

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA Y METALÚRGICA



TESIS

“INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE SÍNTESIS DE
FERRITA DE COBALTO EN LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS”

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA METALÚRGICA

ELABORADO POR:
DEYVIS LIVINGSTON INGAROCA TORRES

ASESOR
Dra. Ing. ORFELINDA AVALO CORTEZ

LIMA – PERÚ
2023

DEDICATORIA

A mis hermanos José y Andreluis a mi padre Andrés y a mi madre Dina con mucho amor y cariño le dedico todo mi esfuerzo y dedicación puesto para la realización de esta tesis.

AGRADECIMIENTO

Los resultados de esta Tesis están dedicados a todas las personas que, de alguna forma, son parte de su culminación. Mi inmensa gratitud:

- A la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica de la Universidad Nacional de Ingeniería por permitirme el uso del Laboratorio de Investigación en Nanomateriales y Metalurgia de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica,
- A la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería por la caracterización por Difracción de Rayos X de las muestras de ferritas de cobalto,
- A la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería por la medición de la magnetización de las muestras de ferritas de cobalto,
- Al Grupo de Investigación Nanomateriales y Metalurgia liderada por la Dra. Ing. Orfelinda Avalo Cortez y por su apoyo y asesoramiento en la realización de la Tesis.

RESUMEN

Los nanomateriales magnéticos se investigan hace mucho tiempo debido a sus propiedades científicas e importancia tecnológica en muchas áreas, como el almacenamiento de datos magnéticos, fluidos, catálisis, biomedicina, resonancia magnética, hipertermia, refrigeración magnética y remediación ambiental. En esta tesis se realizó la síntesis, caracterización y medición de las propiedades magnéticas de las ferritas de cobalto obtenidas por ruta química (coprecipitación). Se investigó el efecto de las variaciones en los parámetros de síntesis: velocidad de agitación, pH y el proceso de calcinación sobre la magnetización de nanopartículas de las ferritas de cobalto. Para la obtención de las ferritas de cobalto se utilizó como precursores cloruro de cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y como agente precipitante al hidróxido de sodio (NaOH). Se realizó la caracterización por difracción de Rayos-X (DRX) y del análisis de los difractogramas se determinó que se obtuvo 100% de ferritas de cobalto y que los tamaños de cristalito estaban en el rango de 9 a 23nm. Para aumentar la cristalinidad de las ferritas de cobalto las muestras se calcinaron a 800°C por un tiempo de 4h, excepto las muestras sintetizadas a $\text{pH}=13$ ya que éstas resultaron con una cristalización bien definida. Para hacer la medición de la magnetización de las muestras se utilizó un Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM), que permitió establecer que las muestras de ferrita de cobalto sintetizadas a $\text{pH}=11$ y sin calcinar eran superparamagnéticas (ausencia de histéresis), mientras que las muestras sintetizadas a $\text{pH}=12$ y $\text{pH}=13$ si presentaban histéresis al igual que las muestras sometidas a calcinación. Por tanto, los resultados establecen que la variación en los parámetros de síntesis (pH , velocidad de agitación y temperatura) influyen sobre las propiedades magnéticas de las ferritas de cobalto sintetizadas por ruta química.

Palabra Clave: Nanopartículas, ferrita de cobalto, coprecipitación, magnetismo

ABSTRACT

Magnetic nanomaterials have long been researched due to their scientific properties and technological importance in many areas, such as magnetic data storage, fluids, catalysis, biomedicine, magnetic resonance, hyperthermia, magnetic refrigeration, and environmental remediation. In this thesis, the synthesis, characterization, and measurement of the magnetic properties of cobalt ferrites obtained through the chemical route of coprecipitation. The effect of variations in the synthesis parameters, including stirring rate, pH, and calcination process, on the nanoparticle magnetization of cobalt ferrites was investigated. To obtain cobalt ferrites, cobalt chloride ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and ferric chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) were used as precursors, while sodium hydroxide (NaOH) was the precipitating agent. Regarding the characterization, X-ray diffraction (XRD) analysis was conducted, from which it was determined that 100% cobalt ferrites were obtained, and that their sizes were in the range of 9 to 23 nm. To increase the crystallinity of the cobalt ferrites, the samples were calcined at 800°C for 4h, except for those that were synthesized at $\text{pH}=13$, as they showed well-defined crystallization. In connection with the measurement of the magnetization, a Vibrating Sample Magnetometer (VSM) was used. The findings indicated that the cobalt ferrite samples synthesized at a pH of 11 without calcination were superparamagnetic, meaning they did not exhibit hysteresis. In contrast, samples synthesized at pH 12 and pH 13, as well as samples subjected to calcination, showed hysteresis in their magnetic properties. Therefore, the results demonstrate that the variation of the synthesis parameters (pH, stirring rate and temperature) influence the magnetic properties of cobalt ferrites synthesized by chemical route.

Keywords: Nanoparticles, cobalt ferrite, coprecipitation, magnetism.

INDICE

	Pág.
DEDICATORIA	II
AGRADECIMIENTOS	III
RESUMEN	IV
ABSTRACT	V
INDICE	VI
INDICE DE FIGURAS	IX
INDICE DE TABLAS	XV
INTRODUCCIÓN	16
CAPITULO I	20
GENERALIDADES	
1.1 Antecedentes Bibliográficos	20
1.1.1 Síntesis y caracterización de ferritas de cobalto	20
1.1.1.1 Antecedentes Nacionales	20
1.1.1.2 Antecedentes Internacionales	22
1.2 Efectos de los parámetros de síntesis en las propiedades magnéticas	27
CAPITULO II	34
EL MARCO TEÓRICO Y EL MARCO CONCEPTUAL	
2.1 Magnetismo	34
2.1.1 Tipos de Magnetismo	35
2.1.2 Ciclo de Histéresis	40
2.1.3 Superparamagnetismo	43
2.2 Ferritas	44
2.2.1 Propiedades de las ferritas	45
2.2.2 Aplicaciones de las ferritas	46

2.3	Propiedades Magnéticas de Nanomateriales	47
2.4	Nanomateriales Magnéticos de Metal (Fe, Co y Ni)	48
2.5	Métodos de síntesis	50
2.5.1	Métodos físicos	51
2.5.1.1	Molienda mecánica	51
2.5.1.2	Condensación en gas inerte	52
2.5.2	Métodos químicos	52
2.5.2.1	Sol – gel	53
2.5.2.2	Oxido reducción	54
2.5.2.3	Hidrotermal	54
2.5.2.4	Poliol	55
2.5.2.5	Coprecipitación	55
2.5.2.6	Descomposición térmica	56
2.5.2.7	Microemulsión	56
2.6	Ferritas de Cobalto	57
2.6.1	Síntesis de Ferrita de Cobalto por Coprecipitación	58
2.6.2	Factores de influencia para la síntesis de MNPs	60
2.6.3	Características de las MNPs Sintetizadas Vía Coprecipitación	62
2.7	Caracterización de Nanopartículas Magnéticas	63
2.7.1	Determinación de la composición: Difracción de Rayos X	63
2.7.2	Determinación de propiedades magnéticas	65
2.8	Marco conceptual	67
	CAPITULO III	69
	METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN	
3.1	Diseño de la Investigación	69
3.2	Desarrollo del trabajo de Tesis	70
3.2.1	Línea Experimental	71
3.2.1.1	Flujograma de ferritas de cobalto	71
3.2.2	Procedimiento Experimental	72

3.2.3	Síntesis de ferritas de cobalto	72
3.3	Caracterización de las muestras sintetizadas	81
3.3.1	Caracterización por Difracción de Rayos-X	81
3.3.2	Caracterización Magnética	82
	CAPITULO IV	83
	RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN	
4.1	Análisis de difractogramas de Difracción de Rayos-X	83
4.1.1	Análisis por DRX de las ferritas de cobalto sintetizadas	83
4.2	Análisis de la medición de las propiedades magnéticas de las ferritas	90
4.2.1	Análisis de los resultados del ensayo realizado para las ferritas de cobalto sintetizadas	90
	A) Primera Prueba: Síntesis variando el pH, velocidad de agitación, pero sin calcinar.	90
	B) Segunda Prueba: Síntesis variando el pH, velocidad de agitación y calcinando	97
4.3	Validación de hipótesis	102
	CONCLUSIONES	104
	RECOMENDACIONES	105
	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	106
	ANEXOS	111
	ANEXO 01 Matriz de consistencia	112
	ANEXO 02 Otros	113
	ANEXO 03 Curriculum Vitae	114

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Análisis por TEM para las muestras: a) sin surfactante, b) con CTAB, c) con ácido oleico	20
Figura 1.2 Carga superficial de las partículas ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) vs el pH a diferentes fuerzas iónicas (KNO_3)	21
Figura 1.3 Patrones XRD de CoFe_2O_4 con diferentes temperaturas de calcinación (b1, b2 y b3 corresponden a 600°C , 800°C y 1000°C , respectivamente)	22
Figura 1.4 Bucles de histéresis magnética de CoFe_2O_4 a diferentes temperaturas de calcinación (a, b y c corresponden a 600°C , 800°C y 1000°C , respectivamente).	23
Figura 1.5 Difractogramas de rayos X de la muestra $\text{CoFe}(50:90)\text{mA}-60^\circ\text{C}$ sintetizadas con agitación de 400, 700 y 1100 rpm. (I) Posiciones de Bragg de la estructura $\text{Fd}\bar{3}m$.	24
Figura 1.6 Ciclos de histéresis de la muestra $\text{CoFe}(50:100)\text{mA}-80^\circ\text{C}$ a 298K y 5 K.	25
Figura 1.7 Difractograma de la muestra calcinada a 770°C .	26
Figura 1.8 Curva de magnetización en función del campo magnético aplicado, a temperatura ambiente, para el nanocompuesto sintetizado. El recuadro insertado muestra la curva M vs. H, alrededor de $H=0$ Oe.	26
Figura 1.9 Dependencia de campo del momento magnético a diferentes temperaturas para muestras S1 (a) y S9 (b). Recuadro: dependencia de la temperatura de la magnetización remanente M_{rem} y momento de saturación M_{sat} .	28
Figura 1.10 Propiedades magnéticas de las ferritas sintetizadas por la autocombustión sol-gel y el método hidrotermal y en plasma.	30
Figura 1.11 Curvas de magnetización de los materiales sintetizados, donde (a) es el material sin recubrir y (b) es el material recubierto con amino silano.	31

Figura 1.12	Propiedades magnéticas de las ferritas sintetizadas a 450°C por el método de aspersión (1), combustión (2) hidrotermal (3) y en plasma (4).	32
Figura 1.13	Las propiedades magnéticas de la muestra CoFe_2O_4 después del tratamiento térmico a 400°C (1), 600°C (2) y 800°C (3).	32
Figura 1.14	Propiedades magnéticas de la ferrita CoFe_2O_4 , sintetizada a 1200°C a partir de diferentes polvos: 1- hidrotermal, 2-secado por aspersión, 3-combustión, 4-plasma.	32
Figura 1.15	Padrón de difracción de rayos X de muestras de CoFe_2O_4 .	33
Figura 1.16	Curvas M-H de muestras de CoFe_2O_4 .	33
Figura 2.1	Líneas de inducción magnética, formadas por limaduras de hierro, que representan la fuerza de magnetización de un campo cerca de un grupo de imanes (1).	34
Figura 2.2	Disposición de giro (Spin) en un cristal o dominio.	36
Figura 2.3	Material diamagnético que es repelido al contacto con un imán.	36
Figura 2.4	Alineación de los dipolos dentro de un material al aplicarles un campo externo H.	37
Figura 2.5	Alineación de los momentos dipolares magnéticos en materiales ferromagnéticos.	39
Figura 2.6	Alineación de los momentos dipolares magnéticos en materiales antiferromagnéticos.	39
Figura 2.7	Ciclo de histéresis ferromagnético que muestra el efecto del campo magnético sobre la inducción magnética o la magnetización.	42
Figura 2.8	a) Ciclo de histéresis de un material ferro- o ferrimagnético y parámetros magnéticos que se pueden obtener del análisis. b) Ciclo de histéresis de un material superparamagnético.	43

Figura 2.9	Gráfica H/M del NiFe_2O_4 a 300 K, se observa un comportamiento superparamagnético	44
Figura 2.10	Estructura cristalina de una espinela y conformación de los sitios tetraédricos (A), octaédricos (B).	45
Figura 2.11	Rumbos del procedimiento sol-gel para obtener materiales en diferentes fases	53
Figura 2.12	Esquema de la estructura de ferrita de cobalto	57
Figura 2.13	Esquema de distribución de cationes en la ferrita de cobalto y la orientación de los dominios magnéticos, los cuales no se cancelan mutuamente.	58
Figura 2.14	Micrografía TEM de una muestra de magnetita obtenida por el método de coprecipitación.	62
Figura 2.15	Difracción producida por los Rayos X y los neutrones con la materia.	64
Figura 2.16	Curva de histéresis para un material magnético duro (a) y para uno blando (b).	67
Figura 3.1	Flujograma de ferrita de cobalto	71
Figura 3.2	a) Cloruro de cobalto hexahidratado, b) Cloruro férrico hexahidratado, c) Hidróxido de sodio.	72
Figura 3.3	Pesos estequiométricos a) Cloruro de cobalto hexahidratado, b) Cloruro férrico hexahidratado, c) Hidróxido de sodio.	73
Figura 3.4	Adición de agua destilada a los cloruros de cobalto y hierro.	73
Figura 3.5	(A) Adición de solución cloruro férrico sobre la solución de cloruro de cobalto (B) Formación de solución marrón rojizo oscuro, (C) pH=0.90 de solución marrón rojizo oscuro.	74
Figura 3.6	Adición de NaOH a la solución de mezcla de cloruros de cobalto y hierro hasta alcanzar pH=11	74
Figura 3.7	Adición de NaOH para la formación de precipitado de ferrita de cobalto a pH=11	75

Figura 3.8	Adición de NaOH para la formación de precipitado de ferrita de cobalto a pH=12	75
Figura 3.9	Adición de NaOH para la formación de precipitado de ferrita de cobalto a pH=13	76
Figura 3.10	Muestras de pH=12 se sometieron a calentamientos de 80°C por un tiempo de 60 min a velocidades de agitación de 1300RPM, 1400RPM y 1500RPM.	77
Figura 3.11	Para la separación de los precipitados de la fase líquida se sometieron a centrifuga por 10min y 3500RPM.	78
Figura 3.12	Los precipitados fueron colocados en cápsulas de porcelana y luego en una estufa para su secado a 80°C por 8 horas.	78
Figura 3.13	(A) Precipitado seco y (B) Desaglomerado en mortero de porcelana con pistilo.	79
Figura 3.14	Pesos de muestras finales de ferritas de cobalto sintetizadas a pH=11, pH=12 y pH=13.	80
Figura 3.15	Muestras de ferritas de cobalto sintetizadas por coprecipitación.	81
Figura 3.16	Difractograma del patrón de difracción de ferrita de cobalto	82
Figura 4.1	Análisis del difractograma DRX de la muestra 1 sintetizada a pH=11 y 1300RPM.	84
Figura 4.2	Análisis del difractograma DRX de la muestra 2 sintetizada a pH=11 y 1400RPM.	84
Figura 4.3	Análisis del difractograma DRX de la muestra 3 sintetizada a pH=11 y 1500RPM.	85
Figura 4.4	Análisis del difractograma DRX de la muestra 4 sintetizada a pH=12 y 1300RPM.	86
Figura 4.5	Análisis del difractograma DRX de la muestra 5 sintetizada a pH=12 y 1400RPM.	86
Figura 4.6	Análisis del difractograma DRX de la muestra 6 sintetizada a pH=12 y 1500RPM.	87

Figura 4.7	Análisis del difractograma DRX de la muestra 7 sintetizada a pH=13 y 1300RPM.	87
Figura 4.8	Análisis del difractograma DRX de la muestra 8 sintetizada a pH=13 y 1400RPM.	88
Figura 4.9	Análisis del difractograma DRX de la muestra 9 sintetizada a pH=13 y 1500RPM.	88
Figura 4.10	Curvas de magnetización vs. Campo magnético de muestras sin calcinar a pH=11 y 1300RPM.	91
Figura 4.11	Curvas de magnetización vs. Campo magnético de muestras sin calcinar a pH=11 y 1400RPM.	92
Figura 4.12	Curvas de magnetización vs. Campo magnético de muestras sin calcinar a pH=11 y 1500RPM.	92
Figura 4.13	Curvas de magnetización vs. Campo magnético de muestras sin calcinar a pH=12 y 1300RPM.	93
Figura 4.14	Curvas de magnetización vs. Campo magnético de muestras sin calcinar a pH=12 y 1400RPM.	94
Figura 4.15	Curvas de magnetización vs. Campo magnético de muestras sin calcinar a pH=12 y 1500RPM.	94
Figura 4.16	Curvas de magnetización vs. Campo magnético de muestras sin calcinar a pH=13 y 1300RPM.	95
Figura 4.17	Curvas de magnetización vs. Campo magnético de muestras sin calcinar a pH=13 y 1400RPM.	95
Figura 4.18	Curvas de magnetización vs. Campo magnético de muestras sin calcinar a pH=13 y 1500RPM.	96
Figura 4.19	Ciclos de histéresis de muestras calcinadas a pH=11 y 1300RPM.	98
Figura 4.20	Ciclos de histéresis de muestras calcinadas a pH=11 y 1400RPM.	98
Figura 4.21	Ciclos de histéresis de muestras calcinadas a pH=11 y 1500RPM.	99
Figura 4.22	Ciclos de histéresis de muestras calcinadas a pH=12 y 1300RPM.	99

Figura 4.23 Ciclos de histéresis de muestras calcinadas a pH=12 y 100 1400RPM.

Figura 4.24 Ciclos de histéresis de muestras calcinadas a pH=12 y 100 1500RPM.

INDICE DE TABLAS

		Pág.
Tabla 1.1	Propiedades de las ferritas sintetizados	29
Tabla 1.2	Propiedades de los nanopolvos de ferrita sintetizados	31
Tabla 2.1	Criterios para clasificación el tipo de magnetismo	35
Tabla 2.2	Propiedades de elementos ferromagnéticos Fe / Co / Ni	49
Tabla 3.1	Parámetros de síntesis para la formación de ferritas de cobalto.	77
Tabla 3.2	Índices de Miller, HKL y sus correspondientes ángulos 2θ del difractograma patrón de ferrita de cobalto puro.	82
Tabla 4.1	Peso de las muestras sintetizadas de ferrita de cobalto y los tamaños de cristalito de cada muestra obtenidos del difractograma DRX.	89
Tabla 4.2	Peso de las muestras antes y después de calcinar la ferrita de cobalto.	90
Tabla 4.3	Caracterización estructural, y magnética de muestras de ferrita de cobalto no calcinadas	96
Tabla 4.4	Parámetros de síntesis de la ferrita de cobalto	97
Tabla 4.5	Caracterización estructural, y magnética de muestras de ferrita de cobalto calcinadas	101

INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas los trabajos de investigación sobre métodos de síntesis, caracterización y aplicaciones de los nanomateriales se ha incrementado de forma exponencial, lográndose importantes avances tecnológicos y científicos. El interés por estudiar los nanomateriales reside en la posibilidad de encontrar variaciones en las propiedades físicas asociadas a su tamaño, y por tanto encontrar nuevas aplicaciones. Cuando los tamaños de cristalito de las muestras son menores a 100 nanómetros, se establece que son “nanomateriales” y cuando se determina el tamaño de partícula se hace la diferencia que se trata de nanopartícula o de nanoestructura. Los nanomateriales presentan nuevas propiedades físicas, distintas a las que se observan en una muestra sólida macroscópica a pesar de tener la misma composición química. Esto se puede observar en los materiales magnéticos, por ejemplo, al reducir el tamaño de un material ferromagnético o ferrimagnético a una escala nanométrica, estos pueden presentar un nuevo comportamiento magnético conocido como superparamagnetismo.

A la fecha los nanomateriales magnéticos se investigan debido a sus propiedades científicas e importancia tecnológica en muchas áreas. Por ello se ha tomado un interés especial en la ciencia de los materiales, la síntesis y caracterización de estas ferritas debido a las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas (principalmente) que suelen mostrar, por ejemplo, para la fabricación de dispositivos magnéticos para grabar y almacenar información, pero también para aplicaciones en el área médica ya sea en resonancia magnética de imágenes (RMI) transporte y liberación controlada de fármacos, e Hipertermia. El tamaño que presentan las nanopartículas está sirviendo para su uso en biomedicina, pues ese tamaño en nanómetros está en el orden similar a algunas proteínas, genes o ADN. La similitud de tamaños con estas biomoléculas ha facilitado una mayor interacción y esto ha favorecido la aparición de la “nanomedicina”.

Las propiedades de las nanopartículas magnéticas se pueden resumir en: su capacidad de generar calor en presencia de campos magnéticos alternos

externos, ya sea para desnaturalizar células tumorales o bien para liberar fármacos en ellas; su capacidad para transportar fármacos a zonas específicas por medio de un imán; o su utilidad como agentes de contraste en resonancia magnética de imagen. Una de las nanopartículas magnéticas que se puede utilizar para estas aplicaciones mencionadas es la Ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4) por lo que el presente trabajo de investigación está enfocado en conseguir sintetizar nanopartículas de ferritas de cobalto empleando el método de coprecipitación y establecer las propiedades magnéticas asociadas a cada muestra sintetizada para su posible uso en estas áreas.

La ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) es un óxido doble de hierro Fe^{3+} y cobalto Co^{2+} , el cual cristaliza en una estructura espinela parcialmente inversa. Esta ferrita es particularmente interesante por su buena estabilidad química, elevada anisotropía magnetocristalina, y dureza mecánica. Las propiedades magnéticas de un nanomaterial no sólo dependen del tamaño de partícula, sino también de la morfología, estructura cristalina, composición química y otros que presentan variaciones de acuerdo con la ruta de síntesis empleada. Dentro de los métodos por ruta química que se emplean para sintetizar nanopartículas magnéticas se tiene la: coprecipitación, sol-gel, descomposición térmica, micro-emulsión, hidrotermal, solvotermal, y otros, siendo el método de coprecipitación uno de los más empleados ya que es un método simple, rápido y de un bajo costo.

En el presente trabajo de tesis se realizará la síntesis de ferrita de cobalto empleando el método de coprecipitación y realizando variaciones en los parámetros de síntesis tales como velocidad de agitación, pH y el proceso de calcinación empleando una plancha de calentamiento con agitación magnética, con la finalidad de establecer la influencia de las variaciones de parámetros en los valores de tamaños de cristalito y en las propiedades magnéticas de las ferritas de cobalto sintetizadas por coprecipitación.

En este sentido, la importancia del presente trabajo radica en la búsqueda de los efectos que genera la variación de los parámetros durante la síntesis, sobre las propiedades magnéticas, por lo que uno de los retos en los proyectos de investigación en la actualidad es sintetizar nanopartículas

magnéticas. En adición a esto, se ha observado que la síntesis por coprecipitación presenta una gran cantidad de parámetros operativos que afectan el tamaño y distribución de tamaño de las partículas, como la temperatura, la velocidad de dosificación de los reactivos y la velocidad de agitación (Gómez Roca, 2010).

Por ello, la nanotecnología se considera como una ciencia en desarrollo que viene permitiendo contar con experiencias experimentales sobre las cuales se podrán diseñar nuevas tecnologías.

Aporte y justificación:

Aporte: Se marco una ruta de influencia de los parámetros de síntesis de ferrita de cobalto en las propiedades magnéticas.

Dicho de otra manera, se verifico que propiedades tienen influencia en las curvas de histéresis y el momento magnético en emu/g, estableciendo que son mayores para las ferritas de cobalto sintetizadas a pH=13 y las que tienen menores valores son las de pH=11.

Justificación del estudio

A la fecha los nanomateriales magnéticos se investigan debido a sus propiedades científicas e importancia tecnológica en muchas áreas. Por ello se ha tomado un interés especial en la ciencia de los materiales, la síntesis y caracterización de estas ferritas debido a las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas (principalmente) que suelen mostrar, por ejemplo, para la fabricación de dispositivos magnéticos para grabar y almacenar información, pero también para aplicaciones en el área médica ya sea en resonancia magnética de imágenes (RMI) transporte y liberación controlada de fármacos, e Hipertermia. El tamaño que presentan las nanopartículas está sirviendo para su uso en biomedicina, pues ese tamaño en nanómetros está en el orden similar a algunas proteínas, genes o ADN. La similitud de tamaños con estas biomoléculas ha facilitado una mayor interacción y esto ha favorecido la aparición de la “nanomedicina”.

Para este fin, se hará un primer sondeo de experimentos que puedan responder si las nanopartículas de ferritas de cobalto son potencial para los

usos antes mencionada a causa de sus prometedoras propiedades magnéticas.

Con lo mencionado líneas arriba será posible analizar la influencia de los parámetros de síntesis con relación a sus propiedades magnéticas, y desarrollar el método adecuado para conseguirla.

El haber elegido el método de coprecipitación se debe a que no requiere equipo especializado, los reactivos no son difíciles de conseguir y los conocimientos para el manejo de ésta no es muy avanzado, ya que puede desarrollarse en un laboratorio de química.

El objetivo general: Establecer la influencia de la variación de los parámetros de síntesis por coprecipitación de ferritas de cobalto sobre sus propiedades magnéticas.

Los objetivos específicos:

- a) Sintetizar nanopartículas de ferrita de cobalto, siguiendo metodologías preestablecidas de ruta química por coprecipitación.
- b) Realizar la caracterización microestructural de las muestras sintetizadas empleando Difracción por Rayos-X, DRX.
- c) Realizar las mediciones de las propiedades magnéticas de las muestras sintetizadas.

Hipótesis

La variación de los parámetros de síntesis afecta las propiedades magnéticas de las ferritas de cobalto.

CAPITULO I

GENERALIDADES

1.1 Antecedentes Bibliográficos

1.1.1 Síntesis y caracterización de ferritas de cobalto

1.1.1.1 Antecedentes Nacionales

Montes de Oca et al. (2010), sintetizaron y caracterizaron nanopartículas de ferrita de cobalto, aplicando los surfactantes ácido oleico y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) mediante el método de sol-gel, empleando sales de hierro y cobalto ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en medio alcalino, tal como se puede observar en la **Figura 1.1**. Finalmente se obtuvieron nanopartículas de ferritas de cobalto con tamaños de partícula de 4nm (ácido oleico) y 10nm (CTAB), los cuales cristalizaron en una estructura cúbica centrada en las caras (FCC). También se corroboró que los experimentos sin surfactantes conllevan a obtener partículas de mayor tamaño y aglomeradas.

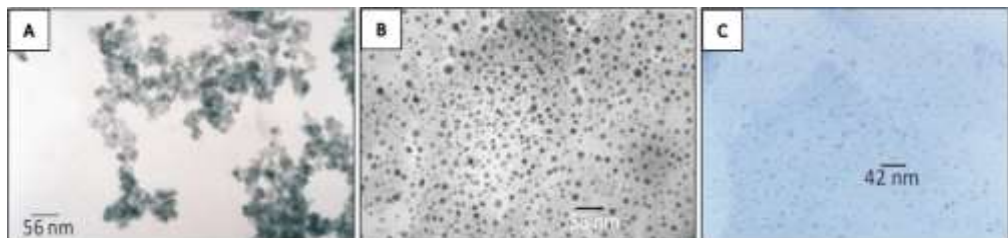


Figura 1. 1 Análisis por TEM para las muestras: a) sin surfactante, b) con CTAB, c) con ácido oleico.

Fuente: Montes de Oca et al., 2010).

Montes de Oca (2013), realizó la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades superficiales de nanopartículas de ferrita de cobalto mediante el método sol-gel empleando precursores como nitrato $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cloruro de hierro (II) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como surfactante. Obteniéndose un tamaño de partícula 10.5 nm con una distribución unimodal, el cual cristalizó en una estructura cúbica centrada en las caras (FCC). Para determinar la dependencia de la densidad de carga superficial con el pH el número de sitios superficiales y el PZC de la ferrita de cobalto, CoFe_2O_4 , la caracterización superficial del sólido se llevó a cabo empleando el método DJL de Davis, James y Leckie, tal como se muestra en la **Figura 1.2**.

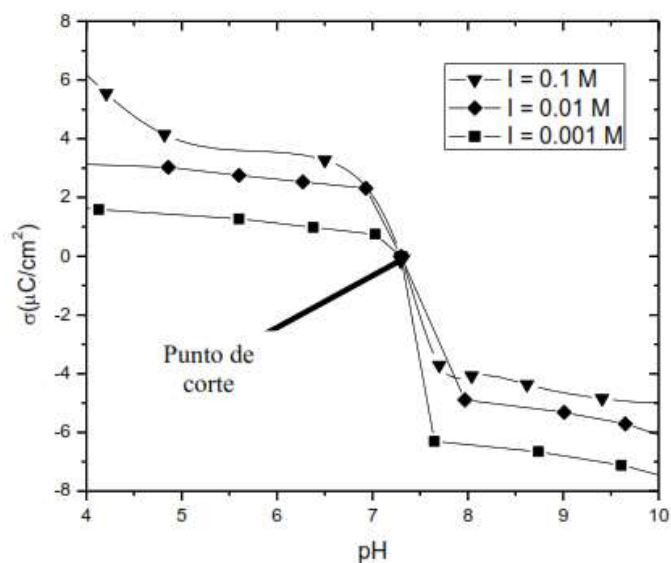


Figura 1.2 Carga superficial de las partículas ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) vs el pH a diferentes fuerzas iónicas (KNO_3)

Fuente: Montes de Oca, 2013.

Chuquisengo Picón (2018), realizó la síntesis de la ferrita de cobalto empleando el proceso Sol-Gel, que consistió en la hidrólisis forzada de una solución de sales de Fe^{+2} y Co^{+2} con NaOH y luego una posterior oxidación envejecimiento empleando nitrato en caliente para obtener la ferrita de cobalto. Para la síntesis se utilizó el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como surfactante desde el inicio del proceso

de síntesis. El sistema pasó por tres etapas antes de formarse la fase sólida final: formación de los precursores en solución, nucleación y crecimiento, transformación de la fase sólida y para convertir el sólido en ferrita de cobalto se empleó el ion nitrito como agente oxidante a la temperatura de 95°C. Se obtuvo nanopartículas de ferritas de cobalto de tamaños promedios de 39.7nm y 41.3 nm y de forma esférica.

1.1.1.2 Antecedentes Internacionales

Huixia et al. (2014), sintetizaron y caracterizaron nanocompuestos de ferrita de cobalto, mediante el método coprecipitación inversa empleando nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -III) y nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -II) como precursores y NaOH como precipitante. Los efectos del valor del pH, el tiempo, la temperatura de envejecimiento y la temperatura de calcinación fueron estudiados hasta obtener una estructura tipo ferrita de espinela cúbica perfecta, con los siguientes valores pH=12, 60min, 92°C y 800° C respectivamente. Los resultados obtenidos estuvieron enfocados al tamaño de los cristalitos y la magnetización de saturación los cuales aumentan al aumentar la temperatura de envejecimiento y calcinación, tal como se puede observar en la **Figura 1.3** y **Figura 1.4**.

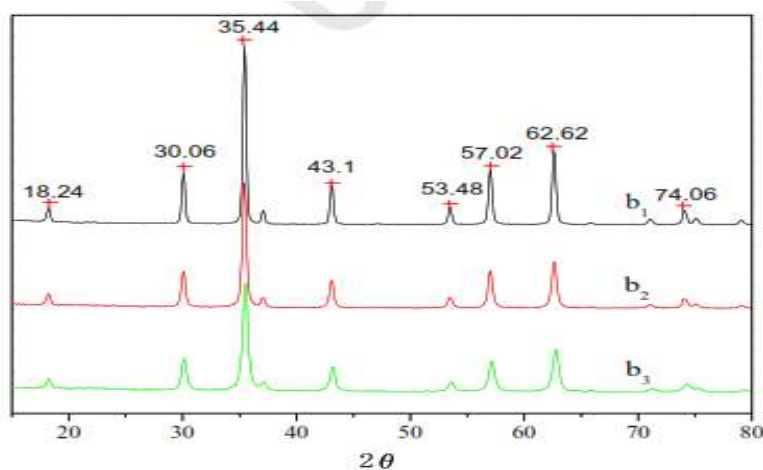


Figura 1.3 Patrones XRD de CoFe_2O_4 con diferentes temperaturas de calcinación (b1, b2 y b3 corresponden a 600 °C, 800 °C y 1000 °C, respectivamente)

Fuente: Huixia et al., 2014.

