



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

“NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS OBTENIDAS MEDIANTE
SONOQUÍMICA ASISTIDA CON TRATAMIENTO TÉRMICO Y
SU CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA”

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

PRESENTA

ROBERTO LUIS PALOMINO RESENDIZ

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

DIRECTORA: DRA. ANA MARÍA BOLARÍN MIRÓ

CODIRECTOR: DR. FÉLIX SÁNCHEZ DE JESÚS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Institute of Basic Sciences and Engineering
Dirección
Dean

Mineral de la Reforma, Hgo., a 5 de julio de 2018

Número de control: ICBI-D/645/2018
Asunto: Solicitud Impresión de tesis.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante del Doctorado en Ciencias de los Materiales, **C. Roberto Luis Palomino Resendiz**, con número de cuenta 320396, quien presenta el trabajo de tesis titulado "Nanopartículas de ferritas obtenidas mediante sonoquímica asistida con tratamiento térmico y su caracterización magnética", después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado.

PRESIDENTE: Dr. Félix Sánchez de Jesús
SECRETARIA: Dra. Claudia Alicia Cortés Escobedo
VOCAL: Dra. Ana María Bolarín Miró
SUPLENTE: Dra. Marissa Vargas Ramírez

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Óscar Rodolfo Suárez Castillo
Director del ICBI



ORSC/IBO



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
Colonia Carboneras
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42
Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

En memoria del
Ing. Jesús Antonio Palomino Hernández †

Agradecimientos

En el camino de la vida, uno se encuentra con personas que dejan una huella en nuestra existencia, esta huella en forma directa e indirecta es capaz de dar un giro en nuestro comportamiento, sentimientos y convicciones. En estas líneas expreso mi profundo agradecimiento a las personas que estuvieron presentes y apoyándome de manera incondicional en el desarrollo de esta tesis.

A mis padres Eusebia Resendiz Vite y Jesús Antonio Palomino Hernández, a quienes amo sobre todo lo existente y a quienes les debo todo. Sería insuficiente todo el papel y palabras para expresar toda mi admiración y mi agradecimiento por su amor, su apoyo, sus consejos, su sabiduría y los valores inculcados. Las personas más importantes y el más grande orgullo en mi vida. Gracias por ayudarme a crecer y a ser quien soy.

A mi padre Jesús Antonio Palomino Hernández, tu recuerdo, tu sabiduría, tu esfuerzo, tus enseñanzas, tu amor están presentes siempre en mi mente y corazón. Gracias por enseñarme a mirar al frente sin temor.

A mis hermanos: Jesús, a quien llevo presente en cada momento, dándome fuerza y motivación para seguir adelante. A Sergio, con quien cuento incondicionalmente en esta vida, por sus palabras de aliento en los momentos difíciles de este camino. Los amo.

A mis abuelitos: D. Vite, G. Resendiz y M. Hernández. Quienes están presentes en los valores aprendidos de esas grandes enseñanzas que jamás olvidaré. Gracias por todo su amor y apoyo brindado.

A mis tías y tíos, así como también a mis primos, quienes considero mis hermanos apoyándome siempre, tomando de ellos grandes ejemplos de dedicación, disciplina, esfuerzo, voluntad, profesionalidad y ética.

A mis asesores, la Dr. Ana María Bolarín Miró y el Dr. Félix Sánchez De Jesús; gurús y guías de este desarrollo y aprendizaje científico, por depositar en mí su confianza para el desarrollo de este trabajo, agradezco profundamente su tiempo y atención hacia mi persona. Por todo el conocimiento brindado, pero en especial por su apoyo, consejos y llamadas de atención en los momentos difíciles que me hicieron crecer como persona y como profesionista.

A mi novia Aura Ortiz Márquez, por su apoyo, su confianza, su tiempo, pero sobre todo por su amor y ser un motivo incondicional para no vencerme jamás. Te amo.

A mis sinodales: Dr. Ana María Bolarín Miró, Dr. Félix Sánchez De Jesús, Dra. Claudia Alicia Cortés Escobedo y Dra. Marissa Vargas Ramírez, por sus conocimientos transmitidos, su tiempo y atención en mi aprendizaje y sus valiosas observaciones para el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Juan Pedro Espinós Manzorro, quien me brindo un mundo gigantesco de conocimiento durante mi estancia en el Instituto de Ciencias de Materiales de Sevilla. Pero sobre todo por su gran amistad.

A mis amigos entrañables: Noé Orozco, Antonio Méndez y Aurelio Valenzuela. Por su fraternidad, amistad y conocimientos. Porque aun en una tierra ajena y desconocida me hicieron sentir como en casa.

A mis compañeros y grandes amigos del laboratorio, en especial a: F. Pedro, F. Tenorio, O. Rosales, J. P. Martínez, E. Baños y L. Betancourt. Por haberme brindado parte de su conocimiento, por su tiempo, por su gran y sincera amistad en los buenos y malos momentos.

A mis amigos: A. Flores, L. Ángeles, J. Ortiz, K. Maya, F. Anaya, A. Santti, A. Quintero y A. García por su gran amistad, apoyo y su tiempo. Por estar presentes aun en la distancia en los momentos de gran felicidad, así como también en los momentos de tristeza, con una palabra de aliento durante mis días como estudiante.

Agradezco a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, por brindarme la oportunidad de ser parte de esta gran casa de estudios y llevar a cabo mi formación en ella.

Al Instituto Politécnico Nacional (CIITEC y CNMN) por el apoyo brindado durante la experimentación y caracterización de este trabajo.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) por el apoyo económico brindado a través de la beca que me fue otorgada para realizar mis estudios.

Índice

Índice de Figuras	VII
Índice de Tablas	XI
Resumen	XII
Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Justificación	4
1.2 Objetivos.....	6
1.2.1 Objetivo general.....	6
1.2.2 Objetivos específicos.....	6
1.3 Hipótesis	6
1.4 Estado del arte	6
Capítulo 2 Marco teórico.....	10
2.1 Principios básicos de materiales magnéticos	10
2.1.1 Susceptibilidad magnética	10
2.1.2 Tipos de materiales magnéticos.....	10
2.1.3 Curva de histéresis magnética	14
2.2 Ferritas.....	16
2.2.1 Ferritas hexagonales.....	16
2.2.2 Ferritas cúbicas.....	18
2.2.3 Ferritas tipo perovskita.....	19
2.2.4 Métodos de síntesis para la obtención de ferritas.....	21
2.3 Sonoquímica	21
2.3.1 Ultrasonido	22
2.3.2 Presión acústica e Intensidad.....	23
2.3.3 Cavitación acústica	24
2.3.4 Método de sonoquímica para la obtención de nanomateriales.....	32
2.4 Dinámica de burbujas.....	33
2.4.1 Colapso de la burbuja	33
Capítulo 3 Desarrollo experimental.....	35

3.1	Diseño experimental	35
3.2	Materiales y reactivos	37
3.2.1	Ferritas hexagonales ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)	37
3.2.2	Ferritas cúbicas (Fe_3O_4).....	37
3.2.3	Ferritas tipo Perovskita (BiFeO_3)	37
3.3	Ensayos	38
3.3.1	Método de Sonoquímica	38
3.4	Equipos e instrumentos.....	39
3.4.1	Dispositivos de sonicación	39
3.4.2	Centrifugadora	39
3.4.3	Horno tubular.....	40
3.5	Equipos e instrumentos para caracterización.....	40
3.5.1	Caracterización de estructura cristalina por difracción de Rayos X (DRX).....	40
3.5.2	Caracterización magnética por magnetometría de muestra vibrante (MMV)	41
3.5.3	Caracterización morfológica por microscopia electrónica de barrido (SEM)	42
3.5.4	Caracterización morfológica por microscopia electrónica de transmisión (TEM)	42
3.5.5	Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA)	43
3.5.6	Caracterización fisicoquímica y electrónica por Espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X (XPS)	43
Capítulo 4 Resultados y Discusión		45
4.1	Caracterización de los precursores	45
4.1.1	Análisis de estructura cristalina	45
4.1.2	Caracterización magnética.....	46
4.2	Análisis de la mezcla de precursores con el solvente sin aplicar el método de sonoquímica	47
4.2.1	Mezcla de acetato de estroncio y acetato de hierro	47
4.2.2	Mezcla de nitrato de bismuto y acetato de hierro.....	50
4.3	Síntesis de ferritas hexagonales ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$)	52
4.3.1	Evaluación del efecto del tiempo de sonicación.	52
4.3.2	Efecto de la variación en la potencia de sonicación (PS).....	61
4.4	Síntesis de ferritas cúbicas (Fe_3O_4).....	81
4.4.1	Análisis químico-teórico del proceso de síntesis de ferritas cúbicas	81

4.4.2 Caracterización de estructura cristalina	81
4.4.3 Análisis de morfología y tamaño de partícula.....	82
4.4.4 Caracterización magnética.....	83
4.5 Síntesis de ferritas tipo Perovskita (BiFeO ₃)	84
4.5.1 Análisis químico-teórico del proceso de síntesis de ferritas tipo Perovskita.....	84
4.5.2 Análisis del mecanismo de reacción de nanopartículas de BiFeO ₃ obtenidas por sonoquímica asistida sobre la estructura cristalina mediante difracción de Rayos X	85
4.5.3 Caracterización fisicoquímica y electrónica mediante espectroscopia de fotoelectrones de Rayos X (XPS)	89
4.5.4 Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión	91
4.5.5 Caracterización magnética mediante magnetometría de muestra vibrante.....	92
Conclusiones	95
Bibliografía	98
Anexos	106
Anexo 1: Productividad científica	106
Artículos en revistas de arbitraje (indexadas)	106
Artículos in extenso.....	106
Trabajos de divulgación.....	106

Índice de Figuras

Figura 1: Estructura cristalina de la ferrita tipo hexagonal ($MFe_{12}O_{19}$), siendo los iones O^{2-} : rojos, Fe^{2+}/Fe^{3+} marron y Sr^{2+} verde.	2
Figura 2: Estructura cristalina de la ferrita tipo espinela (MFe_2O_4), siendo los iones O^{2-} : rojos, Fe^{2+} : morado y Fe^{3+} : grises.....	2
Figura 3: Estructura cristalina de la ferrita tipo perovskita (ABX_3), siendo los iones O^{2-} : rojos, Bi^{3+} azul y Fe^{3+} : marrón.	3
Figura 4: Estructura cristalina de la ferrita tipo granate ($A_3Fe_5O_{12}$), siendo los iones O^{2-} : rojos, Fe^{3+} : verde y Fe^{3+} : vino.....	3
Figura 5: Comportamiento paramagnético y superparamagnético a temperatura ambiente. .	12
Figura 6: Alineamiento de los espines de un material con comportamiento: (a) ferrimagnético y (b) antiferromagnético [34].	13
Figura 7: Tipos de comportamientos presentes en los materiales magnéticos.....	14
Figura 8: Relación de los dominios magnéticos y la generación de la curva de histéresis	15
Figura 9: Celda unidad de la estructura hexagonal tipo $MFe_{12}O_{19}$, empaquetamiento de iones de oxígeno en el eje c (magnéticamente activo) se aprecian los dos bloques S y R.	18
Figura 10: Celda unidad de la estructura espinela donde se observa la alternación de los sitios tetraédricos AO_4 y octaédricos BO_6 , cada celda unidad contiene 8 moléculas de magnetita (iones de Fe en color marrón, iones de O en color rojo).	19
Figura 11: Celda unidad de la estructura tipo perovskita $BiFeO_3$, se puede observar los sitios octaédricos distorsionados del Bi y del Fe. Iones de Bi en color azul, iones de Fe en color marrón, iones de oxígeno en color rojo.....	20
Figura 12: Rango de frecuencias del ultrasonido.....	23
Figura 13: Cavitación transitoria, mecanismo de la sonoquímica [57].	30
Figura 14: Generación de radicales $H\cdot$ y $\cdot OH$ por medio de sonólisis [65].	30
Figura 15: Zonas de una burbuja donde se presentan los efectos mecánicos y químicos del ultrasonido.	31
Figura 16: Estados de compresión y rarefacción de una burbuja.	32
Figura 17: Diagrama de flujo de la metodología experimental para la obtención de ferritas hexagonales, cúbicas y tipo perovskita por sonoquímica.	36
Figura 18: Método experimental para la obtención de ferritas hexagonales, cúbicas y tipo perovskita.	36
Figura 19: Desarrollo experimental del proceso de sonoquímica y recuperación de los materiales obtenidos.....	38
Figura 20: Dispositivos de sonicación: Ultrasonic Homogenizer 300VT (1), Qsonica Ultrasonic Processor Q700 (2).....	39
Figura 21: Centrifugadora HERMLE Laboratechnik Z326.....	40
Figura 22: Horno tubular Barnstead Thermolyne modelo F21100.	40
Figura 23: Difractómetros usados en la caracterización de estructura cristalina por DRX.....	41

Figura 24: Magnetómetro de Muestra Vibrante EV7 MicroSense.....	42
Figura 25: Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM 6300.	42
Figura 26: Microscopio Electrónico de Trasmisión Philips CM20.	43
Figura 27: TGA/DSC Metter-Toledo 851e.....	43
Figura 28: Espectrómetro SPECS Phoibos 100 DLD.	44
Figura 29: Difractogramas de los polvos precursores: (a) acetato de hierro (II) , (b) acetato de estroncio y (c) nitrato de bismuto.....	46
Figura 30: Ciclo de histéresis M(H) de los polvos precursores: (a) acetato de estroncio, (b) acetato de hierro y (c) nitrato de bismuto.....	47
Figura 31: Difractograma de la mezcla de los acetatos metálicos de Sr y Fe por agitación mecánica.	49
Figura 32: Ciclo de histéresis M(H) de la mezcla estequiométrica de los acetatos metálicos de Sr y Fe.	50
Figura 33: Difractograma de la mezcla de nitrato de bismuto y acetato de hierro por agitación mecánica.	51
Figura 34: Ciclo de histéresis M(H) de la mezcla de nitrato de bismuto y acetato de hierro por agitación mecánica.	52
Figura 35: Difractograma de polvos obtenidos después de aplicar sonoquímica a la solución de acetatos metálicos en DEG durante 10 min y posteriormente aplicar un tratamiento térmico a diferentes temperaturas desde 100°C hasta 900°C.....	54
Figura 36: Difractograma de polvos obtenidos después de aplicar sonoquímica a la solución de acetatos metálicos en DEG durante 1 h y posteriormente aplicar un tratamiento térmico a diferentes temperaturas desde 300°C hasta 800°C.....	55
Figura 37: Difractograma de polvos obtenidos después de aplicar sonoquímica a la solución de acetatos metálicos en DEG durante 3 h y posteriormente aplicar un tratamiento térmico a diferentes temperaturas desde 300°C hasta 900°C.....	56
Figura 38: Ciclos de histéresis magnéticos de polvos obtenidos después de aplicar sonoquímica a la solución de acetatos metálicos en DEG durante 1 h y posteriormente aplicar un tratamiento térmico a diferentes temperaturas desde 300°C hasta 800°C durante 2 h.	57
Figura 39: Curvas del análisis TGA de los polvos tal como se obtuvieron del proceso de sonoquímica durante una hora de irradiación de ultrasonido sin ningún tratamiento térmico.	58
Figura 40: Curvas del análisis DSC de los polvos tal como se obtuvieron del proceso de sonoquímica durante una hora de irradiación de ultrasonido sin ningún tratamiento térmico.	59
Figura 41: Micrografía de Microscopia Electrónica de Barrido del polvo sintetizado por sonoquímica durante 1 h y tratado térmicamente a 800 °C durante 2 h.	60
Figura 42: Difractogramas de los polvos tal como fueron obtenidos del proceso de sonoquímica con una PS de 120, 180 y 240 W durante 3 h.	62
Figura 43: Difractograma de polvos obtenidos a 120, 180 y 240 W de PS durante 3 h y posterior tratamiento térmico a 800 °C	63
Figura 44: Difractograma de polvos obtenidos a 120, 180 y 240 W de PS durante 3 h y posterior tratamiento térmico a 900 °C	64

Figura 45: Difractograma de polvos obtenidos a 120, 180 y 240 W de PS durante 3 h y posterior tratamiento térmico a 1050 °C	64
Figura 46: Espectros XPS del polvo tal como se obtuvo del proceso de sonoquímica a 120W y del mismo polvo con tratamiento térmico a 1050 °C.....	67
Figura 47: (a) Espectros XPS del Fe 2p del polvo tal como se obtuvo del proceso de sonoquímica y su posterior tratamiento térmico a 800, 900 y 1050 °C. (b) Espectro XPS del Fe 2p perteneciente al polvo obtenido del tratamiento térmico a 1050 °C.....	68
Figura 48: Espectros XPS del C1s tal como se obtuvo del proceso de sonoquímica a 120 W durante 3 horas y su posterior calcinación a 800, 900 °C y 1050 °C.....	68
Figura 49: Espectros XPS del O1s (a) del polvo tal como se obtuvo del proceso de sonoquímica durante 3 horas, (b) 800 °C, (c) 900 °C y (d) 1050 °C.....	69
Figura 50: Espectros XPS del Sr3d (a) del polvo tal como se obtuvo del proceso de sonoquímica durante 3 horas, (b) 800 °C, (c) 900 °C y (d) 1050 °C.....	71
Figura 51: Relación catiónica Sr^{2+}/Fe^{3+} *(12) calculada para los polvos obtenidos del tratamiento térmico a 800, 900 y 1050 °C.....	72
Figura 52: Micrografías de Microscopia Electrónica de Barrido de los polvos sintetizados a (a) 120, (c) 180 y (d) 240 W durante 3 h y calcinados a 1050 °C durante 2 h. (b) Histograma de la distribución de tamaño de partícula del polvo obtenido a 120 W.....	73
Figura 53: Ciclos de histéresis magnéticos de polvos obtenidos por sonoquímica a 120, 180 y 240 W durante 3 horas, (a) sin tratamiento térmico, (b) con tratamiento térmico a 800 °C, (c) con tratamiento térmico a 900 °C y (d) con tratamiento térmico a 1050 °C	76
Figura 54: Curvas TGA y DSC de los polvos tal como se obtuvieron del proceso de sonoquímica a 120, 180 y 240 W de PS durante 3 horas.....	80
Figura 55: Difractograma del polvo tal como se obtuvo por sonoquímica y de los tratados térmicamente desde 250 hasta 800 °C durante 2 h.....	82
Figura 56: Micrografía obtenida por SEM del polvo tal como se obtuvo del proceso de síntesis de sonoquímica.....	83
Figura 57: Ciclo de histéresis M(H) del polvo obtenido por sonoquímica y de los polvos tratados térmicamente desde 250 hasta 800 °C durante 2 h.....	84
Figura 58: Difractogramas del polvo tal como se obtuvo del proceso de síntesis por sonoquímica durante 3 h, de los polvos tratados térmicamente en un rango desde 250 hasta 650 °C durante 2 h.....	88
Figura 59: (a) Difractograma del compacto sinterizado a 800 °C durante 2 h. (b) Cambio en la energía libre de Gibbs de las reacciones en un rango de temperatura desde 450 hasta 650 °C.....	89
Figura 60: Espectros obtenidos mediante XPS del (a) Fe2p, (b) Bi4f y (c) O1s. (d) Relación catiónica Bi^{3+}/Fe^{3+} del polvo tal como se obtuvo del proceso de sonoquímica y de los tratados térmicamente desde 250 hasta 650 °C durante 2h.....	91
Figura 61: Micrografías SEM del polvo "tal como se obtiene" del proceso de sonoquímica (a) y (b), y el obtenido del tratamiento térmico a 450 °C (c) y (d). Micrografías TEM del polvo obtenido del tratamiento térmico a 450 °C (e) y (f).....	92

Figura 62: Ciclos de histéresis $M(H)$, (a) del polvo tal como se obtiene hasta $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) de los tratados térmicamente desde 450 hasta $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante y del compacto sinterizado a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 h94

Índice de Tablas

Tabla I: Relaciones molares de polvos precursores para obtención de hexaferrita de estroncio	37
Tabla II: Relación molar del polvo precursor para la síntesis de magnetita	37
Tabla III: Relaciones molares de polvos precursores para obtención de ferrita de bismuto ...	38
Tabla IV: Valores obtenidos del refinamiento Rietveld y el índice de cristalinidad de los polvos tal como fueron obtenidos por sonoquímica a 120, 180 y 240 W.	62
Tabla V: Valores obtenidos del refinamiento Rietveld de los polvos obtenidos por sonoquímica a 120, 180 y 240 W y tratados térmicamente a 800, 900 y 1050 °C.	65
Tabla VI: Magnetización específica (Ms), magnetización remanente (Mr), Campo coercitivo (Hc), de los polvos obtenidos por sonoquímica a diferentes PS y temperatura de tratamiento térmico.	77
Tabla VII: Magnetización específica (Ms), magnetización remanente (Mr), Campo coercitivo (Hc), del polvo obtenido del proceso de síntesis y de los obtenidos del tratamiento termico desde 250 hasta 800 °C.	84
Tabla VIII: Resultados obtenidos del refinamiento Rietveld del polvo tratado térmicamente a 450 °C y del compacto sinterizado a 800 °C durante 2 h.	89

Resumen

Se sintetizaron nanopartículas de ferritas con diferente composición química y estructura cristalina: hexagonales, cúbicas y tipo perovskita de composición $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, Fe_3O_4 y BiFeO_3 respectivamente, mediante el método de sonoquímica asistida por tratamiento térmico. En cada experimento fueron disueltas cantidades estequiométricas de los polvos precursores en un disolvente compuesto de dietilenglicol (DEG) y agua destilada (10% v/v), las soluciones obtenidas fueron sometidas a irradiación de ultrasonido durante diferentes tiempos y diferentes potencias de sonicación en un rango de 90-240 W. Para evaluar las propiedades fisicoquímicas de los polvos obtenidos del proceso de síntesis, fueron caracterizados mediante difracción de Rayos X (DRX), magnetometría de muestra vibrante (MMV), microscopia de electrónica de barrido y de transmisión (SEM/TEM), calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico (DSC/TGA) y espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Finalmente, con base a los resultados de la caracterización antes descrita, los polvos obtenidos que no mostraban la fase deseada fueron sometidos a la aplicación de un tratamiento térmico en un rango de temperaturas de 100 hasta 1050°C, posteriormente los polvos obtenidos del tratamiento térmico fueron caracterizados mediante las técnicas mencionadas anteriormente para la evaluación de sus propiedades fisicoquímicas.

