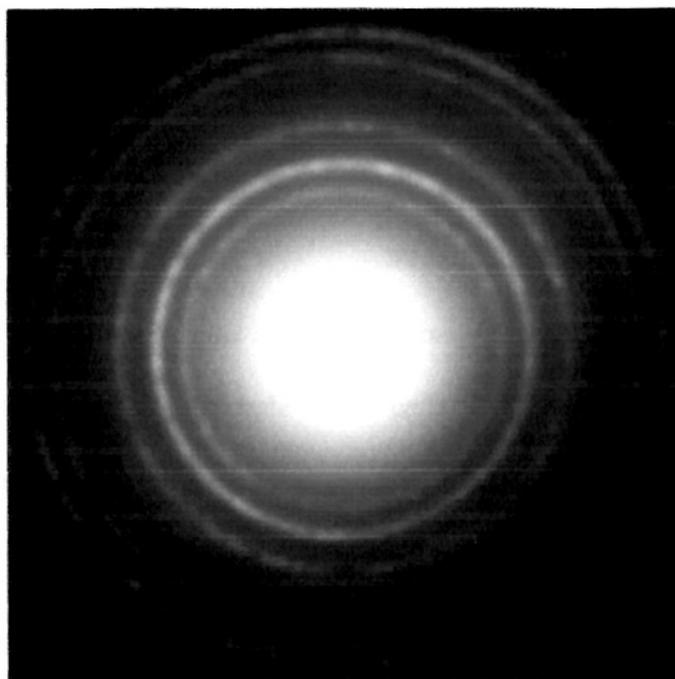
Figura 4.3: Espectros FTIR para las muestras a) CTAB, b) oleato de sodio, c) partículas obtenidas con CTAB y d) partículas obtenidas con ácido oleico.

4.3 DIFRACCIÓN DE ELECTRONES (ED):

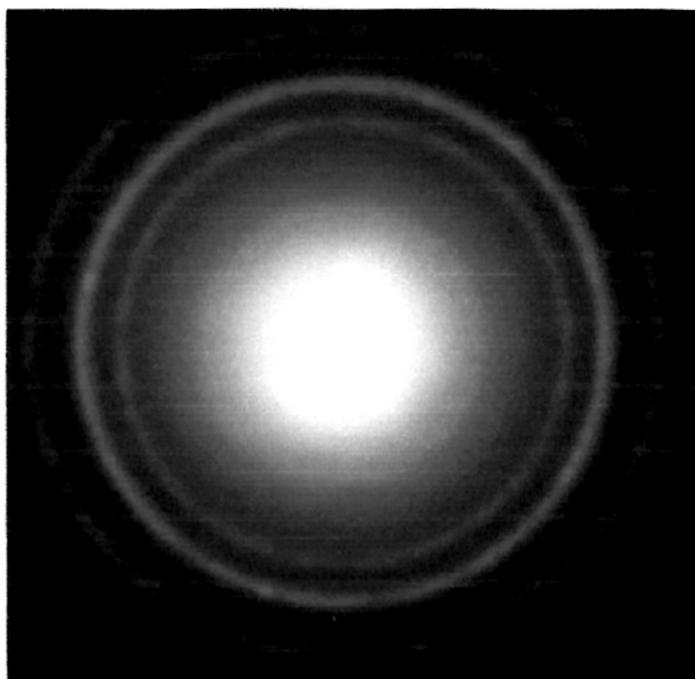
Los análisis por ED a las muestras obtenidas, se muestran a continuación:



(a)



(b)



(c)

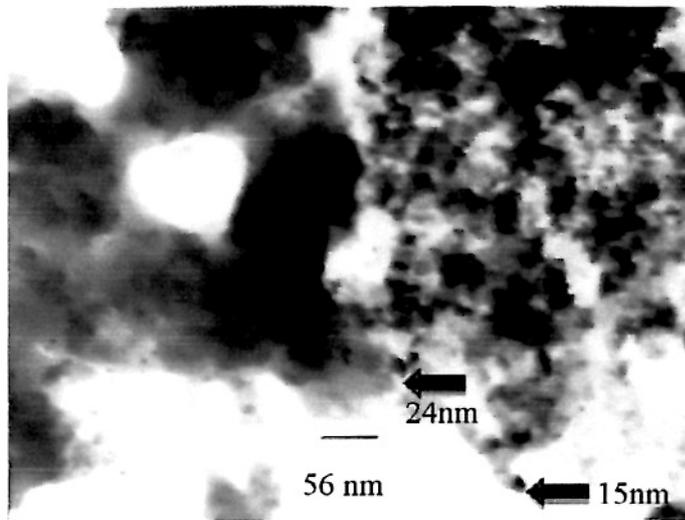
Figura 4.4: Patrones de difracción de electrones para las muestras: a) sin surfactante, b) con CTAB, c) con ácido oleico.

4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM):

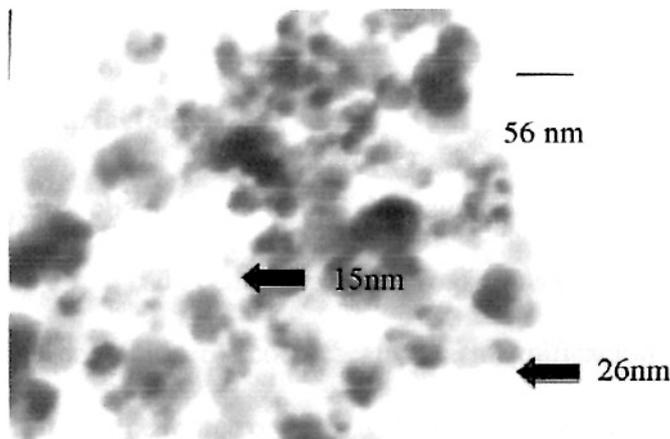
Las muestras analizadas por esta técnica se clasifican en dos grupos, con surfactante o sin surfactante.

4.4.1 Muestras sin surfactante:

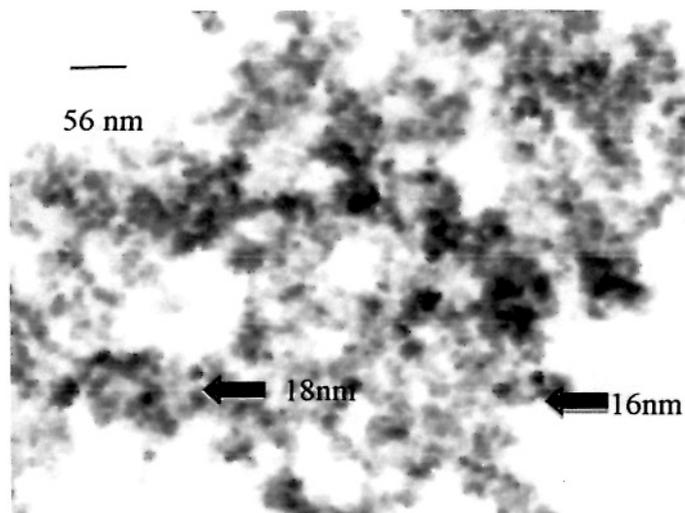
Las micrografías TEM de estas muestras presentan una magnificación de 176400 aumentos, lo cual corresponde a que cada centímetro de las fotos equivale a 56.7 nm. Las partículas obtenidas se observan grandes, polidispersas y aglomeradas.