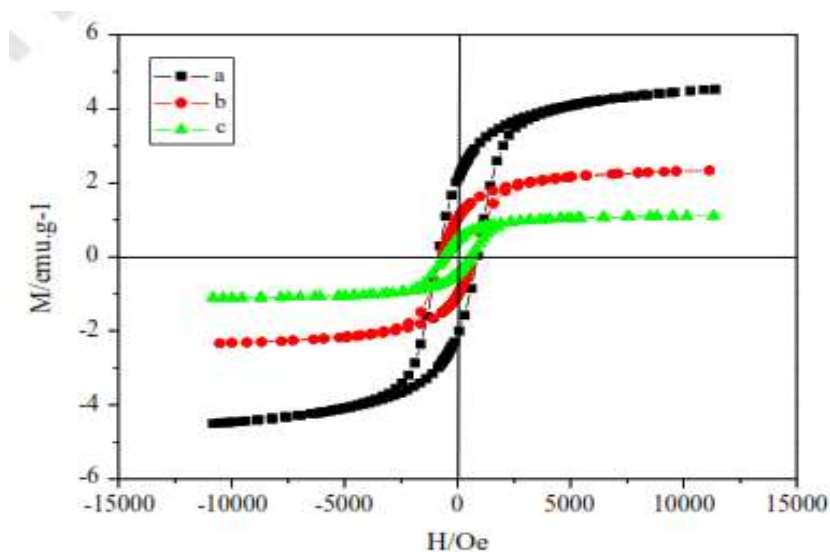


Figura 1.4 Bucles de histéresis magnética de CoFe_2O_4 a diferentes temperaturas de calcinación (a, b y c corresponden a 600°C , 800°C y 1000°C , respectivamente)
Fuente: Huixia et al., 2014.

Houshiar et al. (2014), sintetizaron y caracterizaron nanocompuestos de ferrita de cobalto, utilizando tres métodos diferentes; combustión, coprecipitación y precipitación empleando nitratos de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ – III) y cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - II) como precursores. Los resultados determinaron una estructura de espinela cúbica inversa con el grupo espacial $\text{Fd-}3\text{m}$, además el tamaño de partícula más grande (69.5nm) y pequeño (34.7nm) se obtuvo por los métodos de combustión y precipitación respectivamente. También la saturación de magnetización (M_s) resultó directamente proporcional al tamaño de grano con valores de 56.7 , 55.8 y 47.2 emu/g para muestras sintetizadas por combustión, coprecipitación y precipitación. Por otro lado, queda demostrado que el agente precipitante (hidróxido de sodio) controla el tamaño por el método de coprecipitación.

Mazarío (2015), sintetizaron utilizando el método electroquímico. Los parámetros que controlaron este proceso fueron la temperatura, la agitación de la disolución, la intensidad de corriente aplicada a cada lámina, la posición y la forma de los electrodos dentro de la celda para

obtener ferritas de cobalto estequiométricas y de diferentes tamaños. Se realizó la síntesis de la muestra estequiométrica a 60°C y se estudió el efecto la agitación desde 1100 rpm a 700 y 400 rpm y los difractogramas de rayos X se pueden observar en la **Figura 1.5**. El análisis de estos difractogramas muestra la coexistencia de productos intermedios de reacción o impurezas del tipo, (*) – oxihidróxido de Fe y Co [(FexCoy)OOH], (θ) – goetita [FeO(OH)], (Δ) – oxihidróxido de cobalto (HCoO₂) y (ϕ) – hidróxido de hierro [Fe(OH)₃]. Se comprobó que una agitación vigorosa es imprescindible para que durante el proceso electroquímico se reduzcan en el cátodo los oxihidróxidos de hierro y cobalto formados durante las primeras etapas del proceso y se pueda sintetizar la ferrita de cobalto sin impurezas.

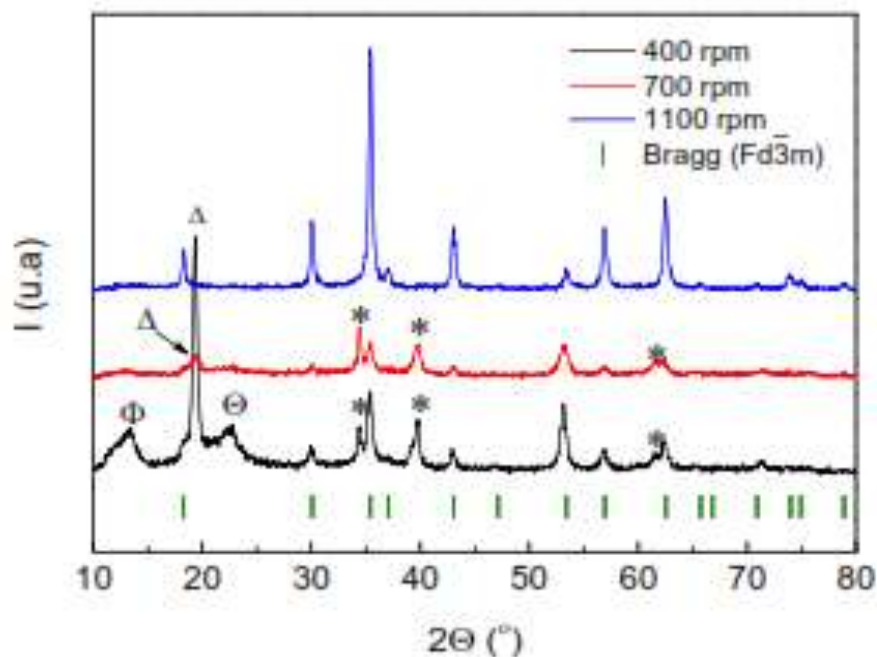


Figura 1.5 Difractogramas de rayos X de la muestra CoFe(50:90)mA–60°C sintetizadas con agitación de 400, 700 y 1100 rpm. (I) Posiciones de Bragg de la estructura $Fd\bar{3}m$

Fuente: Mazarío, 2015.

La caracterización magnética del material estequiométrico electrosintetizado se realizó midiendo los ciclos de histéresis a 298 y 5 K de la muestra (CoFe(50:100)mA–80°C), siendo los valores de

$M_s(\text{emu/g})$ 74 y 94 para las temperaturas de 298K y 5K respectivamente, tal como se ve en la **Figura 1.6**.

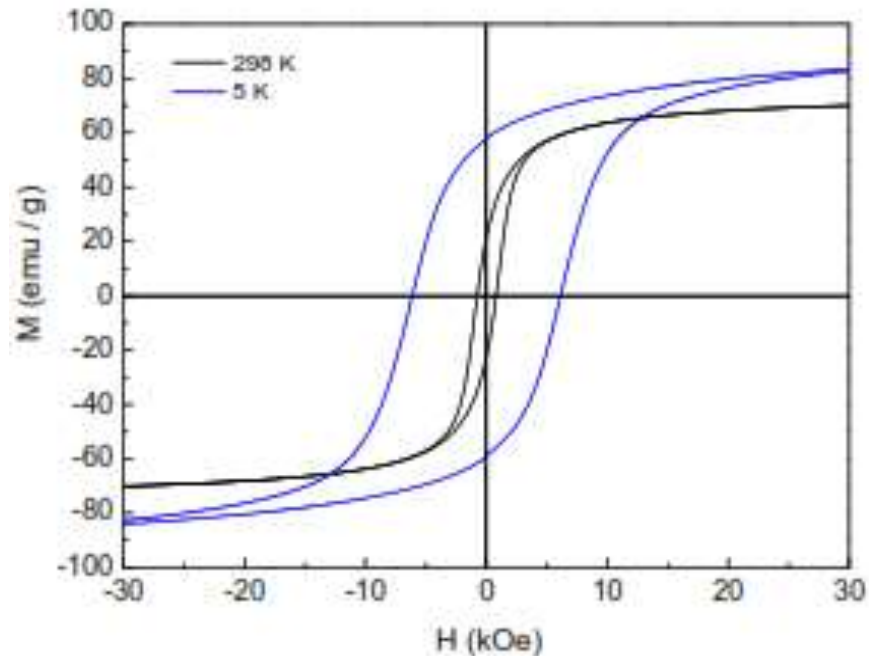


Figura 1. 6 Ciclos de histéresis de la muestra CoFe(50:100)mA-80°C a 298K y 5 K
Fuente: Mazarío, 2015

Jaimes et al. (2019), sintetizaron y caracterizaron nanocompuestos de ferrita de cobalto, empleando agitación por sonicación y burbujeo de Ar mediante el método de coprecipitación empleando nitratos cobaltosos y nitrosos, obteniendo nanopartículas con un tamaño promedio de 4nm y cristalizaron en la estructura cubica espinela; sin embargo, se obtuvo una fase secundaria de Fe_2O_3 , esta fase no deseada de hematita es por la manera que se realizó la agitación de la solución precursora y el precipitado, durante la síntesis (**Figura 1.7**).

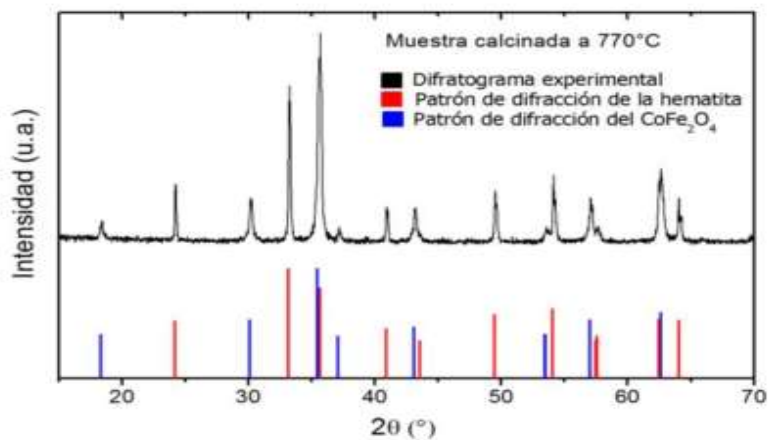


Figura 1.7 Difractograma de la muestra calcinada a 770 °C
Fuente: Jaimes et al., 2019

Esto nos permite concluir que la agitación por sonicación no es la más apropiada para la síntesis de nanopartículas de ferritas por el método de coprecipitación. Por otro lado, las mediciones magnéticas, determinó que, a temperatura ambiente, el compuesto sintetizado no presenta comportamiento superparamagnético (**Figura 1.8**) (Jaimes et al., 2019).

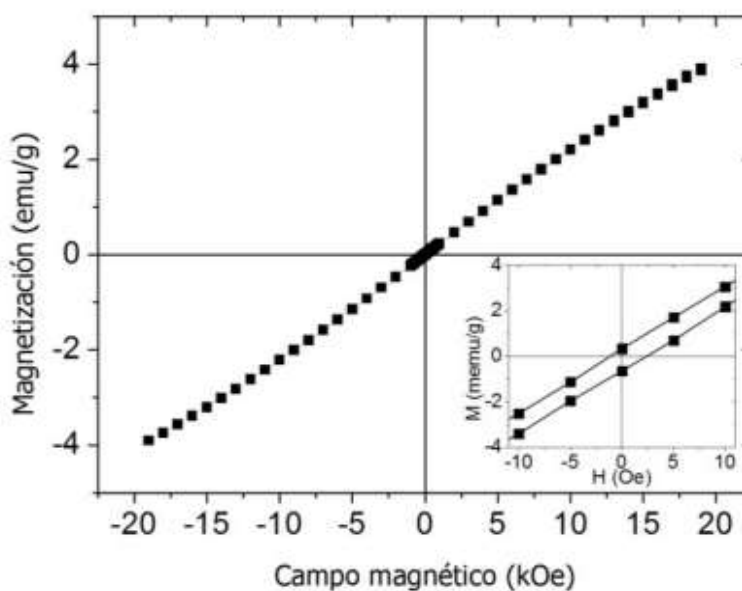


Figura 1.8 Curva de magnetización en función del campo magnético aplicado, a temperatura ambiente, para el nanocompuesto sintetizado.

El recuadro insertado muestra la curva M vs. H, alrededor de $H = 0$ Oe

Fuente: Jaimes et al., 2019

Ortiz Nova & Salazar Duarte (2023), establecieron que las nanopartículas de ferritas de cobalto tipo espinela se han investigado en los últimos años debido sus notables propiedades magnéticas y su amplio campo de aplicación. Este proyecto buscó sintetizar ferritas de cobalto mediante el método sol-gel variando algunas condiciones de síntesis como tiempos de reacción, temperatura de calcinación y agente quelante, para su posterior uso en catálisis heterogénea. Con el fin de determinar la estructura cristalina y morfología de los sólidos obtenidos se realizó la caracterización del material mediante DRX, SEM y TEM. Al realizar las variaciones mencionadas a la metodología, se identificaron las condiciones de síntesis más adecuadas que garantizaron una reproducibilidad de la metodología en los laboratorios de la UDCA, siendo estas 3h de reacción a 80°C, temperatura de calcinación 600°C por 12h y agente quelante ácido cítrico. Bajo estas condiciones se obtuvieron materiales con parámetros de red aproximado de 8.37 nm con tamaños de cristal ente 20.64 nm y 26.31 nm con nanoestructuras irregulares, sin uniformidad de tamaños ni morfología.

1.2 Efectos de los parámetros de síntesis en las propiedades magnéticas

Briceño et al. (2012), sintetizaron nanopartículas de ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) usando polietilenglicol como surfactante en un sistema de reflujo simple y posteriormente se trataron térmicamente desde 200°C hasta 800°C en atmosfera de N_2 . Las muestras se caracterizaron utilizando: Difracción de rayos X, Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier, Microscopía Electrónica de Barrido, Microscopía Electrónica de Transmisión, Termogravimetría, Calorimetría Diferencial de Barrido, Área superficial y Magnetometría de Muestra Vibrante. Se obtuvieron nanopartículas que cristalizan con una estructura cúbica tipo espinela, un tamaño promedio entre 9 y 102 nm y un área superficial entre 77.6 y 14.9 m^2/g . Las medidas de

magnetización en función del campo aplicado verificaron la marcada influencia de las condiciones de síntesis sobre el tamaño de la partícula y por lo tanto sobre las propiedades magnéticas. La magnetización a campo máximo $M(H)$ mostró curvas de histéresis que no saturan al máximo campo utilizado, alcanzando una magnetización máxima de 44.62 emu/g.

Ristić et al. (2016), sintetizaron y caracterizaron las propiedades de las nanopartículas de ferrita de cobalto, preparando muestras de ferrita de cobalto combinando la coprecipitación de $\text{Co(OH)}_2/2\text{Fe(OH)}_3$ seguido del tratamiento hidrotérmal a 160°C . Se investigó el efecto de la coprecipitación, el pH y la duración de la autoclave sobre las propiedades de las muestras de ferrita de cobalto. Las mediciones magnéticas mostraron las características típicas de las nanopartículas de la ferrita de espinela y encajaron bien con los resultados de otras medidas, tal como se muestra en la **Figura 1.9**. Por otro lado, la capacidad de la espectroscopia FT-IR se demostró la detección de cantidades muy pequeñas (trazas) de $\alpha\text{-FeOOH}$ en la espectroscopia FT-IR.

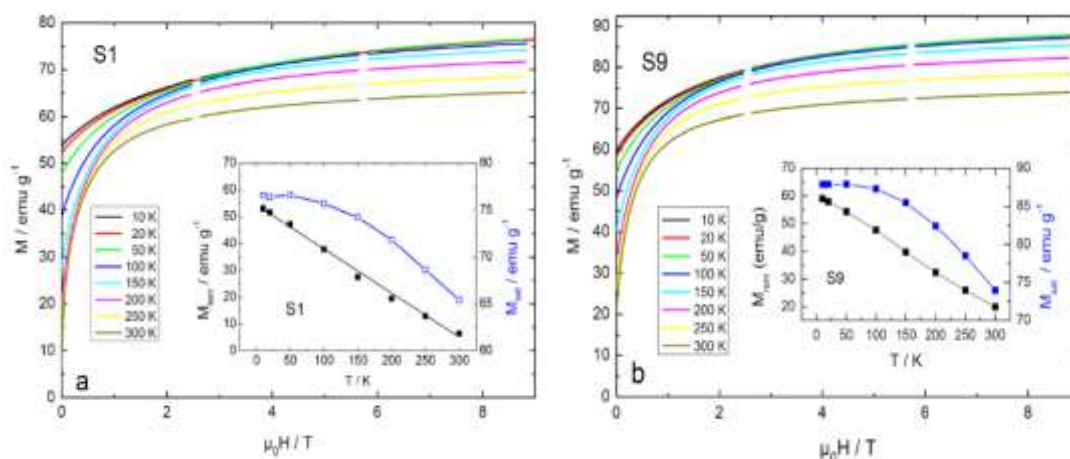


Figura 1. 9 Dependencia de campo del momento magnético a diferentes temperaturas para muestras S1 (a) y S9 (b). Recuadro: dependencia de la temperatura de la magnetización remanente M_{rem} y momento de saturación M_{sat}

Fuente: Ristić et al., 2016).

Zalite et al. (2016), sintetizaron y caracterizaron las propiedades de las nanopartículas de ferrita de cobalto y níquel, mediante tres métodos: síntesis química de plasma de alta frecuencia, autocombustión sol-gel y la tecnología de coprecipitación combinada con el método de síntesis hidrotermal. En la **Tabla 1.1** se puede observar que se obtuvo 75 emu/g como saturación de magnetización MS (síntesis química del plasma), 57 emu/g (síntesis hidrotermal) y 53 emu/g (síntesis por autocombustión) para la ferrita de cobalto, mientras que para la ferrita de níquel es 44, 30 y 29 emu/g respectivamente. Por otro lado, las propiedades magnéticas no se alteran significativamente ante un tratamiento térmico con respecto a las ferritas monolíticas, más bien se acercan al valor de esta (**Figura 1.10**).

Tabla 1. 1 Propiedades de las ferritas sintetizados

Sample	SSA, m ² /g	d ₅₀ , nm*	Crystallite size, nm	Phase composition	Saturation magnetization Ms, emu/g	Remanent magnetization Mr, emu/g	Coercivity Hc, Oe
CoFe ₂ O ₄ (plasma)	29	39	40±5	CoFe ₂ O ₄	75.4	32.0	780
CoFe ₂ O ₄ (combust.)	37	31	20±3	CoFe ₂ O ₄	53.4	20.3	1170
CoFe ₂ O ₄ (hydrotherm)	61	19	12±3	CoFe ₂ O ₄	57.3	17.3	575
NiFe ₂ O ₄ (plasma)	29	38	40±5	NiFe ₂ O ₄	44.2	10.0	74
NiFe ₂ O ₄ (combust.)	43	26	10±3	NiFe ₂ O ₄	29.0	6.0	140
NiFe ₂ O ₄ (hydrotherm.)	42	26	20±3	NiFe ₂ O ₄	39.0	2.6	23

Fuente: Zalite et al., 2016

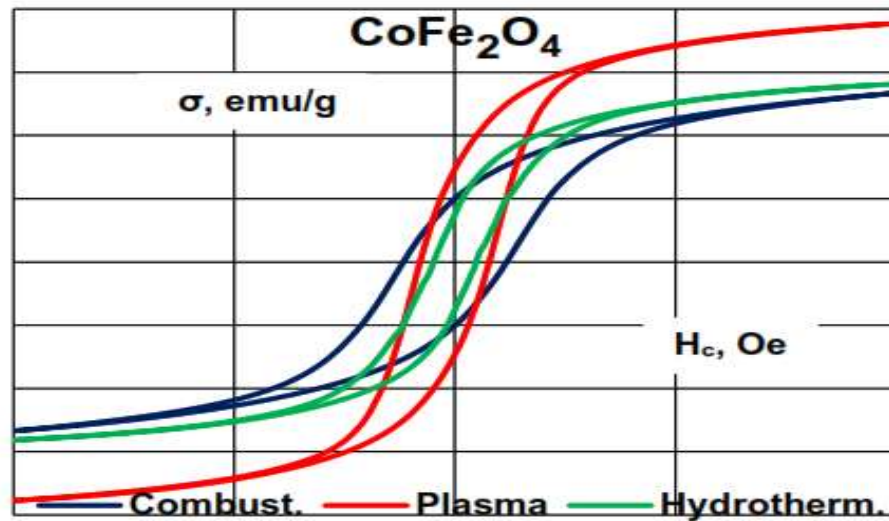


Figura 1. 10 Propiedades magnéticas de las ferritas sintetizadas por la autocombustión sol-gel y el método hidrotermal y en plasma **Fuente:** Zalite et al., 2016).

Flores et al. (2017), sintetizaron y caracterizaron nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe₂O₄) por el método de coprecipitación, partiendo de precursores como nitrato de cobalto, cloruro férrico, sulfato ferroso y de níquel, desarrollando tres materiales tipo núcleo-coraza de diferente anisotropía magnética y composición, para evaluar sus propiedades como tamaño de cristal, magnetización de saturación y efectuar su recubrimiento con moléculas orgánicas. Por otro lado, contrastando las curvas de un material con y sin recubrimiento se determinó que hay una atenuación en las propiedades magnéticas de las ferritas elaboradas, ya que el silicio es diamagnético y es parte del recubrimiento (**Figura 1.11**).

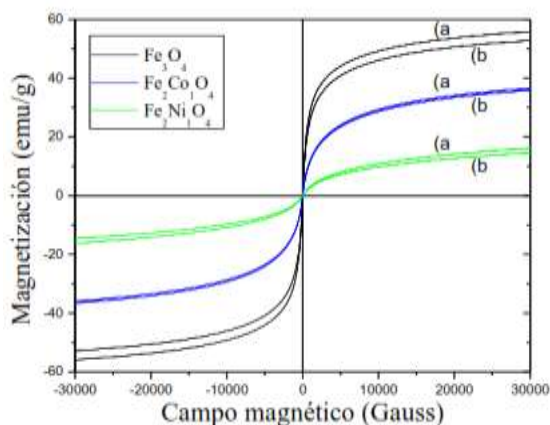


Figura 1. 11 Curvas de magnetización de los materiales sintetizados, donde (a) es el material sin recubrir y (b) es el material recubierto con amino silano (Flores et al., 2017).

Zalite et al. (2018), sintetizaron mediante cuatro métodos y caracterizaron nanopartículas de ferrita de cobalto y níquel (CoFe_2O_4 - NiFe_2O_4). Las ferritas sintetizadas resultaron materiales monofásicos nanocristalinos con un tamaño de cristalito de 10 - 40 nm, asimismo se observó que los resultados de las propiedades magnéticas están entre 53 - 75 emu/g, tal como se muestra en la **Tabla 1.2** y en la **Figura 1.12** y **Figura 1.13**.

Tabla 1. 2 Propiedades de los nanopulvos de ferrita sintetizados

Sample	SSA, m^2/g	d_{50} , nm^*	Crystallite size, nm	Phase composition	Saturation magnetization M_s , emu/g	Remanent magnetization M_r , emu/g	Coercivity H_c , Oe
CoFe_2O_4 (plasma)	29	39	40	CoFe_2O_4	75.4	32	780
CoFe_2O_4 (combust.)	37	31	20	CoFe_2O_4	53.4	20.3	1170
CoFe_2O_4 (hydrotherm)	54	19	10-Dic	CoFe_2O_4	50.1	12.6	390
CoFe_2O_4 (spray)	84	14	-	p.a. NiFe_2O_4 , $\text{FeO}(\text{OH})$	-	-	-
NiFe_2O_4 (plasma)	29	38	40	NiFe_2O_4	44.2	10	74
NiFe_2O_4 (combust.)	43	26	10	NiFe_2O_4	21.4	2.3	81
NiFe_2O_4 (hydrotherm.)	42	26	22	NiFe_2O_4	39	2.6	23
NiFe_2O_4 (spray.)	85	13	-	p.a. NiFe_2O_4 , $\text{FeO}(\text{OH})$	-	-	-

Fuente: Zalite et al., 2018).

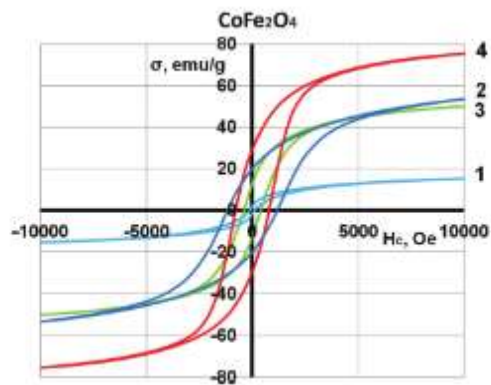


Figura 1.12 Propiedades magnéticas de las ferritas sintetizadas a 450°C por el método de aspersión (1), combustión (2) hidrottermal (3) y en plasma (4)

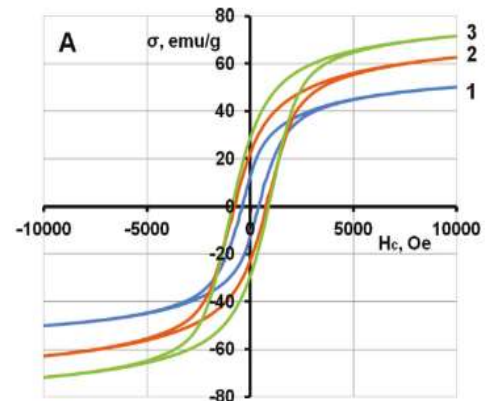


Figura 1.13 Las propiedades magnéticas de la muestra CoFe_2O_4 después del tratamiento térmico a 400°C (1), 600°C (2) y 800°C (3)

Fuente: Zalite et al., 2018).Zalite et al., 2018

Por otro lado, se observó que las propiedades magnéticas no tienen una relación con el tipo de método de síntesis, también resultó la magnetización de saturación de CoFe_2O_4 en 80 a 84 emu/g y de 46 a 48 emu/g para el NiFe_2O_4 asimismo se verificó que el tamaño de grano y magnetización para las ferritas están influenciadas por la temperatura, mientras que la coercitividad disminuye (**Figura 1.14**) (Zalite et al., 2018).

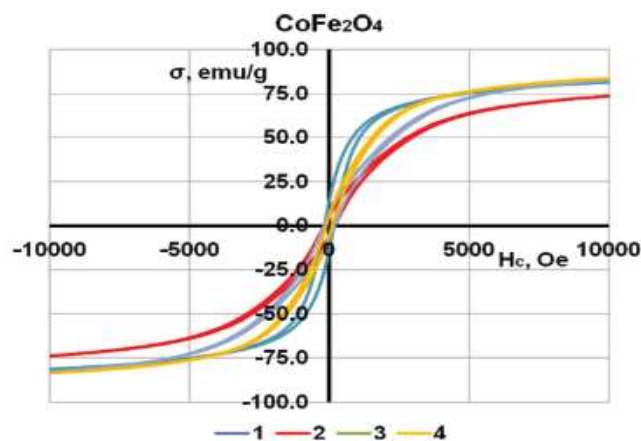


Figura 1.14 Propiedades magnéticas de la ferrita CoFe_2O_4 , sintetizada a 1200°C a partir de diferentes polvos: 1-hidrottermal, 2-secado por aspersión, 3-combustión, 4-plasma

Fuente: Zalite et al., 2018).Zalite et al., 2018

Bhagwat et al. (2019), sintetizaron y caracterizaron nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) mediante el método autocombustión sol-

gel utilizando tres combustibles etilenglicol, glicina y urea empleando nitratos de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Se observó la formación de fase pura de ferrita de cobalto, tal como se observa en la **Figura 1.15**, con estructura de espinela cúbica para todas las muestras, también se vio que el tamaño de partícula más pequeño (15.11nm) se obtuvo empleando urea como combustible.

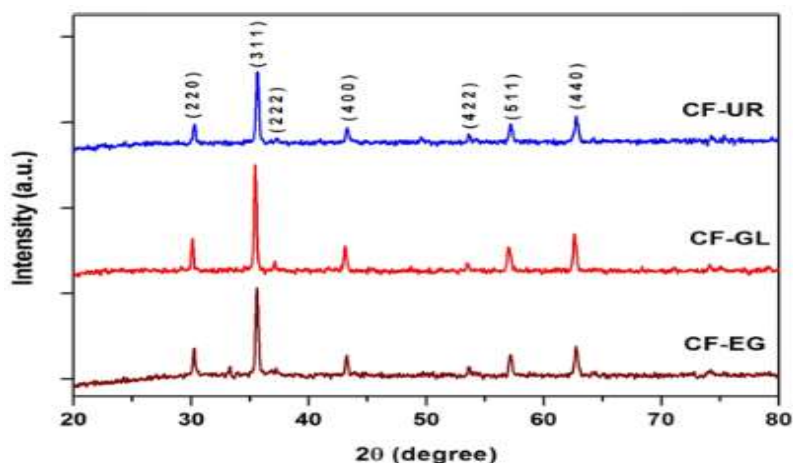


Figura 1.15 Padrón de difracción de rayos X de muestras de CoFe_2O_4
Fuente: Bhagwat et al., 2019).

Por otro lado, la magnetización de saturación mejora, la coercitividad y otros parámetros magnéticos obtenidos. Por los gráficos M-H mostrados en la **Figura 1.16** se confirmaron el comportamiento no superparamagnético de las muestras, asimismo se observó que el uso de etilenglicol como combustible resultan en propiedades magnéticas mejoradas (Bhagwat et al., 2019).

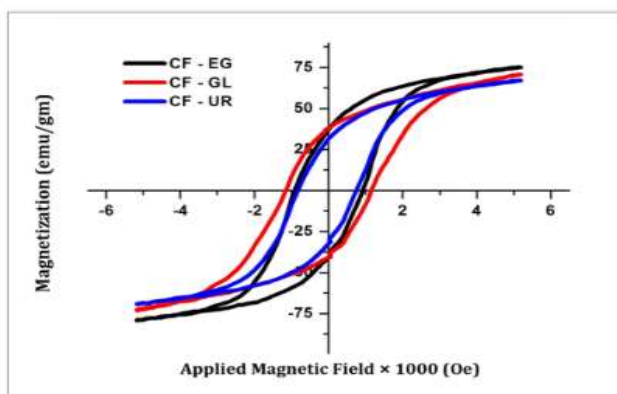


Figura 1.16 Curvas M-H de muestras de CoFe_2O_4

Fuente: Bhagwat et al., 2019).

CAPITULO II

EL MARCO TEÓRICO Y EL MARCO CONCEPTUAL

2.1 Magnetismo

El magnetismo de las nanopartículas es un área de intenso desarrollo que involucra muchos campos. La interacción de su estructura atómica con el campo magnético resulta en las propiedades magnéticas de un material. En la actualidad las aplicaciones del magnetismo se encuentran en plena expansión y permiten que sea uno de los pilares más importantes de la ciencia y la tecnología moderna. En la **Figura 2.1** se puede observar las líneas de inducción magnética (Chamé, 2013).

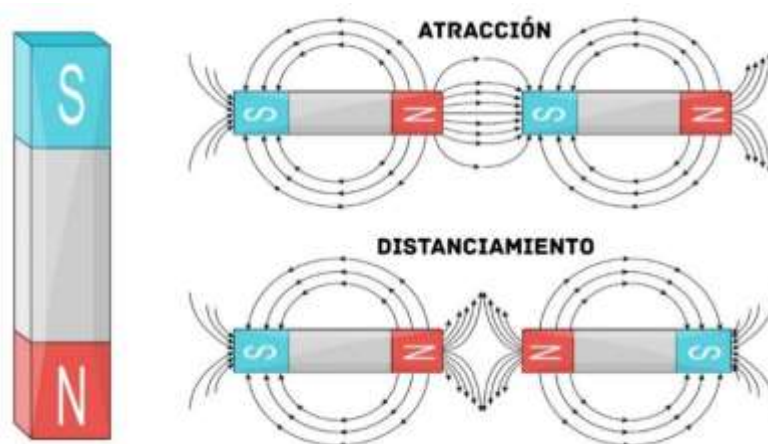


Figura 2. 1 Líneas de inducción magnética, formadas por limaduras de hierro, que representan la fuerza de magnetización de un campo cerca de un grupo de imanes

Fuente: Bozorth, 1951

Los dipolos magnéticos atómicos presentes en una sustancia inducen a los fenómenos magnéticos en ésta. Estos dipolos son el resultado del movimiento de los electrones alrededor de su núcleo atómico, y debido a los momentos magnéticos de los núcleos atómicos (Chamé, 2013).