Los resultados obtenidos en las diferentes etapas, se presentan de la siguiente manera: En la primera parte de esta tesis doctoral se sintetizaron nanopartículas de hexaferrita de estroncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) mediante sonoquímica asistida. En el primer grupo de experimentos realizados se evaluó el efecto de la variación del tiempo de sonicación aplicada en 10 minutos, 1 hora y 3 horas sobre la estructura cristalina, morfología y propiedades magnéticas. En un segundo experimento realizado en esta etapa, se evaluó y discutió el efecto de la variación de la potencia de sonicación aplicada (120, 180 y 240 W), sobre la estructura cristalina, la morfología y propiedades magnéticas de nanopartículas de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ sintetizadas por sonoquímica asistida.

En la segunda parte de este trabajo es enfocado a la obtención de ferritas con estructura cúbica, por lo cual se sintetizaron nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) de estructura cristalina cúbica mediante sonoquímica, adicionalmente se discute la estructura cristalina, morfología así como también sus propiedades magnéticas. Finalmente se realizó un experimento para la síntesis de nanopartículas de ferrita de bismuto (BiFeO_3) con estructura cristalina tipo perovskita (psedocúbica) mediante sonoquímica asistida. En la cual se avaluaron los efectos del proceso de síntesis así como los del proceso del tratamiento térmico sobre la estructura cristalina, tamaño de partícula, morfología, y propiedades magnéticas.

Capítulo 1 Introducción

Las ferritas son óxidos de hierro con propiedades magnéticas muy específicas en función de su composición química y su estructura cristalina. En función de su comportamiento magnético se distinguen dos grandes grupos de ferritas: suaves y duras. Las ferritas suaves son fácilmente magnetizadas y desmagnetizadas cuando se les aplica un campo magnético externo o al suprimirlo, mientras que las ferritas duras permanecen magnetizadas aún después de suprimir el campo magnético externo. Desde el punto de vista de su estructura cristalina, se pueden encontrar tres grupos de ferritas: las cúbicas (espinelas) que incluyen a las pseudocúbicas (tipo perovskita), las de estructura tipo granate y las ferritas con estructura hexagonal o hexaferritas [1].

Las ferritas tienen diversas aplicaciones magneto-electrónicas, por ejemplo: como componente mayoritario en cabezales de lectura de sistemas de grabado y almacenaje de información, en la fabricación de inductores, y como absorbente de microondas (MWA) o protectores de Interferencia Electromagnética (EMI) así como en sistemas de transmisión de microondas, especialmente las que poseen estructura tipo granate, debido a que pueden ser aplicadas en un amplio rango de frecuencias del orden de GHz [2,3].

Para poder fabricar estos dispositivos, útiles en diversas frecuencias y de tamaño pequeño, es necesario disponer de materiales magnéticos con propiedades específicas, las cuales se obtienen controlando la composición química, la estructura cristalina y el tamaño de partícula. El control puede llevarse a cabo aplicando nuevas técnicas de síntesis y procesamiento, alternas a las empleadas habitualmente, entre las técnicas novedosas se encuentra la sonoquímica, la cual ofrece la posibilidad de ampliar el campo de aplicación de los materiales magnéticos, para este trabajo se utilizará la sonoquímica asistida con tratamiento térmico, SQ-TT, en la síntesis de nanopartículas de ferritas hexagonales dopadas con cationes de diferente carácter magnético con la finalidad de modificar de manera controlada su comportamiento magnético y con base en ello, vislumbrar nuevas aplicaciones o lograr un mejor desempeño con respecto a las referencias actuales [4].

Las ferritas con estructura hexagonal tipo M, denotadas por la fórmula general $MFe_{12}O_{19}$ donde M es un ion divalente, el cual puede ser sustituido o dopado por iones divalentes metálicos, típicamente Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , etc. Con tamaño similar (radio atómico) sin distorsionar la estructura, son materiales magnéticos duros (imanes permanentes) los cuales siguen siendo objeto de amplio interés a pesar de haberse desarrollado otros materiales con propiedades magnéticas muy similares, debido a que poseen una muy buena relación desempeño/costo, lo cual ha propiciado que se haya incrementado su investigación en los últimos años, sus propiedades tan singulares se debe principalmente a su estructura cristalina y al modo en que se acomodan los cationes en los huecos intersticiales como se muestra en la Figura 1 [5,6].

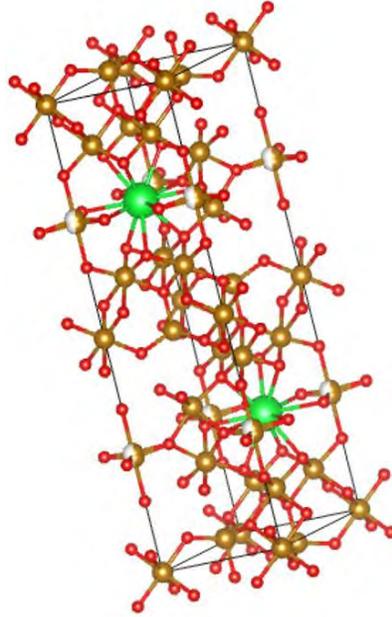


Figura 1: Estructura cristalina de la ferrita tipo hexagonal ($MFe_{12}O_{19}$), siendo los iones O^{2-} : rojos, Fe^{2+}/Fe^{3+} marron y Sr^{2+} verde.

Por otro lado, las ferritas cúbicas (denominadas tipo espinela por la ocupación de las posiciones intersticiales por parte de los cationes), tales como la espinela de manganeso ($MnFe_2O_4$) o la magnetita (Fe_3O_4) mostrada en la Figura 2, se comportan como materiales magnéticos blandos, los cuales pierden su magnetización cuando se deja de aplicar un campo magnético externo, como consecuencia de la simetría estructural que presenta su estructura cristalina (cúbica).

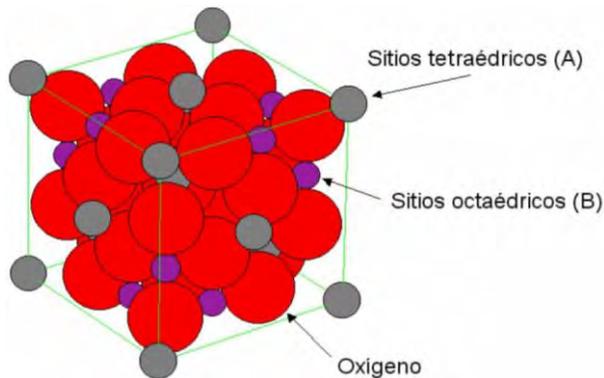


Figura 2: Estructura cristalina de la ferrita tipo espinela (MFe_2O_4), siendo los iones O^{2-} : rojos, Fe^{2+} : morado y Fe^{3+} : grises.

Estas ferritas tipo espinela se caracterizan por tener ocupadas, total o parcialmente, las posiciones intersticiales tetraédricas y octaédricas, confiriendo propiedades magnéticas y eléctricas muy específicas en función de la posición donde se introducen los cationes y del tipo de cationes que son introducidos.

Las ferritas tipo perovskita de composición ABX_3 donde A es un catión trivalente, B un metal de transición y X es un ion de oxígeno como se muestra en la Figura 3, tienen una propiedad única, debido a que presentan propiedades magnetoeléctricas, es decir, estos materiales presentan un comportamiento ferromagnético y ferroeléctrico simultáneamente. Estos materiales también denominados multiferroicos exhiben esta coexistencia ante campos magnéticos y eléctricos en un cierto intervalo de temperatura, debido a esto tienen una gran gama de aplicaciones a temperatura ambiente, tales como medio de almacenamiento de datos, dispositivos sensores, memorias de estado múltiple y han sido en los últimos años objeto de investigación para su aplicación en el campo emergente de la espintrónica.

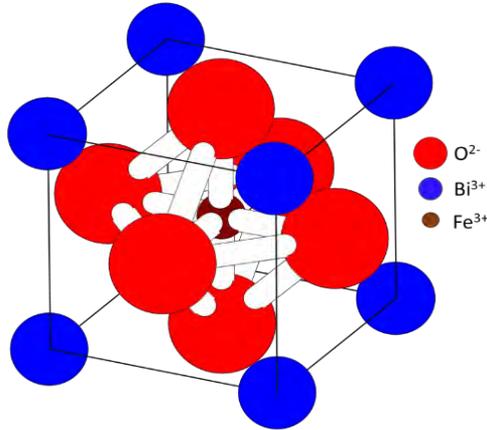


Figura 3: Estructura cristalina de la ferrita tipo perovskita (ABX_3), siendo los iones O^{2-} : rojos, Bi^{3+} azul y Fe^{3+} : marrón.

Finalmente, las ferritas con estructura granate, mostrada en la Figura 4, son interesantes para aplicaciones en sistemas de transmisión de información mediante microondas en altas frecuencias, a pesar de no ser el objetivo de esta tesis, son de gran relevancia para aplicaciones tecnológicas

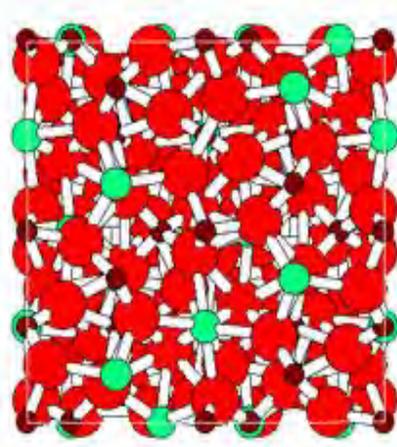


Figura 4: Estructura cristalina de la ferrita tipo granate ($A_3Fe_5O_{12}$), siendo los iones O^{2-} : rojos, Fe^{3+} : verde y Fe^{3+} : vino

Es sabido que el comportamiento magnético de las ferritas en polvo, es influenciado por el tamaño y la interacción entre sus partículas (anisotropía magnética), por lo tanto, el

comportamiento magnético estará afectado por la técnica que se emplee para la síntesis y el procesamiento de los polvos.

Las ferritas, independientemente de su composición y estructura, en condición de nanopartículas o nanoestructuradas, pueden exhibir propiedades magnéticas diferentes a las del mismo material en estado sólido, lo cual no sólo es consecuencia de la composición química y la estructura cristalina, sino que se suman otros dos factores físicos: el tamaño de partícula y sus interacciones, es pertinente mencionar que el control de escala de tamaños puede llevarse a cabo mediante el método de síntesis y de procesamiento. Al disminuir el tamaño de partícula, la fracción de átomos en la superficie comienza a ser importante (en relación al tamaño de partícula) y éstos definen el tipo material, dado que son átomos que no están enlazados, lo que puede promover perturbaciones en el orden magnético y en algunos casos pudiendo mostrar comportamiento superparamagnético (coercitividad nula). Adicionalmente, el tamaño de partícula es especialmente importante cuando se produce la transición de región multidominio a monodominio, la cual está acompañada en general por una disminución en el campo coercitivo del material. Cuando el material se encuentra en la zona de multidominio (tamaños de partícula >200 a 400 nm en función de la ferrita), presentan un incremento de su coercitividad en comparación con el mismo material cristalino. Este incremento se atribuye a la aparición de una nueva contribución a la anisotropía magnética, que es la superficie específica de las partículas, debido a un incremento en el tamaño de cristal.

En la actualidad se dispone de diversas técnicas de síntesis de materiales cerámicos, que dan como resultado una gran variedad de geometrías y tamaños de partícula. Entre los métodos físicos no tradicionales que se emplean para la síntesis de óxidos y que permiten obtener nanopartículas, se encuentra la sonoquímica, que es un método basado en el uso de la energía mecánica para la activación de reacciones químicas, el cual sobre la base de sus principios de suministro de energía mecánica, se presenta como una técnica eficaz para la síntesis de materiales inorgánicos (ferritas) con tamaños nanométricos y/o nanoestructurados, a la vez que ofrece diversas ventajas respecto a otras técnicas de síntesis.

1.1 Justificación

Los materiales objeto de este estudio son cerámicos funcionales con aplicaciones magnéticas, basados en óxidos de hierro, conocidos con el nombre genérico de ferritas, los cuales presentan básicamente diferentes tipos de estructuras cristalinas: hexagonal, cúbica (espinela), tipo perovskita y tipo granate. De entre estos diferentes tipos de ferritas, este trabajo se enfoca sobre las ferritas con estructura hexagonal del tipo $MFe_{12}O_{19}$, las cúbicas (espinelas) del tipo AB_2O_4 y las tipo perovskita con composición ABO_3 , las cuales presentan una estructura cristalina muy compleja, que las hace difícil de sintetizar por métodos diferentes al método de reacción en estado sólido o también conocido como método cerámico (método tradicional a alta temperatura).

Uno de los principales retos de este trabajo de tesis es sintetizar nanopartículas de ferritas hexagonales, cúbicas y tipo perovskita con propiedades magnéticas novedosas, que permitan ampliar el rango de aplicaciones de este tipo de materiales, o hacer más eficiente su

desempeño por encima de las aplicaciones que existen en la actualidad. Como es sabido las ferritas hexagonales destacan por su alta magnetización de saturación (45-70 emu/g) y su variado rango de coercitividad (2-8 kOe), siendo un material magnético con una alta relación desempeño/costo, lo cual promueve el interés de este trabajo, para contribuir al desarrollo de nuevas aplicaciones en su condición de nanopartículas, pero manteniendo su relación costo-beneficio en niveles adecuados. Por su parte, las ferritas cúbicas (espinelas) son materiales con alta magnetización de saturación (60-85 emu/g) y bajo campo coercitivo (0.1-0.5 Oe) pudiendo llegar a comportamiento súper-paramagnético al disminuir su tamaño de partícula. Finalmente las ferritas tipo perovskita son materiales con una baja magnetización de saturación de aproximadamente 0.12 emu/g debido a su comportamiento antiferromagnético, al obtener este tipo de ferrita en condición de nanopartículas, sufre un cambio en su estructura cristalina que propicia un incremento en su magnetización de saturación a temperatura ambiente, con ello incrementando su rango de aplicaciones.

Por lo tanto, para alcanzar los objetivos planteados, en primer lugar se estudiará teóricamente los mecanismos de reacción y posteriormente se realizará la experimentación de la síntesis de nanopartículas de ferritas hexagonales, cúbicas y tipo perovskita mediante la aplicación de la sonoquímica, la cual es una técnica física que ha visto incrementado su potencial desde hace aproximadamente veinte años, pero tal como se mencionó previamente, debido a la compleja estructura cristalina de las ferritas objeto de estudio, aunado a resultados de experimentos previos, se prevé la necesidad de suministrar calor aplicando tratamientos térmicos. Esta técnica de síntesis puede resultar, versátil, económica y sencilla para la síntesis de cerámicos avanzados.

En segundo lugar, en esta tesis se llevará a cabo la caracterización de las propiedades físicoquímicas (estructura cristalina, magnéticas y de morfología) del material sintetizado, los resultados brindaran información para proponer mecanismos de reacción de la síntesis realizada y definir parámetros de control sobre los tamaños de partícula de las ferritas de diferente estructura cristalina y composición química obtenidas, así como ampliar el rango de aplicaciones magnéticas.

Tomando en cuenta lo anterior se considera que la principal aportación de este trabajo de tesis versa sobre el control de las variables involucradas en la síntesis de nanopartículas de materiales cerámicos de ferritas hexagonales, tipo espinela y tipo perovskita con propiedades magnéticas novedosas e inusuales a las ya reportadas por otros investigadores, como consecuencia del método de síntesis empleado, a la vez que se describirán los mecanismos de síntesis que se considera puedan ser empleadas como base o antecedente para la síntesis de otros cerámicos funcionales.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Sintetizar nanopartículas de ferritas hexagonales, cúbicas y tipo perovskita empleando la técnica de sonoquímica asistida con tratamiento térmico. Adicionalmente, evaluar el efecto de los parámetros fundamentales del proceso de síntesis: tiempo y potencia de irradiación con ultrasonido sobre la estructura cristalina, la morfología y distribución de tamaños de partícula incluyendo sus propiedades magnéticas.

1.2.2 Objetivos específicos

- Establecer las condiciones de síntesis, mediante sonoquímica asistida con tratamiento térmico, para la obtención de nanopartículas de ferritas hexagonales, cúbicas y tipo perovskita, en base a su caracterización y referencias bibliográficas definir sus posibles campos de aplicación.
- Proponer el mecanismo de reacción y de formación de nanopartículas de ferritas de estructura hexagonal, cúbica y tipo perovskita, mediante el método de sonoquímica asistida con tratamiento térmico.
- Caracterizar los polvos sintetizados y tratados térmicamente para a conocer propiedades fisicoquímicas de los mismos: estructura cristalina, propiedades magnéticas, morfología de partícula, distribución de tamaño de partícula, composición química, etc.
- Aplicar tratamiento térmico a aquellos polvos que no hayan formado ferritas durante el proceso de sonicación, posteriormente analizar mediante diferentes técnicas de caracterización sus propiedades fisicoquímicas.

1.3 Hipótesis

Es posible obtener mediante sonoquímica (método que induce el fenómeno de la cavitación ultrasónica) asistida con tratamiento térmico a temperatura relativamente baja (300–1050 °C), óxidos nanoparticulados de hierro, con estructura hexagonal, cúbica y tipo perovskita, modificando los parámetros del proceso (potencia y tiempo de la sonicación, precursores y la relación entre disolventes). Los resultados obtenidos permitirán predecir las condiciones de síntesis para otros sistemas cerámicos de estructura cristalina similar, pero con diferente composición química.

1.4 Estado del arte

Las ferritas por sus notables propiedades magnéticas, han sido investigadas y aplicadas desde su creación en 1950 [7]. Las ferritas se han convertido en materiales magnéticos inmensamente populares por una gran variedad de aplicaciones tales como sistemas de ignición electrónica, generadores, implantes médicos, relojes de pulsera, circuitos transformadores, sensores magnéticos, equipo de grabación, telecomunicaciones, fluidos magnéticos, absorción de microondas y otras aplicaciones de alta frecuencia, las diferencia de las ferritas sobre otros materiales magnéticos tales como hierro y aleaciones metálicas, son su alta resistividad eléctrica, alta permeabilidad y temperatura estable, en consecuencia son

más baratas que otros materiales magnéticos, además de que sus propiedades magnéticas y mecánicas pueden ser personalizadas debido al requerimiento de la aplicación [8].