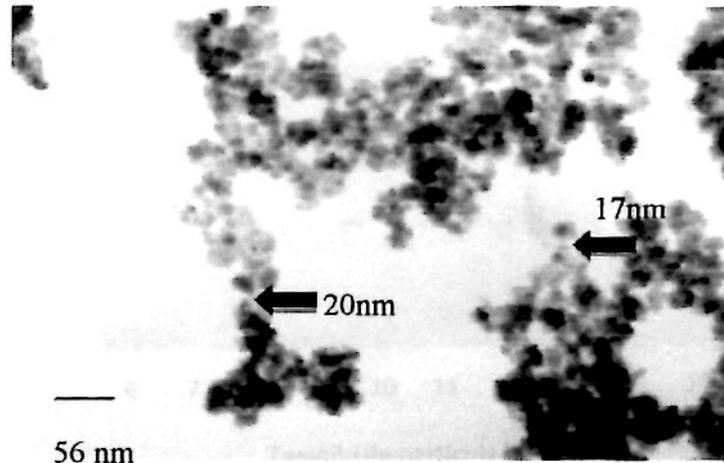
(a)



(b)



(c)

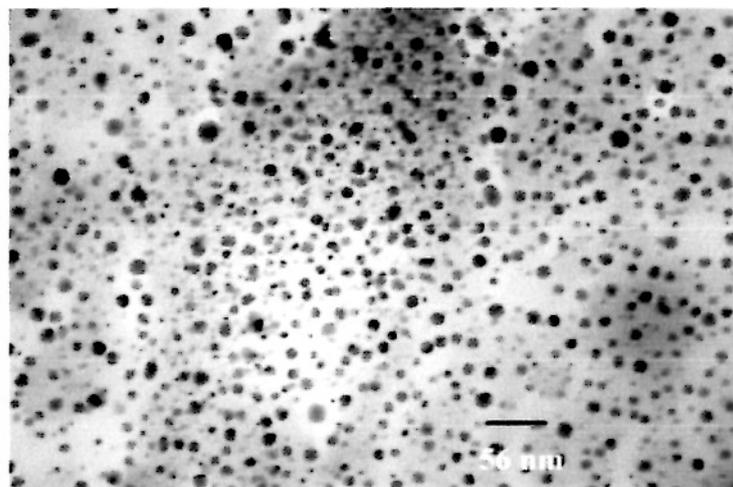


(d)

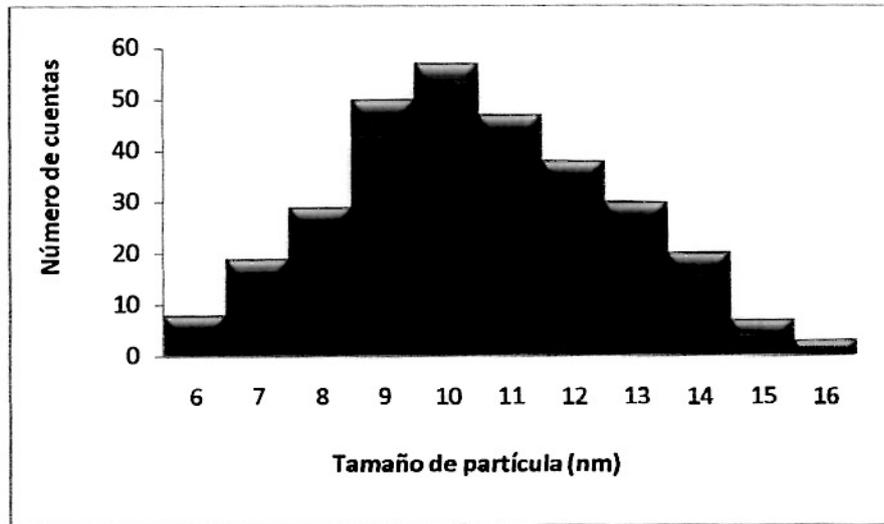
Figura 4.5: Micrografía TEM para las muestras obtenidas sin surfactante a pH: a) 8, b) 8.5, c) 9 y d) 11

4.4.1 Muestras con surfactante:

Para la muestra obtenida con CTAB, la magnificación de la foto es de 176 400 , lo cual corresponde a que cada centímetro de la foto equivale a 56.7 nm. Por otro lado, la muestra obtenida con ácido oleico presenta una magnificación de 234 000, lo que corresponde a que cada centímetro de la foto equivale a 42.7 nm. Ambas figuras presentan su respectiva curva de distribución de diámetros de partícula



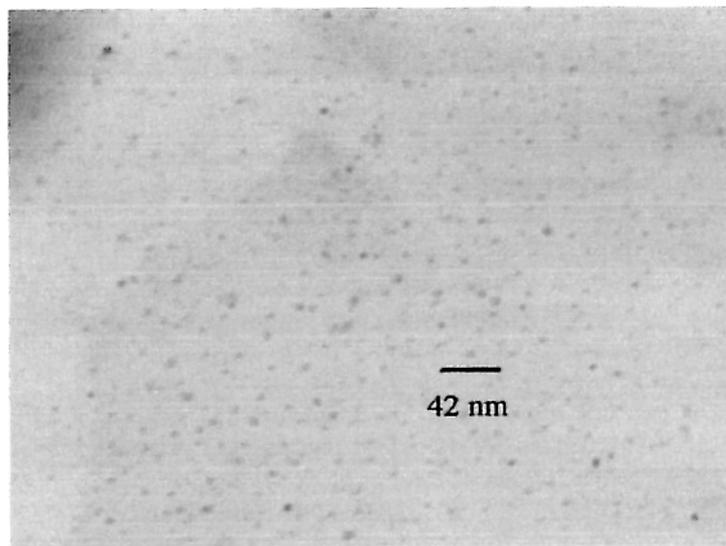
(a)



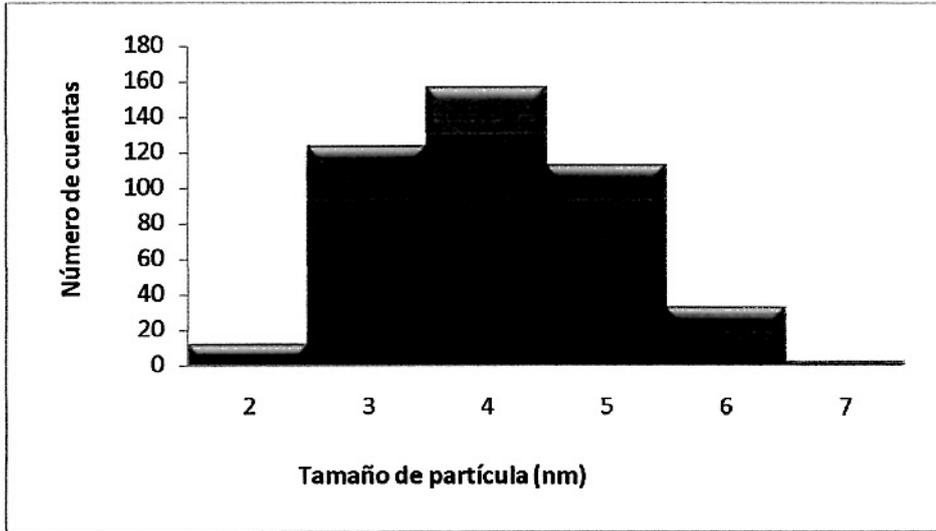
(b)

Figura 4.6: a) Micrografía TEM para la muestra obtenida con CTAB,

b) Curva de distribución de tamaños de partícula correspondiente a la foto mostrada en (a)



(a)



(b)

Figura 4.7: a) Micrografía TEM para la muestra obtenida con ácido oleico.

b) Curva de distribución de tamaños de partícula correspondiente a la foto mostrada en (a)

CAPÍTULO 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 FORMACIÓN DE LA FASE SÓLIDA:

Durante la síntesis de la ferrita de cobalto, el sistema pasa por 3 etapas antes de formarse la fase sólida final [4].