2.1.1 Tipos de Magnetismo

En la revisión de la literatura dice que todas las sustancias presentan ciertas propiedades magnéticas a todas las temperaturas, independientemente de su composición y estado. A continuación, revisaremos los diversos tipos de magnetismo que se han observado en los sólidos (**Tabla 2.1, Figura 2.2**).

En términos generales, hay cinco tipos básicos de magnetismo:

- a) Diamagnetismo
- b) Paramagnetismo
- c) Ferromagnetismo
- d) Ferrimagnetismo
- e) Antiferromagnetismo.

En esta lista, el metamagnetismo no está incluido porque es simplemente un fenómeno en el que el antiferromagnetismo es reemplazado por ferromagnetismo tras la aplicación de un fuerte campo magnético o una disminución de la temperatura.

Tabla 2. 1 Criterios para clasificación el tipo de magnetismo

Criterios para clasificación	Diamagnetismo	Paramagnetismo	Ferro- Ferri-magnetismo
Susceptibilidad relativa, X	<0	>=0	>0
Permeabilidad, u	<1	>=1	>1

Fuente: Elaboración propia

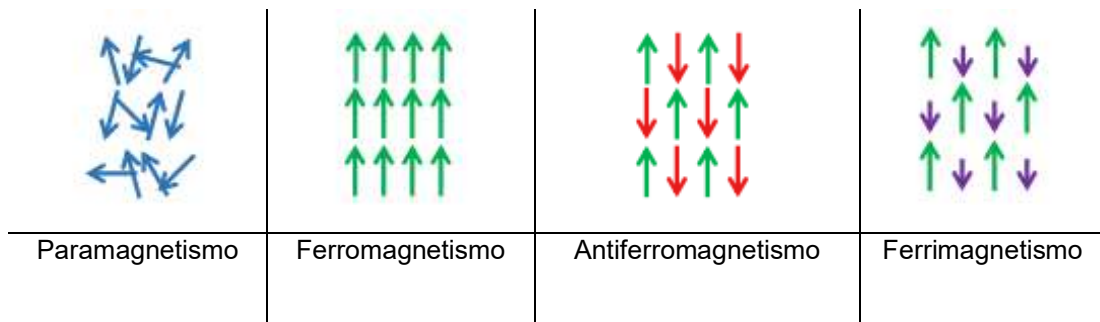


Figura 2. 2 Disposición de giro (Spin) en un cristal o dominio.

Fuente: Elaboración propia

a) Diamagnetismo

Las sustancias diamagnéticas son aquellas que al ser colocadas en un campo magnético sus dipolos se orienten en sentido contrario al del campo aplicado, tal como se puede observar en la **Figura 2.3**, es decir, se oponen obteniendo un campo final de menor valor que el inicial. Estos materiales resultan de los momentos magnéticos negativos inducidos en todas las sustancias por la aplicación de un campo magnético externo. Este comportamiento, llamado diamagnetismo, da una permeabilidad relativa de unos 0.99995 (o susceptibilidad negativa de alrededor de 10^{-5}). En un material diamagnético, la dirección de magnetización(M) es opuesta a la dirección del campo aplicado(H)^[24] El campo magnético en el interior de un material diamagnético será menor que el campo aplicado. El sentido opuesto de la magnetización al campo aplicado hace que los materiales diamagnéticos sean repelidos por los imanes, siendo ésta la característica principal que los identifica.

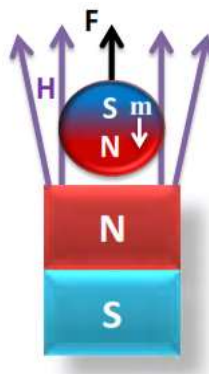


Figura 2. 3 Material diamagnético que es repelido al contacto con un imán.

Fuente: Chamé 2013

Para los materiales diamagnéticos la susceptibilidad magnética permanece constante al variar la temperatura, por lo que se deduce que todos los materiales se hacen diamagnéticos por encima de una temperatura límite, conocida como temperatura de Curie (Chamé, 2013).

b) Paramagnéticos

Los materiales paramagnéticos presentan una susceptibilidad magnética positiva y $X_m < 1$, la cual proviene de los dipolos magnéticos permanentes que son capaces de ordenarse bajo la influencia de un campo externo. Sin embargo, debido a que los dipolos no interactúan o están débilmente acoplados, se requieren campos magnéticos extremadamente grandes para llevar a cabo dicha alineación. Algunos dipolos se alinean en posiciones paralelas y otros en posiciones antiparalelas con respecto al campo, como se ilustra en **Figura 2.4**.

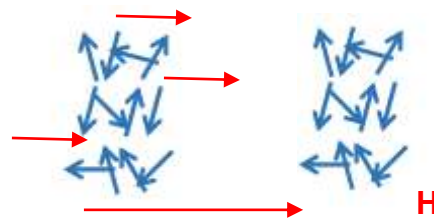


Figura 2. 4 Alineación de los dipolos dentro de un material al aplicarles un campo externo H.

Fuente: Chamé, 2013; Sun & Murray, 1999

Entre más grande sea el campo magnético aplicado los dipolos tienden a alinearse con mayor precisión, provocando un mayor momento magnético neto por unidad de volumen, que es precisamente la magnetización. Sin embargo, en ausencia de campo externo los dipolos se orientan al azar. Es decir, los materiales paramagnéticos son materiales atraídos por imanes, pero no se convierten en materiales permanentemente magnetizados (Chamé, 2013; Sun & Murray, 1999).

c) Ferromagnetismo.

Este efecto magnético data de los orígenes históricos del estudio del magnetismo debido a que es fácilmente observable (Chamé, 2013).

El ferromagnetismo está presente en aquellos materiales que se imantan fuertemente al ser colocados en un campo magnético, se caracterizan por retener su magnetización aun en ausencia de un campo externo, la cual es la base de los imanes permanentes (**Figura 2.5**). Sin embargo, aun cuando el material puede presentar una magnetización permanente grande, puede presentar también un estado en el que posee poca o ninguna magnetización permanente. Este comportamiento ferromagnético es causado por los niveles de energía no totalmente ocupados en el nivel 3d del hierro, níquel y cobalto. También se observa un comportamiento similar en otros materiales, incluyendo el gadolinio (Gd), dando grandes susceptibilidades que se aproximan a 10^6 . De manera similar a los ferroeléctricos, la susceptibilidad de los materiales ferromagnéticos se comporta como materiales paramagnéticos y su susceptibilidad está dada por la siguiente ecuación (Ley de Curie -Weiss):

$$\chi_m = \frac{C}{(T - T_c)} \quad (2.1)$$

Donde:

C : Constante que depende el mineral.

T_c : Temperatura de Curie

T : Temperatura por encima de T_c

En conclusión, la misma ecuación también describe el cambio en la permitividad dieléctrica de los ferroeléctricos arriba de la temperatura de Curie. En forma semejante a los ferroeléctricos, los materiales ferromagnéticos presentan la formación de dominios de ciclo de histéresis y dominios magnéticos (Chamé, 2013).

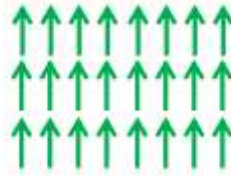


Figura 2. 5 Alineación de los momentos dipolares magnéticos en materiales ferromagnéticos.

Fuente: Brostow, 1981.

A temperaturas ordinarias los pares orientadores son tan grandes que las vibraciones térmicas no pueden destruir esta alineación. Por lo que la magnetización en los materiales ferromagnéticos es máxima, la cual se presentaría en los materiales paramagnéticos, si todos los dipolos estuvieran perfectamente orientados en una dirección dada.

Los dipolos están forzados a mantener una orientación paralela. Sin embargo, cuando se calienta la sustancia ferromagnética a una temperatura muy elevada los movimientos térmicos son capaces de destruir la alineación haciendo que el material cambie su comportamiento al de una sustancia paramagnética (Brostow, 1981).

d) Antiferromagnetismo

En estos materiales los momentos magnéticos producidos en los dipolos circundantes se alinean oponiéndose unos a otros en el campo magnético, teniendo una magnetización nula, tal como se observa en la **Figura 2.6**. La diferencia entre el antiferromagnetismo y el ferromagnetismo es la interacción entre los dipolos circundantes, ya sea que se refuercen o se opongan entre sí (Hou & Sellmyer, 2017).



Figura 2. 6 Alineación de los momentos dipolares magnéticos en materiales antiferromagnéticos.

Fuente: Hou & Sellmyer, 2017

En las sustancias antiferromagnéticas los momentos magnéticos pueden dividirse en dos subredes, que se interpenetran mutuamente, en la que todos los dipolos asociados a una de las subredes son paralelos entre sí mientras que son antiparalelos con respecto a los dipolos de otra subred. Como los efectos de las dos subredes se compensan, no dan lugar a campos magnéticos exteriores y el campo magnético es cero. La susceptibilidad magnética es pequeña (casi cero) y positiva. Algunos ejemplos de antiferromagnéticos son compuestos como la hematita (Fe_2O_3), el fluoruro de níquel (NiF_2) o el óxido de hierro (FeO).

En materiales como el manganeso, cromo, el MnO y el NiO , los momentos magnéticos producidos en dipolos cercanos quedan alineados en oposición a algún otro en el campo magnético, incluso si la fuerza de cada dipolo es muy alta (Sun & Murray, 1999).

e) Ferrimagnetismo

El Ferrimagnetismo está presente en aquellos materiales que se imantan análogamente al ser colocados en un campo magnético, pero menor, a los materiales ferromagnéticos.

Algunos materiales de este tipo son cerámicos y buenos aislantes de la electricidad. Entonces, en estos materiales, las pérdidas eléctricas (conocidas como pérdidas por corrientes parasitas) son menores en comparación con los materiales ferromagnéticos metálicos. Las ferritas se utilizan en numerosas aplicaciones de alta frecuencia (Chamé, 2013).

2.1.2 Ciclo de histéresis

La histéresis depende en gran medida de la nanoestructura o "microestructura" del imán y, por lo tanto, es un fenómeno a nanoescala. En contraste con las propiedades intrínsecas, como el momento y la anisotropía magnéticos, la histéresis o las propiedades "extrínsecas" se realizan en escalas de longitud superiores a 1 a 2 nm

y en desequilibrio con naturaleza. El carácter de no equilibrio de la histéresis significa que las configuraciones de magnetización $M(r)$ se capturan en mínimos de energía metaestable, protegidos por barreras de energía relacionadas con la anisotropía. Expresadas en unidades de temperatura, estas barreras de energía son mucho más altas que la temperatura ambiente, por lo que la inversión de magnetización significa que el campo externo reduce las barreras de energía a cero, que es básicamente un magnetismo de temperatura cero (Askeland & Wright, 2016).

La histéresis sucede cuando un material o sustancia adquiere una propiedad por estímulos externos y, al retirarle dicho estímulo, continúa manteniendo cierta magnitud o cantidad de esa propiedad generada. La causa de este ciclo es la dificultad que presenta el desplazar las paredes entre dominios. Las imperfecciones del cristal tienden a anclar las paredes, que como consecuencia no se mueven suavemente con el campo aplicado. Esta histéresis, cuando es muy grande, permite la existencia de imanes permanentes (Brostow, 1981).

Dentro del ciclo de histéresis magnético podemos distinguir los siguientes puntos básicos, esquematizados en la **Figura 2.7**. El alineamiento dipolar lleva a la saturación de la magnetización (punto 3), a una remanencia (punto 4) y a un punto coercitivo (punto 5), finalmente el incremento de la intensidad alinea los dominios hacia la saturación en dirección opuesta (punto 6) (Puntes et al., 2002).

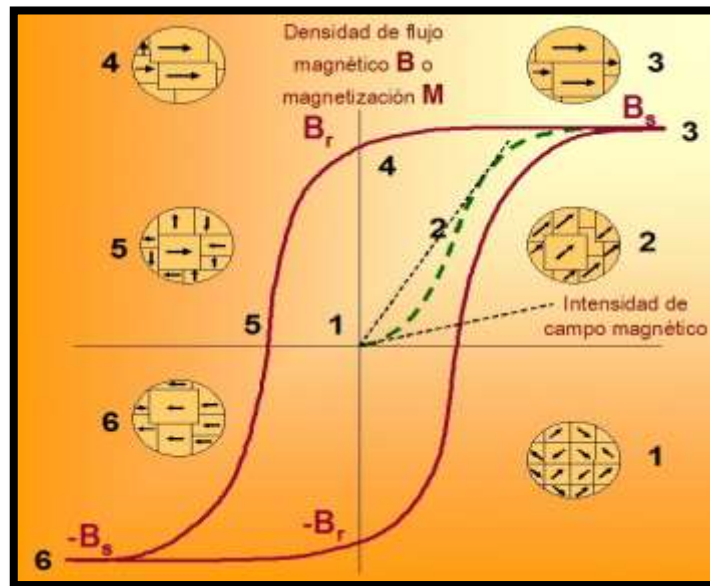


Figura 2.7 Ciclo de histéresis ferromagnético que muestra el efecto del campo magnético sobre la inducción magnética o la magnetización.

Fuente: Puentes et al., 2002

Hc: Conocido como campo coercitivo (punto 5).

Br: Inducción magnética remanente (punto 4).

Bs: Inducción magnética de saturación (punto 3)

Ms: Imanación de saturación (punto 3).

Ur: Permeabilidad relativa (punto 2)

El ciclo de histéresis es una representación gráfica de los estados por los que pasa un material a lo largo del ciclo de trabajo, tal como se observa en la **Figura 2.8**. De acuerdo con el ciclo de histéresis que presentan los materiales éstos pueden utilizarse en aplicaciones específicas. Un ciclo de histéresis que presenta una curva ancha resulta adecuado para equipos de memoria magnética e imanes permanentes. Un ciclo de histéresis con una curva en el rango medio (se magnetiza y desmagnetiza con mayor facilidad) se puede utilizar en memorias de computadora. Finalmente, un ciclo de histéresis estrecho (implica una pequeña cantidad de energía disipada, invirtiendo repetidamente la magnetización) es útil en transformadores y otros dispositivos de corriente alterna, donde una histéresis nula sería óptima.

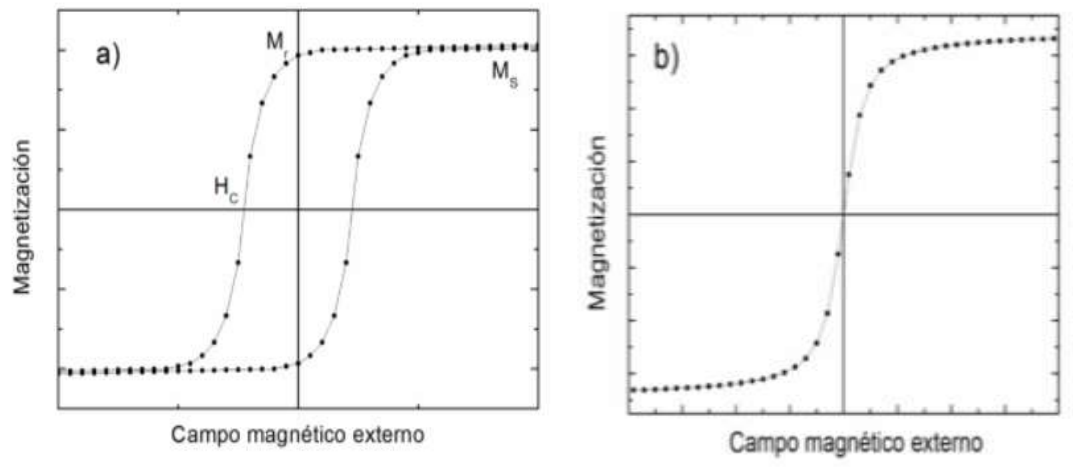


Figura 2. 8 a) Ciclo de histéresis de un material ferro- o ferrimagnético y parámetros magnéticos que se pueden obtener del análisis. b)Ciclo de histéresis de un material superparamagnético
Fuente: Mazarío, 2015

2.1.3 Superparamagnetismo

El súperparamagnetismo es un fenómeno que presentan algunos materiales magnéticos, los cuales muestran propiedades paramagnéticas aún debajo de determinadas temperaturas críticas (T_c). Es un fenómeno de pequeña escala, en el cual la energía requerida para cambiar la dirección del momento magnético de una partícula es comparable con a la energía térmica ambiente. De ese modo, el grado de partículas que invierten su dirección aleatoriamente es bastante significativo.

El comportamiento superparamagnético comparte algunas características del ferromagnetismo y el paramagnetismo: se comportan como sustancias paramagnéticas de momento magnético muy grande, ya semejanza de los ferromagnéticos, pueden exhibir ciclos de histéresis magnéticos en la susceptibilidad, pero sólo por encima de cierta frecuencia crítica a partir de la cual el momento magnético inducido no es capaz de seguir la dirección del campo aplicado. El material superparamagnético no presenta el efecto de histéresis magnética y tiene una pendiente menos pronunciada, lo cual indica que la intensidad de imanación se adquiere de forma más

gradual. En la **Figura 2.9** se ve el comportamiento superparamagnético del NiFe_2O_4 a una temperatura de 300 K (27°C). En este material se observa un aumento más brusco de la intensidad de imanación hasta los 25000 Oe, de ahí en adelante el aumento es bastante más lento, manteniéndose la imanación ahora casi constante. Un aspecto bastante curioso de este material es que a temperaturas de alrededor de 5 K (-268°C) tiene un comportamiento ferrimagnético.

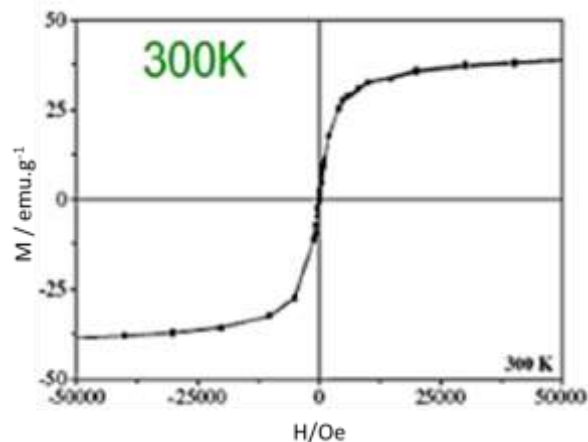


Figura 2. 9 Gráfica H/M del NiFe_2O_4 a 300 K, se observa un comportamiento superparamagnético.

Fuente: Mazarío, 2015

2.2 Ferritas

Las ferritas son una de las clases más utilizadas de óxidos magnéticos, el óxido ferroso o férrico es el principal componente de las partículas magnéticas, aunque también se emplean metales divalentes, como hierro, níquel, cobalto, etc. (Hutchinson & Evans, 2000).

Las ferritas están representadas generalmente por la fórmula MOFe_2O_3 . En el caso particular en el que el óxido ferroso se combina con el férrico, se forma magnetita, que es un tipo particular de ferrita (Fe_3O_4)^[29]. La estructura cristalina que corresponden a las ferritas son las espinelas inversas, como se puede observar en la **Figura 2.10**. Las ferritas son materiales blandos importante debido a sus propiedades eléctricas y magnéticas únicas y debido a su anisotropía magnetocristalina, alta resistividad eléctrica, estabilidad química y dureza mecánica. Las propiedades magnéticas de las nanopartículas

muestran una fuerte dependencia del tamaño, la forma y composición química. El control de tamaño y forma en nanopartículas es uno de los principales temas a mejorar en la ruta de síntesis química y uno de los temas que representa un área de investigación intensiva.

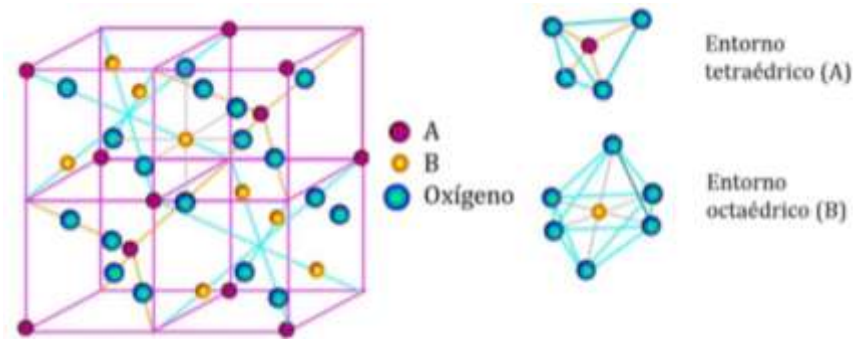


Figura 2. 10 Estructura cristalina de una espinela y conformación de los sitios tetraédricos (A), octaédricos (B).

Fuente: Hutchinson & Evans, 2000).

2.2.1 Propiedades De Las Ferritas

Las ferritas forman una clase de óxidos magnéticos tecnológicamente importantes que exhiben interesantes propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas relacionadas con la naturaleza de los cationes, su estructura electrónica y el sitio de ocupación.

Las ferritas más comúnmente referenciadas en la bibliografía son las de Fe, Mn, Co, y Ni, su comportamiento es ferrimagnético.

- **Propiedades estructurales:** Las ferritas cristalizan en una estructura de espinela inversa, esta 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 M(II) ocupan la otra mitad de los huecos octaédricos.
- **Propiedades magnéticas:** Las ferritas más comúnmente (Fe, Mn, Co, y Ni), presentan un comportamiento ferrimagnético es decir presenta un momento magnético permanente al igual que los materiales ferromagnéticos, pero en este caso la ordenación entre átomos o iones hace que sus momentos se anulen parcialmente.
- **Propiedades eléctricas:** Las ferritas muestran propiedades casi metálicas. Para que un compuesto sea un semiconductor, la

característica esencial es que la separación entre la banda de valencia de los orbitales y la banda de conducción sea menor de 5E_v; esta condición se cumple para las ferritas.

- **Propiedades ópticas:** Las ferritas muestran diversos colores. Las tonalidades más rojas de hematita y, en menor medida, de ferroxihita son debidos a caras octaédricas que comparten entre los cuales la distancia Fe – Fe es solo 0. 29nm. Las variaciones en la cristalinidad, la forma y el tamaño de partícula, la agregación y también la sustitución de cationes, causan variaciones en el color de un mineral en particular.

2.2.2 Aplicaciones de las ferritas

Las ferritas tienen una amplia gama de aplicaciones como resonancia magnética, espectroscopia, almacenamiento magnético de alta densidad, separación magnética, procesos catalíticos y de separación, para la recuperación de metales de aguas residuales y, más recientemente, en aplicaciones biológicas como terapia celular, reparación de tejidos, administración de fármacos, así como en sensores magnéticos para metabolitos y otras biomoléculas, biosensores, bioseparación, hipertermia, ferrofluidos, recubrimientos absorbentes de radar, guías de ondas en la región de gigaHertz, biomédicos y dispositivos clínicos, suspensión repulsiva para sistemas levitados, sensores de gas, para la fabricación de núcleos magnéticos de cabezales de lectura / escritura, para cintas digitales de alta velocidad o para grabación de discos. Son muchas las ventajas de utilizar nanopartículas magnéticas, en diferentes aplicaciones por su biocompatibilidad, gran superficie específica, buena actividad electrocatalítica y bajo costo.

Las ferritas se han utilizado como catalizadores para algunas reacciones industriales importantes como la oxidación, deshidratación y deshidrogenación de alcoholes, reacciones de alquilación y electrooxidación de glucosa. La eficacia catalítica de estos sistemas se debe a la capacidad de los iones metálicos para migrar entre las

subredes sin alterar la estructura, lo que hace que los catalizadores sean eficaces para muchas reacciones de transformación orgánica.

Las actividades catalíticas y electroquímicas de las ferritas dependen de su estabilidad, tamaño de partícula y distribución.

Las ferritas con tamaño en el rango de 10 - 20 nm son de gran interés, debido a su pequeño tamaño y alta magnetización, tales nanopartículas podrían usarse para unir y transportar proteínas, ácidos nucleicos y otras biomoléculas; podrían proporcionar un medio para monitorear e influir en los procesos celulares. Recientemente, se han investigado nanopartículas magnéticas para resolver diversos problemas ambientales, como la eliminación de iones metálicos tóxicos y elementos radiactivos, captura de patógenos microbianos y colorantes orgánicos, acelerando la coagulación de las aguas residuales, y remediación de contaminantes. Las nanopartículas magnéticas se pueden reutilizar después de la separación magnética al eliminar los compuestos tóxicos adsorbidos.

2.3 Propiedades Magnéticas de Nanomateriales

Los nanomateriales magnéticos se investigan hace mucho tiempo debido a sus propiedades científicas e importancia tecnológica en muchas áreas. Estas MNPs son una clase de materiales que pueden manipularse bajo la influencia de un campo magnético externo.

La capacidad de las MNPs de guiarse por un campo magnético externo se conoce como "acción a distancia", combinado con su baja citotoxicidad y la intrínseca penetrabilidad de los campos magnéticos en el tejido humano, se abre muchas aplicaciones que implican el transporte y/o inmovilización de entidades biológicas. En aplicaciones biomédicas el uso de nanomateriales con características magnéticas ha sido estudiado en los últimos años, debido a las ventajas que provee (Gupta & Gupta, 2005). En nuestro caso, las nanopartículas magnéticas están formadas por ferritas de cobalto (CoFe_2O_4) siendo materiales compatibles con el ser humano.

Investigando (en la literatura) se pudo observar que hay diversos métodos de síntesis de MNPs, entre los más estudiados se encuentra el método de coprecipitación. Esta síntesis se lleva a cabo mezclando estequiométricamente una sal de cobalto (II) con una sal de hierro en una relación molar de 1 a 2 en medio básico. Este método es ampliamente usado debido a su simplicidad y su bajo costo.

La formación de nanopartículas por este método de síntesis hace que exista dos etapas: nucleación y crecimiento, se ha observado que la síntesis por coprecipitación presenta una gran cantidad de parámetros operativos que afectan el tamaño y distribución de tamaño de las partículas, como la temperatura, la velocidad de dosificación de los reactivos y la velocidad de agitación [José de Jesús Ibarra, et al. (2017)].

En la presente tesis se propone un análisis sistemático para determinar el efecto que tiene la velocidad de agitación, la dosificación de los reactivos, la temperatura y la naturaleza química de los reactivos sobre el tamaño y distribución de tamaño de las MNPs, para finalmente obtener la combinación de parámetros que permitan satisfacer un tamaño adecuado y puedan ser empleadas en diversas aplicaciones.

2.4 Nanomateriales Magnéticos de Metal (Fe, Co y Ni)

Fe, Co y Ni son tres elementos ferromagnéticos comunes que sirven como estructura de columna vertebral de toneladas de materiales magnéticos en nuestra vida moderna. Las propiedades magnéticas de Fe, Co y Ni se dan en la **Tabla 2.2**. El estudio de estos a nanoescala son fundamental y tecnológicamente importantes. Con técnicas controladas de estabilización y tratamiento de superficies, estos materiales a nanoescala pueden encontrar muchas aplicaciones importantes, que van desde ferrofluidos, biomedicina, hasta catálisis (Sun & Murray, 1999).

Sintetizar estos nanomateriales con la dimensión deseada y los controles de propiedad es fundamental para sus aplicaciones prácticas.

El precursor común utilizado para obtener Fe metálico es $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Este es un compuesto organometálico metaestable con la entalpía de formación estándar $-185 \text{ kcal mol}^{-1}$. A pesar de su fácil potencial de descomposición, tiene una cinética de descomposición diferente, debido a la formación de varios grupos. En general, utilizar la descomposición de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ para generar nanomateriales de Fe se puede lograr mediante calor o sonicación. Una vez producidos, estos nanomateriales necesitan algunas protecciones adecuadas para mantenerse estables tanto química como coloidalmente para otras aplicaciones, especialmente para aplicaciones biomédicas (Puntes et al., 2000).

Tabla 2. 2 Propiedades de elementos ferromagnéticos Fe / Co / Ni

Elementos	σ_s a 0K	σ_s a 293K	T_c /K
Fe	222	218	1043
Co	162	161	1388
Ni	57	54	627

σ_s : Saturación de magnetización T_c : Temperatura de Curie
Fuente: Elaboración propia

Los métodos desarrollados para la síntesis de NPs de Fe pueden extenderse a la preparación de NPs Co y Ni también. Las NPs de Co metálicos en el rango de tamaño de 1.8 – 4.4 nm muestran comportamientos de histéresis, momentos magnéticos y temperatura de bloqueo dependientes del tamaño.

Además, la morfología de los productos finales se podría ajustar variando los parámetros de reacción, como la temperatura de reacción. Aquí, las partículas de Co se nuclean y crecen en las jaulas nanométricas de micelas inversas formadas al disolver las moléculas de surfactante en un disolvente apolar.

Desafortunadamente, el tamaño de los productos finales no pudo ajustarse con precisión cambiando la relación agua / surfactante. Para resolver este problema, se desarrolla un método de crecimiento de gérmenes para verificar que las partículas de Co puedan germinar en la primera etapa de la reacción como semillas, y luego como sitios de

nucleación para convertirse en partículas más grandes (De Barro et al., 2000).

El método conduce a la formación de NPs de Cobalto con una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) y sus ensamblajes de monocapa 2D espontáneos. Beneficiándose de la propiedad no controlada termodinámicamente de la síntesis en solución, las NPs de Co de 9 nm monodispersas con la simetría cúbica de la fase β del manganeso (denotado como ϵ -Co) se sintetizan mediante la reducción de CoCl_2 con trietilborohidruro de litio. El sintetizado de las NPs de ϵ -Co son magnéticamente suaves con una interacción dipolo reducida entre los NPs, el cual es beneficioso para estabilizar las NPs individuales durante el proceso de selección de tamaño y facilita la formación de matrices NPs ordenadas (Lu et al., 2007). Además, las formas de las NPs de Co pueden controlarse fácilmente mediante la estructura NPs. Por ejemplo, los nanodiscos de hcp-Co se obtuvieron mediante la descomposición térmica de di-cobalto-carbonilo $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en anhidro odiclorobenceno (DCB) asistido con ácido oleico (Hernando et al., 2005).

Se propuso una vía versátil para ajustar la forma y la relación de aspecto de nanocristales de Co para obtener nanobarras de Co mediante la descomposición de precursores organometálicos [$\text{Co}(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})$ ($\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12}$)] en anisol y mediante un proceso de autoorganización.

2.5 Métodos de Síntesis

Existe una gran variedad de técnicas capaces de crear nanomateriales con varios grados de calidad, rapidez y coste. Todas ellas se pueden agrupar en dos grandes grupos desde la antigüedad, “**bottom-up**” y “**top - down**”, aunque se trata de técnicas opuestas en cuanto a su filosofía de operación, convergen en su finalidad.

Las nanopartículas se forman generalmente mediante dos procesos diferentes (Askenland & Wright, 2016).

Top-Down: Basado en partículas más gruesas, el proceso Top-Down conduce a partículas más pequeñas principalmente vía trituración mecánica (Sánchez, 2011).

Bottom-Up: El procedimiento Bottom-Up da como resultado la formación de pequeñas partículas de áreas cristalinas que no corresponden a la red ideal (estructura defectuosa). Estas estructuras, que son difíciles de describir, son típicas de productos “cinéticos”, es decir, productos que no tuvieron tiempo suficiente para un crecimiento cristalino ideal (Tapia, 2005).

Se ha logrado una gran proporción de avances considerables en la síntesis de nanopartículas magnéticas estructuradas monodispersas y bien definidas con tamaños que van de 2 a 20 nm (Buendía, 2009).