Los métodos convencionales para la síntesis de ferritas incluyen el sistema de co-precipitación [7,9], microemulsión [10], proceso sol – gel [11], síntesis hidrotérmica [12], síntesis de plasma térmica [13], molienda de bolas de alta energía [14], entre otros [15]. Son numerosos los métodos que se han empleado y que se están desarrollando actualmente para la síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro. Sin embargo, la mayoría de estos consisten en procedimientos largos, costosos, complicados y/o tecnológicamente demandantes. Con la finalidad de superar estas limitantes, actualmente existen numerosas investigaciones enfocadas en la búsqueda de métodos de síntesis rápidos, amigables con el medio ambiente y baratos; resultando la técnica sonoquímica una de los más importantes que posee estas características [16].

En referencia al empleo de la sonoquímica para la síntesis de diversos materiales se han encontrado numerosos antecedentes, en los cuales se justifica el interés del empleo de esta técnica, por la sencillez, versatilidad, escalabilidad y eficiencia de la misma, algunos de ellos se muestran en los siguientes párrafos:

Cabrera y col. [17] en 2010 emplearon sonoquímica modificada a través de la electroquímica, denominando al método electrosonoquímica, para la síntesis de magnetita (Fe_3O_4). Usando una frecuencia de 24 kHz, utilizaron dos sistemas muy similares uno solo de síntesis de electroquímica y otro similar pero incluyeron la radiación de ultrasonido con una potencia de 70 W, de una solución acuosa de la sal Me_4Cl , demostró que la sonoelectroquímica asistida por radiación de ultrasonido, formó nanopartículas con diferentes formas. Así como además de cómo estas afectan las propiedades magnéticas, donde al Fe_3O_4 , generó una alta H_c (155 Oe), una $M_s = (74 \text{ emu/g})$, estos valores en comparación con el sistema en ausencia de US (H_c (142 Oe y $M_s = 70 \text{ emu/g}$).

Marchegiani y col. en 2012 [18] emplearon la sonoquímica para la síntesis de nanopartículas de magnetita en soluciones de dietilenglicol (DEG) y trietilenglicol (TEG) en agua. Los resultados mostraron que es posible obtener magnetita Fe_3O_4 mediante sonoquímica, con tamaños de partícula alrededor de 30 nm, a la vez que demostraron que la relación en volumen entre disolventes (agua:alcohol), es uno de los aspectos más relevantes para la síntesis de ferritas.

Los esfuerzos por estudiar la técnica de la sonoquímica para la síntesis de diferentes ferritas se muestran en trabajos realizados por Sivakumar y col. [19] en 2004, emplean esta técnica para activar precursores, sales de hierro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), y estroncio (SrCO_3), los cuales son transformados al óxido deseado, en este caso hexaferrita de estroncio, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, tras la aplicación de un tratamiento térmico a temperatura relativamente baja, en comparación a las que se emplean en los métodos de síntesis convencional (1400 °C), el inconveniente de este trabajo es el uso de precursores de alta toxicidad.

Ghanbari y col. [20] en 2014 sintetizó nanopartículas de Fe_3O_4 por reacción de sonoquímica de surfactante libre, además preparó un compuesto de Fe_3O_4 con PVA. Utilizó FeCl_2 como único precursor, en un solvente de 100 ml de agua desionizada, agregando NH_3

por goteo y reemplazándolo por NaOH para controlar un pH de bajo valor. Los tamaños de partícula obtenidos fueron de 100 nm, utilizo un dispositivo de sonicación de 20 KHz a 76 W, sus resultados indican que la formación de nanocompositos y la distribución de nanopartículas magnéticas dentro de una matriz polimérica incrementan el campo coercitivo.

Hanif y col [21] en 2013 sintetizaron ferrita de Zn por sonoquímica, utilizaron como precursores acetato de hierro (II), peróxido de hidrógeno, hidróxido de amonio, usando agua destilada para la mezclas de la reacción, con goteo de NH_4OH para reducir el valor del pH, sonicaron a 35 KHz a 35W. Los resultados le permitieron describir un mecanismo físico de síntesis mediante sonoquímica para obtener ferrita de Zn, concluyó que la reacción de la cavitación transitoria provoca una reacción del medio, calcinando partículas de óxido de hierro, como resultado de la gran energía proveniente de la colisión entre partículas de óxidos debido a las ondas de choque generadas por la cavitación.

T. Rohani y col [22] en 2012 sintetizaron nanopartículas súper-paramagnéticas de Mn_3O_4 , por baño ultrasónico en dos diferentes medios alcalinos, empleando $(\text{Ac})_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y MMT como precursores, agregaron NaOH por goteo para controlar pH. Obtuvieron nanorodillos de 12 nm de diámetro y 100-900 nm de altura así como nanopartículas de 10 nm, sus resultados mostraron que la magnetización medida mostro que las nanopartículas fueron de un dominio simple, razón por la cual justifica el comportamiento de las nanopartículas súper-paramagnéticas.

T. Rohani y col [23] en 2013 sintetizaron nanopartículas de Fe_3O_4 por sonoquímica a baja temperatura (80 °C) en disolvente Poliol, obtuvo partículas de forma esférica con tamaños de 24 nm, estudiaron la estabilidad de las nanopartículas en etanol, usaron Cloruro Férrico $\text{Fe}^{3+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sulfato de Hierro²⁺, como disolvente polar etanol y Etilen Glicol como medio Poliol, utilizaron una sonicación de 7 W, desarrollando un fácil enfoque para preparar magnetita hidrófila en un medio Poliol.

Hassanjani y col [24] en 2011 prepararon nanopartículas de óxidos de hierro por sonoquímica con un tamaño de 19 nm, utilizaron $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como único precursor, y NaOH como solvente en agua desionizada, calcinaron a 500 °C durante una hora, usaron una sonicación de 20 KHz con potencias de 1 W a 9W. Demostraron que el tamaño de partícula es dependiente sobre la reacción de temperatura y la intensidad del ultrasonido.

Actualmente, y dado el interés puesto en el empleo de la técnica sonoquímica para la síntesis de nanopartículas cerámicas con aplicaciones magnéticas, se ha estudiado como afectan las características de la sonicación, tiempo y la potencia, sobre la efectividad del proceso de síntesis de cerámicos, extrayendo las condiciones óptimas de trabajo [23], como es el caso de los estudios llevados a cabo por Liu y col. [25], que mostraron la síntesis exitosa de hexaferritas de bario, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ con tamaños de 410 nm empleando la coprecipitación asistida con sonoquímica.

Por otra parte, S. Das y col [26] en 2015 prepararon BiFeO_3 de tamaño nanométrico de aproximadamente 40 nm mediante sonoquímica asistida con un tratamiento térmico a 600 °C, utilizaron como materiales precursores $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ disueltos en una mezcla de agua con HNO_3 . Con el BiFeO_3 resultante fueron fabricadas pastillas a las cuales se les

colocaron electrodos como terminales para la fabricación de sensores de SO₂. El estudio del potencial de los sensores fabricados fue analizado en presencia de monóxido de carbono y butano.

T. Soltani y col [27] en 2013 sintetizaron nanopartículas de BiFeO₃ por sonoquímica, utilizaron Bi(NO₃)₃·5H₂O y Fe(NO₃)₃·9H₂O como materiales precursores disueltos en etilenglicol. Posteriormente los polvos obtenidos fueron calcinados a una temperatura de 500 °C durante 1 hora para obtener la fase deseada. La actividad fotocatalítica de las nanopartículas obtenidas fue analizada en la degradación de la Rodamina B bajo la irradiación de la luz solar.

A pesar de que existe un gran interés en el método sonoquímico aplicado a la síntesis de ferritas y de haber encontrado numerosos estudios centrados en ello, no se ha encontrado una descripción del mecanismo de síntesis en el casos de ferritas hexagonales (SrFe₁₂O₁₉), cúbicas (MFe₂O₄) y tipo perovskita (ABO₃), y no se han establecido claramente el efecto de los parámetros del proceso sobre sus propiedades de estructura cristalina, de tamaño de partícula y propiedades magnéticas, que es el objetivo general de esta tesis.

Capítulo 2 Marco teórico

2.1 Principios básicos de materiales magnéticos

El conocimiento y uso de los materiales denominados como magnéticos data desde hace varios siglos con el descubrimiento del mineral conocido como magnetita (Fe_3O_4), descubierta en Grecia alrededor de año 800 A.C, que tenía la extraña propiedad de atraer partículas de hierro, a este fenómeno se le denominó “magnetismo” y a los materiales que poseen esta propiedad se les conoce como imanes. Existen solo unos cuantos materiales además de la magnetita que son magnéticos de forma natural o que tienen el potencial de convertirse en imanes tales como el hierro, hematita, los gases ionizados, etc. Sir William Gilbert en 1600 publicó el primer trabajo sistemático acerca del magnetismo, la cual fue una obra experimental de gran éxito debido a que documentó las propiedades magnéticas de los imanes. [28,29]

¿Qué es entonces el magnetismo y como se define un material magnético?

Este fenómeno está asociado a los electrones de los átomos que conforman a un material, estos electrones propician que los átomos se comporten como pequeños imanes que interactúan entre sí, cuando esta interacción ocurre se le denomina momento magnético, el cual es diferente de cero y se caracteriza por tener una magnitud y una dirección de orientación, llamaremos entonces a estos pequeños “imanes” como espines magnéticos o simplemente espines. Por lo tanto el magnetismo es una propiedad característica de la materia y que puede ser considerada de origen electrónico. En un átomo, el campo magnético es debido al acoplamiento de los momentos magnéticos de orbital y de espín, asociados con el movimiento de los electrones. El momento magnético de espín es debido al giro de los electrones sobre su propio eje, mientras que el momento magnético del orbital es el movimiento de un electrón alrededor del núcleo, la sumatoria de estos dos momentos (orbital y espín) de los átomos generan las propiedades magnéticas de los sólidos. [30] A continuación se explica algunas características y aspectos básicos de los tipos de materiales magnéticos.

2.1.1 Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad magnética (χ) es la habilidad de un material para ser magnetizado por un campo magnético externo (H). Se puede observar la variación en el valor de susceptibilidad con la respuesta de los tipos de materiales magnéticos. (Paramagnético, ferromagnético, antiferromagnético, superparamagnético, etc.). Se expresa como el cambio en la magnetización (M) por unidad de campo aplicado.

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \text{Ec. (2.1)}$$

2.1.2 Tipos de materiales magnéticos

Los materiales magnéticos son clasificados en base a su respuesta a un campo magnético externo aplicado, dependiendo de la orientación de los momentos magnéticos en las partículas se puede identificar los diferentes tipos de magnetismo en los materiales. Como se mencionó anteriormente, el magnetismo es el efecto de la contribución de los electrones que pertenecen a los átomos que conforman la materia y del movimiento de las cargas

eléctricas (orbital / movimiento de los espines), [31,32] las propiedades magnéticas de las partículas pueden ser descritas por el comportamiento de un sólido cuando interactúa con la intensidad de un campo magnético (H), es decir cuando este posee un momento magnético neto que está relacionado al momento angular de los electrones como resultado del giro alrededor del núcleo (momento angular del orbital μ_{orb} o del giro alrededor de ellos mismos (momento angular del spin μ_s). Con frecuencia en magnetismo encontraremos un valor del momento orbital angular de un electrón girando alrededor del átomo de Bohr, este valor es denominado como el magnetón de Bohr (μ_B) y tiene un valor numérico de $9.27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$, que es aplicado para describir de manera analítica el valor de un momento magnético de algún material en específico, es decir, cuando existen espines de electrones desapareados se produce un momento magnético designado como el magnetón de Bohr. Es importante entender el comportamiento y las propiedades de las clases de materiales magnéticos, derivado de este análisis y de su importancia práctica, asignarles un uso tecnológico [33].

Los tipos y características principales de materiales magnéticos se describen a continuación.

2.1.2.1 Diamagnéticos

Los materiales denominados diamagnéticos son aquellos que son repelidos cuando interactúan con la intensidad de un campo magnético (H), por el efecto de todos sus electrones apareados, este fenómeno ocurre cuando los electrones se posicionan alrededor del eje del campo magnético aplicado, este movimiento induce una magnetización opuesta a la dirección del campo, por lo tanto esto resulta en una susceptibilidad negativa, aparentemente el material pierde peso. La mayoría de los materiales cerámicos son diamagnéticos con susceptibilidades negativas ($\sim 10^{-6}$), es importante recordar que la susceptibilidad diamagnética es independiente de la temperatura [34].

2.1.2.2 Paramagnéticos

En los materiales paramagnéticos todos los momentos magnéticos están alineados perpendicularmente a la dirección del campo magnético externo por el efecto de sus espines desapareados, el material es atraído con una fuerza proporcional a la intensidad del campo magnético y aparentemente gana peso. El paramagnetismo puede ser entendido como un momento magnético neto que puede ser reorientado con la aplicación de un campo magnético externo y al eliminarse ese campo aplicado se orientan nuevamente a su posición original, como resultado el momento magnético por unidad de volumen es cero. La susceptibilidad toma un valor positivo pero muy pequeño, el cual es directamente proporcional al campo magnético aplicado e inversamente proporcional a la temperatura, es decir, el valor de la susceptibilidad disminuye con el incremento en la temperatura esta relación está dada por la expresión conocida como la ley de Curie:

$$\chi_{mag} = C \frac{B}{T} \quad \text{Ec. (2.2)}$$

Donde C es una constante conocida como la constante de Curie y T es la temperatura absoluta (Kelvin) y B es la inducción magnética (Teslas).

2.1.2.3 Superparamagnéticos

El término “superparamagnético” es usado para referirse a los materiales paramagnéticos cuya magnetización se satura en campos muy fuertes, no tienen valor de coercitividad, por ejemplo, una partícula magnética de dimensión nanométrica es debido al acoplamiento de muchos giros atómicos, después de eliminar el campo magnético estas partículas ya no muestran interacción magnética; a temperatura ambiente los sólidos superparamagnéticos tienen una susceptibilidad magnética por átomo mucho mayor que los paramagnéticos como se observa en la Figura 5. Asociado a los dominios magnéticos que es una fracción de material ferromagnético en el cual todos los magnetones se alinean en la misma dirección. Cuando existe un decremento en el tamaño de la partícula, el número de dominios magnéticos presenta una disminución en un valor crítico denominado $D_{\text{crítico}}$, en el cual muestra un elevado valor termodinámicamente desfavorable de la energía correspondiente a la pared de Bloch de cada dominio magnético. Cuando se presenta un valor por debajo de este diámetro crítico el material se considera como monodominio, es decir que todos los momentos magnéticos están orientados en la misma dirección al aplicarse un campo magnético, dando como resultado un dipolo permanente con una magnitud similar a la de un material ferromagnético, con un valor de aproximadamente 100 veces mayor al correspondiente a un material paramagnético. Al seguir disminuyendo el diámetro de partícula de un material monodominio, este llega un segundo valor crítico denominado diámetro de superparamagnetismo (D_{SP}) el cual indica la transición de un material ferromagnético hacia un superparamagnético. Las posibles aplicaciones de estos materiales, tales como la biomedicina, en donde se necesita:

- Una alta susceptibilidad magnética
- Valor de remanencia magnética cero.
- Valor de coercitividad cero.

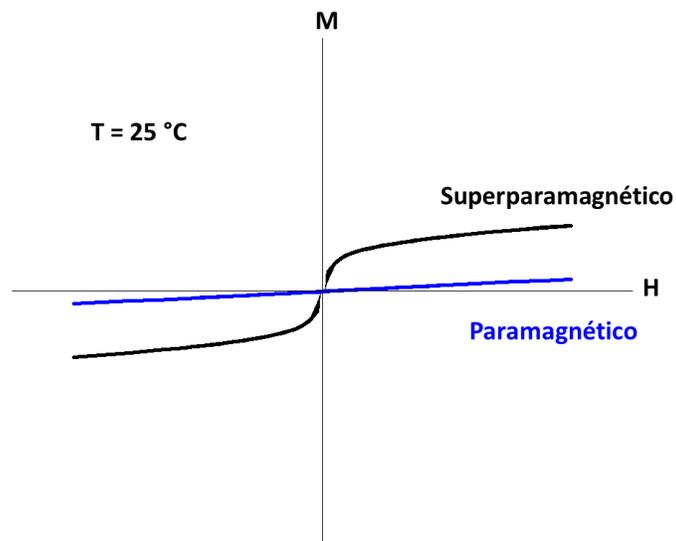


Figura 5: Comportamiento paramagnético y superparamagnético a temperatura ambiente.

Al ser removido el campo magnético aplicado, tanto en los materiales diamagnéticos como en los paramagnéticos, regresan a sus propiedades iniciales, en otras palabras todos

los cambios ocurridos en la presencia del campo magnético aplicado son completamente reversibles.

2.1.2.4 Antiferromagnéticos y ferrimagnéticos

En algunos materiales, el momento magnético teórico es cero debido a alineación opuesta de los espines, lo cual implica que los momentos magnéticos de los iones adyacentes son antiparalelos. Si esos momentos son iguales se cancelan resultando en un momento magnético neto igual a cero, a este tipo de materiales se les denomina como antiferromagnéticos (Figura 6(b)), comportamiento que es encontrado en uno de los mayores óxidos de hierro naturales: la hematita, la temperatura de transición de un material antiferromagnético a un paramagnético se le conoce como temperatura de Néel (T_N), temperatura donde ocurre el máximo de susceptibilidad en este tipo de materiales. Una variación de materiales antiferromagnéticos donde el acoplamiento es negativo pero los momentos adyacentes son desiguales lo que implica que no se cancelan y el momento neto es igual a la diferencia entre los dos resultados de los submomentos, tal tipo de materiales se les conoce como ferrimagnéticos como se muestra en la Figura 6(a).

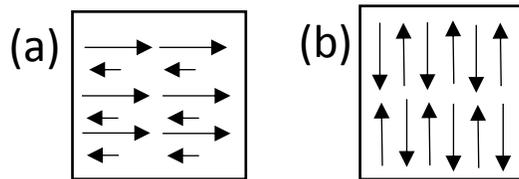


Figura 6: Alineamiento de los espines de un material con comportamiento: (a) ferrimagnético y (b) antiferromagnético [34].

2.1.2.5 Ferromagnéticos

En los materiales ferromagnéticos los electrones desapareados se alinean paralelamente uno del otro con la misma dirección y sentido, el acoplamiento de los espines electrónicos da como resultado una magnetización espontánea. Tienen una relativa alta susceptibilidad y una respuesta no lineal a un campo aplicado lo cual es característico de poseer una magnetización de saturación (M_S) que es la máxima magnetización que puede ser alcanzada por la interacción con un campo magnético externo aplicado. Los materiales ferromagnéticos tienen una temperatura intrínseca por encima de la cual el ordenamiento magnético decrece y sufre una transformación hacia un comportamiento paramagnético, a esta temperatura se le conoce como temperatura de Curie (T_C). En esta clase de material magnético la susceptibilidad depende de la temperatura pero no obedece a la ley de Curie, se aplica entonces la siguiente relación:

$$\chi_{mag} = \frac{C}{T - T_C} \quad Ec(2.3)$$

Esta relación es conocida como la ley de Curie-Weiss, que describe la susceptibilidad magnética de un material ferromagnético en la región paramagnética sobre el punto de la temperatura del punto de Curie. Dado que el ferromagnetismo existe a una temperatura finita por encima del cero absoluto y luego desaparece, se postula entonces que en estos materiales:

- Alguno de los espines de los átomos deben ser desapareados.
- Existe una interacción entre los espines electrónicos vecinos que tiende a alinearlos y los mantiene alineados aun en la ausencia del campo aplicado.
- En temperaturas suficientemente altas, ya nos son capaces de contrarrestar el efecto de desordenamiento termal, punto en el cual el material pierde su habilidad de magnetización espontánea. [32]

En la Figura 7 se muestran las curvas características de histéresis de los diferentes comportamientos magnéticos presentes en el los materiales magnéticos.