1. Formación de precursores en solución acuosa.
2. Nucleación y crecimiento.
3. Transformación en fase sólida.

Cada una de éstas se puede analizar en base a las teorías previamente explicadas en las secciones 1.3, 1.4 y 1.5 del capítulo 'Fundamento Teórico'.

5.1.1 FORMACIÓN DE LOS PRECURSORES EN SOLUCIÓN:

La química de los precursores en solución puede ser estudiada en base al modelo de la carga parcial (PCM, por sus siglas en inglés). Como se ha mencionado en el capítulo 1, para utilizar el PCM se necesita saber el número de coordinación del metal en estudio (N), su carga formal (z), su electronegatividad en la escala de Alfred-Rochow (χ) y el pH de la solución en la que se encuentra. En el presente trabajo, se han utilizado dos tipos de metales: hierro(II) y cobalto(II). Debido a que los números de coordinación y cargas formales (al inicio de la síntesis) de ambos son iguales ($N = 6$; $z = 2$) y al hecho que sus electronegatividades son muy parecidas ($\chi_{Fe} = 1.72$; $\chi_{Co} = 1.75$), como una buena aproximación se puede evaluar la contribución de ambos como si fuera la de un solo metal 'M' que posee un número de coordinación 6, carga formal +2 y electronegatividad 1.73. Según los fundamentos y limitaciones del modelo, esta

aproximación suena razonable debido a que el PCM depende sólo de los parámetros arriba mencionados.

Para realizar una estimación respecto al tipo de complejos que se formarían en solución por reacción del metal 'M', se debe de conocer primero si éste se comporta como un ácido o base fuerte. Recurriendo a las ecuaciones 1.5 y 1.6 para $z = 2$, se obtiene:

$$\sqrt{\chi_{B,2}} = -0.136(2 + 4) + \sqrt{[0.136(2 + 4)]^2 + 2.49}$$

$$\sqrt{\chi_{B,2}} = 0.96$$

$$\chi_{B,2} = \mathbf{0.92} \dots (5.1)$$

$$\sqrt{\chi_{A,z}} = -0.136(2 - 4) + \sqrt{[0.136(2 - 4)]^2 + 2.49} \dots (1.6)$$

$$\sqrt{\chi_{A,z}} = 1.87$$

$$\chi_{A,2} = \mathbf{3.50} \dots (5.2)$$

Como se puede apreciar, el metal 'M' no presenta características ni de ácido ni de base fuerte, por lo tanto puede participar en reacciones de hidrólisis y de condensación. Asimismo, el grado de hidrólisis de un complejo está directamente relacionado con el pH a través de la ecuación (1.7), de acuerdo a lo observado en la sección 1.3. Reemplazando los valores para 'M', esta ecuación se reordena para dar:

$$h = \left(\frac{1}{1 + 0.014pH} \right) \left(1.36z - N(0.236 - 0.038pH) - \frac{2.621 - 0.02pH - \chi_M^0}{\sqrt{\chi_M^0}} \right) \dots (1.7)$$

$$h = \left(\frac{1}{1 + 0.014pH} \right) \left(1.36(2) - (6)(0.236 - 0.038pH) - \frac{2.621 - 0.02pH - 1.73}{\sqrt{1.74}} \right)$$

$$h = \left(\frac{1}{1 + 0.014pH} \right) (0.636 + 0.243 pH) \dots (5.3)$$

Esta ecuación nos permite determinar la zona de predominio de las especies hidrolizadas como función del pH. Resolviendo se obtiene:

Tabla 5.1: pH teórico al cual se obtienen grados de hidrólisis 1 y 2 para acuocomplejos

con $z = +2$ y electronegatividad 1.73

H	pH
1	1.6
2	6.3

A partir de esta tabla se observa que sólo por encima de pH 1.6 se podrán encontrar complejos capaces de condensar (aquellos que tengan un grupo saliente y un nucleófilo a la vez). Por encima de pH 6.3, la especie $[M(H_2O)_4(OH)_2]$ predomina y al no tener carga eléctrica, precipita de la solución; sin embargo, antes de que se alcance éste pH, las reacciones de condensación también entran en juego y se producen ambas al mismo tiempo.

Para saber si la reacción de condensación se lleva a cabo por olación (formación de puentes -OH-) o por oxolación (formación de puentes -O-), se debe encontrar el valor crítico $\chi_{OL,z}$ por debajo del cual la reacción se lleva sólo por olación. Para esto, se debe recurrir a la ecuación (1.9):

$$\sqrt{\chi_{OL,z}} = -0.136z + \sqrt{[(0.136z)^2 + 2.49]} \dots (1.9)$$

$$\sqrt{\chi_{OL,2}} = -0.136(2) + \sqrt{[(0.136(2))^2 + 2.49]}$$

$$\sqrt{\chi_{OL,2}} = 1.329 \dots (5.4)$$

$$\chi_{OL,2} = 1.767 \dots (5.5)$$

Debido a que éste valor es mayor que el valor de la electronegatividad del metal (1.73), la reacción de condensación se llevará a cabo sólo por olación. Esto nos provee de un resultado interesante: si sólo están presentes puentes 'ol' en la estructura de los complejos intermediarios, se requerirá de temperatura para transformar la fase obtenida, que será un hidróxido, a la fase óxido, por deshidratación de la fase sólida obtenida.

5.1.2 NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO:

El proceso de nucleación se lleva a cabo después de la formación de precursores en solución acuosa visto en la sección anterior. Debido a la presencia de moléculas de surfactante en el seno de la solución, la nucleación se ve afectada en la medida en la cual estos surfactantes se puedan adherir a la superficie de la fase sólida que se está formando o por el simple hecho de disminuir la tensión superficial del medio. El segundo efecto es una propiedad innata de los surfactantes e influye directamente en la energía superficial del sólido en formación, ya que según indica la teoría para la energía libre de Gibbs de una partícula esférica, habrá un punto crítico del radio de la partícula dependiente de su energía superficial que está directamente relacionada con la tensión superficial del medio que la rodea según la ecuación (1.15). De esta forma, disminuyendo el valor de la tensión superficial del medio se puede disminuir notablemente el tamaño crítico de la partícula, ya que su dependencia es del tipo cúbica.