2.5.1 Métodos físicos

Los métodos físicos tales como la molienda mecánica y condensación de gas inerte se basan en la subdivisión de los metales en bulto. Aunque estos métodos son utilizados para preparar diversos tipos de NPs, tienen la desventaja de ser poco efectivos para el control de tamaño, forma estructural y composición.

2.5.1.1 Molienda mecánica

El método mediante el cual se elaboran las NPs consiste en mezclar los polvos, aprovechando la energía mecánica del molino para efectuar ya sea una aleación, una reacción química en estado sólido o bien únicamente la reducción del tamaño de la partícula.

El proceso de molienda puede realizarse en seco o en húmedo, dependiendo de lo que se pretende obtener. La molienda en seco permite alear mecánicamente, así como el refinamiento de la partícula.

La molienda en húmedo permite solo refinar el tamaño de la partícula (Hutchinson & Evans, 2000).

El proceso se lleva a cabo colocando una mezcla de polvos elementales (o pre aleados) junto con varias bolas (el material puede ser acero de alta dureza, acero inoxidable o cerámica) en un recipiente (fabricado con ágata para prevenir la contaminación proveniente de la molienda).

La principal ventaja de la molienda mecánica es el bajo costo de producción de nanoestructuras (Palza et al., s.f.; Fan et al., 2010).

2.5.1.2 Condensación en gas inerte

La técnica de condensación de gas inerte permite preparar NPs magnéticas de hierro (Fe), cobalto (Co) y níquel (Ni). En esta técnica el metal es evaporado a temperaturas muy altas (~ 1500 °C) hacia un gas no reaccionante de alta pureza (por ejemplo, helio). Al colisionar con el gas inerte los átomos metálicos pierden su energía cinética y se condensan sobre una punta fría en forma de un polvo ultrafino. La condensación y evaporación del material respectivo se llevan a cabo en una cámara al vacío llenada con helio a baja presión (Knecht & Crooks, 2007).

Generalmente las NPs sintetizadas de esta forma son amorfas y presentan cierta cantidad de óxido en su superficie. La ventaja de este método es la posibilidad de controlar el tamaño final de los agregados modificando los parámetros del proceso como la temperatura, el tipo de gas y la velocidad de evaporación, lo cual permite la obtención de NPs con bajo contenido de impurezas (Wikipedia, 2023; Pierre, 1998).

2.5.2 Métodos químicos

Los métodos químicos son posiblemente los más usados para el desarrollo de NPs. En general estos métodos se basan en la precipitación de un núcleo constituido por unos pocos átomos metálicos

y su posterior crecimiento. Si el proceso de crecimiento logra controlarse de manera adecuada, es posible obtener una distribución monodispersa del tamaño de las NPs (Palza et al, s.f.).

2.5.2.1 Sol - gel

El proceso sol gel es un método de síntesis, la cual provee una nueva ruta para la preparación de vidrios, cerámicos, nanopartículas, geles, etc., tal como se puede observar en la **Figura 2.11** (Hutchinson & Evans, 2000; Shriver et al., 1998; Mesa, 2011).

El proceso sol-gel, se puede resumir como un conjunto de técnicas que nos permiten tener control de los procesos químicos involucrados durante la formación del material que se desea obtener. Esta técnica permite, entre otras cosas, el ahorro energético debido a que no se necesita sistemas de alto vacío o una elevada temperatura para sintetizar los materiales, como ocurre en el caso de la mayoría de los métodos físicos. Por otro lado, el poder controlar los procesos químicos durante la síntesis permite elaborar a priori esquemas de síntesis para evitar las pruebas de ‘ensayo y error. Las técnicas para obtenerlos son muchas, y dependen básicamente del precursor y del producto que se desea obtener, y las propiedades necesitadas (Hutchinson & Evans, 2000; Tartaj et al., 2003).

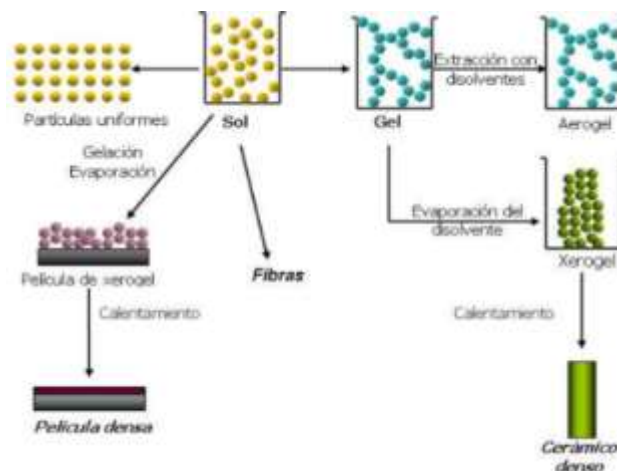


Figura 2.11 Rumbos del procedimiento sol-gel para obtener materiales en diferentes fases

Fuente: Montes de Oca et al., 2010).

2.5.2.2 Oxido reducción

Con este método de síntesis se pueden obtener NPs mediante la pérdida de los electrones de un átomo y su ganancia por otro átomo. La ganancia de electrones recibe el nombre de reducción y la pérdida de electrones es conocida como oxidación, el proceso global es conocido como reacción de redox (óxido - reducción).

La especie que suministra los electrones es el agente reductor y la que elimina electrones es el agente oxidante. Esto muestra que las reacciones redox son semejantes a la transferencia de protones, pero en vez de transferirse un protón ahora se transfieren uno o más electrones desde el agente reductor al agente oxidante, formando las NPs.

Este método en general no requiere de mucho tiempo, depende de la cantidad y el tipo de reactivo que se estén utilizando y el disolvente, provocando así la oxidación o reducción de los reactivos de manera casi instantánea (Shriver et al., 1998; Nurmi et al., 2005; Hsiang & Ren Qian Yao, 2007; Huang & Matijević, 1996).

2.5.2.3 Hidrotermal

El proceso de síntesis hidrotermal se refiere a las reacciones heterogéneas en un medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar de presión. Esta última puede variar dependiendo del solvente que se utilice. Este método consiste en colocar un líquido (generalmente agua) en un recipiente cerrado (autoclave) calentado por encima de su punto de ebullición, lo cual genera una presión superior a la atmosférica. De esta manera se logra disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales.

Una característica distintiva de la síntesis hidrotermal es que los reactivos que difícilmente se disuelven en agua pasan a la disolución por acción del propio disolvente o de mineralizadores (Mesa, 2011; Dehghan et al., 2008).

2.5.2.4 Poliol

Es una técnica prometedora para la preparación de NPs uniformes que podrían ser utilizadas para aplicaciones biomédicas como la obtención de imágenes en resonancia magnética.

Con este método se obtienen finas partículas metálicas debido a la reducción de sales metálicas disueltas y la precipitación directa del metal proveniente de la solución que contiene al poliol.

Este proceso fue usado inicialmente para la preparación de metales nobles como Ru, Pd, Pt, Au y otros como Co, Ni o Cu. También ha sido usado para la síntesis de otros materiales tales como aleaciones basadas en hierro.

En esta técnica, el líquido poliol actúa como el disolvente del precursor metálico, reductor y en algunos casos como un agente complejante para los cationes metálicos. La solución es agitada y calentada a una temperatura cercana al punto de ebullición del metal menos reducible (Lassalle et al., 2011).

2.5.2.5 Coprecipitación

La técnica de coprecipitación es una de las metodologías más comúnmente utilizadas para sintetizar materiales nanométricos, debido a que ofrece la posibilidad de obtener una gran cantidad de producto (Gómez, 2010). La técnica consiste en la oxidación en medio básico de sales metálicas en este caso Fe^{3+} con Co^{2+} o Ni^{2+} en una relación molar de 2:1 (Iida et al., 2007). De acuerdo con la metodología propuesta por Huang y Matijevi (1996), durante el proceso de coprecipitación, se forman inicialmente los hidróxidos de los metales correspondientes, los cuales reaccionan entre sí para formar las ferritas.

2.5.2.6 Descomposición térmica

Inspirado en la síntesis de semiconductores de alta calidad, nanocristales y óxidos en medios no acuosos por descomposición térmica, se han desarrollado métodos similares para la síntesis de partículas magnéticas con control de tamaño y forma. Los nanocristales magnéticos monodispersos con un tamaño más pequeño se pueden sintetizar esencialmente mediante la descomposición térmica de compuestos organometálicos en disolventes orgánicos de alto punto de ebullición que contienen tensioactivos estabilizantes.

El método de descomposición térmica también se utiliza para preparar nanopartículas metálicas. La ventaja de las nanopartículas metálicas es su mayor magnetización en comparación con los óxidos metálicos, lo cual lo hace especialmente interesante para los medios de almacenamiento de datos.

En la síntesis de nanopartículas de cobalto por el método de descomposición térmica, se puede controlar tanto su forma como su tamaño. Chaudret y colaboradores describieron la síntesis de nanobarras de cobalto y níquel (Knecht & Crooks, 2007).

2.5.2.7 Microemulsión

Una microemulsión es una dispersión isotrópica termodinámicamente estable de dos líquidos inmiscibles, donde el microdominio de uno o ambos líquidos se estabiliza mediante una película interfacial de moléculas de tensoactivo.

Las ferritas del tipo MFe_2O_4 (M: Mn, Co, Ni, Cu, Zn, etc.) se encuentran entre los materiales magnéticos más importantes y se han utilizado ampliamente para aplicaciones electrónicas. Las ferritas de espinela se pueden sintetizar en microemulsiones y micelas inversas. Por ejemplo, nanopartículas de $MnFe_2O_4$ con tamaños controlables de 4 a 15 nm aproximadamente se sintetizan mediante la formación de micelas

inversas de agua en tolueno con dodecibencenosulfonato de sodio (NaDBS) como surfactante (Knecht & Crooks, 2007).

2.6 Ferrita de cobalto

La ferrita de cobalto (Co-ferritas) es un óxido doble de hierro (III) y cobalto (II), cuya fórmula química es: CoFe_2O_4 , estos son materiales magnéticos pertenecientes a la familia de las espinelas del tipo AB_2O_4 ; en donde A es un metal bivalente y B, uno trivalente. Ambos son metales de transición y se ubican en los sitios tetraédricos y octaédricos, respectivamente, dentro de un empaquetamiento cúbico compacto de oxígeno.

La ferrita es la única con estructura de espinela inversa, 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, como se puede observar en la siguiente **Figura 2.12**: (Montes de Oca, 2013).

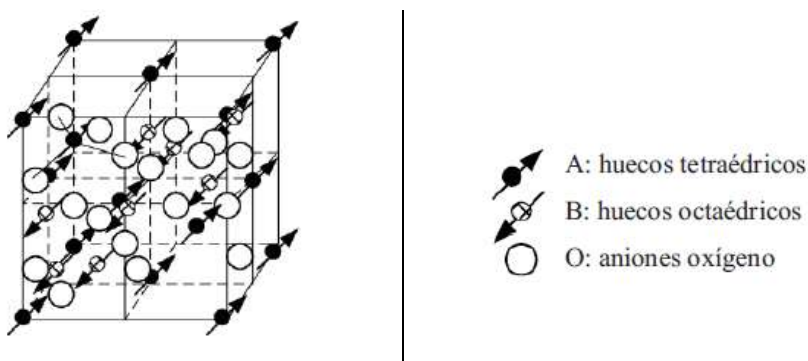


Figura 2. 12 Esquema de la estructura de ferrita de cobalto

Fuente: Montes de Oca, 2013

Magnéticamente, la ferrita de cobalto muestra un comportamiento ferrimagnético es decir 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 puede observar a continuación en la **Figura 2.13**:

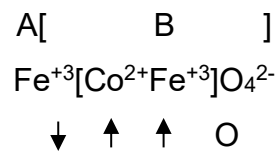


Figura 2. 13 Esquema de distribución de cationes en la ferrita de cobalto y la orientación de los dominios magnéticos, los cuales no se cancelan mutuamente.
Fuente: Askeland & Wright, 2016

La magnetización de alta saturación, alta permeabilidad, alta resistividad eléctrica, alta temperatura de Curie, alta anisotropía magnetocristalina, etc. son las propiedades notables de la ferrita de cobalto nanocristalina. Estas propiedades son útiles en muchas aplicaciones, incluidos medios de grabación magnéticos, sensores magnéticos, memorias magnéticas, fluidos magnéticos, compuestos magnéticos y catálisis, imanes permanentes, etc.

Los estudios actuales de la literatura revelan que las propiedades estructurales y magnéticas de las nanopartículas de ferrita de cobalto sintetizadas por métodos químicos húmedos como sol-gel, hidrotermal, coprecipitación química, etc. han sido investigadas por varios investigadores con el fin de comprender sus propiedades morfológicas y magnéticas estructurales (Askeland & Wright, 2016).

2.6.1 Síntesis de Ferrita de Cobalto por Coprecipitación

El método de coprecipitación es probablemente el método químico más sencillo y eficiente para la síntesis de nanopartículas magnéticas del tipo CoFe_2O_4 , lo que permite controlar tanto la nucleación como el crecimiento de los núcleos. Con base en este método, las MNPs se

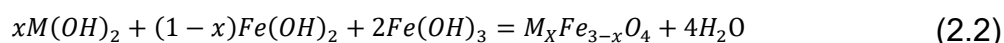
preparan a partir de soluciones salinas acuosas, mediante la adición de una base en atmósfera inerte a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas.

Está basado en la precipitación de precursores de sales de los metales que constituyen las nanopartículas en medio básico. La principal ventaja de este método es la elevada cantidad de material que se puede llegar a sintetizar, sin embargo, como principal desventaja tiene el escaso control del tamaño de partícula generado debido a que el único control de la reacción es cinético. Dos etapas describen el proceso, en la primera ocurre una rápida nucleación hasta que la concentración de las especies alcanza la sobresaturación, en una segunda etapa, los núcleos formados crecen uniformemente mediante difusión de las especies hacia la superficie de la partícula hasta alcanzar el tamaño final. Para obtener nanopartículas monodispersas, estas dos etapas deben separarse; la nucleación debe evitarse durante el proceso de crecimiento. En general, es complicado mantener un nivel de sobresaturación homogéneo a lo largo de todo el volumen de reacción. La forma y el tamaño de las nanopartículas pueden modificarse con relativa facilidad, ajustando el pH, la fuerza iónica, la temperatura de síntesis, la naturaleza de los reactivos o la proporción de las sales de Fe y Co/Ni.

Nanopartículas en un intervalo entre 2 y 14 nm pueden ser obtenidas variando la temperatura de síntesis entre 20 y 80 °C, o desde 2 a 47 nm variando la temperatura entre 40 y 100 °C a partir de concentraciones estequiométricas de sales de Fe y Co. Quian y colaboradores, obtuvieron NPs de ferrita de cobalto de 2 nm a temperatura ambiente y atmósfera de argón, a partir de sales cloradas de Co y Fe en medio básico, mediante tratamiento térmico posterior a 300, 600 y 800°C obtuvieron tamaños de NP de 4, 27(44 emu/g) y 40 nm respectivamente. Morais y col. sintetizaron ferrita de cobalto a partir de cloruros con temperaturas de síntesis de 25, 60 y 90 °C para obtener NPs de tamaño 5, 8 y 15 nm (dispersión de tamaño ($\sigma = 0.26$)). Mayor

dispersidad de tamaño obtuvieron Wuyou y col. al sintetizar NPs en el intervalo de 26-74 nm a la temperatura de ebullición de la disolución de NaOH y 2 horas de agitación. Como se puede observar existe una gran disparidad de tamaños en las publicaciones referidas, indicando que el método no es muy reproducible.

De acuerdo con lo propuesto por Huang y Matijevi (1996), en el proceso de coprecipitación, se forman inicialmente los hidróxidos de los metales correspondientes, los cuales reaccionan entre sí para formar las ferritas como se muestra en la siguiente reacción general:



Donde:

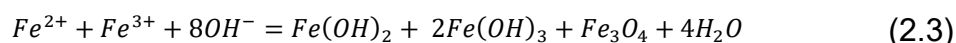
- x : $0 \leq x \leq 1$
- M : Ión metálico divalente, en nuestro caso el Co y Ni.

Huang y Matijevi, indican una desventaja de este método, que la velocidad de formación de la ferrita de níquel, por este método es mucho más lenta en comparación con las ferritas de Mn, Fe, Co o Zn. Esto se debe a que los iones de Ni^{2+} deben liberarse del $Ni(OH)_2$ para luego ser adsorbidos sobre el $Fe(OH)_3$ formado, siendo este proceso más lento, que el de formación de compuestos intermediarios como la goethita α -FeO(OH).

2.6.2 Factores de influencia para la síntesis de MNPs

El método de coprecipitación se utiliza ampliamente para la síntesis de muchos MNPs como las ferritas del tipo MFe_3O_4 .

Las reacciones y el modelo ilustrado son los siguientes: [45]



El procedimiento de síntesis consiste en la precipitación de hidróxidos férricos y ferrosos mediante la adición de una base (por ejemplo, NH_4OH o $NaOH$) a una solución de sales de Fe (III) y Fe (II).

Luego, el precipitado gelatinoso de hidróxido de hierro se aísla por decantación magnética o centrifugación y se trata con soluciones base o ácida concentrada para estabilizar electrostáticamente el ferrofluido. Alternativamente, el precipitado de hidróxido de hierro se puede estabilizar estéricamente al Fe_3O_4 resultante u otras ferritas mediante calentamiento en presencia de un tensoactivo adecuado (por ejemplo, ácido oleico (OA)) (Cherukuri et al., 2010).

En cuanto al factor de influencia, el tamaño y la forma de los MNPs dependen del tipo de sales utilizadas (por ejemplo: cloruros, sulfatos, nitratos y percloratos), la proporción de iones ferrosos y ferrosos, el valor de pH, la temperatura de reacción, la fuerza iónica del medio y los otros parámetros de reacción (por ejemplo, velocidad de solución básica).

Este método de coprecipitación se puede llevar a cabo de dos maneras: Agregando la mezcla de sales metálicas sobre la base, o agregando la base sobre la mezcla de sales metálicas. Los productos finales obtenidos son, definitivamente, diferentes. Para el caso de la ferrita de cobalto, si se parte de precursores de Fe(III) y Co(II), difieren sustancialmente, por lo cual el agregado de base sobre esta mezcla producirá la precipitación del Fe(III) primero y luego la del Co(II), produciéndose en primera instancia una mezcla de ambos hidróxidos. Para obtener la ferrita de cobalto se realiza un tratamiento térmico posterior para que se forme el óxido deseado (Montes de Oca, 2013). Si se agrega la mezcla de sales sobre una base concentrada (lo suficiente como para que el pH de la solución final no sea tan diferente al de la solución inicial), se obtiene una precipitación cuantitativa del óxido deseado. Esto supera el problema de la mezcla, pero acarrea un nuevo inconveniente: la precipitación es tan rápida que el tamaño de partícula no puede ser controlada, obteniéndose distribuciones de tamaños no homogéneas.

El uso de bases fuertes, como los hidróxidos, es recomendado cuando se desea trabajar en condiciones de pH alto, evitando la formación de

soluciones buffer y generando una carga superficial negativa elevada en la superficie del sólido, reduciendo la tendencia hacia la floculación. También para la magnetita, se ha demostrado que esto se cumple siguiendo este método, tal como se puede observar en la siguiente micrografía tomada con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) (**Figura 2.14**), en el cual se puede apreciar una distribución no homogénea de tamaños de partícula (Montes de Oca, 2013).



Figura 2. 14 Micrografía TEM de una muestra de magnetita obtenida por el método de coprecipitación

Fuente: Montes de Oca, 2013

2.6.3 Características de las MNPs Sintetizadas Vía Coprecipitación

Dado que el método de coprecipitación permite controlar tanto la nucleación como el crecimiento de los núcleos de hidróxido de hierro, el tamaño y la dispersión son bastante satisfactorios.

El problema con la síntesis de MNPs de Fe_3O_4 por coprecipitación química es la tendencia de las partículas a aglomerarse debido al tamaño de partículas extremadamente pequeño, lo que conduce a una mayor área superficial específica y alta energía superficial; también debemos considerar la influencia del álcali, el emulsionante y la temperatura de reacción, que son los factores determinantes del producto final.

Además, el inconveniente de la síntesis de estas soluciones acuosas es que el alto valor de pH de la mezcla de reacción debe ajustarse tanto

en la síntesis como en los pasos de purificación, con un éxito muy limitado en la formación de NP uniformes y monodispersas.

En cuanto a la temperatura, en la preparación de Fe_3O_4 , la precipitación a temperaturas inferiores a 60°C produce un oxihidróxido hidratado amorfo que puede simplemente convertirse en Fe_2O_3 , mientras que las temperaturas de reacción más altas ($> 80^\circ\text{C}$) favorecen la formación de Fe_3O_4 . Los gases de nitrógeno que burbujan a través de la solución ayudan a proteger los NP de magnetita contra la oxidación crítica. Además, el N_2 reduce el tamaño de las partículas, en comparación con los métodos sin eliminación de oxígeno.

2.7 Caracterización de Nanopartículas Magnéticas

2.7.1 Determinación de la composición: Difracción de Rayos X

La difracción de rayos es una técnica esencial y rutinaria para la caracterización de sólidos y en particular, para la identificación de fases cristalinas. En principio, los cristales de un sólido, con un conjunto de planos atómicos en cierta orientación, tienen la propiedad de difractar los rayos X en un ángulo determinado de acuerdo con la distancia entre los planos (Sato et al., 2010).

Métodos de difracción

Difracción de Rayos X (DRX).

Esta técnica está basada en la dispersión elástica de radiación, con rayos X. Con el fin de poder observar la estructura, la longitud de onda utilizada en cada caso debe ser similar a las distancias interatómicas del material estudiado, **Figura 2.15**, Sin embargo, ambas radiaciones presentan notables diferencias. La principal de ellas es la naturaleza del haz incidente y por tanto el tipo de interacción radiación-materia que tiene lugar, y, en consecuencia, la información que se puede obtener de cada una de ellas también es sustancialmente diferente.

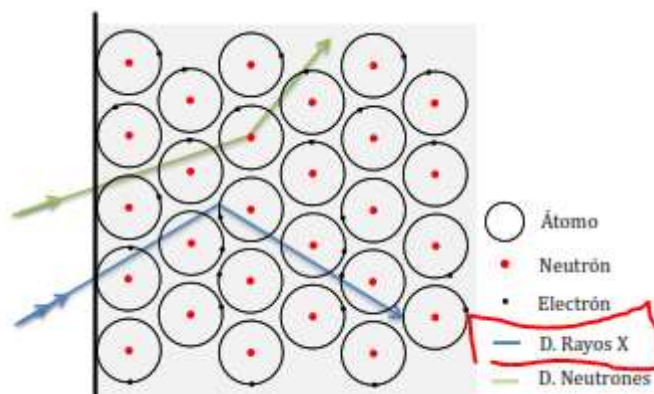


Figura 2. 15 Difracción producida por los Rayos X y los neutrones con la materia
Fuente: Sato et al., 2010

El haz de Rayos X interactúa fundamentalmente con el campo eléctrico generado por los electrones de los átomos del material, cuanto mayor número de electrones tengan mayor será la interacción, siendo esta directamente proporcional. Este fenómeno implica que mediante difracción de rayos X no sea posible diferenciar elementos contiguos en la tabla periódica o elementos con pocos electrones. Por otro lado, al incidir un neutrón sobre un átomo no hay interacción con los electrones, al no tratarse de partículas cargadas, y podrá penetrar con facilidad hasta llegar al núcleo con el que interactúa. El factor de dispersión en este caso no es proporcional al número de electrones ni al número de protones ni neutrones que tenga el núcleo por lo que es posible diferenciar átomos con diferente número atómico, aunque estén cerca en la tabla periódica. De hecho, es posible diferenciar átomos en los que el número de neutrones no es igual, como por ejemplo el ^{57}Fe del ^{56}Fe . Además, es mucho más fácil detectar los elementos ligeros. Otra propiedad intrínseca de los neutrones es que presentan momento magnético, de modo que en la dispersión también hay que tener en cuenta la interacción magnética dipolar con los electrones desapareados del material. Este hecho implica que la difracción de neutrones además de proporcionarnos información cristalográfica, también resulta ser una herramienta útil para el conocimiento de la estructura magnética del material la difracción de neutrones además de

proporcionarnos información cristalográfica, también resulta ser una herramienta útil para el conocimiento de la estructura magnética del material.

Un difractograma de R-X recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (2θ) obteniéndose una serie de picos. Los datos más importantes obtenidos a partir de un difractograma son los siguientes:

- Posición de los picos expresada en valores de θ , 2θ , d o $q = 1/d^2$.
- Intensidad de pico. Las intensidades se pueden tomar como alturas de los picos o para trabajos de más precisión las áreas. Al pico más intenso se le asigna un valor de 100 y el resto se reescala respecto a éste.
- Perfil de pico. Aunque se utiliza menos que los anteriores la forma de los picos también proporciona información útil sobre la muestra analizada.

Aplicaciones:

- Identificación de fases.
- Pureza de muestras.
- Medida de tensiones.
- Análisis cuantitativo.
- Determinación de diagramas de fase
- Determinación de estructuras cristalinas
- Estudio de texturas.
- Difracción de R-X a Temperatura variable.
- Dispersión de rayos X a bajo ángulo.

2.7.2 Determinación de propiedades magnéticas

Un magnetómetro de muestra vibrante («VSM», por sus siglas en inglés) se usa para medir las propiedades magnéticas de los materiales. El componente vibratorio del equipo causa un cambio en el campo magnético de la muestra, el cual genera un campo eléctrico en una bobina basada en la Ley de Inducción de Faraday.

Si la muestra se coloca dentro de un campo magnético uniforme «H», se inducirá una magnetización «M» en la muestra. En un VSM, la muestra se coloca dentro de bobinas receptoras colocadas adecuadamente y en el ángulo deseado. Por otro lado, el componente de muestra vibrante está hecho para experimentar un movimiento sinusoidal (i.e. vibrado mecánicamente) (Sato et al., 2010).

El ciclo de histéresis muestra la naturaleza «histórico-dependiente» de la magnetización de un material ferromagnético. Una vez que el material ha sido llevado hasta la saturación, el material retendrá la mayor parte de su magnetización aun cuando el campo de magnetización caiga hasta cero: recuerda su historial (Sato et al., 2010).

- A. Materiales magnéticos blandos (bajo campo coercitivo, $10^{-4} - 10^{-7}T$)
 - Aplicaciones como multiplicadores de flujo (i.e. núcleos de máquinas eléctricas o transformadores: FeSi, amorfos ferromagnéticos)
 - Aplicaciones como transductores de otras propiedades (i.e. núcleos de sensores y actuadores: FeNi)
- B. Materiales magnéticos duros (alto campo coercitivo, $10^{-1} - 10T$)
 - Aplicaciones en almacenamiento de energía (i.e. imanes permanentes: NdFeB, SmCo, imanes AlNiCo)
 - Aplicaciones en almacenamiento de información (i.e. medios de grabación magnética: CoCrPt, óxidos)

En la **Figura 2.16** se puede observar las curvas de histéresis para un material magnético duro y para uno blando.

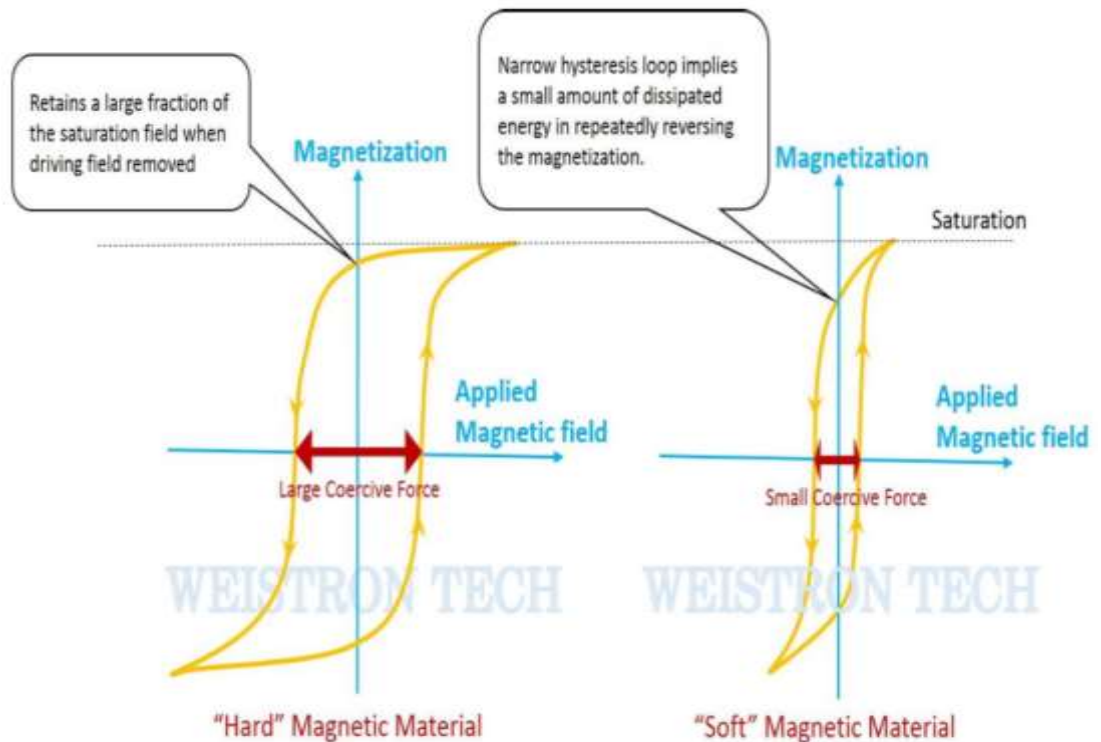


Figura 2. 16 Curva de histéresis para un material magnético duro (a) y para uno blando (b)

Fuente: Sato et al., 2010

2.8 Marco Conceptual

- **Ferrita de cobalto:** 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.
- **Superparamagnetismo:** Fenómeno físico que puede originarse dentro de las unidades de discos magnéticos. El superparamagnetismo es la fluctuación de la magnetización provocada por cambios térmicos, con ausencia de histéresis.
- **Coprecipitación:** La coprecipitación es el proceso por el cual una especie que normalmente es soluble se separa de la disolución durante la formación de un precipitado. Especies solubles que precipitan sobre la superficie de un sólido que se precipitó con anterioridad. Hay 4 tipos

de coprecipitación: **Por adsorción superficial**, el precipitado queda en parte como partículas coloideales (partículas cargadas) por lo que adsorbe impurezas también cargadas. **Por oclusión**, cuando las impurezas quedan atrapadas al crecer el precipitado. **Por formación de cristales mixtos**, alguno de los iones de la red cristalina se sustituye por otro elemento de tamaño y carga similar. **Por atrapamiento mecánico**, cuando dentro del precipitado queda parte de la solución.

- **Nanopartículas:** Una nanopartícula (nanopolvo, nanoracimo, o nanocristal) es una partícula que posee las tres dimensiones menores que 100 nm. Actualmente las nanopartículas son un área de intensa investigación científica, debido a una amplia variedad de aplicaciones potenciales en campos tales como biomédicos, ópticos, electrónicos, nanoquímica, o agricultura.

CAPITULO III

METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

3.1 Diseño de la Investigación

Para el Diseño de la Investigación se plantearon las siguientes características:

- **Tipo de Investigación:** Experimental, Aplicada, Descriptiva y Explicativa.
- **Nivel de Investigación:** Exploratoria, Descriptiva y Explicativa.
- **Diseño de la Investigación:** Experimental y Cuantitativa.
- **Población:**
 - Muestras sintéticas
- **Muestra:**
 - Nanomateriales de ferrita de cobalto.
- **Técnicas en recolección:**
 - Obtención de nanomateriales de ferritas de cobalto
 - Ensayo de variación de parámetros en la síntesis de los nanomateriales de ferritas de cobalto.
 - Determinación de las propiedades magnéticas de los nanomateriales de ferritas de cobalto obtenidos.