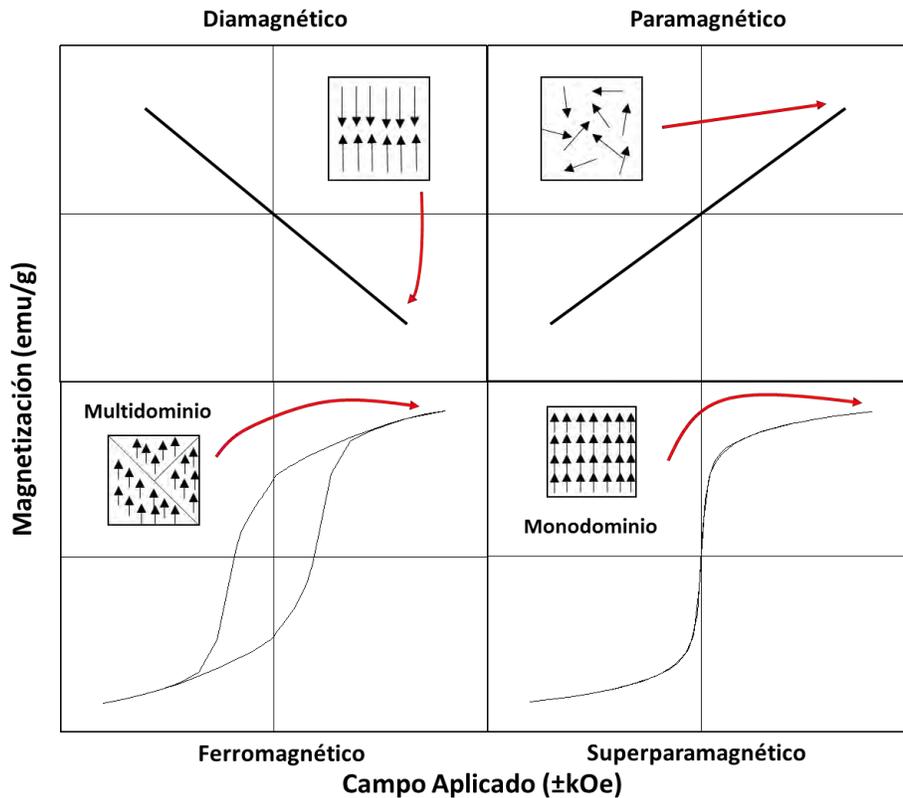


Figura 7: Tipos de comportamientos presentes en los materiales magnéticos.

2.1.3 Curva de histéresis magnética

Para comprender de mejor manera el lazo de histéresis del comportamiento de un material ferromagnético, definiremos en primera instancia lo que es un dominio magnético, los cuales son pequeñas regiones dentro del sólido en donde ocurre la magnetización espontánea y en donde todos los espines están apuntado en la misma dirección, estos dominios se forman con el fin de reducir el total de energía del sistema y son separados uno de otro por las llamadas paredes de Bloch que son capas de transición las cuales separan regiones adyacentes de magnetización en diferentes direcciones.

Una curva de histéresis magnética es la medición de las propiedades magnéticas de un material, donde se examina el efecto de la intensidad de un campo magnético (H) sobre la

magnetización (M) de un material. De manera general la relación entre los dominios magnéticos y la generación de una curva de histéresis se describe a continuación.

Inicialmente una muestra virgen no está magnetizada por que los dominios dentro del material de cancelan, el pequeño cambio en la magnetización se origina por el desplazamiento reversible de las paredes de Bloch, cuando H incrementa, los dominios que están con la misma orientación que el campo aplicado crecen y se expanden ocasionando un desplazamiento irreversible de las paredes de Bloch hasta un punto X de la curva, la magnetización ocurre por la rotación y alineación de los momentos magnéticos dentro los dominios que no estaban alienados, a altos valores de H todos los dominios ya han rotado, en ese momento se dice que se tiene una saturación conocida como magnetización de saturación (M_s), después de remover la intensidad del campo magnético, la magnetización no sigue el mismo comportamiento de la curva original, la curva cruza por el eje Y del eje cartesiano, punto conocido como magnetización remanente (M_r) [27].

Con el fin de eliminar esta magnetización remanente del material, la polaridad de H se invierte, el valor de H en el cual se reduce la magnetización a cero es llamada coercitividad de la intensidad del campo magnético (H_c) que es la resistencia de un material a ser desmagnetizado. Basado en la forma de la curva de histéresis los materiales se clasifican en magnéticamente duros y magnéticamente blandos, además de esta clasificación se usa para estimar la energía magnética almacenada por unidad de volumen en un imán permanente. Las unidades que comúnmente se manejan para la magnetización son emu/g y del campo aplicado es en kOe. En la Figura 8 se muestra la típica curva de histéresis de un material ferromagnético, y a su vez representa de forma gráfica de lo descrito anteriormente.

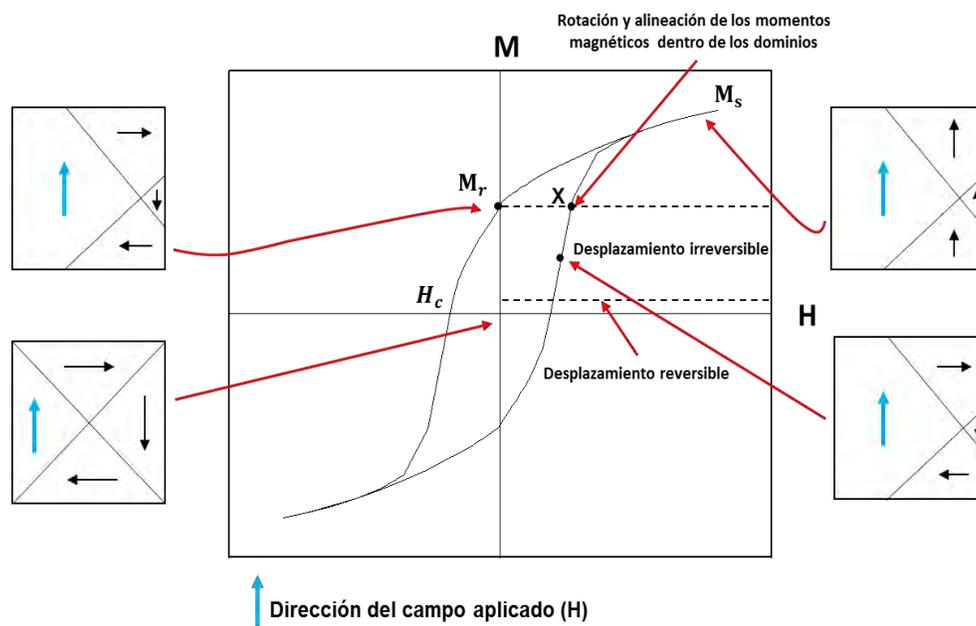


Figura 8: Relación de los dominios magnéticos y la generación de la curva de histéresis

2.2 Ferritas

Son materiales cerámicos que han sido considerados objeto de estudio por más de medio siglo debido a sus grandes propiedades magnéticas, son principalmente compuestos de óxido de hierro, es decir tienen una alta proporción de Fe^{3+} . En un principio las ferritas comerciales no atrajeron la atención mundial, ya que se consideraban que sus propiedades magnéticas eran inferiores a las aleaciones ferromagnéticas; no fue hasta después de 1950 que la atención pública se centró en la importancia de las ferritas debido a las nuevas aplicaciones que se les dio tales como radio, televisión, circuitería de computación y dispositivos de microondas. [35] Tienen una gran ventaja económica ya que son más baratas en sus materias primas y su procesamiento no es complicado [36]. Las ferritas debido a su estructura y composición se pueden clasificar también en ferritas magnéticamente suaves y ferritas magnéticamente duras.

Las ferritas magnéticamente duras son aquellas que son imanes permanentes con un gran campo coercitivo, es decir son materiales que son muy difíciles de desmagnetizar por la gran remanencia que presentan. Tienen valores bajos o moderados de permeabilidad relativa. La intensidad del campo coercitivo de las ferritas duras está esencialmente determinada por el tamaño de grano de los dominios monocristalinos en las partículas. Es así que la creación de las paredes de Bloch está relacionado con el tamaño de partícula y por el número de defectos en el parámetro de red, los cuales pueden actuar como posibles agentes de nucleación para la formación de las paredes de Bloch, cuanto menor sea el monocristal mayor será la intensidad del campo coercitivo. Este tipo de material magnéticamente duro es utilizado en diversas aplicaciones, tales como en motores de corriente directa entre otras. [37]

Las ferritas magnéticamente suaves son aquellos materiales que son fácilmente magnetizables pero que pierden rápidamente sus propiedades magnéticas. Se caracterizan por tener un bajo campo coercitivo y una alta remanencia, debido a su valores de permeabilidad relativa permite alcanzar magnetizaciones de saturación altos, por sus bajas pérdidas a altas frecuencias, son usadas en núcleos para transformadores de radiofrecuencia y en inductores, así también por sus notables propiedades magnéticas y eléctricas son extensamente usadas en dispositivos de microondas, comunicaciones e instrumentación esto se debe a que su lazo de histéresis es cuadrado. Las ferritas con estructura espinela y granate son consideradas magnéticas suaves. [38]

Este tipo de materiales cubren un gran rango de estructuras cristalinas, composiciones y aplicaciones. Las ferritas con mayor importancia industrial son las que tienen estructura espinela, estructura hexagonal y la tipo perovskita [39] las cuales son el objetivo de estudio de este trabajo.

2.2.1 Ferritas hexagonales

Las ferritas con estructura hexagonal o también conocidas como hexaferritas son una familia de compuestos magnéticos de diferente estructura cristalina designadas como tipo M, W, Y y Z. Denota por su importancia la hexaferrita tipo M con estructura magnetoplumbita la cual ha sido considerada como un tema de gran interés debido a su potencial tecnológico. Las ferritas hexagonales tipo $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) son utilizadas como imanes permanentes debido a sus elevados valores de magnetización de saturación que dependen

del método de síntesis. Como se ha mencionado anteriormente, este trabajo se centra en la obtención de hexaferrita de estroncio $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, las propiedades de esta hexaferrita están dadas por la estructura cristalina que presenta la Figura 9, la cual pertenece al grupo espacial $P63/mmc$ (hexagonal) con parámetros de red $a=5.8836 \text{ \AA}$ y $c=23.0376 \text{ \AA}$ a temperatura ambiente, esta ferrita se forma por 64 iones, distribuidos en 2 bloques, uno cúbico que posee una estructura tipo-espínela "S" y otro hexagonal que contiene al ion Sr "R", con la siguiente secuencia SRS^*R^* donde * denota una rotación de 180° alrededor del eje c.

La complejidad de la estructura exige que los radios iónicos divalentes M tengan aproximadamente el mismo radio iónico divalente oxígeno y el nivel de dopaje debe ser bastante bajo [40-41]. Esta estructura presenta propiedades singulares debido al modo en que se acomodan sus cationes en los huecos intersticiales, Es un material ferrimagnético que tiene 16 iones Fe^{3+} con espines paralelos (sitios 2a, 2b y 12k) y 8 iones Fe^{3+} con espines antiparalelos al eje de c (sitios $4f_1$ y $4f_2$). Los iones de hierro ocupan los sitios 12k (sitios octaédricos entre R y S) sitios tetraédricos $4f_1$ (en el bloque S), octaédricos $4f_2$ (en el bloque R), sitios bipiramidales 2b (en el bloque R) y octaédricos 2^a en el bloque S [42,43].

Las hexaferritas tipo M es un material magnéticamente duro con una alta coercitividad la cual es debido a que tiene una gran anisotropía magnetocrística con un eje de fácil magnetización [44]. En la Figura 9 se observa la estructura cristalina que es considerablemente más compleja que la estructura espínela.

El ambiente de coordinación de los cationes es complicado, el resultado de sus altos valores de magnetización se debe a los momentos a los momentos de oposición magnética del catión Fe^{3+} . La hexaferrita de estroncio exhibe un buen balance de fuerzas magnéticas así como una alta resistencia a la desmagnetización. La fabricación de materiales duros magnéticos depende de su microestructura, el tamaño de partícula y la orientación del eje c determinan la remanencia y el campo coercitivo. [34]

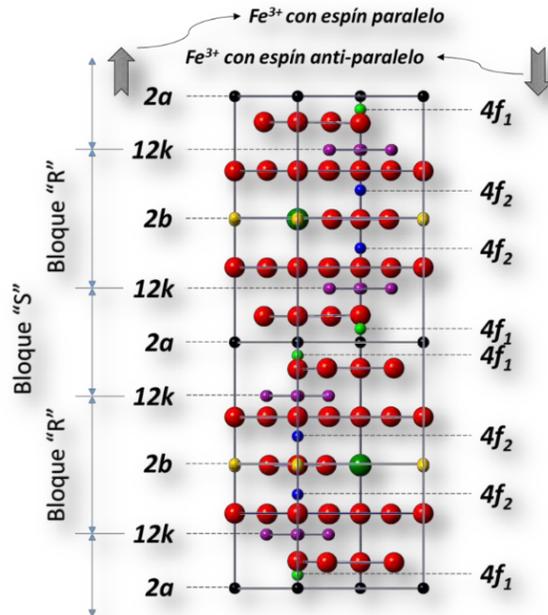


Figura 9: Celda unidad de la estructura hexagonal tipo $MFe_{12}O_{19}$, empaquetamiento de iones de oxígeno en el eje c (magnéticamente activo) se aprecian los dos bloques S y R.

2.2.2 Ferritas cúbicas

Las ferritas cúbicas también denominadas ferritas de estructura espinela (Figura 10), por sus notables propiedades han sido estudiadas durante las últimas décadas, ya que sus aplicaciones han recibido mucha atención. Se caracterizan principalmente por su buena estabilidad química, alta resistividad eléctrica y sus bajas pérdidas de corriente. Tienen por fórmula general molecular AB_2O_4 , en donde A y B representan iones de metales divalente y trivalentes respectivamente, los iones de oxígeno forman una estructura cúbica centrada en las caras con los iones metálicos ocupando los 2 tipos de sitios intersticiales, 8 sitios tetraédricos para los iones A y 16 huecos octaédricos para los iones B. Es de interés para este trabajo, las ferritas cúbicas denominadas tipo M con fórmula general MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Ni, Cu$), en particular de la magnetita la cual tiene una estructura espinela también conocida como espinela inversa debido a que los cationes se posicionan como de la forma $B_t[A,B]_oO_4$. En donde todos los momentos magnéticos de los cationes en los sitios tetraédricos A o de sitios octaédricos B son paralelos uno del otro, mientras que los momentos magnéticos de los cationes de A son antiparalelos de los cationes situados en B. [45,46]

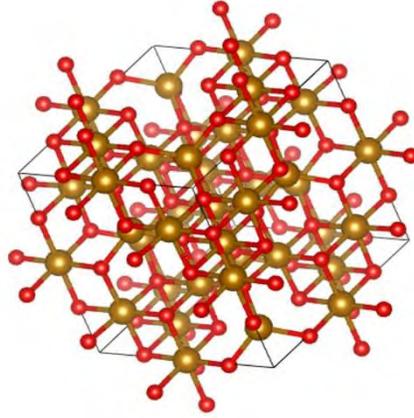


Figura 10: Celda unidad de la estructura espinela donde se observa la alternación de los sitios tetraédricos AO_4 y octaédricos BO_6 , cada celda unidad contiene 8 moléculas de magnetita (iones de Fe en color marrón, iones de O en color rojo).

Dependiendo del sitio y tipo de preferencia del catión metálico se pueden obtener una variedad de propiedades magnéticas. El sitio de preferencia está relacionado con la energía de preferencia de los sitios octaédricos (OSPE por sus siglas en inglés) este valor ha sido estimado por una variedad de datos termodinámicos, cuando el valor de la OSPE es negativo existe una fuerte preferencia por los sitios B, en caso contrario cuando toma un valor positivo hay una fuerte preferencia por los sitios A. La forma del orbital p de los iones de oxígeno de la estructura sugiere que la interacción es más prominente cuando el ángulo del enlace metal-oxígeno es cercano a 180° . En la espinela inversa que contiene iones de hierro un número equitativo de Fe^{3+} ocupa tantos sitios octaédricos y sitios tetraédricos está dado por una fuerte interacción (A-B-A), esto resulta en un alineamiento antiparalelo con un momento magnético neto, sin embargo las espinelas inversas pueden ser dopadas con distintos óxidos divalentes donde M tiene una fuerte preferencia por los sitios octaédricos dentro de la estructura [34]

2.2.3 Ferritas tipo perovskita

Las perovskitas son minerales que forman estructuras cúbicas y pseudocúbicas, en base a su estructura cristalina pueden presentar distintos comportamientos y propiedades. Se pueden catalogar en aislantes, semiconductores, conductores, ferroeléctricas y ferromagnéticas, si esta estructura cristalina sufre alguna modificación, se pueden obtener nuevas propiedades eléctricas y magnéticas en estos materiales. Están formados por la fórmula química ABO_3 , donde A es un catión trivalente alcalinotérreo, alcalino o un lantánido. Y B es un catión con preferencia por coordinación octaédrica, generalmente un metal de transición (Fe) [47].

Existen ciertas condiciones limitantes relacionadas con los iones que componen a la estructura tipo perovskita, estas condiciones satisfacen a la ecuación del factor de tolerancia de Goldschmidt la cual expresa que:

$$t = \frac{Ra + Rb}{\sqrt{2(Rb + Ro)}} \quad Ec. (2.4)$$

Donde t es el factor de tolerancia de Goldschmidt. R_a , R_b y R_o son los radios iónicos de los cationes A, B y O respectivamente. El valor para la obtención de perovskitas tridimensionales estables se encuentra entre un rango de 0.75-1.0. Adicionalmente, este valor de tolerancia proporciona información del posible giro de los octaedros y otras deformaciones, lo cual determina el sistema cristalino.

Existen una variedad de compuestos tipo perovskita en la naturaleza, entre los cuales, el compuesto conocido como ferrita de bismuto (BiFeO_3) mostrado en la Figura 11 posee propiedades únicas ya que muestra (anti) ferromagnetismo y ferroelectricidad simultáneamente a temperatura ambiente [48]. La ferrita de bismuto tiene una estructura tipo perovskita romboédricamente distorsionada que pertenece al grupo espacial $R3c$ [49-50], con parámetros de red de $a = 3,96 \text{ \AA}$ y $\alpha = 89.3^\circ$ [51]. La BiFeO_3 posee simultáneamente un comportamiento antiferromagnético por debajo de la temperatura de Néel ($T_N \sim 370^\circ\text{C}$) y propiedades ferroeléctricas por debajo de la temperatura de Curie ($T_C \sim 830^\circ\text{C}$) [52]. El factor de tolerancia de Goldschmidt para la ferrita de bismuto es de 0.88, lo que induce que los octaedros de oxígeno deban compactarse para formar una celda unitaria más pequeña, lo cual da como resultado que el ángulo entre Fe-O-Fe tome un valor entre 154° y 156° . La ferroelectricidad se debe a los pares únicos de electrones $6s^2$ del Bi^{3+} y el ordenamiento magnético se debe a los iones Fe^{3+} con orbitales $3d$ de la estructura. En la ferrita de bismuto los espines vecinos del Fe^{3+} están alineados antiparalelamente, dando lugar al antiferromagnetismo tipo G, con una estructura modulada del cicloide del spin con una longitud de onda de $\lambda=64 \text{ nm}$. Esta estructura de cicloide del spin no permite una magnetización neta así como también de un efecto magnetoelectrico lineal [53].