Además de este efecto común a todos los surfactantes, eligiendo el medio adecuado, la temperatura y un surfactante que posea afinidad por el catión metálico utilizado, se puede llegar a formar una complejación superficial de la parte polar de las

moléculas del surfactantes y el catión metálico en la superficie de la partícula en formación. Esto conlleva a que el crecimiento se detenga rápidamente, debido a que las posiciones de coordinación superficiales que deberían estar aptas para continuar el crecimiento, quedan obstruidas por la complejación con las moléculas del surfactante. Este efecto no sólo se puede presentar como complejación superficial, ya que moléculas de surfactantes catiónicos (como sales de amonio cuaternario) también pueden presentar dicho efecto, pero en este caso, la interacción se vuelve netamente electrostática a valores de pH a los cuales la partícula adquiere carga negativa. La selección de los dos surfactantes utilizados en este trabajo, tratan de estudiar ambos efectos, ya que uno es un surfactante catiónico (CTAB) y el otro aniónico (ácido oleico).

Para la elección del surfactante utilizado en este método, se realizaron pruebas preliminares, las cuales revelaron que, por ejemplo, no se obtenía ferrita de cobalto nanoparticulada con el ácido decanoico ni con el PVA (polivinil alcohol), habiendo sido utilizado este último en la obtención de magnetita nanoparticulada por coprecipitación de sales de Fe^{3+} y Fe^{2+} a temperatura ambiente, tal como se muestra en la siguiente figura:

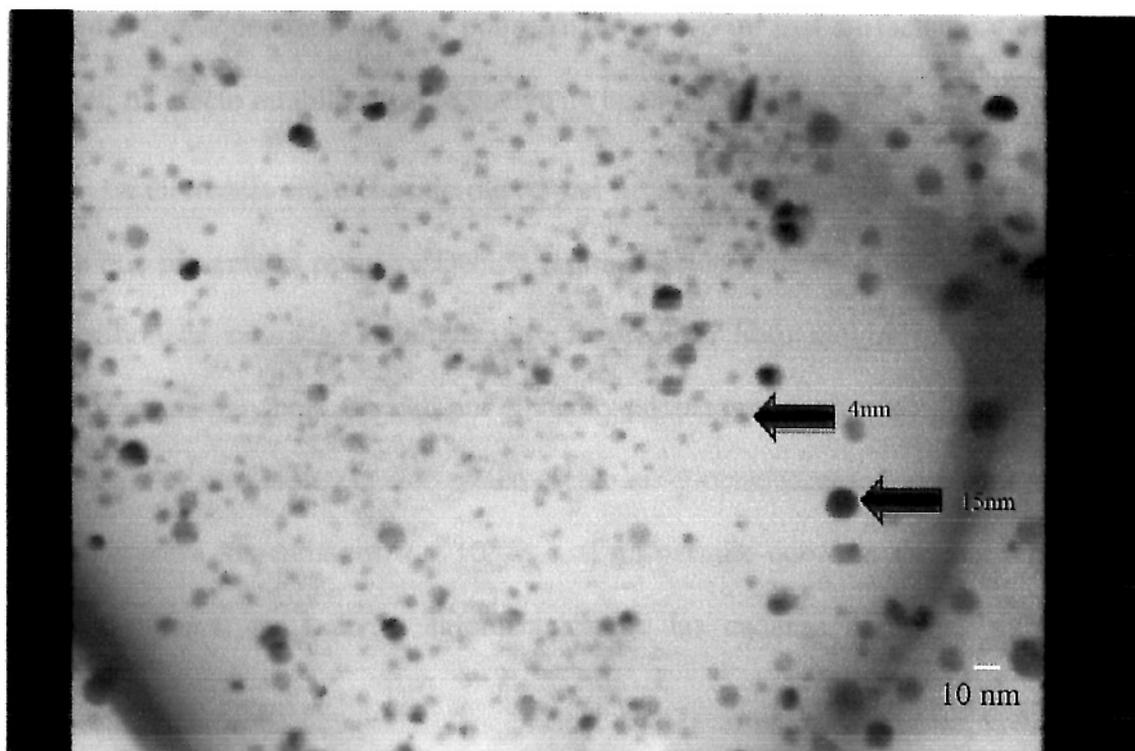


Figura 5.1: micrografía TEM de una muestra de magnetita (Fe_3O_4) sintetizada a temperatura ambiente con $[\text{Fe}^{2+}] = 0.01 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0.02 \text{ M}$ y PVA al 0.1% w/v

El problema que se encontró con el PVA se explica atendiendo a la figura 1.5. Las cadenas poliméricas del surfactante son capaces de mantener estable un sol de magnetita preparado a temperatura ambiente debido a que estas se pueden mantener estiradas a esta temperatura. Si se remite al modelo de la cola libre de Flory ('random coil'), las cadenas poliméricas no tenderán a enrollarse sobre sí mismas ya que están formadas por monómeros que contienen un grupo 'ol', el cual es afín por el medio, por lo cual tenderán a maximizar su área de contacto con el solvente. Esto no ocurre con el presente proceso de síntesis llevado a cabo a 95°C , en el cual se favorece el movimiento de las colas del surfactante debido al efecto de la temperatura, haciendo que estas se enrollen sobre sí mismas o se adhieran a moléculas de surfactante enlazadas a otra

partícula. Como consecuencia, el polímero se vuelve un mal surfactante y en vez de producir un efecto estabilizador, se vuelve un buen floculante.

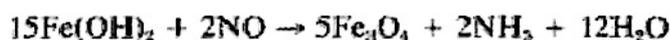
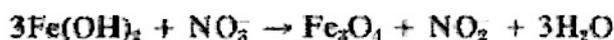
La diferencia entre el ácido oleico y el decanoico radica básicamente en el doble enlace que presenta el primero. Debido a que el ácido decanoico presenta una cadena hidrocarbonada saturada, la temperatura favorece el libre movimiento de esta cola apolar y por su muy baja afinidad por el medio, adopta preferentemente la conformación enrollada. Por otro lado, el ácido oleico (ácido cis-9-octadecenoico) presenta un enlace doble cis entre los carbonos 9 y 10, lo cual no permite que esta molécula se enrolle sobre sí misma, evitando la aglomeración de las cadenas adheridas a partículas adyacentes.

Además del efecto del surfactante en la formación de la fase sólida, se debe de tener en cuenta que la vía utilizada para obtener la ferrita de cobalto no es por precipitación directa de sales de Fe^{3+} y Co^{2+} , sino por coprecipitación de sales Fe^{2+} y Co^{2+} y su posterior transformación en fase sólida a la estructura final. Este proceso en dos etapas se realiza debido a que los cationes Fe^{2+} y Co^{2+} poseen propiedades químicas similares, lo cual se demuestra tanto teóricamente (PCM), haciendo posible la obtención de partículas de óxido con un tamaño de partícula más uniforme, lo cual no ocurriría si se realizase con sales de Fe^{3+} y Co^{2+} . En los ensayos con magnetita, se observó que si se desea obtenerla utilizando precursores de Fe^{2+} y Fe^{3+} , se producía un patrón de tamaños de partícula con dos dominios muy marcados, tal como se puede apreciar en la figura 5.1. Haciendo un símil entre el comportamiento del Fe^{2+} y el Co^{2+} , era preferible llevar a cabo el proceso con sales de Fe^{2+} .