3.2 Desarrollo del Trabajo de tesis

Para poder lograr el objetivo del trabajo de tesis que es establecer la influencia de la variación de los parámetros de síntesis por coprecipitación de ferritas de cobalto sobre sus propiedades magnéticas, se estableció la fase experimental de la investigación, teniendo como inicio el proceso de síntesis, para obtener la ferrita de cobalto empleando reactivos, materiales y equipos:

Reactivos:

- Cloruro de cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98.0%), Marca Movilab
- Cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98.0%), Marca Central Drug House(P) Ltd.
- Hidróxido de sodio (NaOH, 98.7%), Marca Fermont

Materiales:

- Vasos de vidrio de 200,250 cc,
- Probeta graduada de 25 , 100 cc,
- Bureta de 50mL,
- Cápsulas de porcelana,
- Morteros de porcelana,
- Lunas de reloj,
- Bagueta,

Equipos:

- Balanza de precisión 0.001 g,
- Plancha de calentamiento con agitador magnético,
- Centrifuga,
- Estufa,
- Horno tipo Mufla,
- pHmetro.

3.2.1 Línea experimental

3.2.1.1 Flujograma de ferrita de cobalto

En la figura siguiente se detalla la marcha utilizada para la síntesis de ferrita de cobalto.

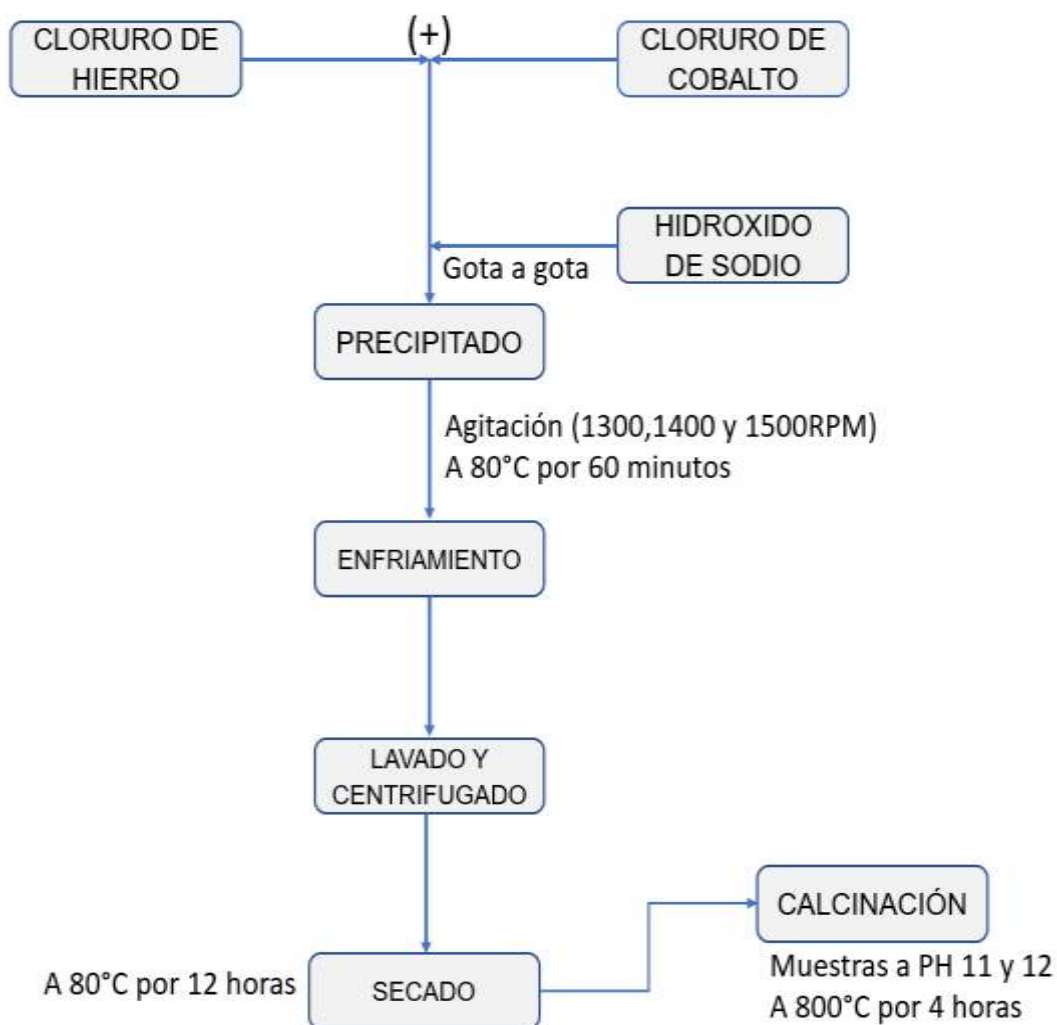


Figura 3. 1 Flujograma de ferrita de cobalto

Fuente: Elaboración propia

Como se detalla en la **Figura 3.1**, las muestras calcinadas fueron las sintetizadas a pH=11 y pH=12 porque a diferencia de las sintetizadas a pH=13 estas no presentaban cristalinidad definida.

3.2.2 Procedimiento experimental

Para la síntesis de las ferritas de cobalto se partió del precursor en forma de cloruro de cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en medio básico y empleando hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.

Tomando en cuenta la sal precursora y los demás reactivos, se procedió a realizar los cálculos de los balances estequiométricos de las reacciones, a fin de determinar las cantidades a ser empleadas en cada síntesis.

3.2.3 Síntesis de ferrita de cobalto

La primera etapa consistió en pesar cada uno de los reactivos por separado y luego colocarlos en sus respectivos vasos de vidrio. En la **Figura 3.2** se puede observar los reactivos: cloruro de cobalto hexahidratado, cloruro férrico hexahidratado e hidróxido de sodio, así como sus pesajes respectivos en la **Figura 3.3** se observa 2.801 g de cloruro de cobalto hexahidratado, 6.141 g de cloruro de hierro hexahidratado y 27.35 g de hidróxido de sodio.

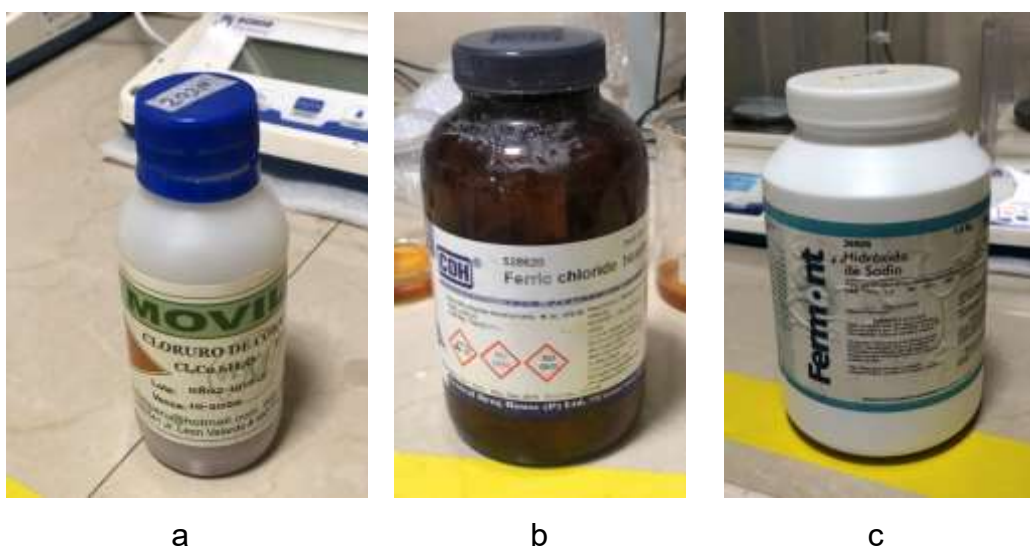


Figura 3.2 a) Cloruro de cobalto hexahidratado, b) Cloruro férrico hexahidratado, c) Hidróxido de sodio.

Fuente: Elaboración propia

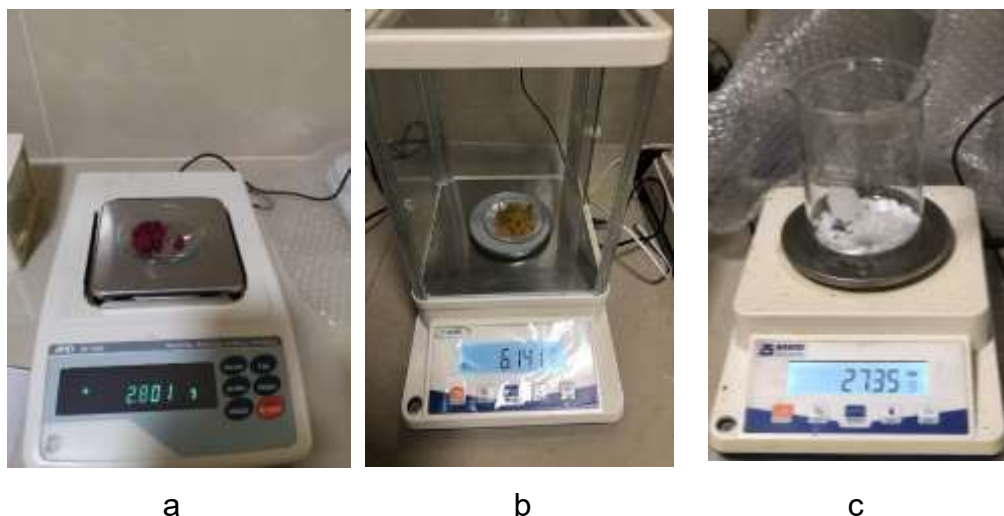


Figura 3. 3 Pesos estequiométricos a) Cloruro de cobalto hexahidratado, b) Cloruro férrico hexahidratado, c) Hidróxido de sodio.
Fuente: Elaboración propia

La segunda etapa del procedimiento experimental consistió en la completa disolución de la sal precursora y el reductor a temperatura ambiente, empleando agua destilada. Se agregó 25.00 mL de agua destilada a los 2.801g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 25.00mL de agua destilada a los 6.141g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tal como se observa en la **Figura 3.4**.



Figura 3. 4 Adición de agua destilada a los cloruros de cobalto y hierro.

Fuente: Elaboración propia

Luego de la disolución de los cristales de cloruro de cobalto y hierro por separado, se hizo la medición de los pH dando un valor de **pH=4.72** a la solución de cloruro de cobalto y un valor de **pH=0.66** a la solución de cloruro férrico. Luego se procedió a adicionar de a poco la solución que

contenía el cloruro férrico hexahidratado sobre el recipiente que contenía la solución de cloruro de cobalto hexahidratado y se observó la formación de una solución final de color marrón rojizo oscuro con un pH=0.90 (**Figura 3.5**).

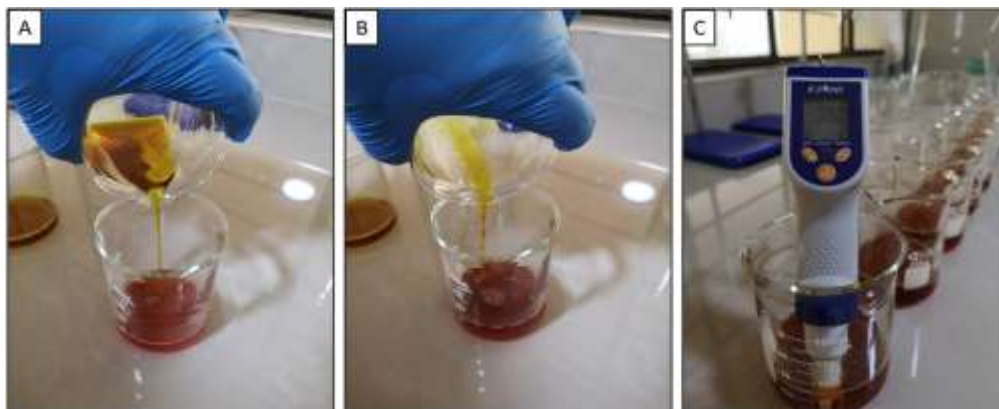


Figura 3. 5 (A) Adición de solución cloruro férrico sobre la solución de cloruro de cobalto (B) Formación de solución marrón rojizo oscuro, (C) pH=0.90 de solución marrón rojizo oscuro.

Fuente: Elaboración propia

Luego de finalizar la adición de toda la solución de cloruro férrico hexahidratado a la solución de cloruro de cobalto hexahidratado, se agregó NaOH con volúmenes controlados a la solución final hasta alcanzar un pH=11, (luego a pH=12 y pH=13), se observó la formación de un precipitado de color marrón en la base del vaso, que nos daba indicios que se trataba de ferrita de cobalto (**Figura 3.6**).

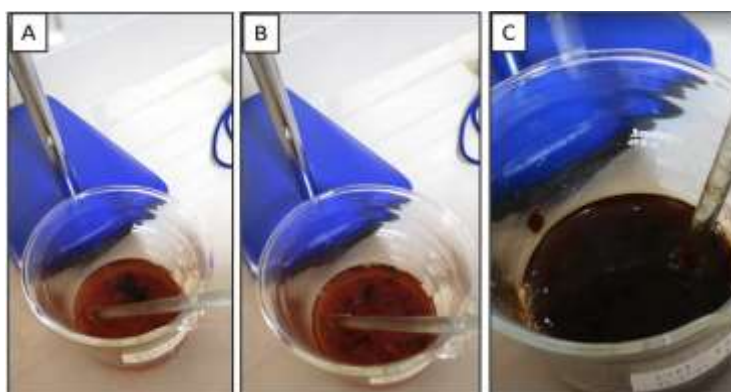


Figura 3. 6 Adición de NaOH a la solución de mezcla de cloruros de cobalto y hierro hasta alcanzar pH=11

Fuente: Elaboración propia

Se decidió establecer las curvas de titulación mostrando pH vs volumen de NaOH agregado (mL) para la formación de precipitado de ferrita de cobalto a pH=11 en la **Figura 3.7**, a pH= 12 en la **Figura 3.8** y a pH= 13 en la **Figura 3.9**.

Vol NaOH (mL)	pH
0	1.08
2	1.38
4	1.59
6	1.73
8	1.81
10	1.85
12	1.8
14	1.89
16	1.94
18	2
20	2.15
22	2.37
24	3.38
25	4.9
26	5.22
27	5.48
28	5.74
29	5.94
30	6.36
31	9.41
31.6	11

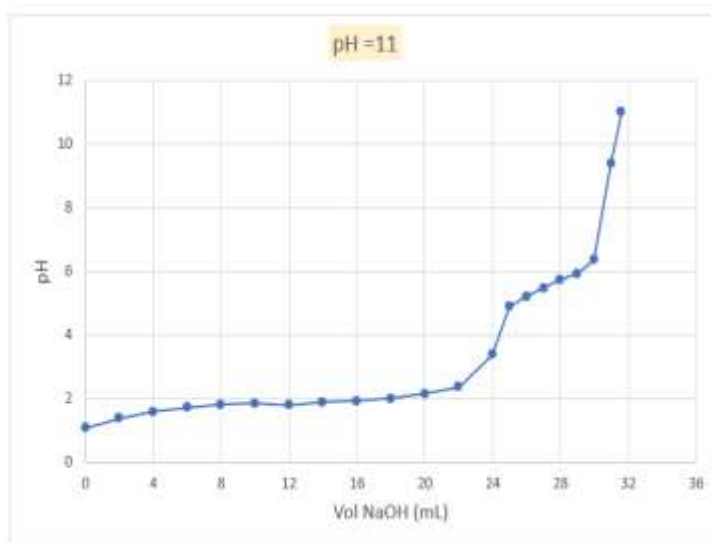


Figura 3. 7 Adición de NaOH para la formación de precipitado de ferrita de cobalto a pH=11
Fuente: Elaboración propia

Vol NaOH (mL)	pH
0	0.97
2	1.27
4	1.52
6	1.63
8	1.72
10	1.82
12	1.75
14	1.8
16	1.9
18	1.97
20	2.14
22	2.39
24	3.18
25	4.63
26	5.01
27	5.2
28	5.41
29	5.62
30	6
31	7.36
32	10.95
32.6	12

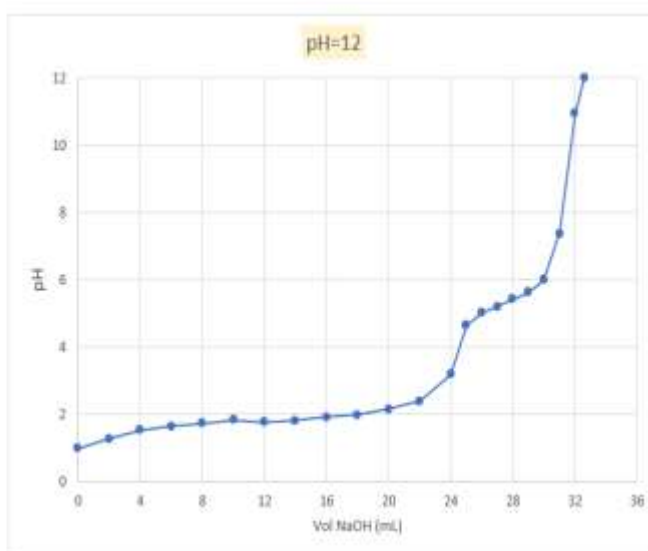


Figura 3. 8 Adición de NaOH para la formación de precipitado de ferrita de cobalto a pH=12
Fuente: Elaboración propia

Vol NaOH (mL)	pH
0	0.9
2	1.25
4	1.48
6	1.62
8	1.75
10	1.75
12	1.75
14	1.78
16	1.97
18	2.07
20	2.14
22	2.39
24	3.18
25	3.32
26	4.59
27	5.06
28	5.34
29	5.61
30	6.02
31	7.74
32	10.82
33	12.15
34	12.62
35	12.86
36	13

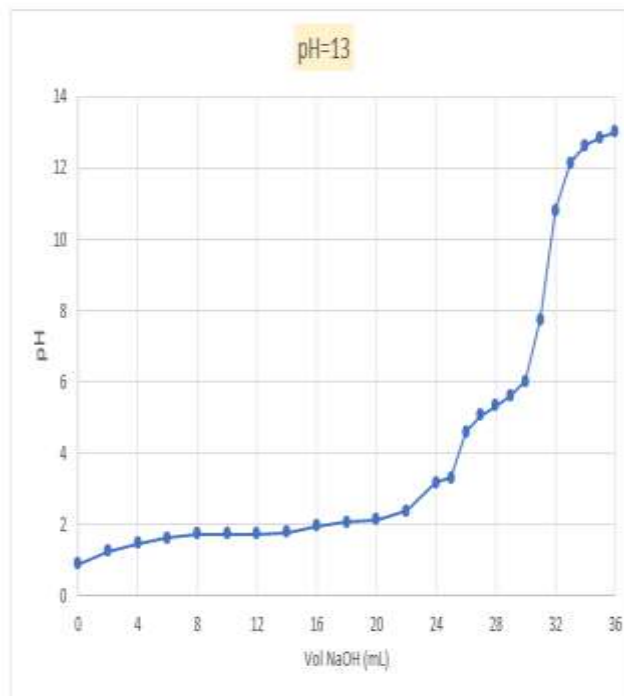


Figura 3. 9 Adición de NaOH para la formación de precipitado de ferrita de cobalto a pH=13

Fuente: Elaboración propia

Las muestras obtenidas se procedieron a calentarlas empleando una plancha de calentamiento con agitación magnética a una temperatura de 80°C con una velocidad de agitación de 1300RPM, luego a 1400RPM y 1500RPM por un intervalo de tiempo de 60 min tal como se indica en la **Tabla 3.1** y en la **Figura 3.10** en la que se puede observar que para las muestras 3, 4 y 5 a pH=12 se sometieron a calentamientos de 80°C por un tiempo de 60 min a velocidades de agitación de 1300RPM, 1400RPM y 1500RPM. Lo mismo se realizó para las muestras 1, 2 y 3 a pH=11 y muestras 7, 8 y 9 a pH=13.

Tabla 3. 1 Parámetros de síntesis para la formación de ferritas de cobalto.

Descripción	pH	Temperatura de calentamiento(°C)	Agitación (RPM)	Tiempo de Agitación(min)
Muestra 1	11	80	1300	60
Muestra 2	11	80	1400	60
Muestra 3	11	80	1500	60
Muestra 4	12	80	1300	60
Muestra 5	12	80	1400	60
Muestra 6	12	80	1500	60
Muestra 7	13	80	1300	60
Muestra 8	13	80	1400	60
Muestra 9	13	80	1500	60

Fuente: Elaboración propia

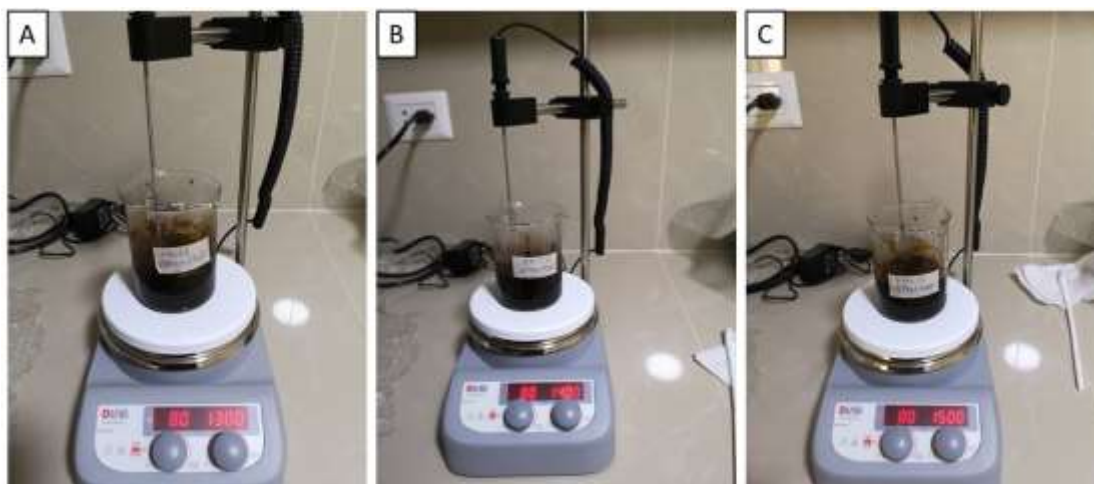


Figura 3. 10 Muestras de pH=12 se sometieron a calentamientos de 80°C por un tiempo de 60 min a velocidades de agitación de 1300RPM, 1400RPM y 1500RPM.

Fuente: Elaboración propia

Luego del enfriamiento, para hacer la separación del precipitado y la fase líquida las muestras fueron sometidas a una centrifuga por 10min y 3500RPM, tal como se puede observar en la **Figura 3.11**. Una vez separado los precipitados, estos fueron colocados en cápsulas de porcelana para pasarlos a secar en estufa a la temperatura de 80°C por un tiempo de 8 horas tal como se puede observar en la **Figura 3.12**. Los

precipitados ya secados fueron desaglomerados empleando mortero de porcelana con pistilo tal como se observa en la **Figura 3.13**.



Figura 3. 11 Para la separación de los precipitados de la fase líquida se sometieron a centrifugación por 10 min y 3500RPM.

Fuente: Elaboración propia



Figura 3. 12 Los precipitados fueron colocados en cápsulas de porcelana y luego en una estufa para su secado a 80°C por 8 horas.

Fuente: Elaboración propia

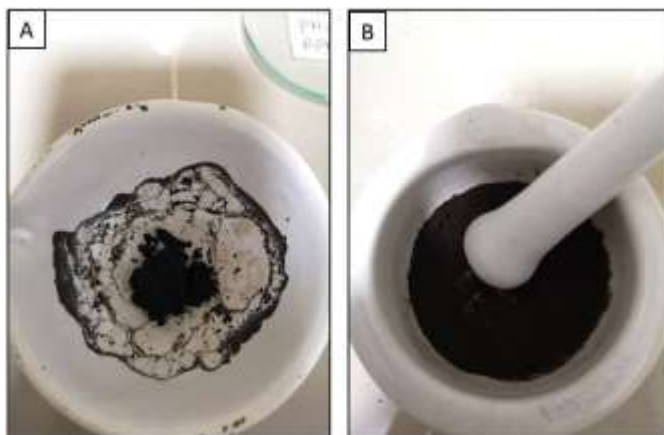


Figura 3. 13 (A) Precipitado seco y (B) Desaglomerado en mortero de porcelana con pistilo.

Fuente: Elaboración propia

Una vez desaglomerados los precipitados, estos fueron sometidos a una balanza analítica para conocer los pesos de cada una de las muestras obtenidas, tal como se puede observar en la **Figura 3.14**

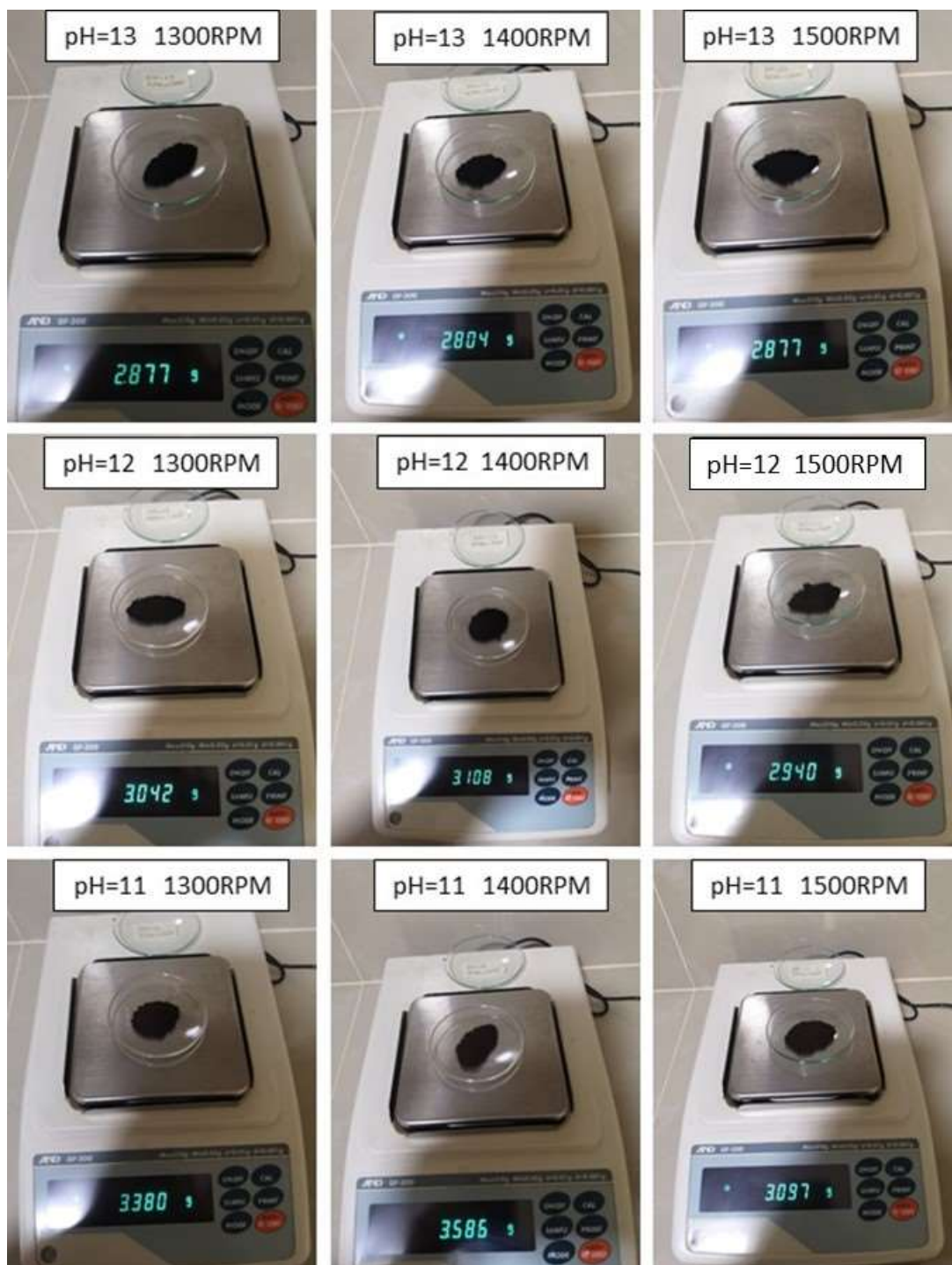


Figura 3. 14 Pesos de muestras finales de ferritas de cobalto sintetizadas a pH=11, pH=12 y pH=13.
Fuente: Elaboración propia

Finalmente, los 9 tipos de muestras fueron colocadas en 2 tubitos c/u para ser enviadas a ser caracterizadas por Difracción de Rayos X, DRX. (**Figura 3.15**)



Figura 3. 15 Muestras de ferritas de cobalto sintetizadas por coprecipitación

Fuente: Elaboración propia

3.3 Caracterización de las muestras sintetizadas

3.3.1 Caracterización por Difracción de Rayos-X

Las muestras finales obtenidas en cada síntesis fueron enviadas al Laboratorio de Difracción de Rayos-X de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, la cual nos envió los difractogramas de cada muestra.

Estos difractogramas fueron analizados con el Software PowderCell2.4 para la determinación cualitativa y cuantitativa de las fases presentes en las muestras, así como también del tamaño de cristalito promedio, a través de la comparación de los difractogramas de las muestras experimentales con los difractogramas de las muestras patrones de ferritas de cobalto. En la **Figura 3.16** se puede observar el patrón de difracción de la ferrita de cobalto puro y en la **Tabla 3.2** se muestra los índices de Miller, HKL, y sus correspondientes ángulos 2θ de la posición de los picos del difractograma patrón de ferrita de cobalto puro.

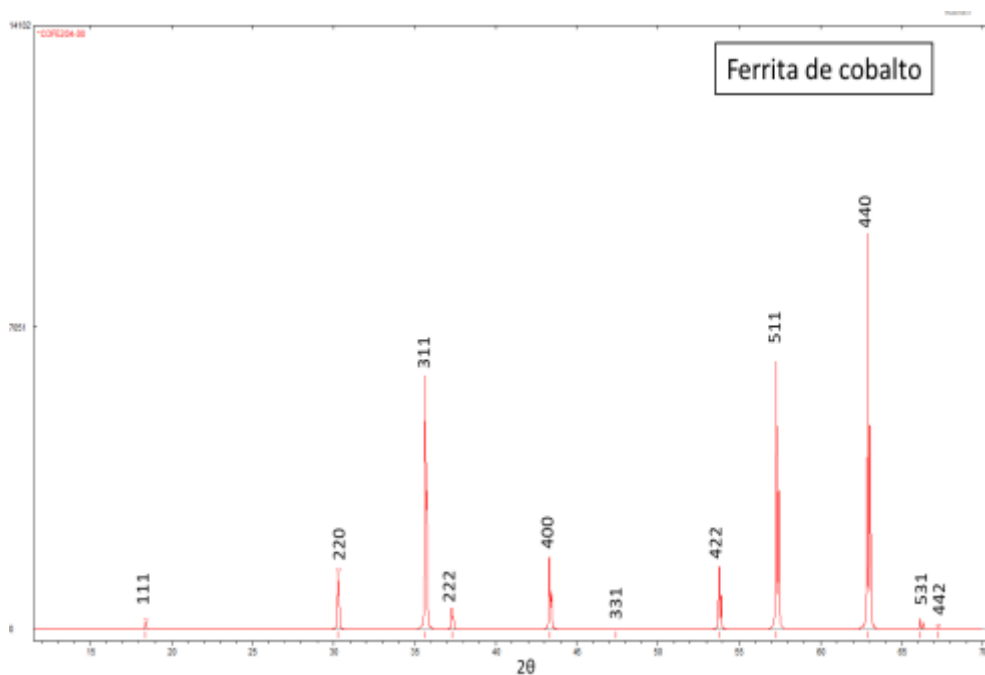


Figura 3. 16 Difractograma del patrón de difracción de ferrita de cobalto.

Fuente: Elaboración propia

Tabla 3. 2 Índices de Miller, HKL y sus correspondientes ángulos 2θ del difractograma patrón de ferrita de cobalto puro.