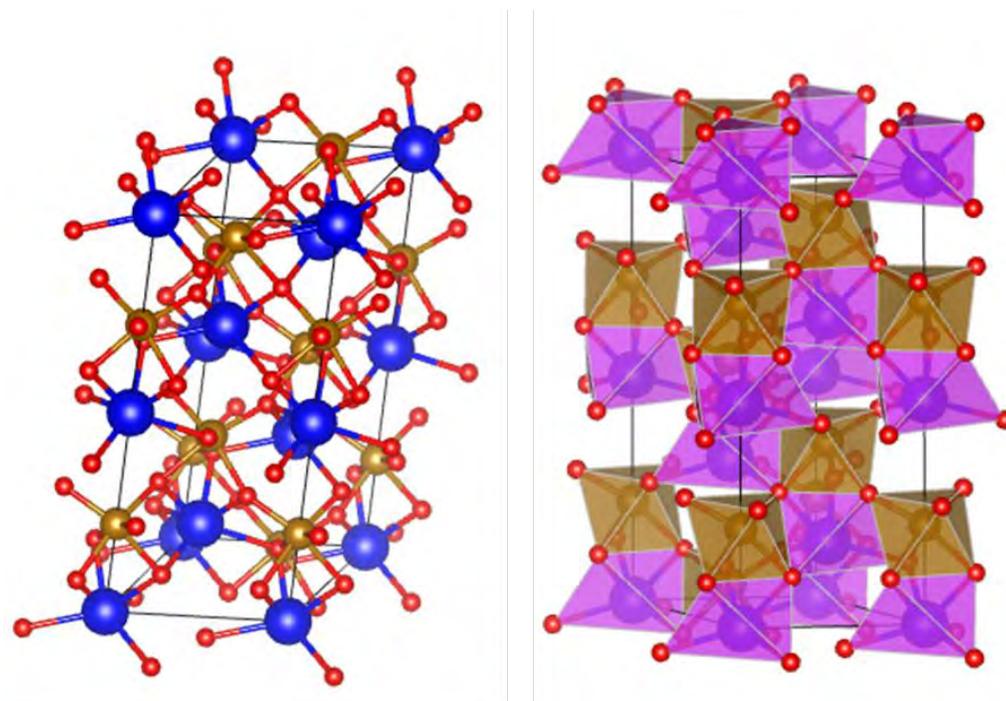


Figura 11: Celda unidad de la estructura tipo perovskita BiFeO_3 , se puede observar los sitios octaédricos distorsionados del Bi y del Fe. Iones de Bi en color azul, iones de Fe en color marrón, iones de oxígeno en color rojo

2.2.4 Métodos de síntesis para la obtención de ferritas

En párrafos anteriores se citan algunos métodos para la obtención de ferritas, que además de ser costosos son poco flexibles y muy demandantes en cuanto a tecnología y control, a continuación se describen de manera muy generalizada dichos métodos de síntesis.

2.2.4.1 Microemulsión

Conocido también como agua-en-aceite, el proceso de síntesis por microemulsión consiste en pequeñas gotas de agua de tamaño nanométrico dispersadas en un fase de aceite y estabilizada por moléculas de surfactantes en la interface del agua/aceite. El surfactante estabiliza nanocavidades de un rango de aproximadamente 10 nm que proporciona un efecto de confinamiento que limita la nucleación, crecimiento y aglomeración de la partícula. La desventaja de la tecnología de emulsión es la diversidad de nanopartículas que pueden ser obtenidas por la variación de la cantidad de surfactante y co-surfactante, la fase de aceite o las condiciones de reacción. [10]

2.2.4.2 Proceso Sol-Gel

Es un proceso por fase líquida para la síntesis de óxidos metálicos nanoestructurados. Este método está basado en la hidroxilación y condensación de precursores moleculares en una solución, originando un “sol” de nano partículas, este sol es secado o “gelado” por la eliminación del solvente o por una reacción química para conseguir una red tridimensional de un óxido metálico. El solvente que es usado es agua generalmente, los precursores pueden ser también hidrolizados por una ácido o una base, la catálisis básica puede inducir la formación de un gel coloidal, mientras que la catálisis ácida produce una forma polimérica del gel. Estas reacciones son llevadas a cabo a temperatura ambiente, adicionalmente se necesitan de tratamientos térmicos para adquirir la estructura cristalina final. [54]

2.2.4.3 Hidrotermal

En este proceso de síntesis las reacciones se llevan a cabo en medio acuoso en reactores o autoclaves donde la presión puede ser superior a 2000 psi y la temperatura puede elevarse por encima de los 200 °C. El método hidrotermal es totalmente apoyado en la habilidad del agua para hidrolizar y de hidratar sales metálicas en condiciones de elevadas temperaturas y presiones. La baja solubilidad de los óxidos metálicos resultantes en agua bajo esas condiciones genera sobresaturación. [55]

2.2.4.4 Mecanosíntesis

También denominado como molienda de bolas de alta energía, el cual requiere la aportación de energía mecánica a temperatura ambiente para la síntesis, los factores importantes a considerar para este proceso de síntesis es la selección de los polvos de partida, el tiempo de molienda, el material y dimensiones tanto de los recipientes como de las bolas. [56]

2.3 Sonoquímica

La sonoquímica puede definirse como el proceso por el cual se inducen y aumentan el rendimiento de reacciones químicas dentro de un medio (líquido) usando como fuente de energía el ultrasonido. Esta tiene su origen en la cavitación acústica que como su nombre lo indica se generan cavidades o huecos que inducen la formación de burbujas producidas por la

ruptura estructural de un medio líquido y donde existe un multicolapso de las mismas que resulta en una enorme concentración de energía a partir de la conversión de energía cinética del movimiento de un líquido en el calentamiento de los contenidos de la burbuja, esto provoca altas temperaturas y presiones en conjunto con una extraordinaria velocidad de enfriamiento lo que proporciona medios únicos para llevar a cabo reacciones químicas bajo estas condiciones extremas [57]. Podemos observar su aplicación a la síntesis orgánica e inorgánica, así como en otras áreas tecnológicas. Apoya a los procesos físicos de cristalización y dispersión [58]. Es un método extensamente empleado para la homogeneización y dispersión de partículas en soluciones líquidas.

Los efectos químicos de la radiación de ultrasonido no derivan de la interacción directa a nivel molecular de las ondas acústicas con las especies químicas presentes en el medio, deriva principalmente como se ha mencionado de la cavitación acústica, que es la nucleación, crecimiento y colapso implosivo de burbujas por la radiación de ultrasonido de alta intensidad en un medio líquido, es decir, está basado en vibraciones ultrasónicas generadas por un transductor (fuente del dispositivo), que genera dentro del líquido sonificado ciclos de compresión y expansión que induce el fenómeno conocido como cavitación acústica, que producen burbujas de gas aumentando su tamaño en ciclos sucesivos, hasta que implotan de manera violenta, el colapso de estas burbujas (sistemas multiburbujas) causadas por la compresión de las burbujas de cavitación producen intensos calentamientos y altas presiones de muy un tiempo de vida muy corto, momento localizado y conocido como "hot spot", donde el calentamiento es más rápido que el transporte de la energía termal [57-59] esta teoría se ha concretado universalmente como la fuente de la sonoquímica homogénea. Es así que las altas presiones, temperaturas y extrema velocidad de enfriamiento, las burbujas generadas por la cavitación acústica proporcionan un mecanismo único para la generación de una gran energía química para producir materiales inusuales originados de precursores disueltos en una solución. La gran energía liberada en la cavitación acústica tiene efectos químicos y físicos, que es capaz de disociar enlaces (depende de la calidad de energía y el medio de propagación) y generar esfuerzos mecánico. Por lo tanto, en principio la sonoquímica es la disociación de enlaces utilizando ultrasonido en un rango de 20 KHz a 2 MHz, y lleva relacionada una longitud de onda de entre 7.5 y 0.015 m/s tomando en cuenta el valor medio de la velocidad del sonido en un medio líquido (1500 m/s). [17,58].

A continuación se explican algunos aspectos básicos generales y de los principios fundamentales relacionados con el proceso de sonoquímica.

2.3.1 Ultrasonido

El ultrasonido son ondas de presión, las cuales tienen mayor frecuencia y energía que el umbral audible por el ser humano. El rango de frecuencia de ultrasonido (Figura 12) es 20 kHz hasta 10 MHz [60], por lo tanto el rango de frecuencia utilizable en sonoquímica es de los 20 kHz hasta los 2 MHz (en este lapso se ha comprobado que se logra el fenómeno de la cavitación acústica) [58]. Históricamente los efectos químicos de la irradiación de ultrasonido fueron reportados por primera vez por en 1920 [61], usando altas frecuencias de 100 a 500 KHz. Loomis y Richards [62] en 1927 hicieron el primer reporte de los efectos químicos de la aplicación de ultrasonido, donde estudiaron la hidrólisis del sulfato de dimetilo con iodo como catalizador.

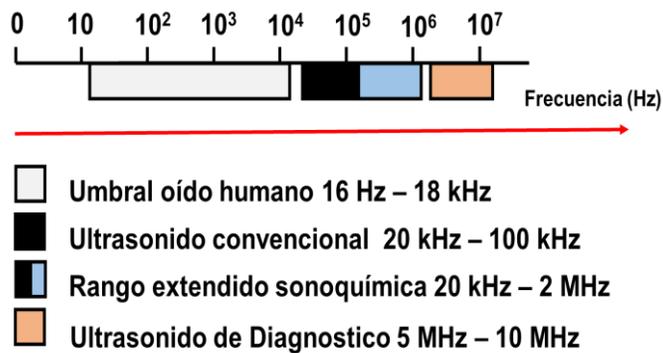


Figura 12: Rango de frecuencias del ultrasonido.

2.3.2 Presión acústica e Intensidad

Los dispositivos sonoquímicos son operados entre un rango de 20 KHz a 2 MHz, por lo tanto cuando aplica una onda sonora a través del líquido, las moléculas que lo conforman experimentan una serie de oscilaciones que resultan en un aumento de presión, la presión local o total (P_T) cedida al medio líquido por el frente de ondas está dado por la expresión:

$$P_T = P_h + P_a \quad \text{Ec. (2.5)}$$

Donde P_h es la presión hidrostática (presión ambiental) al que se le adiciona el termino P_a que es la presión acústica aplicada que dependerá de la radiación acústica aplicada ya que está en función de la frecuencia del ultrasonido, esta a su vez dependerá de la radiación aplicada ya que es función de la frecuencia del ultrasonido bajo el efecto de ondas acústicas sinusoidales. Por lo tanto el término de la presión acústica P_a , en función del tiempo es expresada como:

$$P_a = P_A \text{ sen } 2\pi ft \quad \text{Ec. (2.6)}$$

Donde f es la frecuencia de la onda, P_A es la amplitud de la presión acústica y t es el tiempo. Por lo tanto la presión local puede ser expresada por:

$$P_T = +P_a(t) = P_h + P_A \text{ sen}(2\pi ft) \quad \text{Ec. (2.7)}$$

La magnitud de la presión está relacionada con la intensidad acústica, que se define como el promedio de la energía impartida a la solución por unidad de área en una unidad de tiempo. Podemos expresar entonces esta relación para una onda plana progresiva como:

$$P_A = \sqrt{2I\rho c} \quad \text{Ec. (2.8)}$$

Donde ρ es la densidad de la solución y c la velocidad del sonido en el medio en estudio. Como las ondas de sonido se propagan a través del medio, la intensidad del pulso de presión es mayor cerca de la superficie del transductor y disminuye cuando la distancia de la fuente acústica se incrementa, este descenso en la presión es debida a la reflexión y dispersión de la

onda incidente, como también a la disipación de la energía cinética de fluido, esta atenuación de intensidad se expresa como:

$$I = I_0 e^{-2\alpha d} \quad \text{Ec. (2.9)}$$

Donde α es el coeficiente de atenuación y d es la distancia de la fuente acústica. Algunos factores que influyen en la propagación del sonido a través de un medio líquido son: conductividad térmica y la viscosidad. Para desarrollar presiones similares es necesario incrementar la frecuencia de las ondas de ultrasonido. Debido a que los líquidos no son totalmente elásticos, los sucesivos ciclos de compresión/expansión, permiten un movimiento de traslación no uniforme de las moléculas individuales dentro de la solución, como consecuencia se incrementa la velocidad de transporte. Cuando se incrementa la potencia se incrementa la eficiencia del mezclado, asimismo, cuando esta presión se aplica por arriba de una intensidad crítica se puede inducir una oxidación y otras reacciones químicas.

2.3.3 Cavitación acústica

Cavitación se define como la formación, crecimiento y colapso implosivo de gas o vapor dentro de una burbuja generada por someter a un líquido a la radiación de ultrasonido. Descrito por primera vez por J. Thomycroft en 1895 [58-61], es conveniente recordar que la cavitación acústica es un proceso de nucleación. El fenómeno de la cavitación acústica es una energía mecánica es decir, no es absorbida directamente por las moléculas, tiene que transmitirse por ondas a través de un medio por movimientos de vibración. El pulso de frecuencia de dicha onda genera un ciclo de compresión/expansión a través de un medio que posee propiedades elásticas (gas, líquido y sólido) [63], en este caso de las moléculas del líquido. Cuando la frecuencia de la onda es lo suficientemente alta el medio ciclo de expansión como compresión negativa puede exceder las fuerzas de atracción de las moléculas del líquido como consecuencia se forma moléculas de gas que se le conocen como burbujas de cavitación, estas burbujas crecen y se interfieren con burbujas de líquido, colapsando violentamente liberando grandes cantidades de energía. (2000 atm de presión, 5000 °C al interior de la burbuja) [31] y aproximadamente de 1900 K en la interfaz líquida [57].

Los factores que afectan a la cavitación son:

- Presencia de gases: Su presencia es favorable, producen núcleos de cavitación, gases de alta solubilidad y muy baja conductividad térmica. La presencia de gases reduce drásticamente el límite de cavitación interpretado como la presión necesaria para la formación de burbujas de cavitación, es decir al reducir el porcentaje de gas presente en el medio líquido aumenta el límite de cavitación como consecuencia es necesario el incremento de la presión acústica para producir cavitación.
- Presión externa.
- Viscosidad y tensión superficial: Cuanto mayor sean estos parámetros mayor ha de ser la presión acústica que se aplica para inducir la cavitación acústica.
- Solvente: Se deben emplear líquidos con bajas presiones de vapor (P_v) o bajas temperaturas.
- Temperatura: A mayor temperatura menor viscosidad y tensión superficial. Sin embargo un aumento significativo en la temperatura del medio resulta en un aumento de la P_v el

cual es inversamente proporcional a la presión y temperatura alcanzadas al interior de la burbuja en el HOT SPOT [62], es decir, cuanto mayor sea P_v , los efectos generados por las burbujas serán menores lo que se traduce en un menor rendimiento del método.

- Frecuencia: A mayor frecuencia generan ciclos de muy corto tiempo, que no permiten el crecimiento de la burbuja. Es decir se impide la efectiva transmisión de la radiación de ultrasonido en el medio líquido.
- Presencia de partículas sólidas en el medio.

Los efectos de la cavitación se pueden clasificar por los tipos de reacciones que genera y la naturaleza del medio en la cual ocurren:

Reacciones en fase líquida homogénea (líquido puro o una disolución homogénea): consideradas como proceso de reacciones químicas o también conocida como vía de formación de radicales [64], que implican la reacción con radicales hidroxilo y una reacción térmica. Estos son producidos por la sonólisis del agua como el solvente dentro de las burbujas de cavitación colapsantes, bajo condiciones de extrema temperatura y presión, el ultrasonido induce la disociación de moléculas de agua, las especies más reactivas por este medio son los radicales formados en medio acuosos descritos en las siguientes ecuaciones [57-61]:



Los radicales hidroxilo se combinan para generar H_2O_2 (peróxido de hidrogeno que es un agente súper-oxidante que favorece la oxidación para la síntesis de óxidos de hierro) [61,18] dentro de la burbuja de cavitación así como también en la interface gas-líquido antes de ser expulsados hacia el volumen de la solución. Dependiendo de la frecuencia de la irradiación y la potencia aplicada, sólo una pequeña fracción de $OH \cdot$ se desprende de la región de la interface y existe una difusión hacia la solución. Alternativamente, los compuestos en el interior o en las proximidades de una burbuja colapsante pueden sufrir una descomposición pirolítica debido a la alta temperatura y presión. En general se cree que los compuestos hidrófilos y volátiles no se degradan a través de reacciones ocasionadas por radicales hidroxilo en la solución, mientras que las especies hidrófobas y volátiles se degradan térmicamente en el interior o en las proximidades de la burbuja.

Reacciones en fase heterogénea (considerados como procesos físicos): Las burbujas implotan de manera asimétrica por la existencia de dos fases, por un lado es un líquido homogéneo y por el otro una fase sólida. La implosión asimétrica sucede con dirección hacia la fase sólida o líquida (menos fluida), genera un microjet (flujo de líquido de alta velocidad 100 m/s) [58]. Existe un fenómeno que se produce cuando existe una cavitación cerca de la interface líquido-sólida, se proponen dos mecanismos para describir los efectos de la cavitación cerca de la superficie: generación de microjets y por daños producidos por ondas

de choque, es decir cuando una burbuja de cavitación se produce cerca del límite de la interface, se produce un movimiento asimétrico en las partículas del líquido, lo que induce una deformación en la cavidad de la burbuja.

La energía potencial de la burbuja se convierte en energía cinética de un microjet de líquido que se extiende a través del interior de la burbuja y penetra en la pared opuesta de la misma. Dado que la mayoría de la energía disponible se transfiere al acelerar el microjet, en lugar de la propia pared de la burbuja, es por esta razón que el microjet puede alcanzar velocidades de cientos de metros por segundo. Debido a la asimetría inducida, el microjet a menudo impacta sobre la interface local y pueden depositar enormes densidades de energía en el lugar del impacto. Tal concentración de energía puede causar daños graves a la superficie de la interface [65].

El segundo mecanismo en el cual son daños producidos por ondas de choque creadas por el colapso de la cavidad en el líquido que generan la erosión localizada responsable de los muchos de los efectos sonoquímicos en reacciones heterogéneas. Por ultrasonido a 20 kHz, no puede ocurrir daño asociado con la formación de ondas de choque si las partículas sólidas son más pequeñas que 200 nm. En estos casos, sin embargo, las ondas de choque creadas por cavitación homogénea pueden crear colisiones de alta velocidad entre las partículas. Suslick y co. [66] Encontraron que el flujo turbulento y las ondas de choque producidas por la intensidad del ultrasonido pueden conducir partículas metálicas juntas en altas velocidades para inducir su fusión efectiva en las colisiones directas y la abrasión de la superficie en los cristales observando los impactos.

2.3.3.1 Tipos de cavitación

2.3.3.1.1 Cavitación estable

En la cavitación estable, las burbujas oscilan suavemente alrededor de una burbuja de tamaño determinado en equilibrio, su tiempo de vida puede ser más largo que un ciclo de la presión del sonido. En contraste, con la cavitación transitoria en donde generalmente existe menos de un ciclo, implorando violentamente liberando suficiente energía cinética para producir reacciones químicas, generando así los efectos químicos y mecánicos tales como la erosión, la ruptura de enlaces, sonoluminiscencia, entre otros. La cavitación estable, que ocurre a intensidades acústicas inferiores no debe dejarse de lado, y es tan importante como las burbujas transitorias. Las oscilaciones de la superficie y las microcorrientes derivan de la cavitación estable, además, las burbujas estables a menudo evolucionan hacia burbujas de cavitación transitoria. La cavitación estable se describe de la siguiente manera: Para fuerzas moderadas dentro del sistema la presión interna del gas es capaz de equilibrar la presión de la onda externa y la tensión superficial aplicada en la solución. Dando como resultado una expansión y compresión sucesivas de la burbuja para múltiples ciclos acústicos. Por arriba de la presión crítica acústica, el movimiento de la burbuja se desacopla del campo acústico y esto resulta en una oscilación no lineal que incrementa el tiempo promedio para la difusión de masa dentro de la burbuja (crecimiento de la burbuja), proceso conocido como difusión rectificada. Como se mencionó anteriormente, bajo un campo de presión oscilatorio el gas difunde dentro y fuera de la burbuja similar a la transición de fases del ciclo acústico entre la expansión/compresión.

Debido a que el promedio de área superficial de la burbuja es mayor durante la expansión está tendrá un flujo neto de gas dentro de la burbuja de cientos de oscilaciones, este efecto se incrementa por la diferencia en el gradiente de concentración de la capa de fluido que rodea la burbuja. Durante la expansión esta capa llega a ser muy delgada, lo que incrementa el gradiente de concentración a través del fluido. Debido a que la velocidad de difusión dentro de la burbuja es proporcional al gradiente del área de la burbuja, la velocidad neta de difusión es necesariamente mayor. Como el crecimiento de estas burbujas es mayor, estas eventualmente llegan a ser inestables y se transforman en burbujas transitorias por el aumento de la intensidad de la potencia. [61-67].