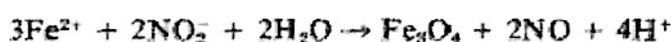
5.1.3 TRANSFORMACIÓN EN FASE SÓLIDA:

Luego que las partículas nuclearon y crecieron, formaron un precipitado gelatinoso de color verde, conocido como *green rust*, el cual está conformado, según indica la literatura [31, 32], por iones Fe^{2+} y una pequeña cantidad de Fe^{3+} formada por oxidación parcial de las sales ferrosas, y en este caso, también por los iones Co^{2+} presentes. El proceso de oxidación, aunque prácticamente inevitable, puede ser controlado hasta esta etapa de dos formas. La primera de ellas es preparar la solución ferrosa el mismo día del experimento en medio ácido ($\text{pH} \approx 2$) para disminuir su capacidad de oxidación (según se espera por los diagramas de Pourbaix [33]). La segunda es realizar el experimento en atmósfera de nitrógeno, habiendo previamente desaireado el agua utilizada para preparar los reactivos; de esta manera, el nitrógeno purga el oxígeno que oxidaría rápidamente al Fe^{2+} conforme el medio se vuelve cada vez más básico durante la síntesis.

Para convertir este sólido en la ferrita de cobalto que se desea, se realizó un proceso de oxidación controlada en atmósfera de nitrógeno, utilizando al ión nitrito como agente oxidante. Debido a que el medio al cual se encontraba el *green rust* tenía $\text{pH} = 11$, el poder oxidante del ión nitrito era muy débil, por lo cual el proceso de oxidación se realizó a 95°C . El mecanismo por el cual se lleva a cabo este proceso aun no ha sido completamente establecido, ni para la magnetita ni para las diferentes ferritas que pueden ser obtenidas. Sin embargo, Matijevic [12] presenta una explicación posible de los procesos por los cuales se oxida el Fe^{2+} a Fe^{3+} en el proceso de formación de magnetita, por oxidación del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ que se obtiene en el proceso contaminado con Fe^{3+} en forma de *green rust* :



o por oxidación directa del Fe^{2+} en solución:



Lo que se puede observar experimentalmente es que no se aprecia la evolución de gases nitrosos pardos, lo cual se debería a que por una parte el mecanismo se lleva a través del ión nitrito, y por otra que los óxidos de nitrógeno son convertidos en amoníaco durante la reacción.

Este proceso de oxidación a temperatura elevada tenía además otro fin de igual importancia: el envejecimiento del sólido formado. Este envejecimiento hace que el sólido tenga el tiempo suficiente para reagrupar los iones que lo conforman, formando así una fase más cristalina y con mejores propiedades mecánicas y magnéticas. Este proceso se lleva a cabo por un mecanismo de redisolución-precipitación, en el cual las partículas más pequeñas que conforman la fase sólida se redisuelven y precipitan sobre las más grandes, en virtud de su mayor energía libre superficial, ya que existe una tendencia termodinámica hacia la formación de una menor cantidad de partículas con tamaños más grandes [34].

5.2 OBTENCIÓN DE LA FERRITA DE COBALTO:

El sólido obtenido se caracterizó por difracción de electrones (ED), por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y por espectroscopia IR con transformada de Fourier (FTIR). Estas técnicas de caracterización fueron descritas en el capítulo 4. A continuación se explicarán los resultados obtenidos.

5.2.1 DIFRACCIÓN DE ELECTRONES (ED):

Los resultados de los ED realizados fueron procesados por el programa 'Diffraction'. Este programa realiza un conteo de pixeles diferenciando las zonas oscuras y brillantes en un patrón de difracción. Si uno elige correctamente el centro del patrón de difracción, dicho programa proporcionará información acerca de la distancia interplanar (conocida previamente la longitud de la cámara), así como simulará el patrón de difracción en el primer cuadrante, pudiendo así calcular el tipo de estructura que presenta el sólido analizado, en función de los radios de las circunferencias concéntricas obtenidas en la foto. Este proceso se realiza según lo indicado en la referencia [27].

Con este gráfico, el programa mide automáticamente los radios de las circunferencias concéntricas. Si uno introduce el valor de la longitud de la cámara (propia del equipo en el cual se produjo la medición) y de las distancias interplanares propias del patrón de Au (obtenidas de la literatura), el programa aceptará estos valores y los almacenará para las futuras mediciones. El patrón de oro simulado se muestra a continuación:

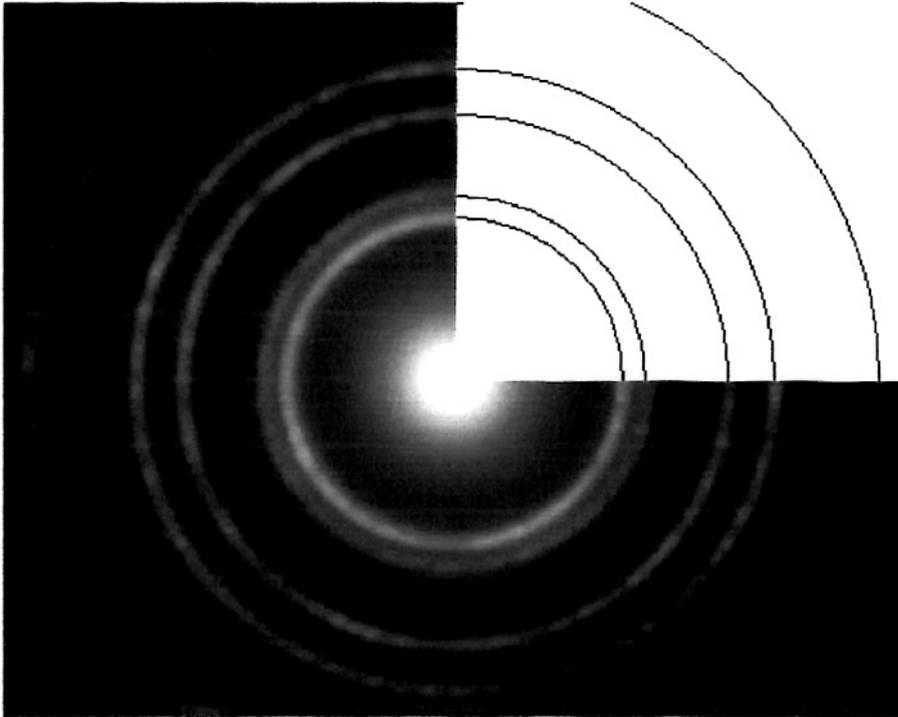


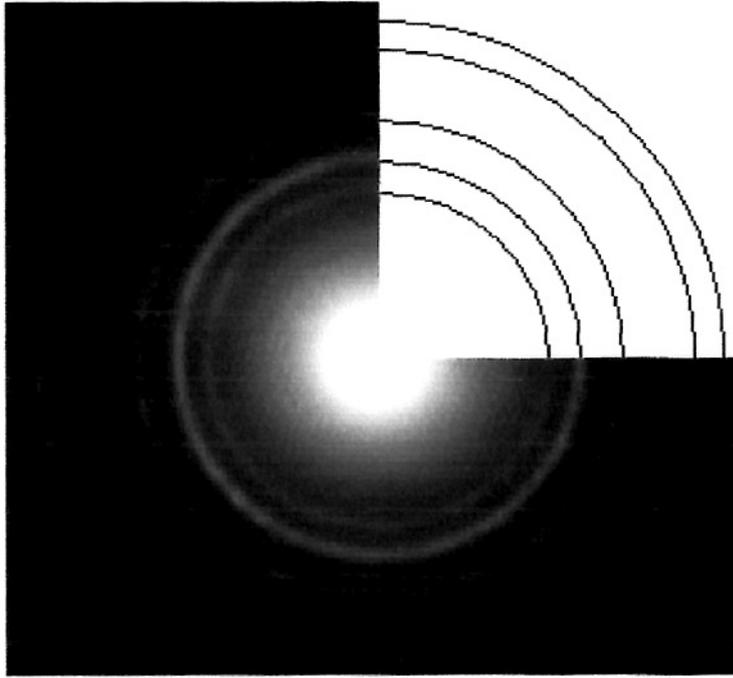
Figura 5.2: patrón de difracción de electrones del oro

Con los demás patrones, sólo se debe de realizar el proceso de centrado y automáticamente el programa devolverá las distancias interplanares.