	HKL	2θ	N°	HKL	2θ
1	111	18.389	7	422	53.736
2	220	30.250	8	511	57.286
3	311	35.632	9	333	57.286
4	222	37.274	10	440	62.913
5	400	43.309	11	531	66.154
6	331	47.421	12	442	67.216

Fuente: Elaboración propia

3.3.2 Caracterización Magnética

Se enviaron las muestras calcinadas y sin calcinar para las mediciones de magnetización de saturación (M_s) empleando un magnetómetro de muestra vibrante, MMV, en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

CAPITULO IV

RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN

4.1 Análisis de difractogramas de Difracción de Rayos-X

Los difractogramas DRX de las muestras finales fueron recibidos de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería y luego se procedió a analizarlos empleando el Software PowderCell 2.4.

4.1.1 Análisis por DRX de las ferritas de cobalto sintetizadas

Los difractogramas obtenidos de las muestras preparadas a diferentes condiciones se pueden observar en las siguientes figuras. De acuerdo a la revisión de los datos se establece que los productos finales presentan patrones similares, y la estructura que se le asignó fue la ferrita de cobalto.

Las **Figuras 4.1, 4.2 y 4.3** corresponden a las **muestras 1, 2 y 3** sintetizadas a un pH=11, cuyas dimensiones de los tamaños de cristalitos determinados empleando el software PowderCell2.4 fueron **9.47nm, 9.47nm, y 9.46nm** respectivamente y analizando la presencia de los picos se puede establecer que existen ligeras diferencias entre las intensidades relativas y la amplitud de los reflejos, es decir no hay mucha cristalinidad y por ello se decidió calcinar las muestras mencionadas para determinar si era un desface a consecuencia de otro compuesto o simplemente parte del ruido. Finalmente se pudo verificar que la variación de los RPM no influyó en la síntesis de las ferritas de

cobalto ya que los tamaños de cristalito de las tres muestras sintetizadas a pH=11 eran iguales.

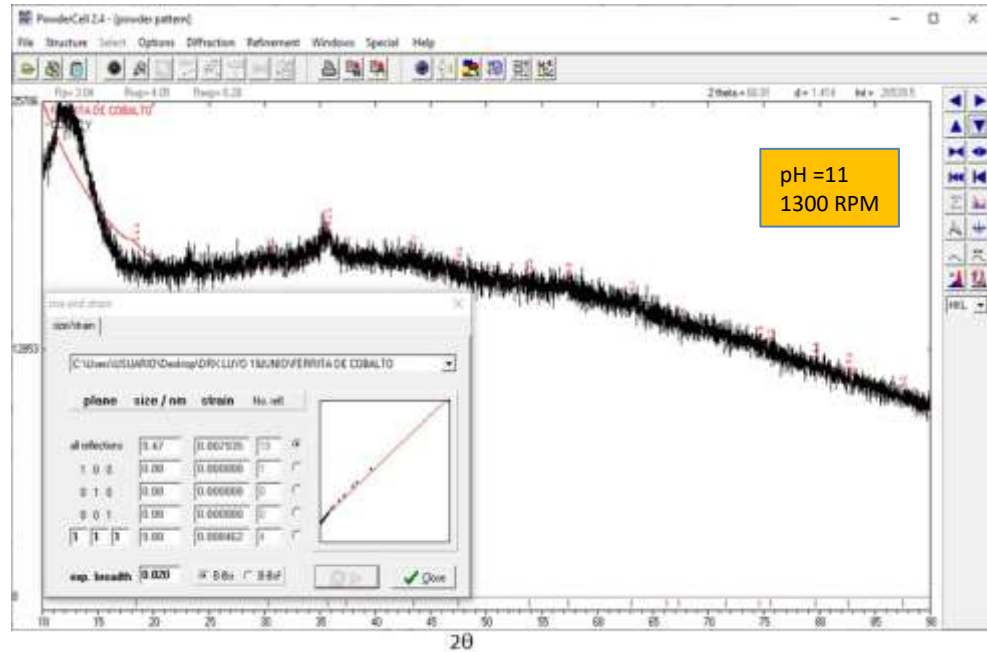


Figura 4. 1 Análisis del difractograma DRX de la muestra 1 sintetizada a pH=11 y 1300RPM.

Fuente: Elaboración propia

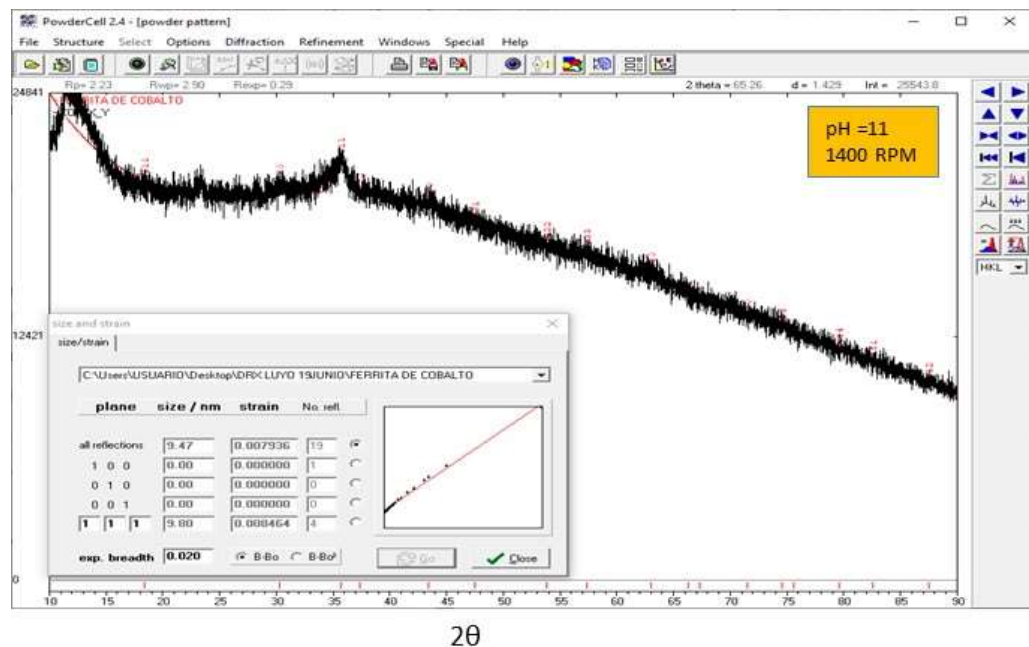
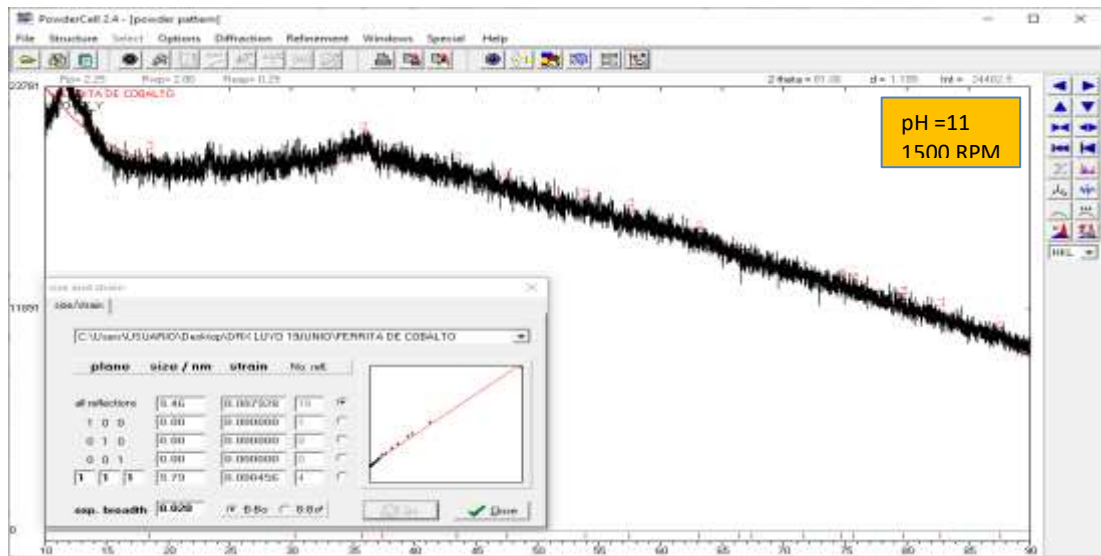


Figura 4. 2 Análisis del difractograma DRX de la muestra 2 sintetizada a pH=11 y 1400RPM.

Fuente: Elaboración propia



20

Figura 4.3 Análisis del difractograma DRX de la muestra 3 sintetizada a pH=11 y 1500RPM.

Fuente: Elaboración propia

Las **Figuras 4.4, 4.5 y 4.6** corresponden a las **muestras 4, 5 y 6** sintetizadas a un pH=12, cuyas dimensiones de los tamaños de cristalitas determinados fueron **13.89nm, 22.46nm, y 10.09nm** respectivamente, existen ligeras diferencias entre las intensidades relativas y la amplitud de los reflejos, por ello se decidió calcinar las muestras mencionadas. Finalmente se pudo verificar que la variación de los RPM si influyó en la síntesis de las ferritas de cobalto (tamaño de cristalito desiguales).

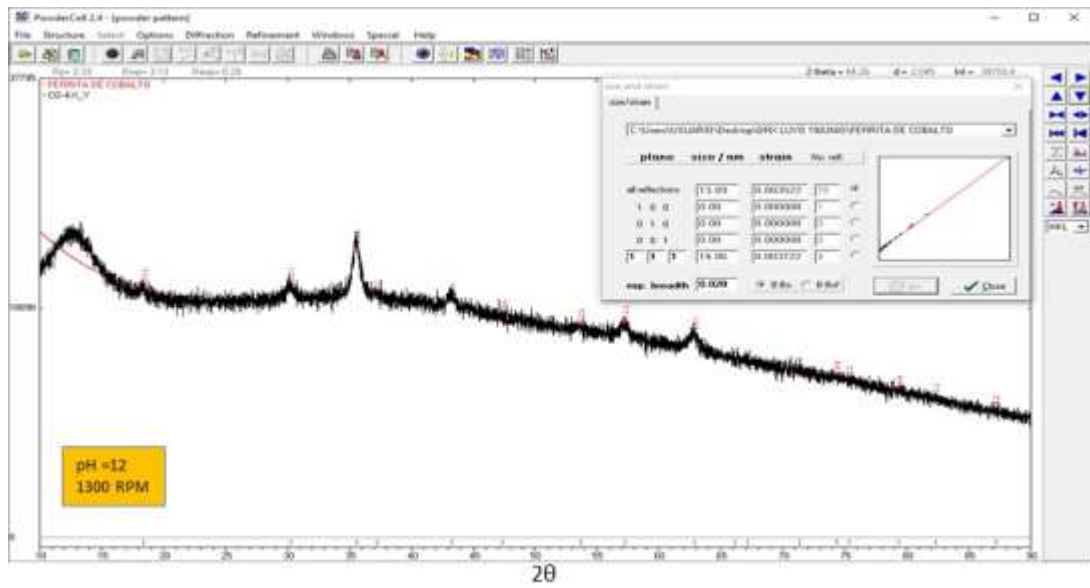


Figura 4. 4 Análisis del difractograma DRX de la muestra 4 sintetizada a pH=12 y 1300RPM.
Fuente: Elaboración propia

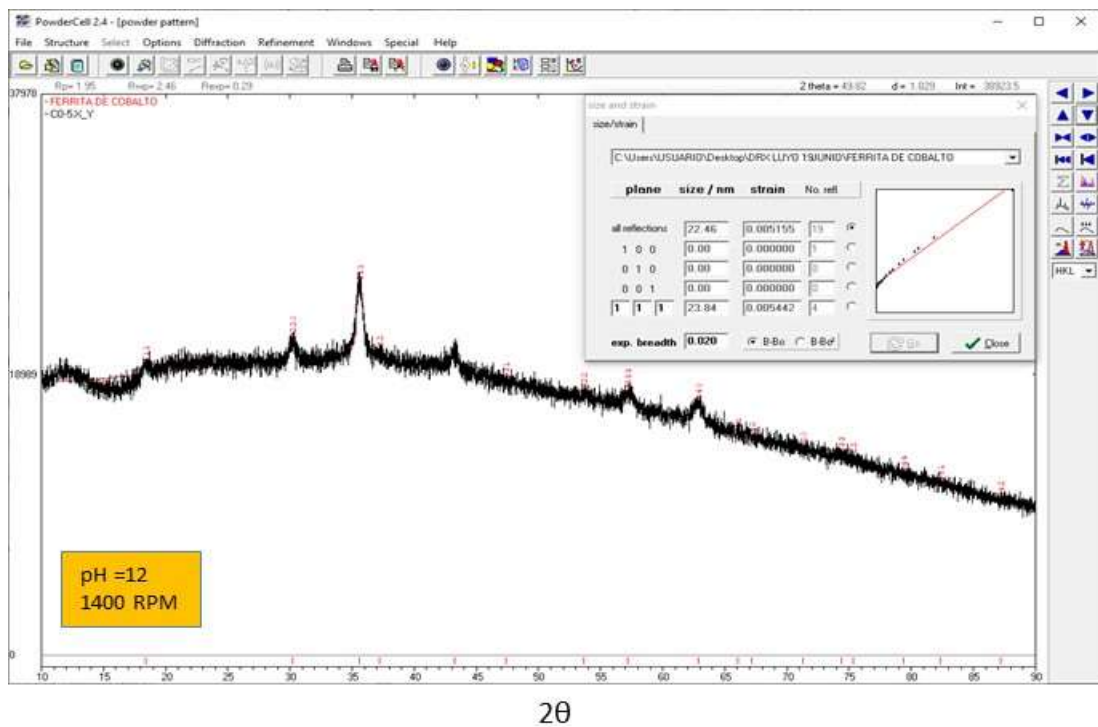


Figura 4. 5 Análisis del difractograma DRX de la muestra 5 sintetizada a pH=12 y 1400RPM.
Fuente: Elaboración propia

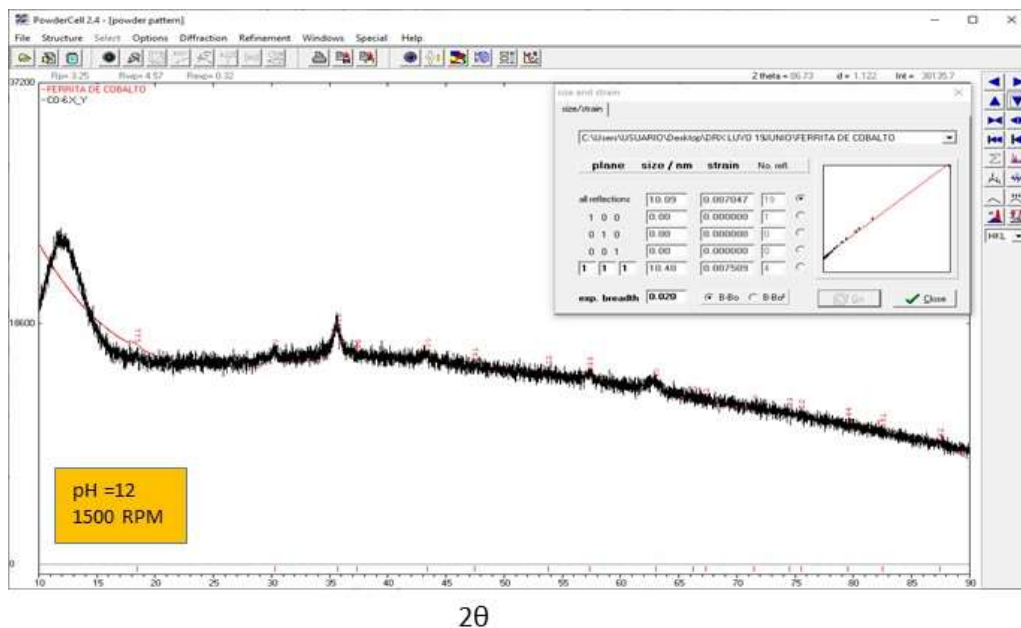


Figura 4. 6 Análisis del difractograma DRX de la muestra 6 sintetizada a pH=12 y 1500RPM.

Fuente: Elaboración propia

Las **Figuras 4.7, 4.8 y 4.9** corresponden a las **muestras 7, 8 y 9** sintetizadas a un pH=13, cuyas dimensiones de los tamaños de cristalitas determinados fueron **15.86nm, 18.29nm, y 14.77nm** respectivamente, y también se observó que los picos de las muestras en mención son bien cristalinos.

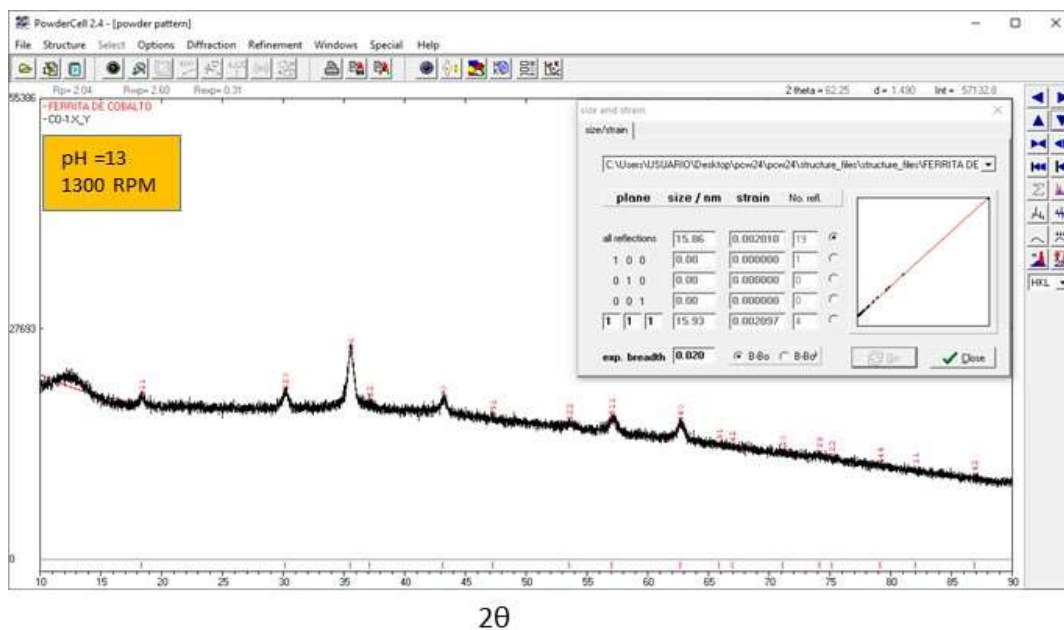


Figura 4. 7 Análisis del difractograma DRX de la muestra 7 sintetizada a pH=13 y 1300RPM.

Fuente: Elaboración propia

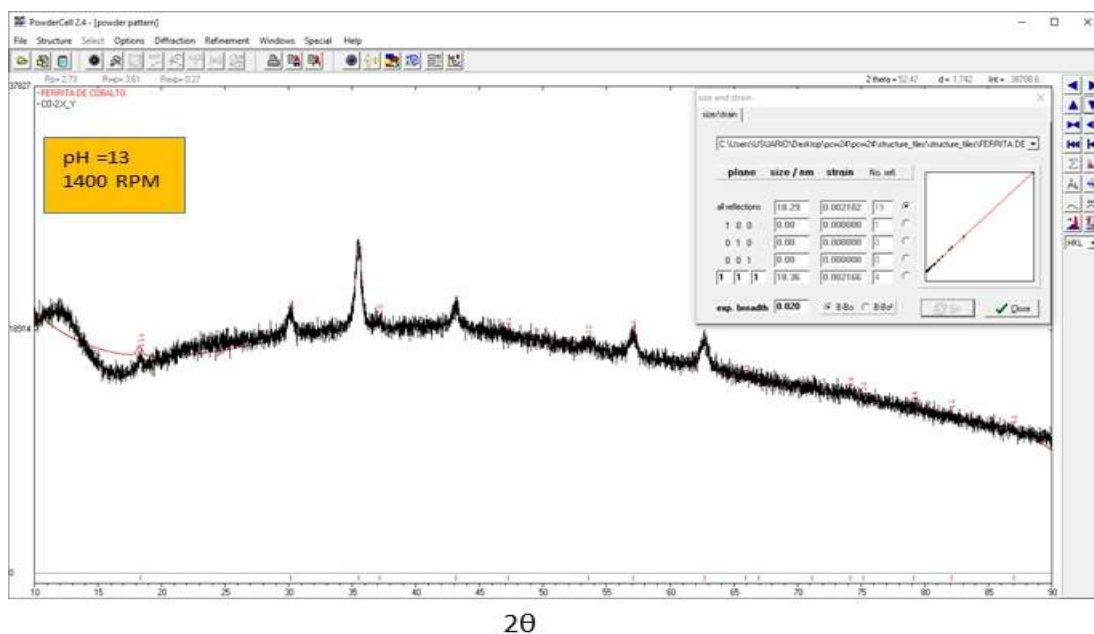


Figura 4. 8 Análisis del difractograma DRX de la muestra 8 sintetizada a pH=13 y 1400RPM.
Fuente: Elaboración propia

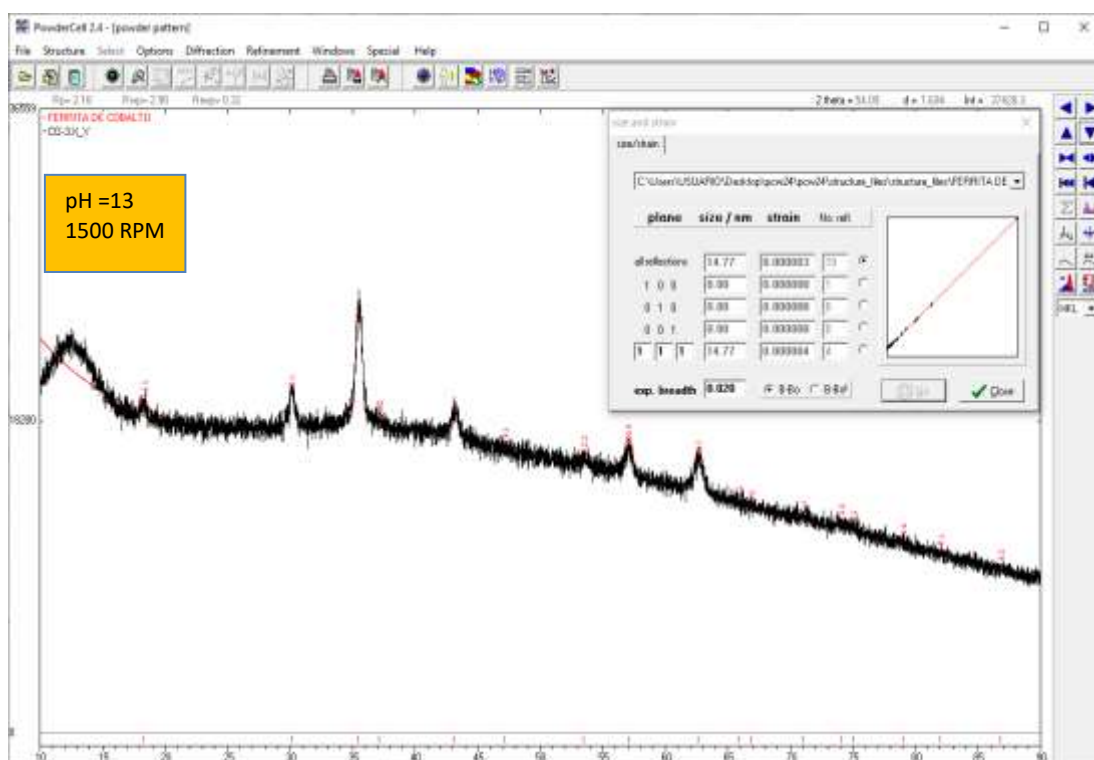


Figura 4. 9 Análisis del difractograma DRX de la muestra 9 sintetizada a pH=13 y 1500RPM.
Fuente: Elaboración propia

En la **Tabla 4.1** se puede observar la variación de parámetros empleados en la síntesis de las ferritas de cobalto y sus tamaños de cristalito.

Tabla 4.1 Peso de las muestras sintetizadas de ferrita de cobalto y los tamaños de cristalito de cada muestra obtenidos del difractograma DRX.

Descripción	Velocidad de agitación (RPM)	pH	Centrifugado (RPM) Tiempo=10min	Temperatura de secado(°C) 12horas	Peso (gr) después del secado	Tamaño de cristalito (nm)
Muestra 1	1300	11	3500	80	3.380	9.47
Muestra 2	1400	11	3500	80	3.586	9.47
Muestra 3	1500	11	3500	80	3.097	9.46
Muestra 4	1300	12	3500	80	3.042	13.89
Muestra 5	1400	12	3500	80	3.108	22.46
Muestra 6	1500	12	3500	80	2.940	10.09
Muestra 7	1300	13	3500	80	2.877	15.86
Muestra 8	1400	13	3500	80	2.802	18.29
Muestra 9	1500	13	3500	80	2.877	14.77

Fuente: Elaboración propia

Finalmente, de acuerdo con los resultados de los análisis de los difractogramas de las muestras sintetizadas se puede establecer que, solo existen picos relacionados a la ferrita de cobalto y no a otros elementos ni compuestos, lo que demuestra que las ferritas de cobalto preparadas son de alta pureza. Existen ligeras diferencias entre las intensidades relativas y la amplitud de los reflejos, si las muestras de ferrita se comparan en función de la síntesis esto indica diferencias en el tamaño de cristalito. El tamaño de cristalito de la ferrita de cobalto aumentó al aumentar el pH y también al aumentar la velocidad de agitación de 1300RPM a 1400RPM sin embargo disminuyó su tamaño al aumentar a 1500RPM.

En la **Tabla 4.2** se puede observar las variaciones de los pesos de las muestras antes y después del proceso de calcinación, que se realizaron a las muestras que no tenían una buena cristalinidad, es decir a las del pH=11 y pH=12. Las muestras sintetizadas a pH=13 si presentaban buena cristalinidad.

Tabla 4. 2 Peso de las muestras antes y después de calcinar la ferrita de cobalto.

Descripción	RPM	pH	Temperatura de secado(°C) 12horas	Pesos (gr) para calcinar	Temperatura de calcinación (°C) 4horas	Pesos (gr) después de calcinar
Muestra 1	1300	11	80	1.280	800	0.941
Muestra 2	1400	11	80	1.587	800	1.161
Muestra 3	1500	11	80	1.104	800	0.887
Muestra 4	1300	12	80	1.042	800	0.848
Muestra 5	1400	12	80	1.108	800	0.908
Muestra 6	1500	12	80	0.939	800	0.803

(*) No se calcinaron las muestras sintetizadas a velocidad de agitación de 1300,1400 y 1500RPM para un pH=13, porque en los análisis por DRX no se observó la existencia de diferencias entre las intensidades relativas y la amplitud de los reflejos (cristalización definida).

Fuente: Elaboración propia

Realizando el análisis cualitativo se puede observar que los picos de los difractogramas de las muestras coinciden con los picos correspondientes a la ferrita de cobalto, tal como se puede observar en las **Figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 y 4.9**. Por lo tanto se puede concluir que de la reducción del cloruro de cobalto y precipitado con hidróxido de sodio a un pH básico (pH=11,pH=12 y pH=13) y a un RPM(1300, 1400 y 1500) se obtiene 100% ferrita de cobalto puro a tamaños pequeños(nanométricos), tal como fue establecido en el trabajo de I. Zalite et al. (2016), donde concluyen que a ninguno de los patrones DRX de las muestras obtenidas en el condiciones óptimas de síntesis muestra otras fases adicionales (comúnmente magnetita, maghemita, hematita u otro metal óxidos), lo que demuestra que son de alta pureza y que también se obtuvo tamaño de cristalito en el rango de 12 -20 nm.

4.2 Análisis de la medición de las propiedades magnéticas de las ferritas

4.2.1 Análisis de los resultados del ensayo realizado para las ferritas de cobalto sintetizadas

A) Primera Prueba: Síntesis variando el pH, velocidad de agitación, pero sin calcinar.

En este ensayo se sintetizaron ferrita de cobalto a pH básico (pH=11, pH=12 y pH=13) y a un RPM (1300, 1400 y 1500), que fue obtenida empleando hidróxido de sodio como precipitante.

En las **Figuras 4.10, 4.11 y 4.12** se muestran las curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado, que corresponden a las **muestras 1, 2 y 3** sintetizadas a **pH=11** y no calcinadas.

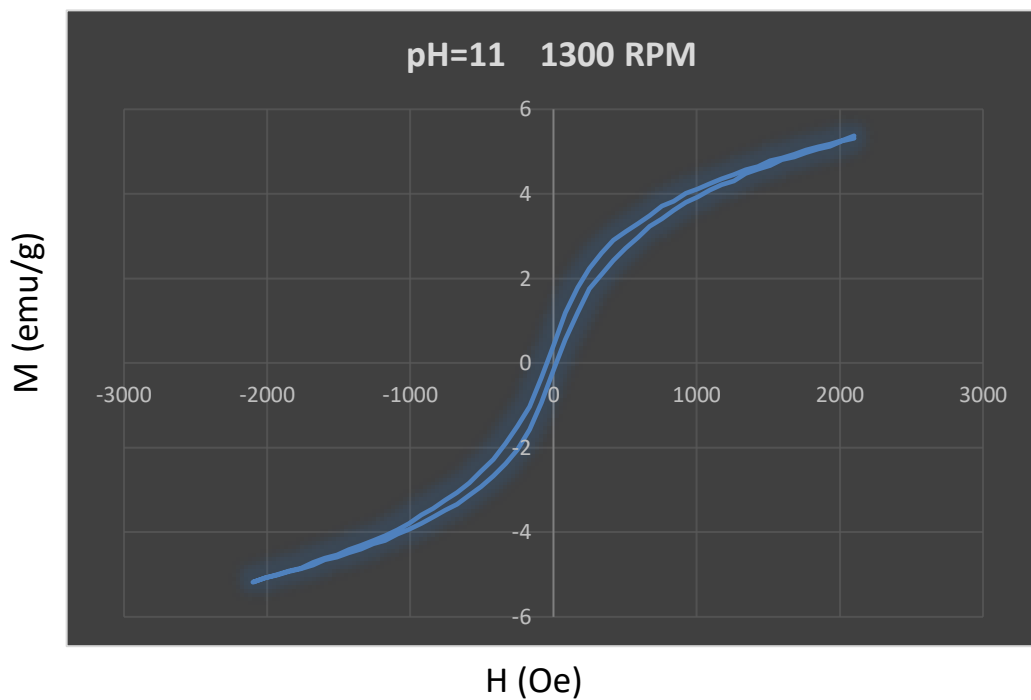


Figura 4. 10 Curvas de magnetización vs. Campo magnético de muestras sin calcinar a pH=11 y 1300RPM.