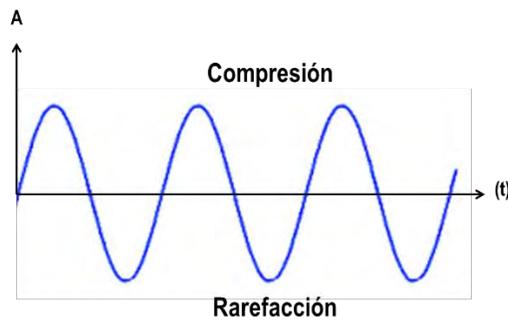
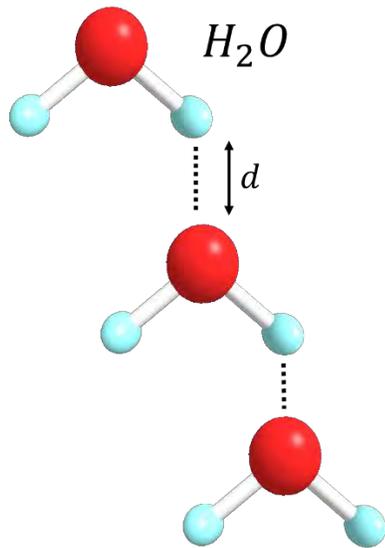
2.3.3.1.2 Cavitación transitoria

Su principal característica es un crecimiento significativo de la burbuja que está en cavitación ($R_{max}/R_o \geq 2$) durante la fase inicial del ciclo acústico, seguido por un colapso violento de la cavidad con la re-aplicación de la fase de compresión. Esta inestabilidad y rápida implosión es atribuida a un desequilibrio entre la presión interna y la fuerza de inercia del fluido para llenar la cavidad ocupada por la burbuja.

Durante la fase de compresión del ciclo acústico se experimentan cambios químicos debido a la cavitación. Para explicar las transformaciones químicas que resultan del colapso de la burbuja de cavitación, varios mecanismos han sido postulados, sin embargo estas teorías se abandonaron, el mecanismo alternativo más aceptado es conocido como teoría de microzonas de alta temperatura (HOT SPOT). Mecanismo que fue inicialmente propuesto por Noltingk y Neppiras [67] en donde las condiciones isobáricas e isotérmicas están presentes en la burbuja durante la mayor parte del ciclo acústico, en donde el crecimiento de la burbuja se produce por la difusión de vapor de soluto dentro del volumen de la burbuja. Sin embargo, durante la etapa final de la fase de compresión la velocidad de las paredes de la burbuja excede la velocidad de transferencia de calor y masa a través de la interface líquido-gas, causando que el sistema llegue a ser adiabático. Como la burbuja continua este ciclo hasta colapsar, los gases atrapados son comprimidos generando microsistemas donde la temperatura puede aproximarse a miles de grados, y la presión puede excederse cientos de atmósferas. Estos momentos de alta energía son los responsables de un gran número de efectos químicos tanto en la fase gaseosa de la burbuja como en el seno de la solución.

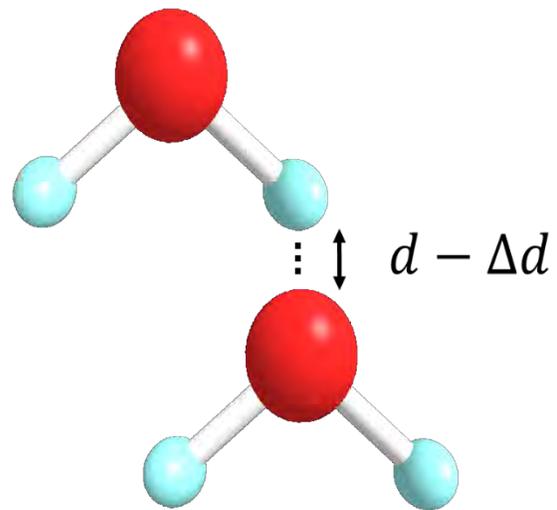
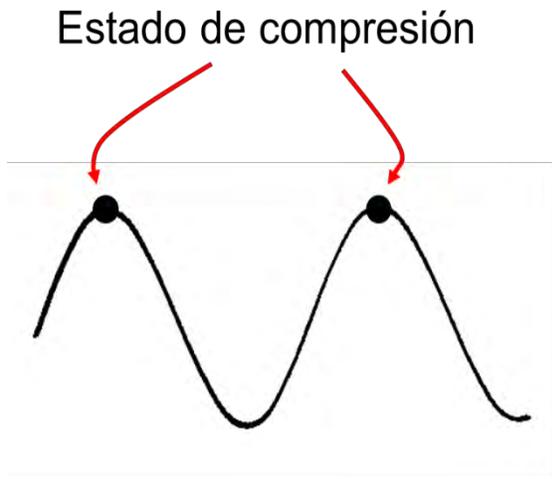
Con el fin de explicar detalladamente el proceso mecánico y químico de los efectos de la cavitación acústica para generar sonoquímica, además de los que experimentan las moléculas que interactúan con ultrasonido de alta intensidad, en la Figura 13 se muestra de manera gráfica este proceso tomando en cuenta el uso de agua pura **(a)**. Como se ha reiterado en el presente trabajo la cavitación acústica consta de tres etapas: la nucleación, crecimiento y la implosión de burbujas. En el punto de compresión de la onda la distancia entre las moléculas de agua sufre una disminución y experimentan una presión positiva **(b)**, de manera contraria en el ciclo de rarefacción esta distancia es mucho mayor a la original y sufre una presión negativa **(c)**, si esta presión sobrepasa el límite de la distancia de equilibrio y de la fuerza de cohesión que mantienen unidas a las moléculas, sufre una ruptura en su estructura y se forman huecos o cavidades que propician la nucleación de las burbujas de cavitación **(d)**, durante los siguientes ciclos de compresión y expansión provocados por la onda acústica las burbujas crecen por la absorción de la energía de la radiación acústica. Cuando las burbujas

han crecido y ya no puede ser absorbida más energía sobreviene un colapso o implosión que dependerá del propio entorno de la burbuja así como también de la radiación acústica y este colapso violento se producirá durante el ciclo de compresión generándose como se ha afirmado en varias ocasiones condiciones extremas de temperatura y presión así como también de una alta energía que conduce a la generación de reacciones químicas **(e)**.



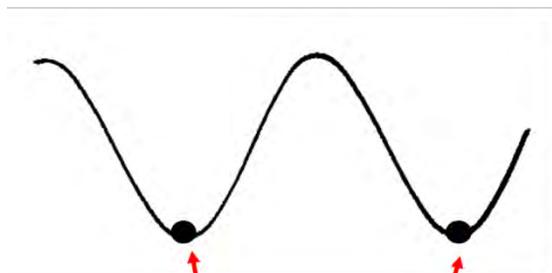
$$f = 20 \text{ kHz} - 2 \text{ MHz}$$

(a)

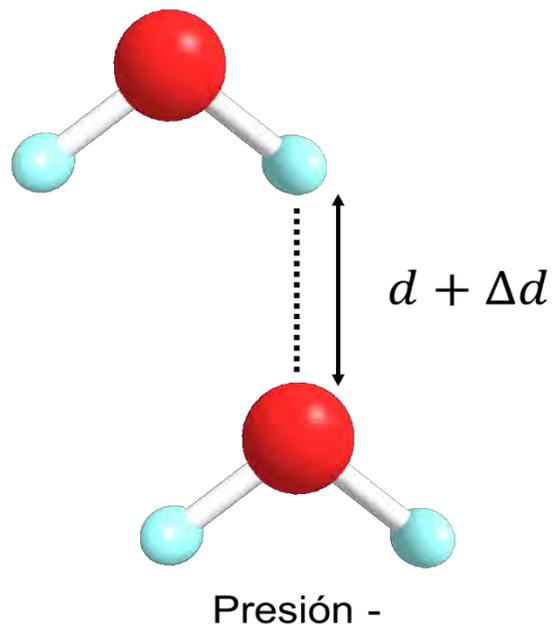


Presión +

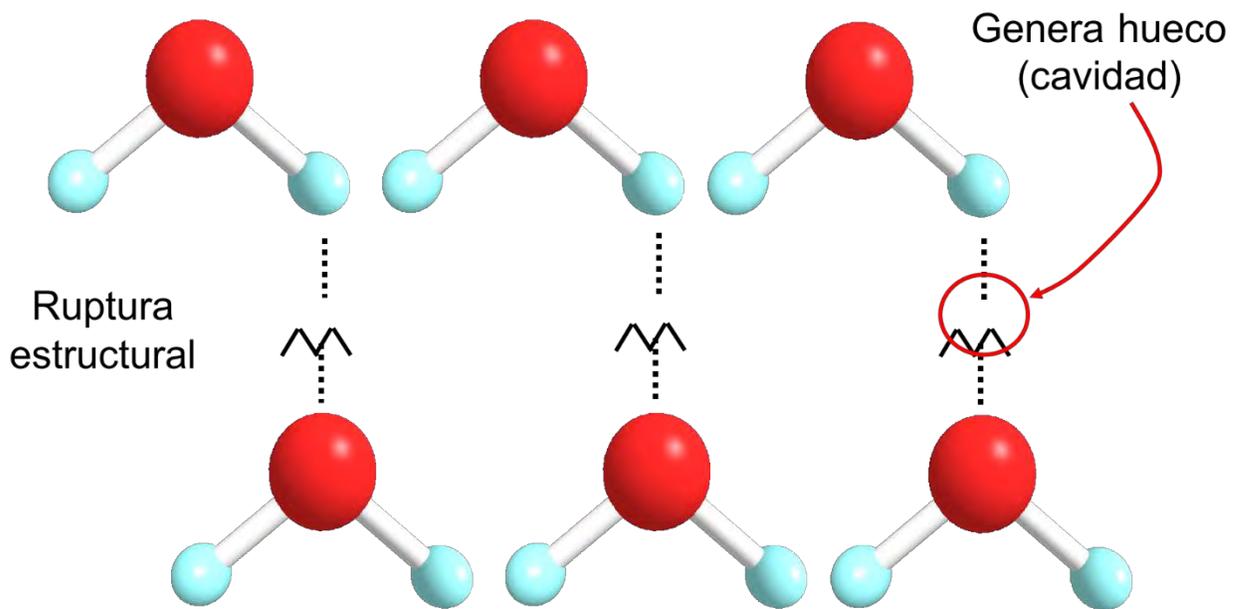
(b)



Estado de Expansión
(rarefacción)



(c)



(d)

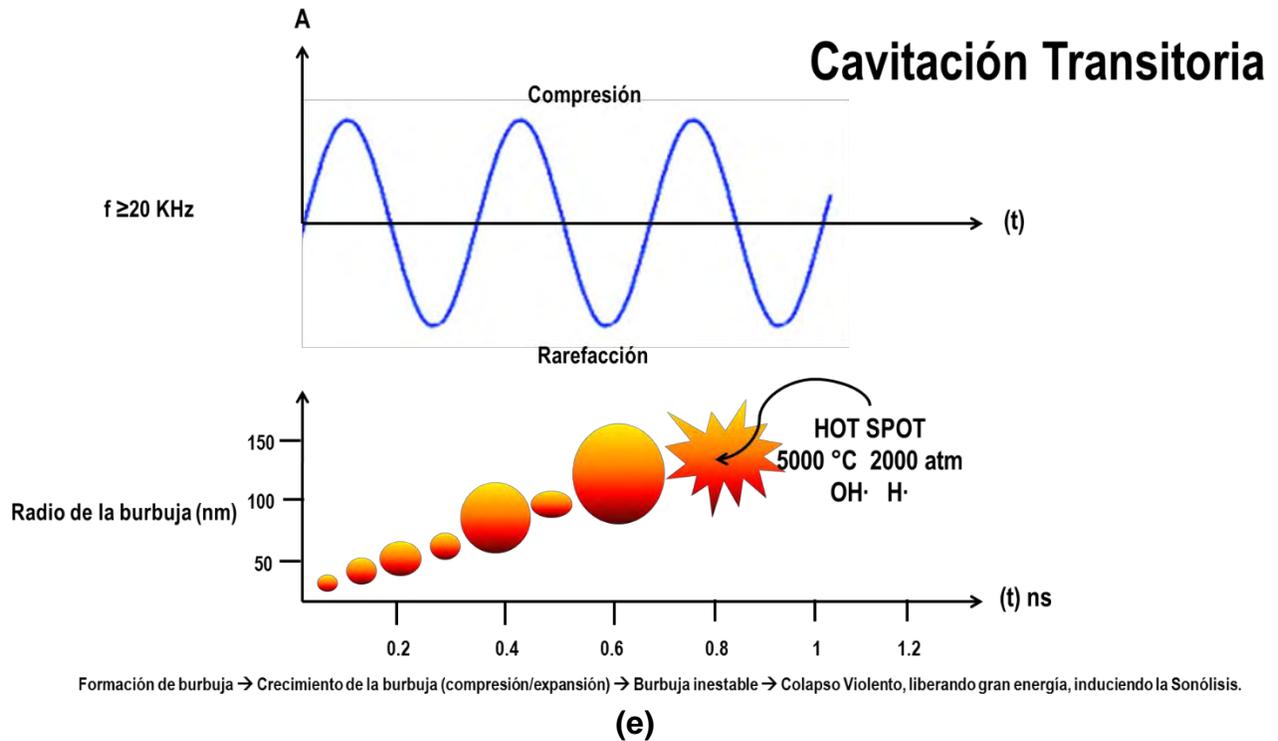


Figura 13: Cavitación transitoria, mecanismo de la sonoquímica [57].

Paralelamente a los efectos mecánicos de las ondas ultrasónicas en un medio líquido, en la Figura 14 muestra a detalle que sucede desde un punto de vista químico para inducir la sonólisis de agua pura. Durante el ciclo de expansión, la burbuja absorbe energía de la radiación acústica resultado en un crecimiento de la misma **(a)**, siempre que existe una compresión de un gas se genera calor lo que induce una difusión de vapor dentro del núcleo de la burbuja **(b)**, durante el ciclo de compresión del gas al interior de la burbuja intenta difundir por la pared de la burbuja (interfaz líquido-gas) **(c)**, finalmente la burbuja llega a un tamaño inestable por que no puede absorber más energía de la radiación acústica, la velocidad de la interfaz es mucho mayor que la difusión del vapor el cual se queda atrapado en el colapso de la burbuja experimentado extremas condiciones de temperatura y presión que provocan la ruptura homolítica de las moléculas de agua generando así radicales $H\cdot$ y $OH\cdot$ los cuales se recombinan para formar H_2O_2 que es un fuerte oxidante que provoca fuertes efectos químicos y físicos en la reacción del medio **(d)**.

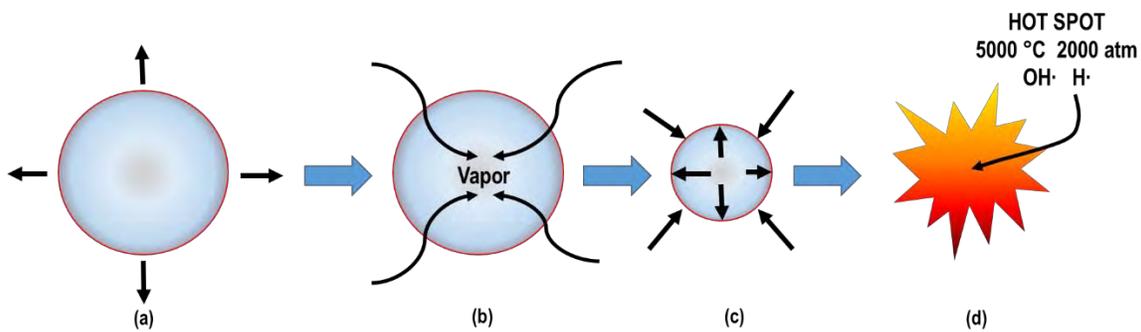


Figura 14: Generación de radicales $H\cdot$ y $\cdot OH$ por medio de sonólisis [65].

En base al análisis anterior, consideremos un sistema monoburbuja como se observa en la Figura 15, en la cual existen tres zonas donde los efectos mecánicos y químicos inducidos por la radiación de ultrasonido son de mayor efectividad para provocar cambios físicos y químicos.

1. Interior de la burbuja: Considerado como un reactor por las extremas condiciones. En el interior, por lo general, la burbuja contiene vapor y sustancias volátiles que provienen del medio líquido, las cuales están sometidas a las grandes presiones y temperaturas que se alcanzan en el HOT SPOT, en esta zona se producen los radicales que propician las reacciones químicas.
2. Interfaz gas-líquido (Pared de la burbuja): Zona donde se alcanzan temperaturas de ~1900 °C al momento del colapso de la burbuja.
3. Inmediaciones de la burbuja: Cuando la burbuja ha colapsado el espacio que ocupaba es llenado de manera inmediata por el líquido a su alrededor provocando grandes fuerzas de cizalla.

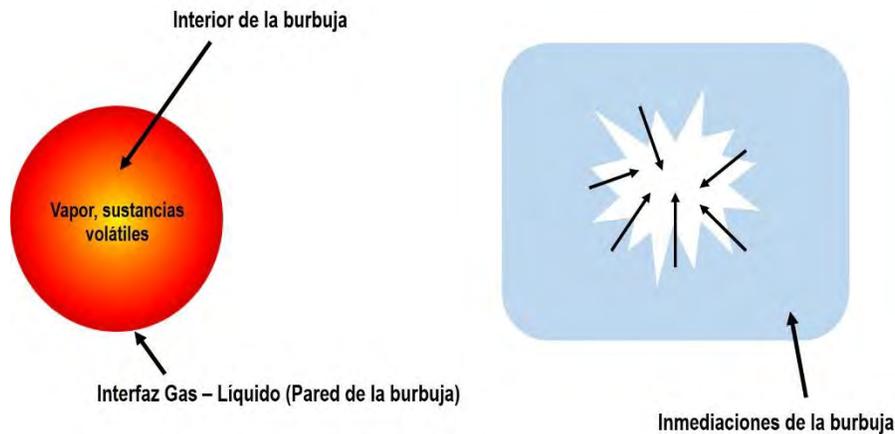


Figura 15: Zonas de una burbuja donde se presentan los efectos mecánicos y químicos del ultrasonido.

Para que una burbuja de radio R_0 mantenga un equilibrio dentro de un medio líquido, las fuerzas internas a las cuales está sometida la burbuja deben de ser contrarias a las fuerzas externas, de acuerdo a la Figura 16. Donde P_h es la presión hidrostática, P_g es presión gaseosa, P_v es presión de vapor y $2\sigma/R_0$ es una relación que deriva de los efectos de la tensión superficial (σ). La relación de equilibrio está dada por la ecuación:

$$P_v + P_g = P_h + \frac{2\sigma}{R_0} \quad \text{Ec. (2.16)}$$

Cuando las fuerzas internas son mayores que las fuerzas externas se suscita una expansión de la burbuja, en caso contrario, cuando las fuerzas internas son menores a las externas existe un estado de compresión de la burbuja.

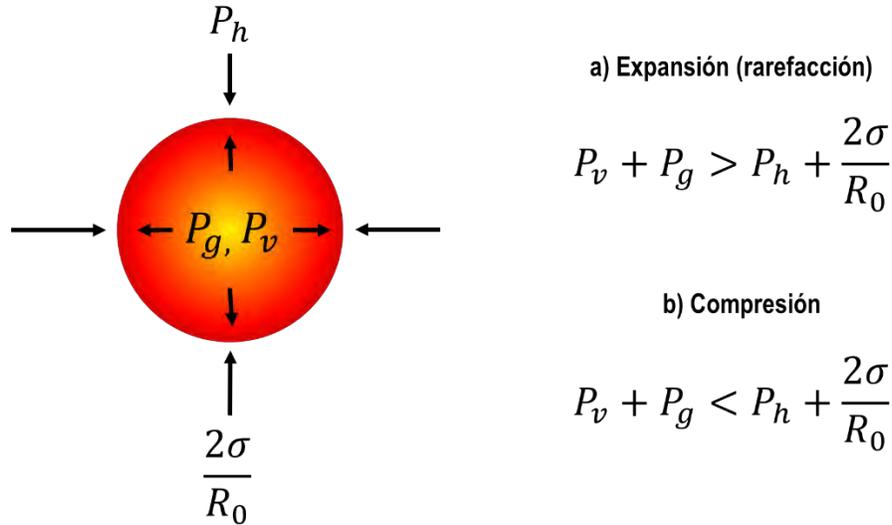


Figura 16: Estados de compresión y rarefacción de una burbuja.