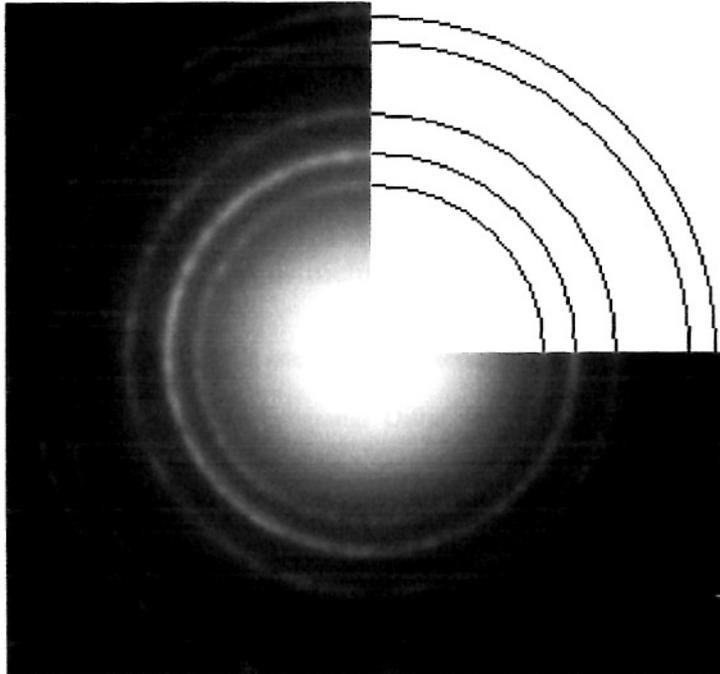
Teóricamente, la relación entre las distancias interplanares para dos familias de planos cuyos índices de Miller son $[h_1 \ k_1 \ l_1]$ y $[h_2 \ k_2 \ l_2]$ para una estructura cúbica, viene dado por:

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}}{\sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \dots \quad (5.6)$$

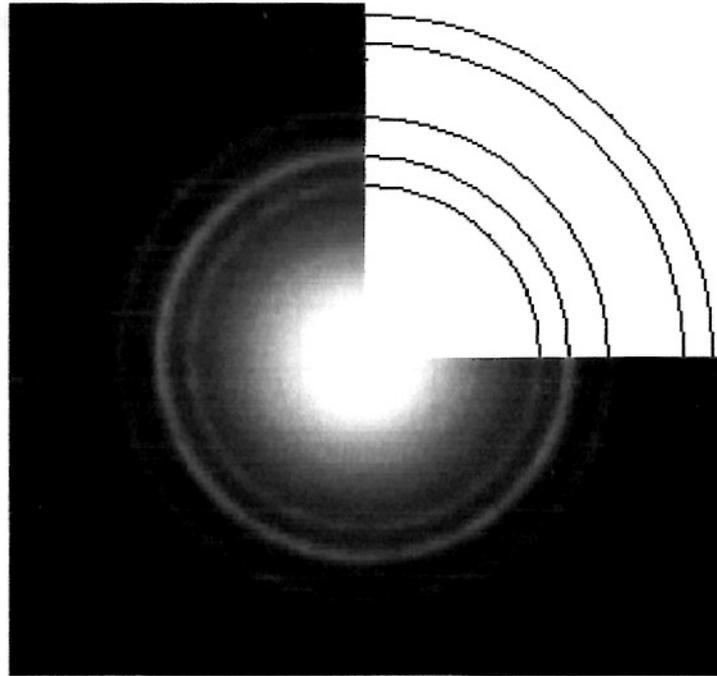
Los resultados simulados para cada uno de los patrones de difracción mostrados en el Capítulo 4 (figura 4.4) se muestran a continuación:



(a)



(b)



(c)

Figura 5.3: Patrones de difracción mostrando la simulación de las circunferencias concéntricas obtenidos con el programa 'Difracción', para las muestras a) sin surfactante, b) con CTAB, c) con ácido oleico.

Las distancias interplanares calculadas son las mismas en todos los casos. Estos valores se resumen en la siguiente tabla de doble entrada, la cual se compara con la tabla de resultados teóricos para una estructura FCC:

Tabla 5.2: Relación entre las distancias interplanares obtenidas a partir del conteo de píxeles con el programa 'Difracción'.

Píxeles	64	72	105	118	128	144
64	1.00	1.13	1.64	1.84	2.00	2.25
72	0.89	1.00	1.46	1.64	1.78	2.00
105	0.61	0.69	1.00	1.12	1.22	1.37
118	0.54	0.61	0.89	1.00	1.08	1.22
128	0.50	0.56	0.82	0.92	1.00	1.13

Tabla 5.3: Relación entre las distancias interplanares teóricas obtenidas para una estructura FCC.

h k l	111	200	220	311	222	400
111	1	1.15	1.63	1.91	2	2.31
200	0.87	1	1.41	1.66	1.73	2
220	0.61	0.71	1	1.17	1.22	1.41
311	0.52	0.6	0.85	1	1.04	1.21
222	0.5	0.58	0.82	0.96	1	1.15

Los resultados indican que todos los patrones corresponden a una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC), lo cual era de esperarse ya que la ferrita de cobalto es una espinela inversa, tal como se revisó en el capítulo 1. Las asignaciones de los índices de Miller para cada uno de las circunferencias concéntricas simuladas mostradas en la figura 5.3 son: [111], [200], [220], [311] y [222].