Fuente: Elaboración propia

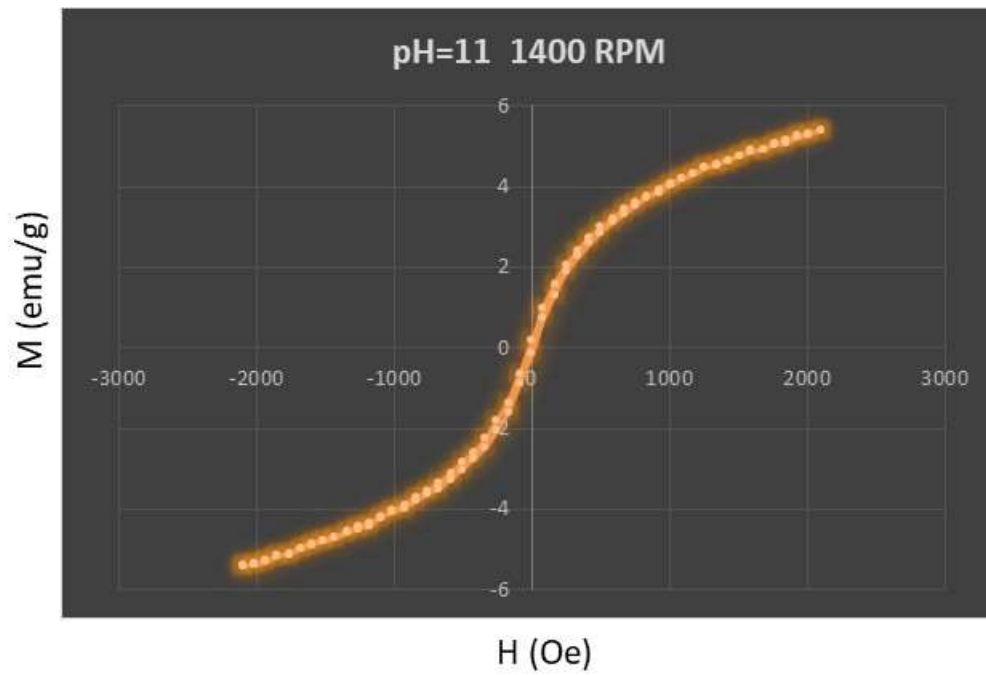


Figura 4. 11 Curvas de magnetización vs. Campo magnético de muestras sin calcinar a pH=11 y 1400RPM.
Fuente: Elaboración propia

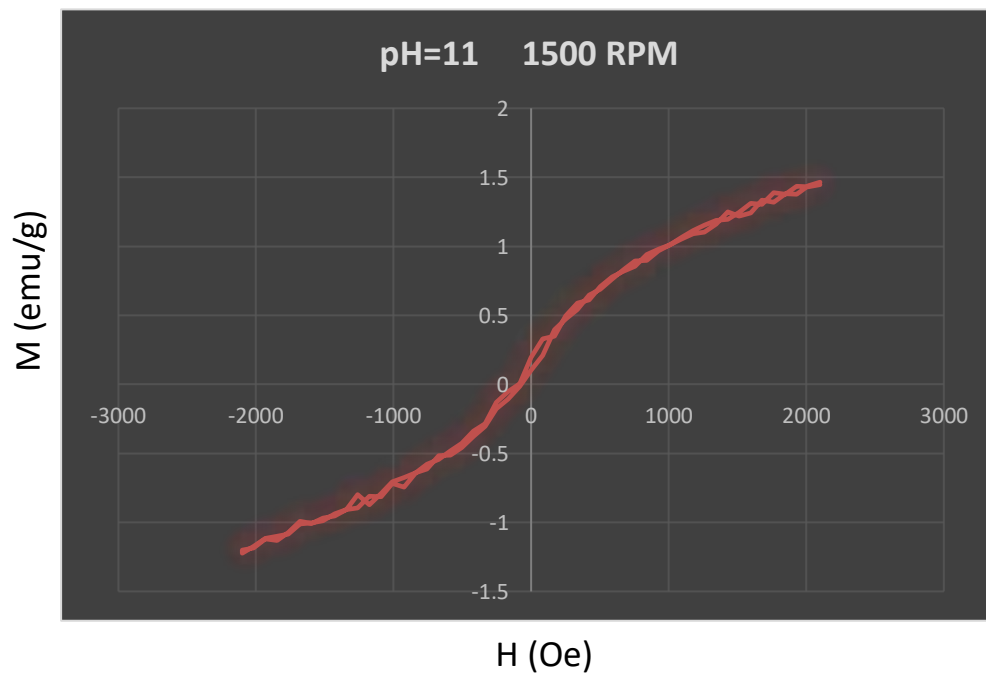


Figura 4. 12 Curvas de magnetización vs. Campo magnético de muestras sin calcinar a pH=11 y 1500RPM.
Fuente: Elaboración propia

Se puede observar según las gráficas que estas muestras no poseen “memoria magnética” (tienen ausencia de histéresis) en efecto son casi **100% superparamagnéticos**.

Las **Figuras 4.13, 4.14 y 4.15** corresponden a las muestras **4, 5 y 6** sintetizadas a **pH=12** y no calcinadas, se puede observar según las gráficas que estas muestras poseen “memoria magnética” (presencia de histéresis) en efecto son **100% ferrimagnéticos**.

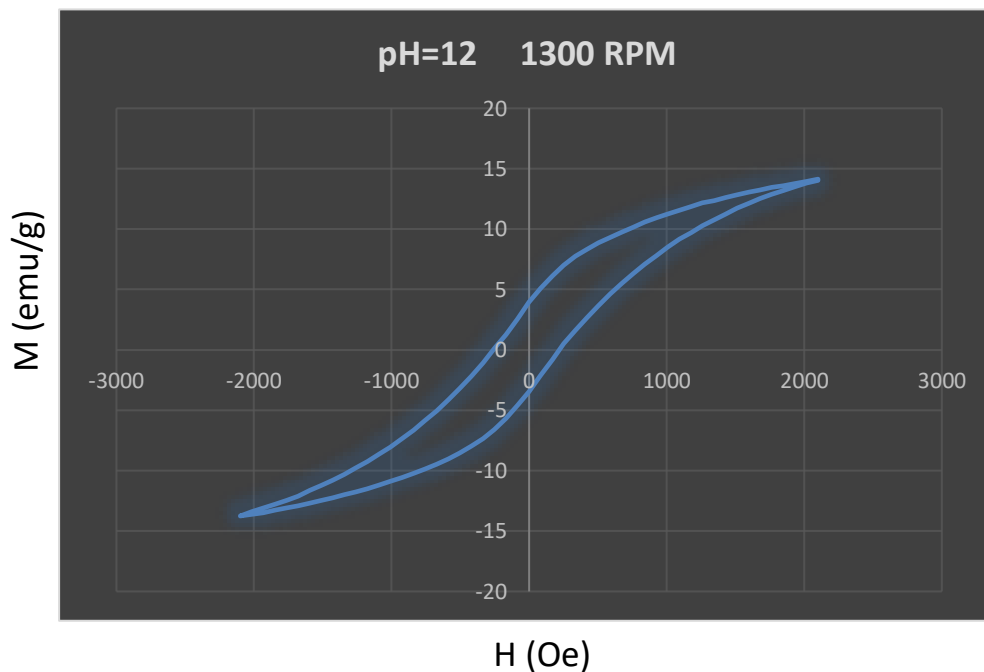


Figura 4. 13 Curvas de magnetización vs. Campo magnético de muestras sin calcinar a pH=12 y 1300RPM.

Fuente: Elaboración propia

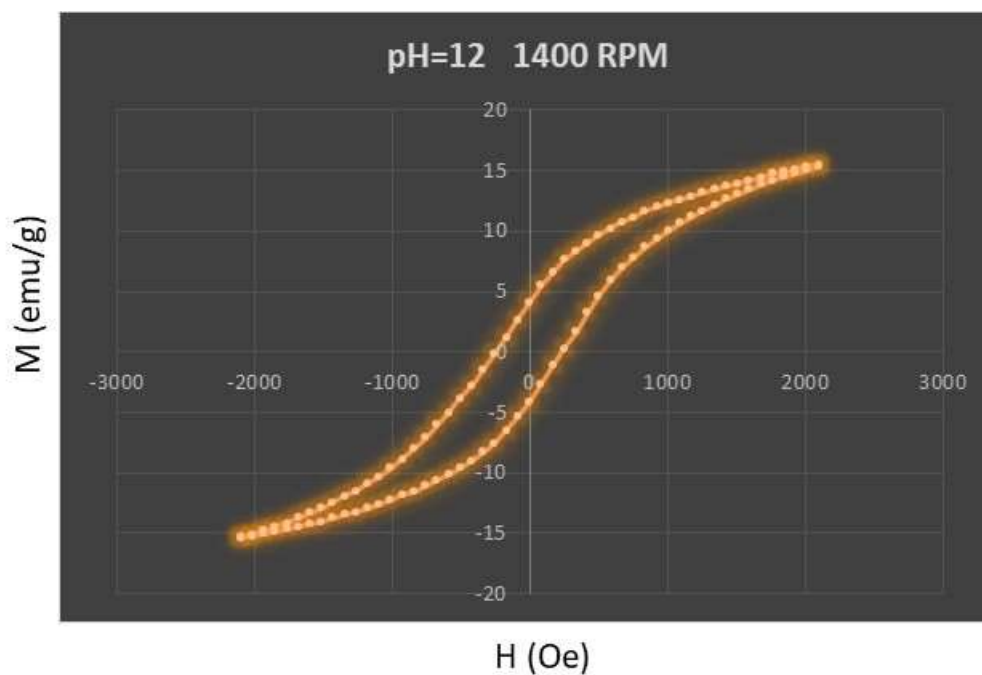


Figura 4. 14 Curvas de magnetización vs. Campo magnético de muestras sin calcinar a pH=12 y 1400RPM.
Fuente: Elaboración propia

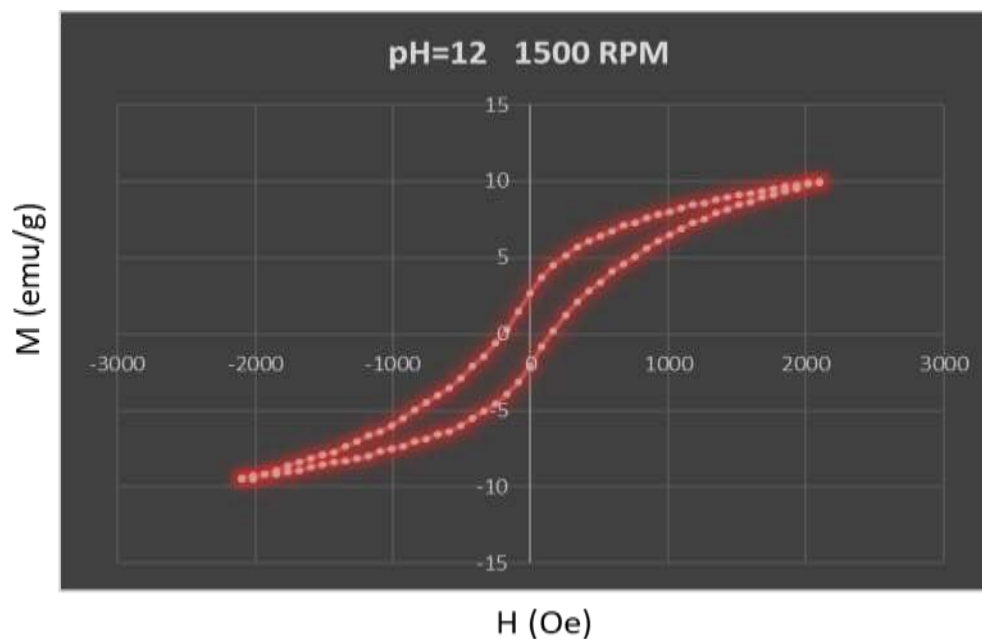


Figura 4. 15 Curvas de magnetización vs. Campo magnético de muestras sin calcinar a pH=12 y 1500RPM.
Fuente: Elaboración propia

Las **Figuras 4.16, 4.17 y 4.18** corresponden a las muestras 7, 8 y 9 sintetizadas a pH=13 y no calcinadas, se puede observar según las gráficas

que estas muestras poseen “memoria magnética” (presencia de histéresis) en efecto son 100% **ferrimagnéticos**.

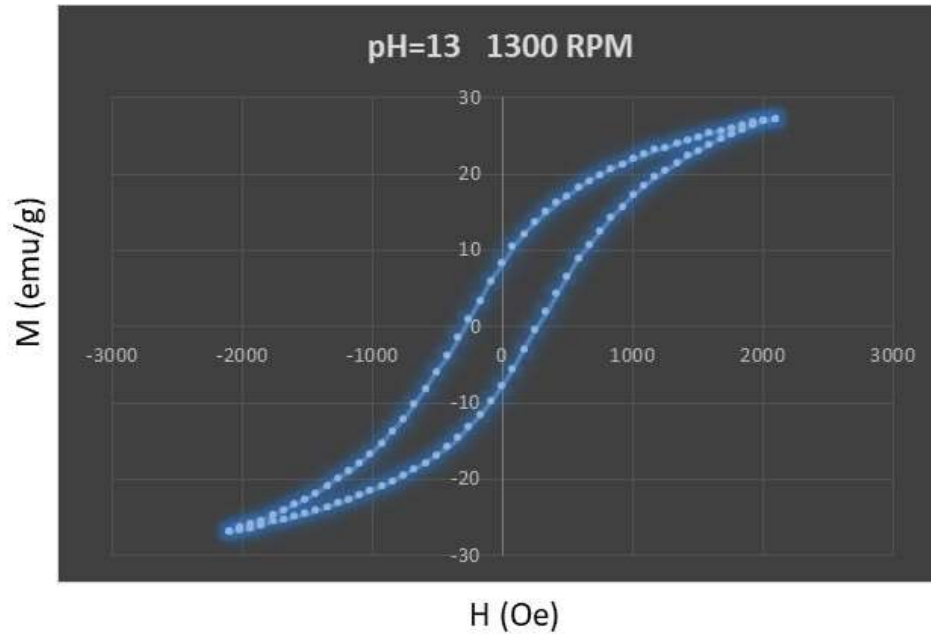


Figura 4. 16 Curvas de magnetización vs. Campo magnético de muestras sin calcinar a pH=13 y 1300RPM.
Fuente: Elaboración propia

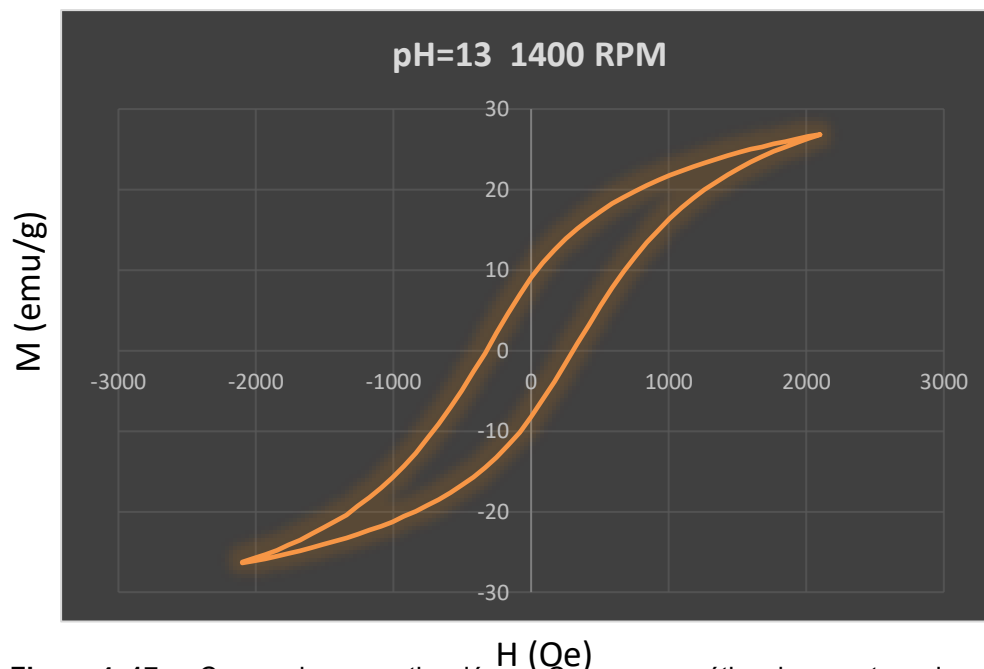


Figura 4. 17 Curvas de magnetización vs. Campo magnético de muestras sin calcinar a pH=13 y 1400RPM.
Fuente: Elaboración propia

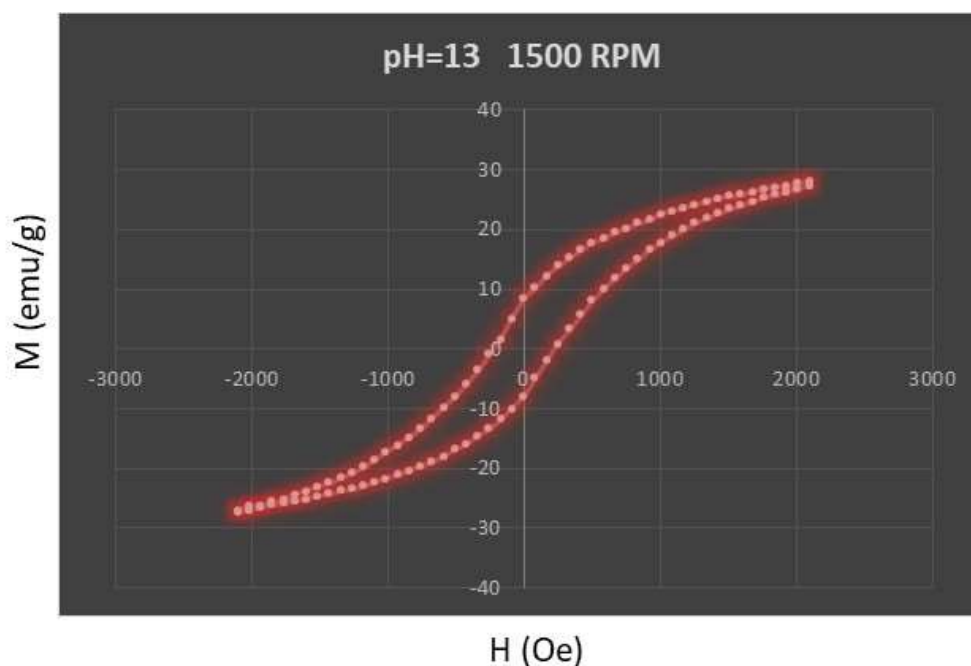


Figura 4. 18 Curvas de magnetización vs. Campo magnético de muestras sin calcinar a pH=13 y 1500RPM.
Fuente: Elaboración propia

Se realizó las mediciones de magnetización de saturación (M_s) empleando un magnetómetro de muestra vibrante, MMV, a las 9 muestras sintetizadas de ferritas de cobalto por coprecipitación y son mostradas en la **Tabla 4.3**. Los resultados de las curvas de histéresis y del momento magnético en emu/g se puede establecer que son mayores para las ferritas de cobalto sintetizadas a pH=13 y las que tienen menores valores son las de pH=11.

Tabla 4. 3 Medición de la magnetización de saturación (M_s) de las muestras de ferritas de cobalto “no calcinadas” y sintetizadas a pH=11, pH=12 y pH13 considerando los tamaños de cristalito de cada muestra.

Descripción de las muestras	Tamaño de cristalito (nm)	Magnetización de saturación - M_s (emu/g)
Muestra 1 (pH=11, 1300RPM)	9.47	5.37
Muestra 2 (pH=11, 1400RPM)	9.47	5.40
Muestra 3 (pH=11, 1500RPM)	9.46	1.47
Muestra 4 (pH=12, 1300RPM)	13.89	14.14
Muestra 5 (pH=12, 1400RPM)	22.46	15.47
Muestra 6 (pH=12, 1500RPM)	10.09	10.03
Muestra 7 (pH=13, 1300RPM)	15.86	27.22
Muestra 8 (pH=13, 1400RPM)	18.29	26.84
Muestra 9 (pH=13, 1500RPM)	14.77	28.03

Fuente: Elaboración propia

B) Segunda Prueba: Síntesis variando el pH, velocidad de agitación y calcinando.

En este ensayo se sintetizaron ferrita de cobalto a pH básico (pH=11 y pH=12) y a velocidades de agitación de 1300RPM, 1400RPM y 1500RPM, que fue obtenida empleando hidróxido de sodio como precipitante y también calcinando en un horno tipo mufla por 4 horas y a una temperatura de 800°C. La elección que solo se calcinara a las muestras de ferritas de cobalto sintetizadas a pH=11 y pH=12 se debió a que las muestras no eran tan cristalinas (según DRX) y tenían valores bajos en magnitud de saturación. En la **Tabla 4.4** están los parámetros de síntesis y calcinación de las ferritas de cobalto a pH=11 y pH=12.

Tabla 4. 4 Parámetros de síntesis de la ferrita de cobalto.

Descripción	RPM	pH	Centrifugado (RPM)	Temperatura de secado(°C) Tiempo =10horas	Temperatura de calcinación (°C) Tiempo = 4 horas
Muestra 1	1300	11	3500	80	800
Muestra 2	1400	11	3500	80	800
Muestra 3	1500	11	3500	80	800
Muestra 4	1300	12	3500	80	800
Muestra 5	1400	12	3500	80	800
Muestra 6	1500	12	3500	80	800

Fuente: Elaboración propia

Una vez calcinadas las muestras fueron enviadas para ser analizadas por un magnetómetro de muestra vibrante, MMV. Las **Figuras 4.19, 4.20 y 4.21** corresponden a las muestras sintetizadas a pH=11 y calcinadas a 800°C por 4 horas en un horno tipo mufla.

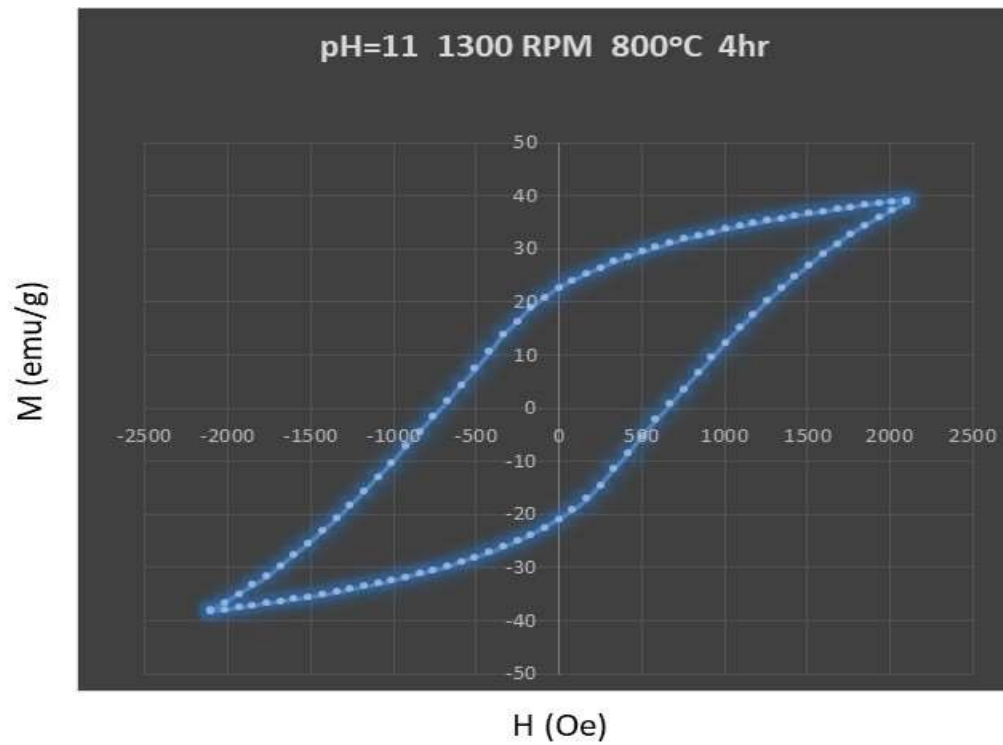


Figura 4. 19 Ciclos de histéresis de muestras calcinadas a pH=11 y 1300RPM.
Fuente: Elaboración propia

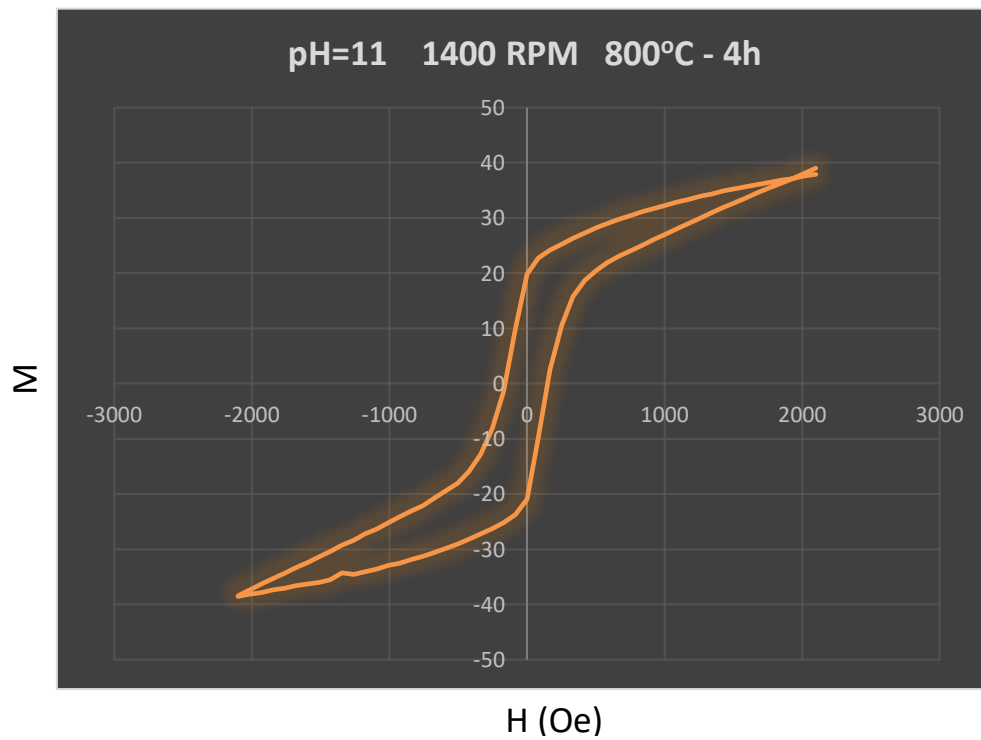


Figura 4. 20 Ciclos de histéresis de muestras calcinadas a pH=11 y 1400RPM.
Fuente: Elaboración propia

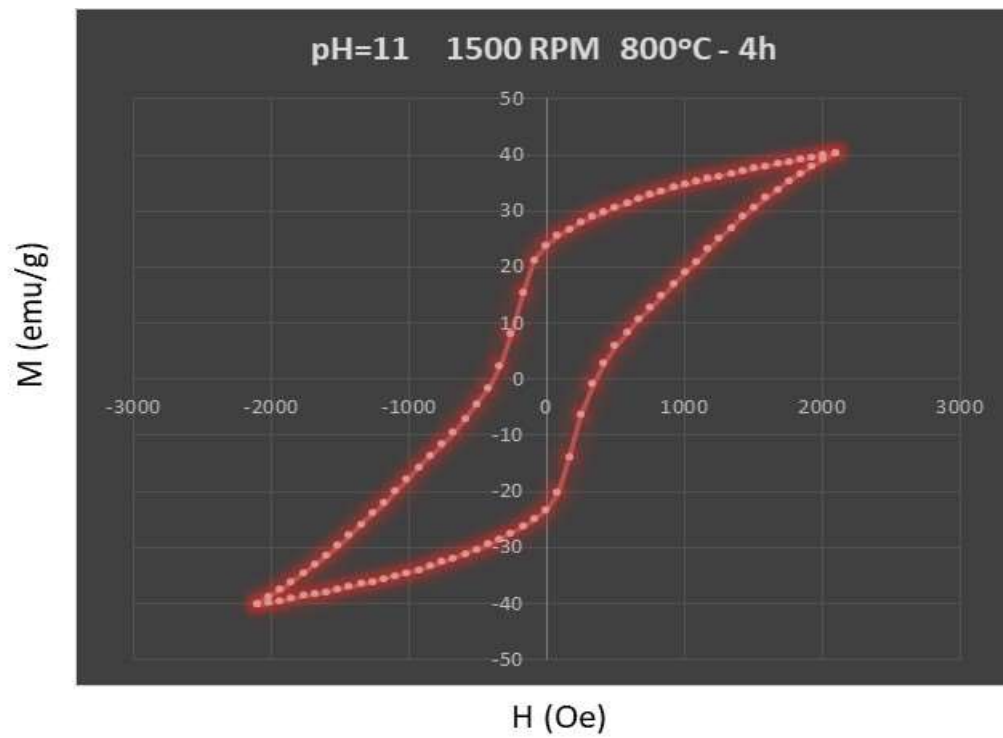


Figura 4. 21 Ciclos de histéresis de muestras calcinadas a pH=11 y 1500RPM.

Fuente: Elaboración propia

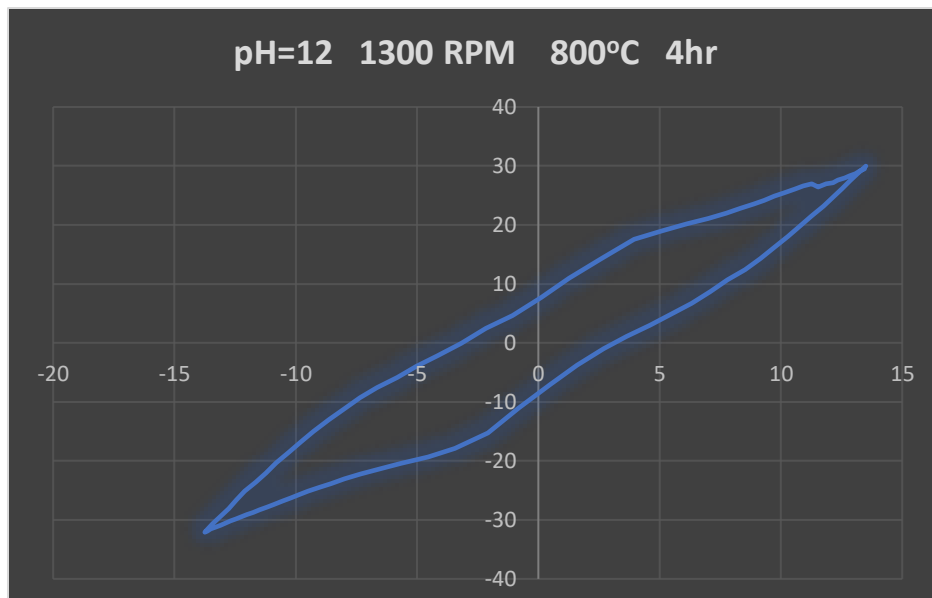


Figura 4. 22 Ciclos de histéresis de muestras calcinadas a pH=12 y 1300RPM.