Ahora consideramos el paso de las ondas ultrasónicas la presión externa se expresa $P_h + P_a$ donde P_a es la presión acústica aplicada y toma un valor: $P_A \sin 2\pi ft$ el cual toma un valor positivo durante la compresión y un valor negativo durante el ciclo de expansión, despreciando la presión gaseosa e incluyendo el término de la tensión superficial la burbuja de cavitación se formara siempre que cumpla con la ecuación:

$$P_v - \frac{2\sigma}{R_0} = P'_v > P_h - P_a \quad \text{Ec. (2.17)}$$

De acuerdo con esta expresión cuanto menor sea el valor de la tensión superficial mayor valor obtendrá el termino P_v' será entonces necesario valores de P_a , más pequeños. Dada esta ecuación se confirma que los líquidos con elevadas presiones de vapor y bajas tensiones superficiales presentan bajos límites de cavitación.

2.3.4 Método de sonoquímica para la obtención de nanomateriales

Una de las razones importantes del gran interés en los nanomateriales, reside en que usando materiales ya conocidos, controlando y reduciendo su tamaño de partícula se pueden obtener nuevas propiedades [65]. Para la obtención de estructuras nanoparticuladas existen dos aproximaciones: una es la denominada top-down donde se parte de grandes estructuras en estado sólido y se aplican diferentes métodos físicos para moler los precursores hasta obtener tamaños nanométricos. Otra aproximación es la conocida como bottom-down que es la síntesis controlada y de mayor homogeneidad de nanopartículas “pieza a pieza” como característica principal de obtienen a partir de precursores disueltos en un medio líquido o gaseoso.

El método de síntesis sonoquímico es usado en la preparación de nanopartículas fue inicialmente aplicado por Suslick [67] en 1991, donde preparó nanopartículas de Fe por sonicación de $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Utilizándolo además para producir nanopartículas de Mo_2C , Ni, Pd y

Ag. Existen muchos métodos desarrollados para obtener nanopartículas, en donde la sonoquímica es superior a muchos de ellos en los siguientes casos:

- Preparación de material amorfo
- Inserción de material nanométrico en mesoporos.
- Mediante la formación de enlaces químicos e interacciones químicas se hacen depósitos en la superficie de cerámicos y polímeros [68].

Con el método de sonoquímica se pueden obtener productos únicos al ser irradiados con ultrasonido. Hoy en día un gran número de teorías han sido desarrolladas para intentar explicar cómo es que la irradiación de ultrasonido en un rango de 20 KHz-2MHz puede romper enlaces atómicos, es por este proceso que se obtienen nanopartículas amorfas al utilizar precursores (solutos) volátiles donde las reacciones en fase gaseosa son las predominantes.

Una de las teorías desarrolladas para generar la ruptura de enlaces es la teoría del HOT SPOT, donde se generan presiones de 200 atm y temperaturas mayores a 5000 °C, con velocidades de enfriamiento de 10^{11} K/s, que impiden la organización y cristalización de los productos [69]. Además de la generación de radicales $H\bullet$ y $OH\bullet$ [64], una posible razón para obtener productos nanoestructurados, es la rápida cinética de reacción, el crecimiento de los núcleos es limitado debido al corto tiempo en donde sucede el colapso de la burbuja. Cuando se utilizan precursores no volátiles, la reacción ocurre entre la interfaz de la burbuja a 200 nm alrededor del colapso [70]. En este caso la reacción ocurre en la fase líquida. Se obtienen productos nanoamorfo y algunas veces nano cristalinos.

La reacción depende de la temperatura y la región de la interfaz donde se encuentre. Es de importancia saber que la temperatura en la interface es más baja que en el interior de la burbuja. Suslick estimo que la temperatura en la región de la interface es de alrededor de -1900 °C [65], en casi todas las reacciones sonoquímica con materiales inorgánicos se obtienen nanomateriales, en donde varia la forma, el tamaño, estructura y fase sólida amorfa o cristalina. La potencia de la sonicación juega un papel importante en la microestructura y propiedades magnéticas de las nanopartículas, W.Q. Liu et al [25] en 2014 prepararon nanopartículas de Fe con una potencia de 180 W y 450 W, obteniendo diferentes tamaños de partícula, así como de valores de magnetización de saturación (M_s).

2.4 Dinámica de burbujas

2.4.1 Colapso de la burbuja

Existen dos tipos de colapso de una burbuja, cuando la burbuja se genera alejada de cualquier tipo de superficie ya sea blanda (membrana) o rígida (pared sólida) y la cavidad esférica permanece durante el colapso debido a que su entorno es uniforme. A este tipo de colapso se le llama simétrico en el cual se genera una onda de choque que se propaga en todas direcciones. Cuando se produce la cavitación en un líquido cerca de una superficie sólida, la dinámica del colapso de la cavidad cambia; cuando una burbuja implota cerca de una superficie, generalmente aparece el llamado colapso asimétrico, esto se debe, a que la superficie ofrece resistencia al flujo de líquido del lado de la pared y como resultado se da una

irrupción del líquido generado principalmente por el lado de la burbuja que se encuentra alejada de la superficie formando un chorro de líquido “micro-jet” de gran alcance que se dirige a la superficie sólida.

El crecimiento y colapso de una burbuja de vapor cerca de una pared depende de la distancia h a la cual se encuentra el centro de la burbuja respecto al sustrato y el radio máximo R_{max} de la misma [71] es decir:

$$\gamma = \frac{h}{R_{max}} \quad Ec. (2.18)$$

Capítulo 3 Desarrollo experimental

3.1 Diseño experimental

Se presenta en la Figura 17 el diagrama de flujo del desarrollo experimental general de la tesis, la cual se ha dividido en tres etapas.

La primera etapa incluye un apartado de caracterización de los precursores empleados en las reacciones, con la finalidad de conocer los materiales de partida y así puedan servir como patrones de referencia al analizar los resultados del proceso de síntesis, y se enfoca en el análisis del modo que se lleva a cabo la reacción química empleando una solución compuesta de DEG:H₂O, sin la aportación de energía de ningún tipo, sólo la energía del medio ambiente, por lo tanto sólo se dejará reaccionar durante 24 h en agitación mecánica y se analizarán los polvos obtenidos.

La segunda parte, corresponde a la síntesis de ferritas aplicando energía sónica a la solución poliólica por medio de ultrasonido, y posterior tratamiento térmico para garantizar la formación de la ferrita deseada, variando el tiempo de sonicación de la solución de los polvos precursores, la potencia de sonicación y la temperatura de tratamiento térmico para determinar su efecto en la síntesis de los tipos de ferrita seleccionada: hexaferrita, cúbica (espinela) y tipo perovskita. Es importante señalar que esperamos tener que aplicar un tratamiento térmico para sintetizar las ferritas, por lo tanto se debe considerar las condiciones del tratamiento térmico (temperatura y tiempo). Esta etapa tendrá como objetivo evaluar las condiciones de síntesis y proponer un mecanismo de reacción para el sistema y el método seleccionado, describiendo detalladamente el modo en que afectan cada una de las variables del proceso sobre la síntesis. Para poder concluir en un mecanismo, se deberán caracterizar la estructura cristalina, el tamaño de partícula y las propiedades magnéticas de los polvos sintetizados y relacionarlos con las modificaciones al proceso de síntesis.

La tercera etapa se centrará en la optimización del proceso sonoquímico, mediante la caracterización de los polvos sintetizados en todos los ámbitos: estructura cristalina, distribución de tamaños de partícula, morfología y caracterización de sus propiedades magnéticas, poniendo un especial interés en la magnetización de saturación, la coercitividad y la anisotropía magnética. La finalidad de esta tercera etapa será confirmar el mecanismo de reacción planteado, mediante la modificación de aquellas variables que se hayan establecido como determinantes del proceso.

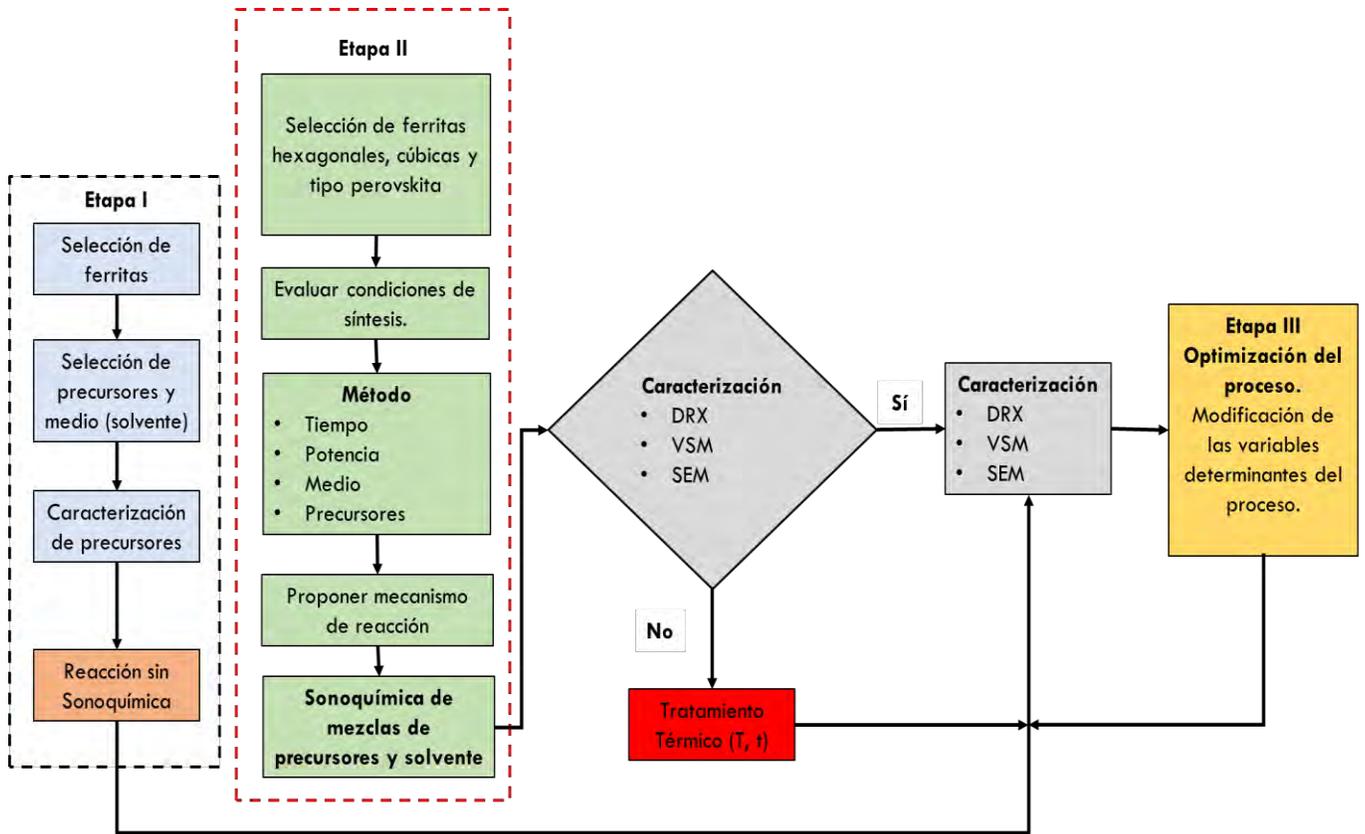


Figura 17: Diagrama de flujo de la metodología experimental para la obtención de ferritas hexagonales, cúbicas y tipo perovskita por sonoquímica.

En el siguiente esquema (Figura 18) se muestra de manera generalizada el desarrollo experimental del método de síntesis por sonoquímica, propuesto para ser llevado a cabo en las etapas II y III de esta tesis.



Figura 18: Método experimental para la obtención de ferritas hexagonales, cúbicas y tipo perovskita.

3.2 Materiales y reactivos

3.2.1 Ferritas hexagonales (SrFe₁₂O₁₉)

Los reactivos utilizados para obtener ferritas hexagonales son los siguientes:

- Acetato de hierro (II) anhídrido, Fe 29.5% min Alfa Aesar
- Acetato de estroncio 99.995% de pureza Sigma Aldrich

Se prepararon soluciones con cantidades estequiométricas de los polvos precursores en un solvente compuesto por Dietilenglicol (99% Alfa Aesar), y agua desionizada en una relación de 2:1 (10% v/v), considerando un volumen de 50 ml; según la siguiente reacción que corresponde a la obtención de la hexaferrita de estroncio.

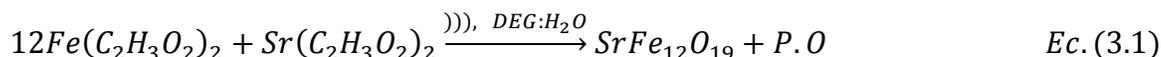


Tabla I: Relaciones molares de polvos precursores para obtención de hexaferrita de estroncio

Compuesto	Relación Molar
Fe(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	0.2242 M
Sr(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	0.0186 M

3.2.2 Ferritas cúbicas (Fe₃O₄)

Los reactivos utilizados para obtener ferrita cúbica son los siguientes:

- Acetato de hierro (II) 95% de pureza marca Sigma Aldrich

Cantidades estequiométricas de los polvos precursores fueron disueltas en 50 ml de solvente (DEG:H₂O, 2:1), según la reacción que corresponde a la obtención de ferrita con estructura cúbica con composición Fe₃O₄, siguiendo la ecuación que se muestra a continuación.

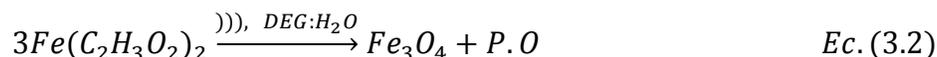


Tabla II: Relación molar del polvo precursor para la síntesis de magnetita

Compuesto	Relación Molar
Fe(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	0.259 M

3.2.3 Ferritas tipo Perovskita (BiFeO₃)

Los reactivos utilizados para obtener ferritas tipo Perovskita con composición BiFeO₃ son los siguientes:

- Acetato de hierro (II) anhídrido, Fe 29.5% min Alfa Aesar
- Nitrato de bismuto 98% de pureza Reasol.

Se preparó una solución con cantidades estequiométricas de los polvos precursores disueltos en 50 ml de solvente (DEG:H₂O, 2:1), según la reacción que corresponde a la obtención ferritas tipo Perovskita con composición BiFeO₃, siguiendo la ecuación que se muestra a continuación.



Tabla III: Relaciones molares de polvos precursores para obtención de ferrita de bismuto

Compuesto	Relación Molar
Fe(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	0.1278M
Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	0.1570M

3.3 Ensayos

3.3.1 Método de Sonoquímica

Cantidades estequiométricas de los polvos precursores, se disolvieron por agitación mecánica durante 1 h en 50 ml de solvente compuesto por DEG y una cantidad controlada de H₂O desionizada (10% v/v) en una relación 2:1.

La solución contenida en un vaso de precipitado fue montada en el dispositivo de sonicación y sometida a irradiación de ultrasonido en diferentes tiempos (10 min, 1 h y 3 h), con una amplitud de onda de 90 y 100%, en un rango de potencias de sonicación de 90–240 W, con pulsos de estado On-Off de 5s.

Para la recuperación de los polvos se centrifugaron las soluciones resultantes a 12000 rpm durante 15 min, se aplican lavados con etanol en tres ocasiones para eliminar los remanentes de DEG, posteriormente los polvos se secan en una parrilla de calentamiento Thermo Scientific a 85 °C durante 1 h para eliminar remanentes de etanol.

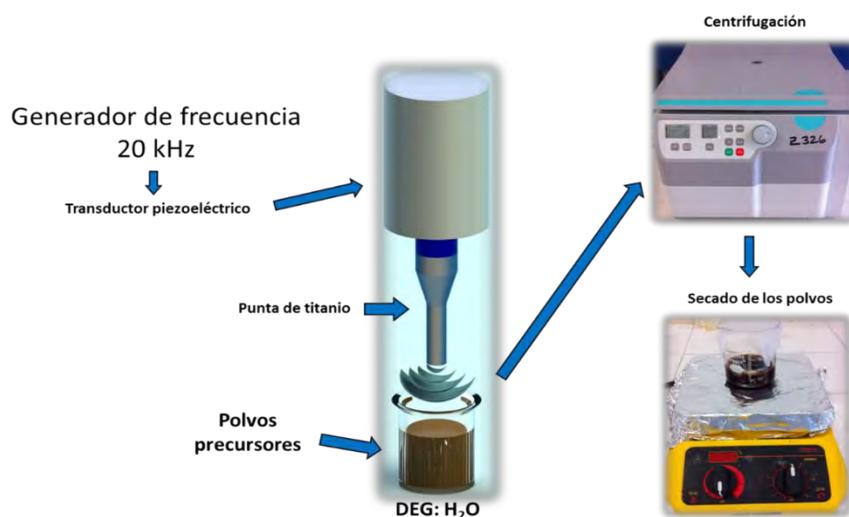


Figura 19: Desarrollo experimental del proceso de sonoquímica y recuperación de los materiales obtenidos.

3.4 Equipos e instrumentos

3.4.1 Dispositivos de sonicación

1. Se utilizó un dispositivo Ultrasonic Homogenizer 300VT, equipado con un transductor piezoeléctrico con una frecuencia de 20 kHz y una punta de titanio sólido de 9.5 mm (3/8”), la cual fue inmersa directamente en la solución a 1.42 cm de profundidad esto en acuerdo con especificaciones indicadas en el manual del dispositivo. El tiempo de duración del pulso se ajustó en un pulso/segundo, la potencia de sonicación se ajustó a 120, 180 y 240 W.

2. Se utilizó un sonicador Qsonica Ultrasonic Processor Q700, equipado con un transductor piezoeléctrico con una frecuencia de 20 kHz y una punta de titanio sólido de 13 mm (1/2”), con una amplitud de 90 y 100% con una potencia máxima de 700 W. El pulso utilizado fue de cinco segundos de duración On/Off.



Figura 20: Dispositivos de sonicación: Ultrasonic Homogenizer 300VT (1), Qsonica Ultrasonic Processor Q700 (2).

3.4.2 Centrifugadora

La separación de los materiales obtenidos por el método de síntesis sonoquímica, se realizó mediante ciclos de centrifugación en una centrifugadora de mesa HERMLE Laboratechnik Z326, los polvos fueron suspendidos en etanol, y centrifugados a 12000 rpm durante 15 min, repitiendo el proceso de lavado de los polvos tres veces para asegurar la completa remoción del DEG remanente, posteriormente se secaron a 85 °C en aire.



Figura 21: Centrifugadora HERMLE Laboratechnik Z326

3.4.3 Horno tubular.

El tratamiento térmico se realizó en un horno eléctrico de mufla tubular marca Barnstead Thermolyne modelo F21100, con tubo de alúmina de 2" de diámetro, el control electrónico permite establecer y controlar rampas de calentamiento y temperatura máxima (100–1200 °C). Los polvos obtenidos por sonoquímica fueron sometidos a tratamiento térmico en un rango de temperaturas entre 250–1050 °C durante 2 horas con una tasa de calentamiento de 10 °C/m.



Figura 22: Horno tubular Barnstead Thermolyne modelo F21100.

3.5 Equipos e instrumentos para caracterización

3.5.1 Caracterización de estructura cristalina por difracción de Rayos X (DRX)

1. Se utilizó un difractómetro de la marca Rigaku modelo Miniflex 600 con un Tubo de Rayos X con radiación de Cu K_α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) con foco lineal, con 40 kV y 15 mA (a). En el haz incidente se colocó una rendija soller con filtro de Ni y rendija de 0.5 mm. En la óptica difractada se utilizó un detector Dtex ultra de alta velocidad para obtener los patrones de difracción de alta calidad en menos tiempo. Se realizaron mediciones en geometría simétrica de polvos (θ - 2θ) realizando el barrido de 10 a 80 grados con un tamaño de paso de 0.02 y una velocidad de 4 grados/min.