5.2.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM):

Las fotos TEM obtenidas se presentaron en el capítulo anterior. En la síntesis sin surfactante, se puede observar que las partículas se encuentran aglomeradas. Este resultado se debe básicamente a dos efectos. El primero de ellos es el hecho de que no se utilizó control estérico, sino que se varió el pH para cargar la doble capa a fin de obtener un control electrostático; sin embargo, ni elevando el pH a valores altos como a pH = 11 se observa una dispersión de partículas. El segundo efecto, el cual no se encuentra en todos los óxidos, se debe a que las partículas de la ferrita de cobalto presentan propiedades magnéticas, las cuales contribuyen a la aglomeración de las mismas. Cuanto más pequeñas sean las partículas sintetizadas, mayor será este efecto,

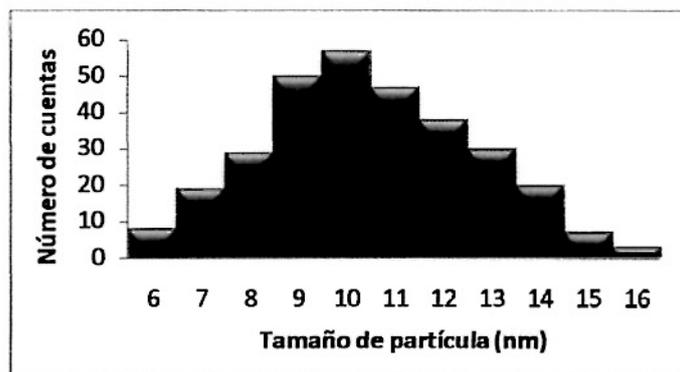
ya que existe una transición del régimen ferrimagnético (dominios magnéticos antiparalelos con resultante diferente de cero) al régimen superparamagnético (cada partícula se vuelve un dominio magnético). Cuando se alcanza éste régimen, las partículas presentan una curva de magnetización con cero de histéresis y una magnetización remanente de casi 100%. Esto hace que sea doblemente difícil lograr estabilizar una partícula de ferrita de cobalto en solución.

Es por ello que se recurre a una estabilización del tipo estérica. En la estabilización electrostática, aún cuando la doble capa está cargada, se le permite a las partículas estar lo suficientemente próximas como para que las propiedades magnéticas sean un efecto considerable. En cambio, bajo una estabilización estérica, las partículas no pueden estar suficientemente cerca como para que las propiedades magnéticas sean un factor considerable, aumentando así la posibilidad de mantenerlas dispersas. Esto se ve reflejado en la buena dispersión que se observa en las fotos TEM de las ferritas de cobalto sintetizadas usando los surfactantes CTAB y ácido oleico. El efecto de reducir el tamaño de las partículas obtenidas se ha discutido en la sección 5.1.2 de este capítulo, lo cual también resalta el rol del surfactante durante la síntesis.

Las fotos TEM obtenidas muestran la escala utilizada para cada caso. Para determinar el tamaño de partícula a partir de estas imágenes, se hace una relación de proporción entre la magnificación (M) y el tamaño real de la foto, es decir, cada milímetro de la foto obtenida representará un valor de:

$$1 \text{ mm} = \frac{1}{M} \text{ mm} = \frac{10^6}{M} \text{ nm}$$

El conteo de tamaños de partícula de las fotos TEM se resume en los siguientes gráficos de distribución de frecuencias:



(a)

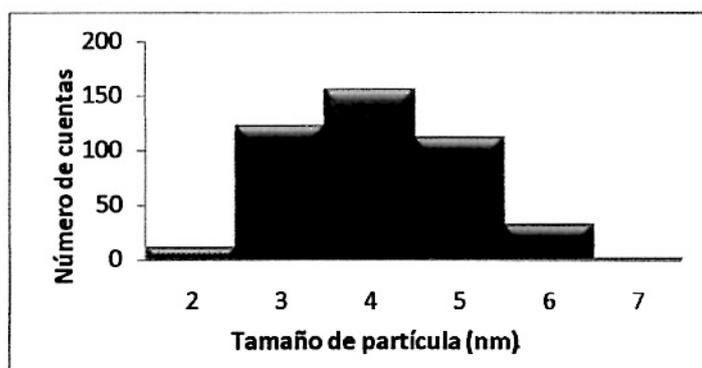


Figura 5.4: distribución de tamaños de partícula obtenidos a partir de las micrografías

TEM para las partículas sintetizadas con: (a) CTAB, (b) ácido oleico

Los estadísticos obtenidos a partir de estos gráficos se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 5.4: estadísticos medios obtenidos a partir de las distribuciones de tamaños mostradas en la figura 5.4

	CTAB	Ácido oleico
Conteo	308	441
	10.5	4.1
σ	2.2	1.0

Según esta tabla, usando CTAB se obtiene un tamaño de partícula más grande y una dispersión mayor que con el ácido oleico. Este hecho está íntimamente relacionado con la forma en la que los dos surfactantes interaccionan con las partículas de la ferrita de cobalto.

Si el surfactante posee sitios de coordinación afines por el Fe y el Co, cabe la posibilidad de formación de complejos en la superficie de la partícula, y, más aún, cabe la posibilidad de formación de complejos durante los procesos de transformación de los precursores en solución, lo cual limita la coordinación de los metales a ligandos acuo o hidroxio, reduciendo así la velocidad de reacción de estos y controlando mejor dichos procesos; esto nos lleva a formar partículas más pequeñas y con una distribución de tamaños de partícula con una varianza más pequeña.

Si por el contrario, el surfactante no posee posiciones de coordinación para los metales, éste estará solo adherido a la partícula por interacciones electrostáticas, las cuales entran a competir en la doble capa junto con los otros iones presentes en la solución. Este hecho hace que su efecto no sea muy pronunciado en el control de tamaño de partícula ni en la distribución de tamaños.

Si hacemos una comparación con los datos obtenidos experimentalmente sobre tamaño y distribución de tamaños, se puede ver que el ácido oleico presentará una coordinación real sobre la partícula de la ferrita, en tanto que el CTAB sólo estará adherido por fuerzas electrostáticas. Para poder comprobar éste hecho, se recurre a los espectros infrarrojo para comprobar si se han formado o no enlaces con el surfactante en la superficie del sólido.

5.2.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR):

Con esta técnica, como ya se mencionó en el capítulo 3, se pueden analizar las vibraciones de los enlaces que conforman al sólido estudiado y por tanto, discriminar la presencia de algunos tipos de arreglos presentes en el sólido en cuestión.

En la literatura científica [35], se encuentra que la ferrita de cobalto presenta una banda de absorción en el IR alrededor de $600 - 590 \text{ cm}^{-1}$, lo cual se corrobora en todos los espectros de los sólidos obtenidos, los cuales están representados en el capítulo 4. En el caso de los sólidos obtenidos sin el uso de surfactante, la escala de números de onda se ha acortado a manera de mostrar sólo la región en la cual se pueden apreciar estas absorciones.

Las asignaciones de los picos para el oleato de sodio y el CTAB [36] se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 5.5: principales picos FTIR y su asignación para el CTAB

Pico (cm^{-1})	Asignación	Rango teórico (cm^{-1})
2848	C-H s	2820-2980
2918		
1392	CH ₃ δ	1350-1450
964	C-C s	800-1200
725	CH ₂ rocking	700-750
1243	C-N s	1220-1250

Tabla 5.6: principales picos FTIR y su asignación para el oleato de sodio

Pico (cm^{-1})	Asignación	Rango teórico (cm^{-1})
1718	COO ⁻ deslocalizado	1650-1750
-	OH	3000-3600
2861	C-H s	2820-2980
2929		
1465	COO ⁻ deslocalizado	1450-1500
1407	CH ₃ δ	1350-1450
941	C-C s	800-1200
727	CH ₂ rocking	700-750

Para saber si es que el surfactante se mantiene unido a la partícula o se pierde durante el proceso de lavado, se realizaron medidas en el IR para los sólidos obtenidos con surfactante, y se muestran comparados con el espectro del sólido obtenido a las mismas condiciones pero sin surfactante y con el espectro del surfactante puro.