Fuente: Elaboración propia

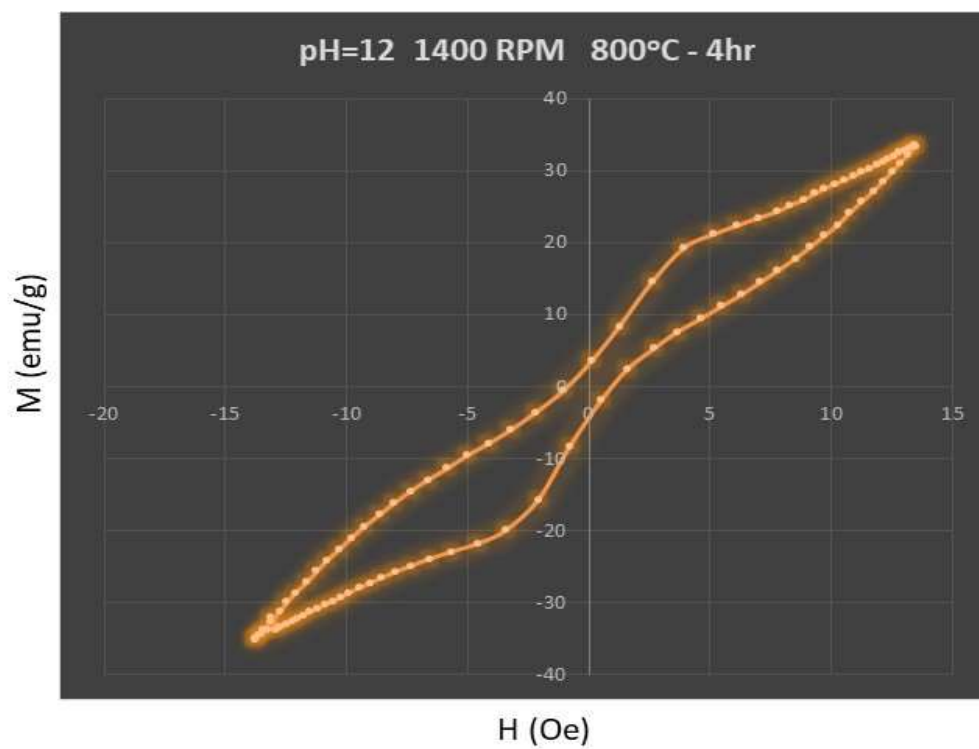


Figura 4. 23 Ciclos de histéresis de muestras calcinadas a pH=12 y 1400RPM.
Fuente: Elaboración propia

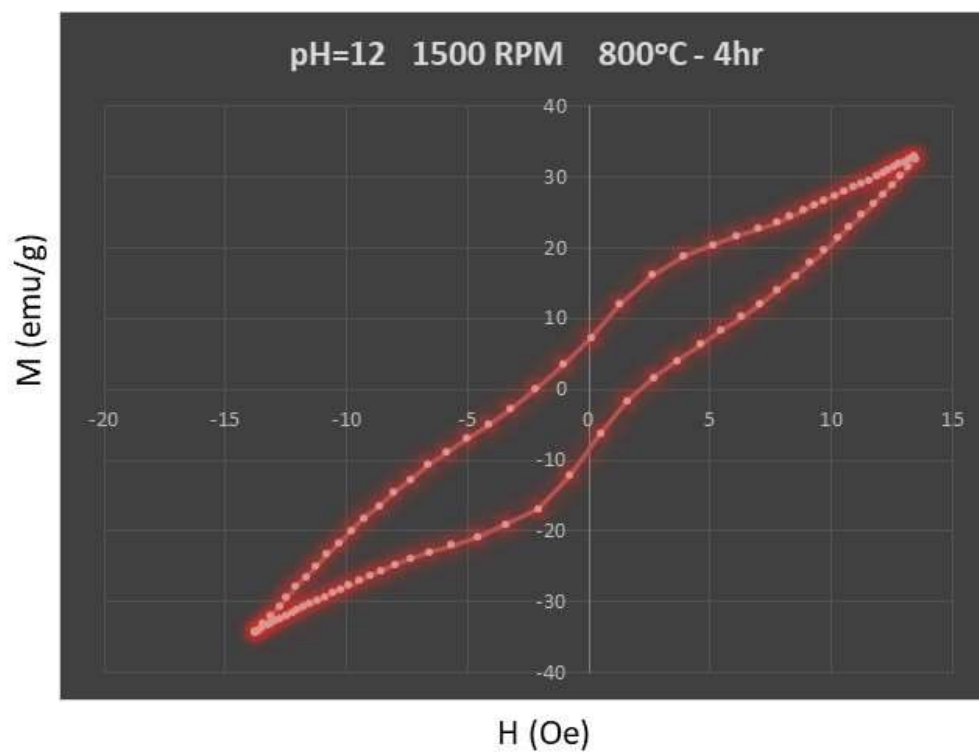


Figura 4. 24 Ciclos de histéresis de muestras calcinadas a pH=12 y 1500RPM.
Fuente: Elaboración propia

Finalmente se realizó las mediciones de magnetización de saturación (M_s) empleando un magnetómetro de muestra vibrante, MMV, a las 6 muestras sintetizadas de ferritas de cobalto por coprecipitación y que fueron sometidas a calcinación y son mostradas en la **Tabla 4.5**.

Tabla 4.5 Medición de la magnetización de saturación (M_s) de las muestras de ferritas de cobalto “calcinadas” y sintetizadas a pH=11 y pH=12.

Descripción	Magnetización de saturación M_s (emu/g)
Muestra 1 (pH=11, 1300RPM)	39.23
Muestra 2 (pH=11, 1400RPM)	39.03
Muestra 3 (pH=11, 1500RPM)	40.30
Muestra 4 (pH=12, 1300RPM)	29.97
Muestra 5 (pH=12, 1400RPM)	33.56
Muestra 6 (pH=12, 1500RPM)	32.91

Fuente: Elaboración propia

Las **Figuras 4.19, 4.20 y 4.21** corresponden a las muestras 1, 2 y 3 sintetizadas y calcinadas, se puede observar según las gráficas que estas muestras poseen “memoria magnética” (presencia de histéresis) en efecto son 100% ferrimagnético con una magnetización de 39.23, 39.03 y 40.30emu/g respectivamente.

Las **Figuras 4.22, 4.23 y 4.24** corresponden a las muestras 4, 5 y 6 sintetizadas y calcinadas, se puede observar al igual que en el caso anterior que estas muestras poseen “memoria magnética” (presencia de histéresis), es decir 100% ferrimagnético con una magnetización de 29.9, 33.56 y 32.91emu/g respectivamente.

Los resultados de las curvas de histéresis y del momento magnético en emu/g se puede establecer que son mayores para las ferritas de cobalto sintetizadas a pH=11 y calcinadas a 800°C por 4 horas y las que tienen menores valores son las de pH=12.

No se caracterizó magnéticamente las muestras sintetizadas a pH=13 ya que con las seis (6) muestras anteriores se confirmó la relación directa entre la calcinación y la magnetización.

Los resultados que se obtuvieron con la síntesis de la ferrita de cobalto calcinada fueron alentadores porque se confirmó la relación directa del tamaño de partícula (calcinación) y la magnetización tal como fue establecido en el trabajo de HUIXIA et al. (2014), donde concluyen que la magnetización de saturación de la ferrita de cobalto aumenta al aumentar la temperatura de envejecimiento y calcinación.

Por otro lado, se encontró que el tamaño de cristalito y los parámetros de la red dependían tanto de la temperatura de envejecimiento como de la temperatura de calcinación y también el tamaño del cristalito de la ferrita de cobalto aumentó al aumentar la temperatura de envejecimiento y calcinación, por tanto, se pudo establecer finalmente la influencia de los parámetros de síntesis en las propiedades magnéticas de las ferritas de cobalto.

4.3 Validación de hipótesis

Los anteriores capítulos han ido estableciendo el marco de la investigación objeto de la presente tesis. De forma experimental y cuantitativa hemos visto la influencia de los parámetros de síntesis en las propiedades magnéticas de las ferritas de cobalto, obteniendo conclusiones o deducciones que han de verse en el capítulo IV de la presente tesis.

No obstante, antes de pasar a la aplicación de los mismos conviene destacar algunos aspectos contenidos en los capítulos que anteceden.

En el capítulo I se efectúa una completa revisión de los antecedentes nacionales e internacionales, de resultados de la cual se obtiene un panorama disperso en cuanto a los métodos de síntesis y el efecto de parámetros de la misma.

En definitiva, la revisión teórica del capítulo I pone de manifiesto lo experimentado en esta tesis.

Puntos importantes que validan la hipótesis:

- El parámetro de síntesis (velocidad de agitación, pH) permite la producción de partículas más pequeñas (tamaño de partícula promedio 9 – 23nm) con propiedades magnéticas menos explicitadas (1.47–28.03emu / g para CoFe_2O_4)

- Calcinar las muestras tiene una relación directamente proporcional con la magnetización de saturación.

CONCLUSIONES

1. La ferrita de cobalto se pudo sintetizar con éxito mediante coprecipitación. Se obtuvieron polvos de ferrita de cobalto de 9.46nm – 22.46 nm por el método de coprecipitación.
2. Se pudo verificar que las propiedades magnéticas de los polvos de ferrita de cobalto dependen de su tamaño de partícula. Lo que se obtuvo a partir de la síntesis de cloruro de cobalto pentahidratado empleando como reductor cloruro de hierro e hidróxido de sodio como agente precipitante a pH igual a (11,12 y 13) es 100% ferrita de cobalto puro, con una estructura espinela cúbica inversa y de tamaño nanométrico.
3. Ninguno de los patrones de XRD de muestras obtenidos en las condiciones trabajadas de síntesis mostraron otras fases adicionales, lo que demuestra que las ferritas de cobalto son de alta pureza.
4. Se confirmó la relación directa de la calcinación y la magnetización. Se puede decir que la velocidad de agitación y el pH es actualmente el parámetro determinante para controlar el tamaño de partícula en la síntesis de nanopartículas de ferrita cobalto, y las propiedades magnéticas de la ferrita sintetizada **dependen de su tamaño de partícula**. El método se pudo ajustar cambiando el tamaño de las partículas mediante un tratamiento térmico. Por otro lado, queda demostrado que el agente precipitante (hidróxido de sodio) controla el tamaño por el método de coprecipitación.
5. La calcinación como parámetro de síntesis es actualmente el parámetro determinante que da como resultado mejores propiedades magnéticas (40.30 emu/g para CoFe_2O_4).
6. El parámetro de síntesis (velocidad de agitación, pH) permite la producción de partículas más pequeñas (tamaño de partícula promedio 9 – 23nm) con propiedades magnéticas menos explicitadas (1.47– 28.03emu / g para CoFe_2O_4)

RECOMENDACIONES

- Los materiales como baguetas, crisoles, vasos de precipitado entre otros deben permanecer limpios para no contaminar el proceso.
- Realizar el procedimiento experimental con sumo cuidado tomando datos a cada momento para que los resultados no resulten alterados.
- Después de la calcinación dejar enfriar dentro del horno para que no generar un cambio brusco de temperatura.
- Realizar una caracterización microestructural de las ferritas de cobalto mediante MEB o MET teniendo en cuenta que son nanopartículas magnéticas.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2016). *Ciencia e Ingeniería de los materiales*.
- Bhagwat, V., Humbe, A. V., More, S. D., & Jadhav, K. M. (2019). *Sol-gel auto combustion synthesis and characterizations of cobalt ferrite nanoparticles: Different fuels approach. Materials Science And Engineering, 248, 114388.*
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.114388>
- Briceño, S., Brämer-Escamilla, W., Silva, P., Delgado, G. E., Plaza, E., Palacios, J., & Cañizales, E. (2012). *Effects of synthesis variables on the magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 324(18), 2926–2931.* <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.04.051>
- Bozorth, R. M. (1951). *Ferromagnetism*.
- Brostow, W. (1981). *Introducción a la ciencia de los materiales*.
- Buendía Aceves, S. (2009). *Síntesis de nanopartículas de hierro con propiedades magnética obtenidas vía precursores organometálicos* (Tesis de maestría). Instituto Politécnico Nacional.
- Chamé Fernández, K. (2013). *Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas* (Tesis de maestría). Centro de Investigaciones en Óptica, A.C.
- Cherukuri, P., Glazer, E. S., & Curley, S. A. (2010). *Targeted hyperthermia using metal nanoparticles. Advanced Drug Delivery Reviews, 62(3), 339–345.*
<https://doi.org/10.1016/j.addr.2009.11.006>
- Chuquisengo Picon, L. (2018). *Adsorción de plomo (Pb), cadmio (Cd) y cromo (Cr) en aguas mediante nanopartículas estabilizadas de ferrita de cobalto (CoFe₂O₄)* (Tesis de maestría). Universidad Nacional Agraria La Molina.
- De Barro, P. J., Driver, F., Trueman, J. W. H., & Curran, J. (2000). *Phylogenetic Relationships of World Populations of Bemisia tabaci (Gennadius) Using Ribosomal ITS1. Molecular Phylogenetics and Evolution, 16(1), 29–36.*
<https://doi.org/10.1006/mpev.1999.0768>
- Dehghan, R., S.A. Seyyed Ebrahimi, & A. Badiiei. (2008). *Investigation of the effective parameters on the synthesis of Ni-ferrite nanocrystalline powders by coprecipitation method. Journal of Non-Crystalline Solids, 354(47-51), 5186–5188.* <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.08.015>

- Fan, M., Yuan, P., Chen, T., He, H., Yuan, A., Chen, K., Zhu, J., & Liu, D. (2010). *Synthesis, characterization and size control of zerovalent iron nanoparticles anchored on montmorillonite*. *Chinese Science Bulletin*, 55(11), 1092–1099. <https://doi.org/10.1007/s11434-010-0062-1>
- Flores Urquizo, I., García Casillas, P., & Chapa González, C. (2017). *Development of magnetic nanoparticles $Fe^{+3}_2 X^{+2}_1O_4$ (X= Fe, Co y Ni) coated by amino silane*. *Revista Mexicana de Ingeniería Biomédica*, 38(1), 402–411. <https://doi.org/10.17488/rmib.38.1.36>
- Gómez Roca, A. (2010). *Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina* (Tesis doctoral). Universidad Complutense de Madrid.
- Gupta, A. K., & Gupta, M. (2005). *Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications*. *Biomaterials*, 26(18), 3995–4021. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.10.012>
- Hernando, A., Crespo, P., & García, M. A. (2005). *Metallic Magnetic Nanoparticles*. *The Scientific World Journal*, 5, 972–1001. <https://doi.org/10.1100/tsw.2005.121>
- Hou, Y., & Sellmyer, D. J. (2017). *Magnetic Nanomaterials: Fundamentals, Synthesis and Applications*. John Wiley & Sons.
- Houshiar, M., Zebhi, F., Razi, Z. J., Alidoust, A., & Askari, Z. (2014). *Synthesis of cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 371, 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.06.059>
- Hsiang, H. I., & Ren Qian Yao. (2007). *Hexagonal ferrite powder synthesis using chemical coprecipitation*. *Materials Chemistry and Physics*, 104(1), 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.030>
- Huang, C., & Matijević, E. (1996). *Preparation and characterization of ultrafine iron-rich nickel ferrites*. *Solid State Ionics*, 84(3-4), 249-258. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00008-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00008-2)
- Huixia, F., Baiyi, C., Deyi, Z., Jianqiang, Z., & Lin, T. (2014). *Preparation and characterization of the cobalt ferrite nano-particles by reverse*

- coprecipitation. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 356, 68–72. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.12.033>
- Hutchinson, J. W., & Evans, A. G. (2000). *Mechanics of materials: top-down approaches to fracture. Acta Materialia*, 48(1), 125–135. [https://doi.org/10.1016/s1359-6454\(99\)00291-8](https://doi.org/10.1016/s1359-6454(99)00291-8)
- Iida, H., Takayanagi, K., Nakanishi, T., & Osaka, T. (2007). *Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis. Journal of Colloid and Interface Science*, 314(1), 274–280. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.05.047>
- Jaimes, C., Santiago, E., Sagredo, V., & Márquez, G. (2019). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto. Zenodo (CERN European Organization For Nuclear Research)*. <https://doi.org/10.5281/zenodo.7979338>
- Knecht, M. R., & Crooks, R. M. (2007). *Magnetic properties of dendrimer-encapsulated iron nanoparticles containing an average of 55 and 147 atoms. New Journal Of Chemistry*, 31(7), 1349. <https://doi.org/10.1039/b616471b>
- Lassalle, V. L., R.D. Zysler, & Ferreira, M. L. (2011). *Novel and facile synthesis of magnetic composites by a modified co-precipitation method. Materials Chemistry and Physics*, 130(1-2), 624–634. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.07.035>
- Lu, A.-H., Salabas, E. L., & Schüth, F. (2007). *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222–1244. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>
- Mazarío Masip, E. (2015). *Síntesis electroquímica de nanopartículas de ferrita de cobalto, caracterización y aplicaciones biomédicas (Tesis doctoral)*. Universidad Autónoma de Madrid.
- Mesa Rueda, J. (2011). *Síntesis y procesados de materiales híbridos/Síntesis hidrotermal a presión autógena y presión controlada*.
- Montes de Oca, J. (2013). *Síntesis, caracterización y estudio de las propiedades superficiales de la ferrita de Cobalto nanoparticulada (Tesis)*. Universidad Nacional de Ingeniería.
- Montes de Oca, J., Chuquisengo, L., & Alarcón, H. (2010). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto obtenidas por el proceso sol-gel. Revista de*

la Sociedad Química del Perú, 76(4), 400-406.
<http://www.redalyc.org/pdf/3719/371937619011.pdf>

- Nurmi, J. T., Tratnyek, P. G., Sarathy, V., Baer, D. R., Amonette, J. E., Pecher, K., Wang, C., Linehan, J. C., Matson, D. W., Penn, R. L., & Driessen, M. D. (2005). *Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics. Environmental Science & Technology, 39(5), 1221–1230.* <https://doi.org/10.1021/es049190u>
- Ortiz Nova, V., & Salazar Duarte, M. (2023). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto, tipo espinela (CoFe₂O₄), obtenidas por el método sol gel - modalidad Investigación (Tesis).* Universidad de Ciencia Aplicadas y Ambientales.
- Palza, H., Pilleux, M., & Pennaroli, J. (s.f.). *Producción de nanopartículas de Cobre.* Universidad de Chile.
- Pierre, A. C. (1998). *Introduction to Sol-Gel Processing. En The Kluwer international series in sol-gel processing: technology and applications.* <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-5659-6>
- Puntes, V. F., Zanchet, D., Erdonmez, C. K., & Alivisatos, A. P. (2002). *Synthesis of hcp-Co Nanodisks. Journal of the American Chemical Society, 124(43), 12874–12880.* <https://doi.org/10.1021/ja027262g>
- Ristić, M., Krehula, S., Reissner, M., Jean, M., Hannoyer, B., & Musić, S. (2016). *Synthesis and properties of precipitated cobalt ferrite nanoparticles. Journal of Molecular Structure, 1140(124), 32–38.* <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.09.067>
- Sánchez García, C. (2011). *Caracterización de nanopartículas de AlFe producidas por molienda mecánica (Tesis).* Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.
- Sato, A., Tamura, Y., Sato, N., Yamashita, T., Takada, T., Sato, M., Osai, Y., Okura, M., Ono, I., Ito, A., Honda, H., Wakamatsu, K., Itô, S., & Jimbow, K. (2010). *Melanoma-targeted chemo-thermo-immuno (CTI)-therapy using N-propionyl-4-S-cysteaminylphenol-magnetite nanoparticles elicits CTL response via heat shock protein-peptide complex release. Cancer Science, 101(9), 1939-1946.* <https://doi.org/10.1111/j.1349-7006.2010.01623.x>
- Shriver, D. F., Atkins, P. W., & Langford, C. H. (1998). *Química inorgánica.* I. Reverte.

- Sun, S., & Murray, C. B. (1999). *Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices (invited)*. *Journal Of Applied Physics*, 85(8), 4325-4330. <https://doi.org/10.1063/1.370357>
- Tapia Pineda, F. (2005). *Obtención de nanopartículas de Mo a partir de la molienda y reducción térmica de MoO3* (Tesis). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Tartaj, P., Morales, M., Veintemillas-Verdaguer, S., González-Carreño, T., & Serna, C. J. (2003). *The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine*. *Journal Of Physics D: Applied Physics*, 36(13), R182-R197. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/202>
- Wikipedia. (2023, 15 enero). *Hydrothermal synthesis*. Wikipedia. http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrothermal_synthesis
- Zalite, I., Heidemane, G., Grabis, J., & Maiorov, M. (2018). *The Synthesis and Characterization of Nickel and Cobalt Ferrite Nanopowders Obtained by Different Methods*. En *InTech eBooks*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76809>
- Zalite, I., Heidemane, G., Kuznetsova, L., Kodols, M., Grabis, J., & Maiorov, M. (2016). *The synthesis and characterization of nickel and cobalt ferrite nanopowders obtained by different methods*. *Chemical Technology*, 67(1). <https://doi.org/10.5755/j01.ct.67.1.15824>

ANEXOS

ANEXO 01 MATRIZ DE CONSISTENCIA

FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPÓTESIS	VARIABLES	INDICADORES	DISEÑO METODOLÓGICO
<p>Problema general PG1: Las nanopartículas magnéticas han tomado un interés especial en los últimos años, debido al papel tan importante que tienen gracias a sus propiedades científicas y la importancia tecnológica que representa en muchas áreas, por ello la síntesis y caracterización de estas ha tomado un interés especial. En este sentido, se evidencia la necesidad de desarrollar nuevos materiales (ferrita de cobalto) con prometedoras propiedades magnéticas y a bajo costo, los cuales sean potenciales para la aplicación en las diferentes áreas. Para este fin, se hará un primer sondeo de experimentos que puedan responder si las propiedades magnéticas de las nanopartículas de ferritas de cobalto son afectadas por la variación de sus parámetros de síntesis.</p> <p>Problemas específicos PE1: ¿Cómo la aplicación de la síntesis de nanopartículas en la fabricación de la ferrita de cobalto, con pH variable, influenciara en las propiedades magnéticas (susceptibilidad magnética)?</p> <p>PE2: ¿Cómo la aplicación de la síntesis de nanopartículas en la fabricación de la ferrita de cobalto, con la velocidad de agitación variable, influenciara en las propiedades magnéticas (susceptibilidad magnética)?</p> <p>PE3: ¿Cómo la aplicación de la síntesis de nanopartículas en la fabricación de la ferrita de cobalto, con velocidad variable en la dosificación de NaOH, influencia en las propiedades magnéticas (susceptibilidad magnética)?</p>	<p>Objetivo general Establecer la influencia de la variación de los parámetros de síntesis por coprecipitación de ferritas de cobalto, sobre sus propiedades magnéticas.</p> <p>Objetivos específicos OE1: Sintetizar nanopartículas de ferrita de cobalto, siguiendo metodologías preestablecidas de ruta química por coprecipitación. OE2: Realizar la caracterización microestructural de las muestras sintetizadas empleando Difracción por Rayos-X, DRX. OE3: Realizar las mediciones de las propiedades magnéticas de las muestras sintetizadas.</p>	<p><i>La variación de los parámetros de síntesis afecta las propiedades magnéticas de las ferritas de cobalto.</i></p>	<p>Variables independientes: X X1: Coprecipitación de ferritas de cobalto.</p> <p>Variable dependiente: Y Y1: Propiedad magnética</p>	<p>Indicadores de X:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Ind X1a: Sustancia origen (gr) ▪ Ind X2b: Tipo de precursor (ml) ▪ Ind X3c: Velocidad de mezcla (RPM) ▪ Ind X4d: Tiempo de mezcla y centrifugado (minutos) ▪ Ind X5e: pH requerido (u.e.) ▪ Ind X6f: Consumo de reactivo NaOH(ml) ▪ Ind X7g: Tamaño de nanomateriales (nm) ▪ Ind X8h: Propiedades magnéticas (emu/g) <p>Indicadores de Y:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Ind Y1a: Tamaño de partícula 	<p>Tipo de Investigación Experimental, Aplicada, Descriptiva y Explicativa</p> <p>Nivel de Investigación Exploratoria, Descriptiva y Explicativa</p> <p>Diseño de la Investigación Experimental y Cuantitativa</p> <p>Población</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Precursores de nanomateriales con propiedades magnéticas potenciales. <p>Muestra</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Nanomateriales de ferrita de cobalto. <p>Técnicas en recolección</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Obtención de nanomateriales de ferritas de cobalto ▪ Ensayo de variación de parámetros en la síntesis de los nanomateriales de ferritas de cobalto. ▪ Determinación de las propiedades magnéticas de los nanomateriales de ferritas de cobalto obtenidos. <p>Instrumento</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Equipos y materiales de laboratorio. ▪ Sustancias y solventes precursores. ▪ Agua destilada.

ANEXO 02



Ley N° 30035
Respositorio Nacional Digital



**UNIVERSIDAD
NACIONAL DE
INGENIERIA**

**FORMULARIO DE AUTORIZACIÓN PARA LA PUBLICACIÓN
ELECTRÓNICA EN EL PORTAL DEL REPOSITORIO INSTITUCIONAL
DE LA UNI**

1. DATOS PERSONALES

Apellidos y nombres: Deyvis Livingston Ingaroca Torres

D.N.I: 72604781

Teléfono casa: ----

celular: 982 109 052

Correos electrónicos: d.l.i.n.g.a.r.o.c.a@g.m.a.i.l.c.o.m

2. DATOS ACADÉMICOS

Grado académico: Bachiller

Mención: Ingeniería Metalúrgica y de Materiales

3. DATOS DE LA TESIS

Título:

“Influencia de los Parámetros de Síntesis de Ferrita de Cobalto en las Propiedades Magnéticas”

Año de publicación: 2023

A través del presente, autorizo a la Biblioteca Central de la Universidad Nacional de Ingeniería, la publicación electrónica a texto completo en el Repositorio Institucional, el citado título.

Firma:

Fecha de recepción: 28/12/2023

ANEXO 03

DEYVIS LIVINGSTON INGAROCA TORRES

Ingeniero Metalurgista y de Materiales

CIP. N.º 184667

PERFIL PROFESIONAL

Ingeniero Metalurgista y de Materiales de la Universidad Nacional del Centro del Perú (UNCP), con estudios de Maestría en Ingeniería Metalúrgica por la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI). Especialización en Sistema de Gestión y Salud Ocupacional para la prevención de riesgos laborales y la Seguridad y Salud Ocupacional de los Trabajadores, con conocimiento en "Machine Learning aplicado a Procesos Metalúrgicos", cuenta con más de 10 años de experiencia. experiencia desarrollando proyectos en Perú y brindo soluciones para cada instante de un proyecto, a la vez que proporcione resultados finales sostenibles principalmente en Estudios Metalúrgicos, de Ingeniería, Equipamiento, Construcción y Ejecución de Proyectos EPC (Engineering, Procurement and Construction - Ingeniería, Procura y Construcción), en los sectores Minero-Metalúrgico, Energético, Construcción y Recursos hídricos. Especialista en Gestión de Permisos y Autorizaciones Ambientales y Operacionales para proyectos de Exploración y Explotación minera, liderando el diseño e implementación de la estrategia de obtención de permisos para garantizar la continuidad de las operaciones (ITM, Plan de Cierre, PAD, Concesión de Beneficio, entre otros). Con amplia experiencia en la gestión de procedimientos mineros ante el Instituto Geológico Minero y Metalúrgico (Ingemmet), la Dirección General de Minería (DGM) o los Gobiernos Regionales (GORE), según corresponda, para obtener concesiones y diversas autorizaciones en las actividades del sector minero-metalúrgico. Con amplio conocimiento de los procedimientos mineros contenidos en la Ley General de Minería cuyo Texto Único Ordenado (D. S. N.º 014-92-EM). Diplomado en seguridad y salud ocupacional.

Los últimos 5 años en las áreas de gestión social, planificación, proyectos de inversión pública y privadas, diseño de plantas metalúrgicas y depósitos de relaves (Ingeniería básica, conceptual y detallada), auditorías externas de seguridad y permisología tanto en el área ambiental como en el de ingenierías detalladas. Los años anteriores en Operaciones Mineras tanto en planta concentradora como planta hidrometalurgia en este último como supervisor de planta ADR.

- Miembro del colegio de ingenieros del Perú (CIP).
- Capítulo de Ing. Metalúrgica.

EDUCACIÓN

Título	Ingeniero Metalurgista y de Materiales Universidad Nacional del Centro del Perú
Post Grado	Maestría en Ciencias con mención en Ingeniería Metalúrgica Universidad Nacional de Ingeniería
Actualización	Diplomado en Seguridad y Salud en el trabajo Universidad Nacional del Centro del Perú

EXPERIENCIA PROFESIONAL**METALURGISTAS, CIVILES Y MINEROS S.A.C.**

Cargo: Gerente de la oficina de gestión de proyectos

Periodo: mayo 2019 a la actualidad

Cargo: Director de proyectos ingeniería y geotecnia.

Periodo: Agosto del 2017 a abril 2019.

JCI INGENIERÍA & SERVICIOS AMBIENTALES S.A.C.

Cargo: Jefe de proyectos

Periodo: agosto 2021 a la actualidad

SWS PERU S.A.C

Cargo: Consultor Senior en Ingeniería de Procesos

Periodo: Agosto 2021 a diciembre 2021

DLM INGENIEROS Y CONSULTORES S.A.C.

Cargo: Jefe en ingeniería de proyectos.

Periodo: abril 2018 a octubre 2021

ASESORES Y CONSULTORES MINEROS S.A.

Cargo: Auditor en Seguridad y Salud Ocupacional

Periodo: marzo 2018 a marzo 2020

Cargo: Supervisor de proyectos

Periodo: junio 2016 a marzo 2018

MINERA IRL - U.M. CORIHUARMI

Cargo: Supervisor - Técnico Metalurgista

Periodo: abril 2014 a mayo 2016

MIEMBRO DE INSTITUCIONES DE BIEN SOCIAL**ROTARY INTERNACIONAL****Miembro del Rotary International**

Rotary Club de Magdalena. Institución dedicada a labores de bien social. "Dar de sí antes de pensar en sí".

Rotary es una red mundial compuesta de 1.200.000 vecinos, amigos, líderes y personas dedicadas a solucionar problemas, quienes ven un planeta en que las personas se unen y toman acción para generar un cambio perdurable en el mundo, sus comunidades y en sí mismos.

Asociación sin fines de lucro ÉLITE CULTURAL PERÚ**Director ejecutivo**

Élite Cultural Perú es una asociación sin fines de lucro, responsable y comprometida con el desarrollo y la preservación del patrimonio cultural de las comunidades donde interactuamos, y de manera especial en la provincia de Jauja, a través de la innovación en el fortalecimiento de la identidad cultural mediante actividades culturales, académicas, deportivas, turísticas y promocionales para la difusión local, regional, nacional e internacional; con el apoyo y uso de tecnologías de la información.

OTROS CONOCIMIENTOS

Machine learning aplicado a procesos metalúrgicos Python.

IDIOMAS**Idiomas**

Inglés: Nivel Intermedio

Informática

AutoCAD Civil 3D,

AutoCAD 2012 - 2D

AutoCAD 2012 - 3D

Navisworks Manage

MS-Microsoft Project

S10 Costos y Presupuestos

Microsoft Office

INFORMACIÓN ADICIONAL

DNI: 72604781

Contacto telefónico: 982109052

Dirección electrónica: ing@deyvisingaroca.com

dl.ingaroca@gmail.com

Página web

www.deyvisingaroca.com



DEYVIS LIVINGSTON INGAROCA TORRES

Ingeniero Metalurgista y de Materiales
CIP. N.º 184667

ABOUT ME

Currently manager of the Project Management Office (PMO), advisor, auditor and external consultant Mining metallurgical – Environmental. I am an enterprising person capable of taking on challenges and very proactive, orderly and responsible with the ability to communicate verbally and in writing, easy to relate to different types of people.

With computer skills and intermediate English. I am a person who identifies with the company in which he works, and I prefer teamwork, because I think that working like this can achieve great things for the company to which I belong.

With skills in Direction and Management of Projects and/or Industrial Processes, Management of techniques and tools for project management under the PMI approach and the BIM methodology. Likewise, I am a specialist in the management of metallurgical mining permits (ITM, CAB – F2 format and its modifications).

EDUCATION

National University of Engineering

Master of Science with mention in Metallurgical Engineering

March 2016 - March 2018

National University of Engineering

Diploma of Occupational Health and Safety

March 2014 - September 2014

National University of the Center of Peru

Metallurgical and Materials Engineering

March 2009 - December 2013

EXPERIENCE

Metalurgistas, Civiles y Mineros. S.A.C.

Project Management Office Manager

May 2019 – Present

Engineering and geotechnical project manager

August 2017 – April 2019

JCI Ingeniería & Servicios Ambientales S.A.C.

Project manager

August 2021 – Present

SWS PERU S.A.C

Consultor Senior en Ingeniería de Procesos

August 2021 – December 2021

DLM Ingenieros y Consultores S.A.
 Project Engineering manager
 April 2018 - August 2021

Asesores y Consultores Mineros S.A.
 Occupational Health and Safety Auditor
 March 2018 - March 2020

Project Engineering Supervisor
 June 2016 - March 2018

Minera IRL - U.M. CORIHUARMI
 Supervisor – Metallurgical Technician
 April 2014 - May 2016

OTHER KNOWLEDGE

Machine learning applied to metallurgical processes Python.

SKILLS

- High analytical capacity and strategic thinking.
- Proactivity and efficiency.
- Ability to work in a team and under pressure.
- Ability to constantly take on and overcome challenges.
- Quick learning and self-taught.
- Ease in communication.
-

LANGUAGES

- English
- Spanish
-

SOFTWARE

- AutoCAD Civil 3D,
- AutoCAD 2012 - 2D
- AutoCAD 2012 - 3D
- Navisworks Manage
- MS-Microsoft Project
- S10 Costos y Presupuestos
- Microsoft Office
-

CONFERENCES

- I meet UNCP business graduates (UNU Hotel – Huancayo 2021)
- VII Metallurgy Technical Conference – CIP Huancayo 2019
-

CONTACT

DNI:	72604781
Phone:	982109052
Email	ing@deyvisingaroca.com dl.ingaroca@gmail.com
Website	www.deyvisingaroca.com