Los resultados de los espectros FTIR del sólido obtenido con CTAB no muestran ninguna diferencia comparados con los del sólido obtenido sin surfactante, por lo cual se puede inferir que durante el proceso de lavado de las partículas obtenidas, el surfactante agregado se pierde en el agua que se descarta. Esto nos dice también que la interacción entre el surfactante catiónico y la superficie de la partícula es de naturaleza electrostática y entra en competencia con las demás interacciones de los iones presentes en la solución. Esto se debe principalmente a que el surfactante es una sal de amonio cuaternario, la cual pues, no presenta ningún átomo ligante capaz de coordinar al hierro o al cobalto.

Por otro lado, el espectro FTIR de la ferrita obtenida con ácido oleico presenta una marcada diferencia comparada con el espectro para el ácido oleico puro. Se observa un desplazamiento para el pico del carbonilo y una considerable disminución de su intensidad en la muestra de la ferrita; además, se observa la desaparición del pico de –

OH que se muestra como una banda muy ancha en el espectro del ácido oleico puro. Esto demuestra que aún después del proceso de lavado, el surfactante sigue unido a la partícula de la ferrita. Debido a que el ácido oleico en medio básico se desprotona, posee un grupo carboxilato capaz de coordinar al hierro y al cobalto, para saber si es que la coordinación es mono- o bi- dentada, hay que analizar la relación entre la señal simétrica y asimétrica del grupo carboxilato. Los resultados nos muestran que la coordinación es del tipo bidentada.

SUGERENCIAS

- Hacer pruebas para descontaminación de metales pesados (como Pb, Hg) en aguas utilizando la estabilidad y elevada adsorción de las ferritas debido a su tamaño nanométrico.
- Utilizar otros metales como el Ni, para sintetizar otras ferritas, tales como NiFe_2O_4 o $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.
- Utilizar otros surfactantes (dodecilsulfonato de sodio, tioles) para ver su influencia sobre el tamaño de partícula.

CONCLUSIONES

- Se obtuvieron nanopartículas de ferrita de cobalto por el método sol gel por oxidación controlada de nitratos en atmósfera inerte, lo que fue corroborado por las técnicas TEM, difracción de electrones y FTIR. Las condiciones de trabajo se propusieron según los modelos de la carga parcial, de nucleación y crecimiento y de estabilización de coloides
- La caracterización estructural, mediante la técnica de difracción de electrones, dio como resultado una estructura FCC, con forma esférica de acuerdo a las micrografías TEM. Además se obtuvieron los picos característicos de la ferrita de cobalto por la técnica FTIR por reflectancia difusa.
- Se obtuvieron partículas más pequeñas y dispersas cuando se usaron surfactantes en el proceso de síntesis: 4.1 ± 1.0 nm para el ácido oleico y 10.5 ± 2.2 nm para el CTAB.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Smart, L.; Moore, E. *Química del Estado sólido*. Addison-Wesley Iberoamericana, Estados Unidos, 1995.
- [2] West, A. *Basic Solid State Chemistry*. Thomson Press, Great Britain, 1984
- [3] Daliya S.; Ruey-Shin J. *Chemical Engineering Journal* 129 (2007) 51–65
- [4] Pierre, C. *Introduction to sol-gel processing*, Kluwer Academic Publisher, United States of America, 1998.
- [5] Jolivet, J.; Henry, M. *Metal Oxide Chemistry and Synthesis*, John Wiley and Sons, Inglaterra, 2000.
- [6] Livage, J.; Henry, M. *Prog. Solid St. Chem.* 18 (1988) 259-341
- [7] Regazzoni, A.; Aldabe, S.; Candal, R.; Hernández, C. *Escuela de Síntesis de Materiales Avanzados: proceso sol-gel*, Perú, 2007.
- [8] Parr, R.; Donnelly, R.; Levy, M.; Palke, W. *J. Chem. Phys.*, 68 (1978) 3801-3807
- [9] Guozhong Cao. *Nanostructures and Nanomaterials: synthesis, properties and application*. Imperial College Press, USA, 2004.
- [10] Hiemenz, P. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker Inc., USA, 1977.
- [11] Regazzoni, A.; Matijevic, E. *J. Colloids Surf.*, 6 (1983) 189-201
- [12] Sugimoto, T.; Matijevic, E. *J. Colloid and Interf. Science*, 74 (1980).

- [13] Regazzoni, A.; Matijevic, E. *National Association of Corrosion Engineers* vol. 38, N° 4, 1982.
- [14] Rondinone, A.; Samia, A.; Zhang, J. *J. Phys. Chem. B* 2000, *104*, 7919-7922.
- [15] Moumen, N.; Bonville, P.; Pileni, M. *J. Phys. Chem.* 1996, *100*, 14410-14416.
- [16] Song, Q.; Zhang, Z. *J. Phys. Chem. B* 2006, *110*, 11205-11209.
- [17] Shun Hua Xiao; et al. *Materials Chemistry and Physics* 106 (2007) 82-87.
- [18] Song, Q.; Zhang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* 9 Vol. 126, NO. 19, 2004.
- [19] Gul, I.; Maqsood, A. *J. Alloys Compd.* (2007).
- [20] Skoog, D., '*Principios de análisis instrumental*', McGraw Hill, España, 2001.
- [21] Nakamoto, K., '*Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds*', Wiley-Interscience, USA, 1986
- [22] Burger, K., '*Coordination chemistry: Experimental methods*', Thomson Press, Hungría, 1980
- [23] Jolly, W., '*The synthesis and characterization of inorganic compounds*', Waveland Press., USA, 1991.
- [24] Levine, I., '*Fisicoquímica*', vol 2, McGraw Hill, España, 2004.
- [25] Levine, I., '*Química Cuántica*', Prentice Hall, España, 2001.
- [26] Atkins, P., '*Fisicoquímica*', Addison-Wesley Iberoamericana, Estados Unidos de América, 1991.
- [27] www.matters.org.uk (fecha de actualización: 10/2010)

- [28] Sears, F.; Zemmansky, M.; Young, H.; Freedman, R., *'Física Universitaria'* vol 2, Pearson Educación, México, 2005.
- [29] Hecht, E., *'Óptica'*, Addison Wesley Iberoamericana, España, 2000.
- [30] Hunter, Robert, *'Introduction to modern colloid science'*, Oxford Science Publications, Gran Bretaña, 1996
- [31] Ruby, C., Aissa, R., et al, *Comptes Rendus Geosciences*, issues 6-7, (2006) 420-432.
- [32] Kurokawa, H., Senna, M., *Powder Technology*, 103 (1999) 71-79.
- [33] Burriel, F., Arribas, S., Lucen, F., Hernández, J., *'Química analítica Cualitativa'*, Thomson, España, 2003.
- [34] Adamson, A., *'Physical Chemistry of Surfaces'*, John Wiley & Sons, USA, 1982.
- [35] Calero, V. *'Synthesis and characterization of cobalt-substituted ferrite nanoparticles using reverse micelles'*. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Universidad de Puerto Rico, 2005.
- [36] Silverstein, R; Webster, F.; Kiemle, D., *'Spectrometric identification of organic compounds'*, John Wiley & Sons, USA, 2005.