2. Se utilizó un difractómetro de la marca PANalytical modelo X Pert PRO MRD con un Tubo de Rayos X con radiación de Co K_α ($\lambda = 1.79 \text{ \AA}$) con foco lineal y con 45 kV y 40 mA (b). En el haz incidente se colocó una lente de Rayos X para hacer los haces casi paralelos y aumentar la intensidad que incide en la muestra por unidad de área. En la óptica difractada se utilizó un detector PIXcel (2.5°) de área para obtener los patrones de difracción de alta calidad en menos tiempo. Se realizaron mediciones en geometría simétrica de polvos (θ - 2θ) realizando el barrido de 11 a 96 grados con un tamaño de paso de 0.02 y un tiempo por paso de 100 segundos.

3. Se utilizó un difractómetro INEL Equinox 2000, con un Tubo de Rayos X con radiación de $\text{Co K}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.7890 \text{ \AA}$), con un detector curvo de 110° con monocromador de germanio, el barrido de mediciones de simetría geométrica se realizó de 20 a 80 grados con un tamaño de paso de 0.02 con valores operación de 20 μA y 30kV.

4. Se utilizó un difractómetro modelo Eco D8 Advance, marca Bruker con un tubo de rayos X con radiación de Cu K_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) con un detector de alta velocidad, para evitar la fluorescencia por hierro el software tiene la opción de una ventana electrónica, con un rendija de 1.0 mm, el barrido se realizó de 20 a 80 grados con un tamaño de paso de 0.02 en un tiempo de 0.3 s

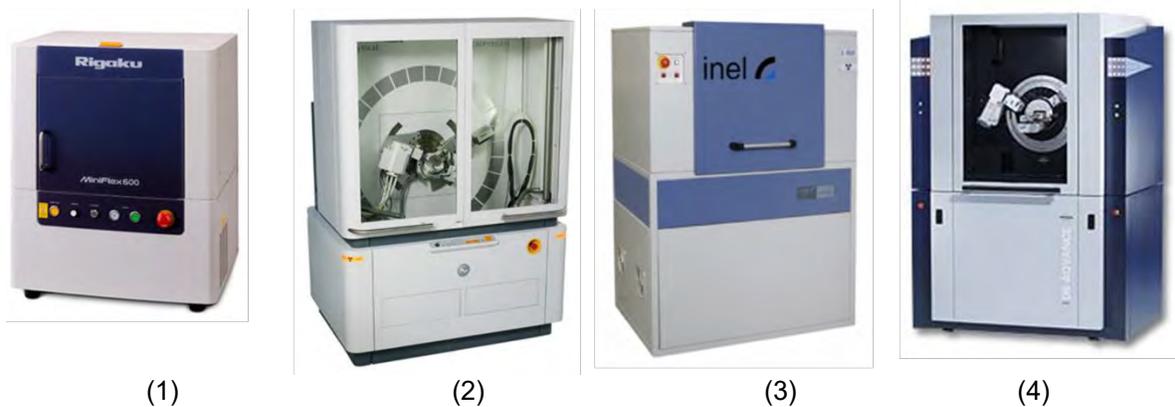


Figura 23: Difractómetros usados en la caracterización de estructura cristalina por DRX.

3.5.2 Caracterización magnética por magnetometría de muestra vibrante (MMV)

El análisis magnético se realiza en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) marca Microsense modelo EV7. El material es compactado dentro de una capsula, posteriormente se coloca en una varilla de vidrio, haciéndola vibrar entre dos imanes que inducen un campo magnético. Las mediciones se realizan en un campo aplicado a temperatura ambiente con un rango $\pm 18 \text{ kOe}$.



Figura 24: Magnetómetro de Muestra Vibrante EV7 MicroSense.

3.5.3 Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis para determinar la morfología de los polvos sintetizados por sonoquímica se realizó en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM 6300 con un voltaje de operación de 20 kV a temperatura ambiente con ampliaciones desde 5000X hasta 50000X, fue usado para determinar la morfología de los polvos sintetizados, así como para la realización de un análisis cualitativo los tamaños de partícula.



Figura 25: Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM 6300.

3.5.4 Caracterización morfológica por microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El análisis para determinar la morfología y tamaño de partícula de los polvos sintetizados por sonoquímica se realizó en un microscopio electrónico de transmisión marca Philips CM20 operado a 200 kV con filamento de hexaboruro de lantano en aumentos de 100000X.



Figura 26: Microscopio Electrónico de Trasmisión Philips CM20.

3.5.5 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA)

La estabilidad de los polvos sintetizados fue medida mediante un análisis del comportamiento térmico de los polvos, usando un TGA/DSC Metter-Toledo 851e con una tasa de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C/m}$ en una atmosfera de aire con un flujo de $6 \times 10^{-3}\text{ m}^3/\text{s}$.



Figura 27: TGA/DSC Metter-Toledo 851e.

3.5.6 Caracterización fisicoquímica y electrónica por Espectroscopía de fotoelectrones de Rayos X (XPS)

La composición química de la superficie se ha determinado por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) usando un espectrómetro SPECS Phoibos 100 DLD, trabajando con un modo de energía de paso constante con un valor de 35 eV . El espectro de XPS fue excitado con una radiación no monocromática $\text{Mg K}\alpha$ ($h\nu = 1253.6\text{ eV}$). La intensidad de los principales picos de fotoemisión detectados, son usados para calcular la composición

química de la superficie. Fueron usadas curvas tipo Shirley para determinar el área bajo la curva de los picos [72] que son finalmente corregidos por la profundidad de escape de los electrones [73], las secciones transversales de fotoionización de cada señal de fotoelectrones [74] y la función de transmisión del analizador [75].

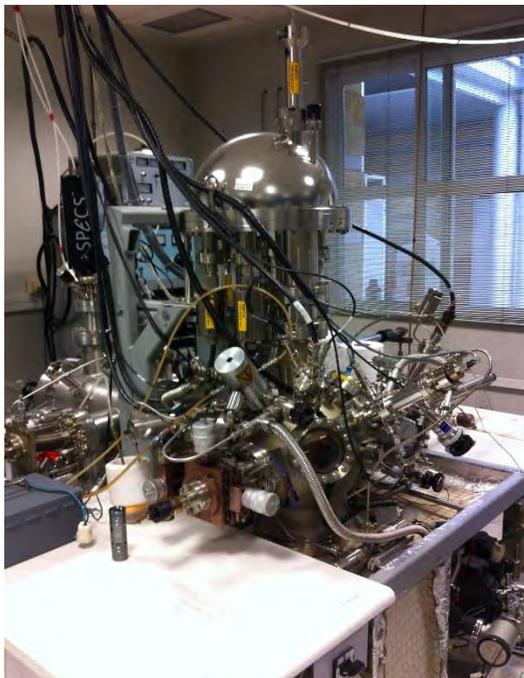


Figura 28: Espectrómetro SPECS Phoibos 100 DLD.

Capítulo 4 Resultados y Discusión

Este capítulo está enfocado a la presentación y discusión de los resultados obtenidos, de acuerdo al procedimiento experimental, el cual fue descrito en el capítulo III de esta tesis y se muestra en un diagrama de flujo en la Figura 17. Este capítulo ha sido dividido en tres apartados: en primer lugar se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de la estructura cristalina y propiedades magnéticas de los precursores (acetatos metálicos y un nitrato), con la finalidad de reconocer a los materiales de partida y tener las herramientas para justificar los resultados que se obtengan.

En segundo lugar, se presentan todos los resultados relacionados con la síntesis de la hexaferrita de estroncio, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, mediante sonoquímica, describiendo como afectan las diferentes variables principales del proceso y concluyendo con la presentación de un mecanismo de reacción en las condiciones experimentales analizadas.

Finalmente, en el tercer y último apartado se presentan y discuten los resultados del análisis de la síntesis de ferritas cúbicas una con estructura espinela inversa correspondiente a la composición Fe_3O_4 , y una pseudocúbica tipo perovskita de composición química BiFeO_3 , obtenidas también por sonoquímica, nuevamente mostrando su mecanismo de reacción así como el modo en que las variables del proceso modifican la síntesis y las características de los materiales sintetizados.

4.1 Caracterización de los precursores

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de los precursores utilizados para la síntesis de ferritas, los cuales son acetatos de hierro y estroncio, así como de nitrato de bismuto.

4.1.1 Análisis de estructura cristalina

En la Figura 29(a) se muestra el difractograma correspondiente al acetato de hierro, el análisis por DRX indica que el material tiene una estructura cristalina amorfa esto debido a la naturaleza orgánica del ion acetato, sin embargo, se muestran picos que lo pueda asociar a alguna estructura cristalina, B. Weber et al [76] en 2011, reportó que el acetato de hierro II cristaliza en el grupo espacial *Pbcn*, grupo que pertenece al sistema cristalino ortorrómbico, identificado como un polímero coordinado formado de átomos de hierro y acetato, genera una unidad asimétrica de cinco iones de acetato y tres metálicos, todos los iones metálicos tienen una coordinación octaédrica distorsionada en forma esférica de átomos de oxígeno, sin embargo los iones de acetato no tienen el mismo comportamiento, ya que estos iones están enlazados a uno o más centros de hierro donde los átomos de oxígeno son ya sean monodentados o forman puentes de enlace.

Por otra parte, en la Figura 29(b) se observa el difractograma correspondiente al acetato de estroncio. Los picos que se observan en el difractograma fueron identificados como dicha fase, es decir, acetato de estroncio hidratado. Los picos pertenecientes a este acetato muestran una cristalinidad, esto atribuido por las moléculas de agua cristalizadas contenidas en el precursor. Como se reitera anteriormente, se puede predecir el comportamiento prioritariamente amorfo de los polvos de partida debido a que se compone de una parte orgánica que es el ion de acetato de la molécula de cada sal metálica. Finalmente en la Figura 29(c), se presenta el difractograma correspondiente al nitrato de bismuto, se puede observar

que muestra un comportamiento con tendencia a un material amorfo, debido a la composición orgánica del precursor, es decir la molécula de nitrato enlazada al ion Bi^{3+} .

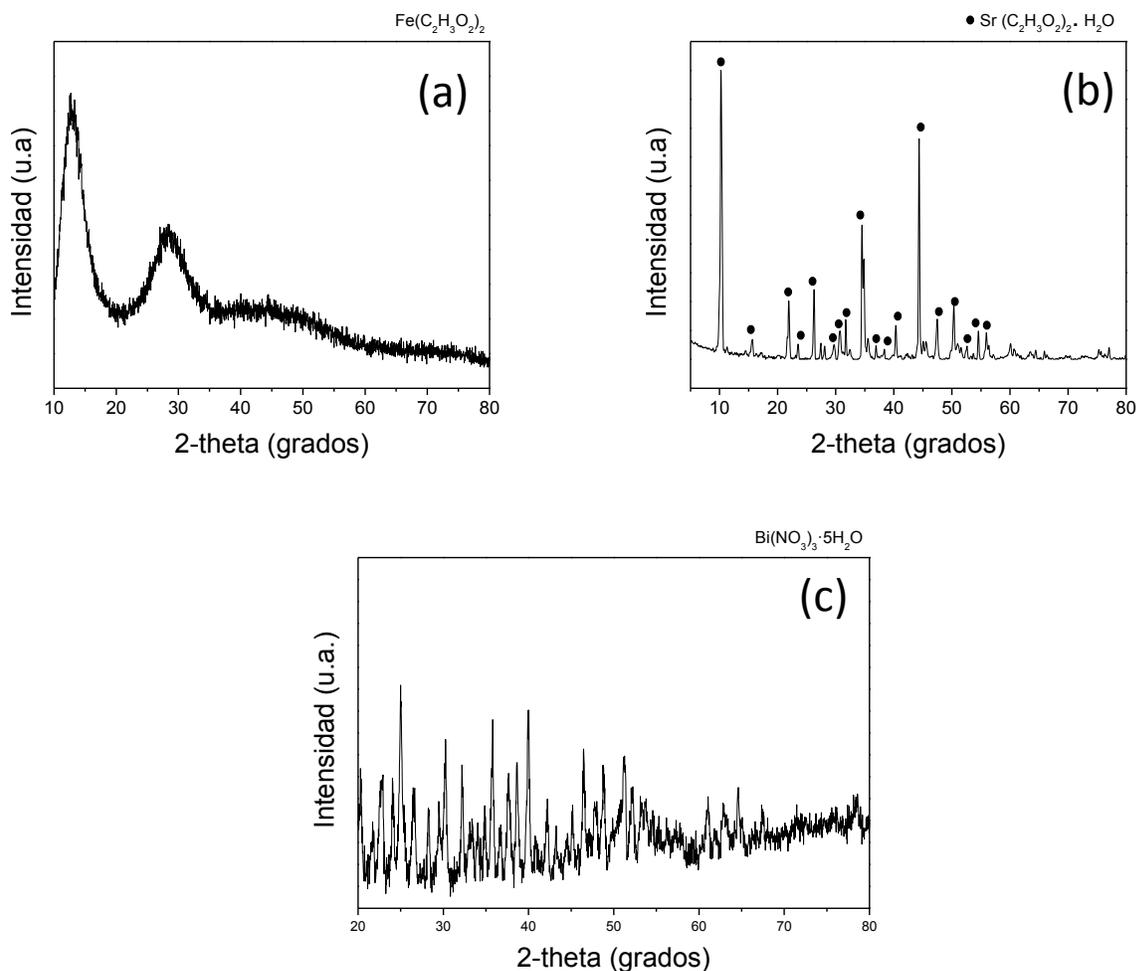


Figura 29: Difractogramas de los polvos precursores: (a) acetato de hierro (II) , (b) acetato de estroncio y (c) nitrato de bismuto.

4.1.2 Caracterización magnética

En la Figura 30 se muestran los ciclos de histéresis correspondientes al acetato de hierro y al acetato de estroncio. Se observa que el acetato de estroncio (Figura 30(a)) tiene un comportamiento diamagnético, dado a que tienen una respuesta en magnetización con un valor muy pequeño y con una pendiente negativa ante un campo magnético externo aplicado, esto debido a que tanto el ion acetato como el ion de estroncio no son magnéticos. La Figura 30 (b) corresponde al ciclo de histéresis del acetato de hierro en el cual se observa un comportamiento paramagnético debido a que su variación de magnetización muestra con una pendiente positiva, sin embargo debido a que la respuesta ante el campo externo aplicado no es totalmente linealizada, se puede considerar comportamiento ferromagnético, el pequeño campo coercitivo que se muestra en la curva de histéresis se puede explicar por el comportamiento ferromagnético del ion Fe^{2+} metálico que contiene la molécula del acetato y podría también, estar asociado al tamaño nanométrico de partícula del precursor. Finalmente

la Figura 30 (c) presenta el ciclo de histéresis magnético correspondiente al nitrato de bismuto, el cual muestra una curva con pendiente negativa correspondiente a un comportamiento diamagnético, atribuida al ion Bi^{3+} el cual no presenta características magnéticas.

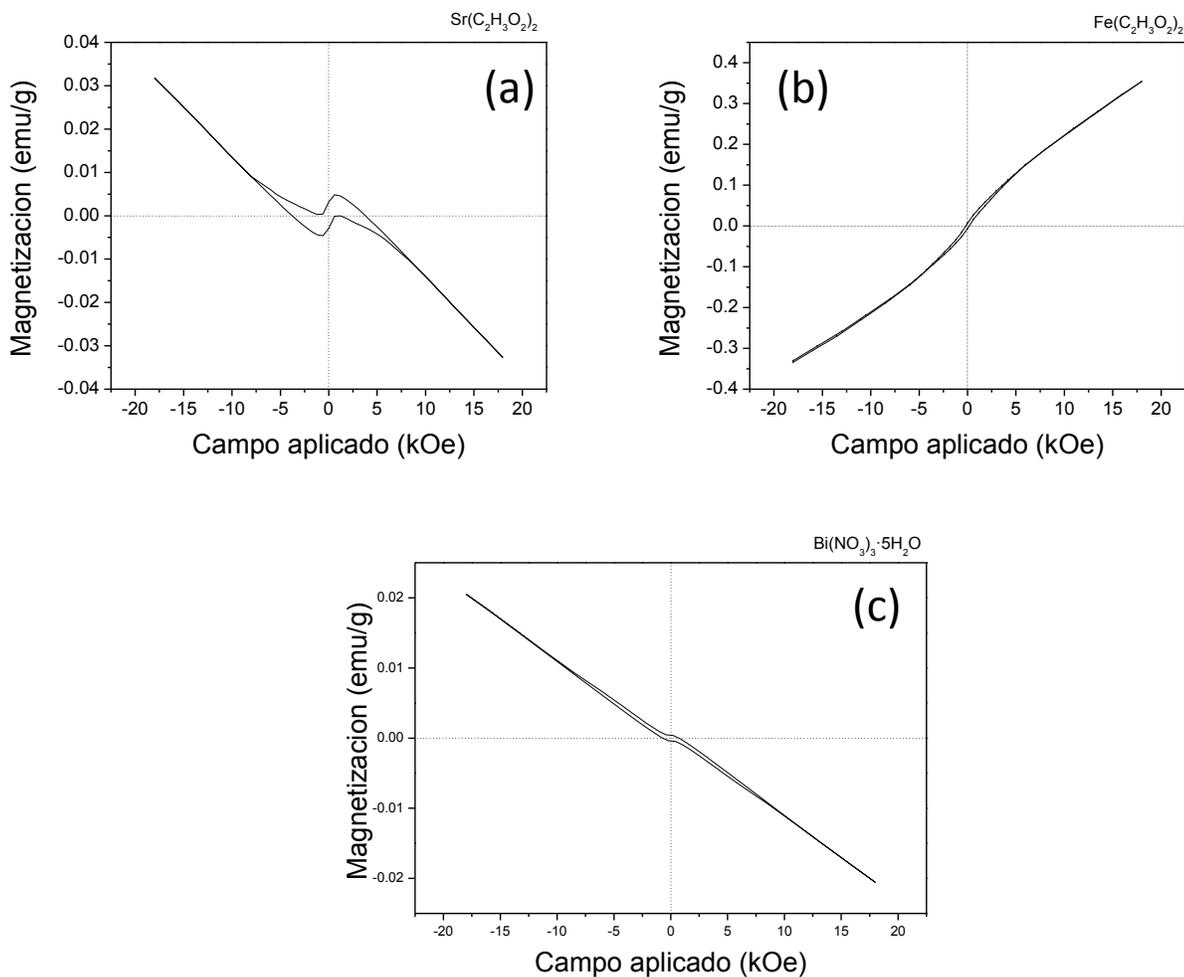


Figura 30: Ciclo de histéresis M(H) de los polvos precursores: (a) acetato de estroncio, (b) acetato de hierro y (c) nitrato de bismuto.

4.2 Análisis de la mezcla de precursores con el solvente sin aplicar el método de sonoquímica

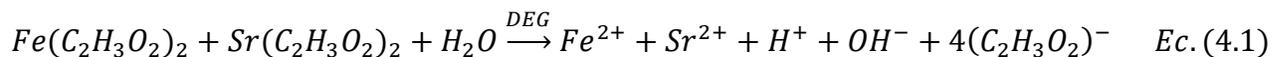
4.2.1 Mezcla de acetato de estroncio y acetato de hierro

En este apartado se muestran los resultados de la caracterización de la mezcla de los precursores con el solvente ($\text{DEG}:\text{H}_2\text{O}$), como se mencionó anteriormente esta etapa es de importancia para tener un punto de partida y referencia para futuros resultados de las etapas posteriores, así también para puntualizar los efectos producidos por el método de síntesis que es la sonoquímica.

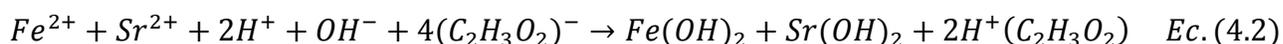
Se realizó una mezcla de cantidades estequiométricas de polvos precursores ($\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ y $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) en 50 ml de solvente, la solución resultante se sometió a agitación mecánica durante 1h a temperatura ambiente, posteriormente se realizó un lavado en 3 ocasiones con etanol y finalmente un centrifugado para la recuperación del polvo obtenido. El pH inicial de la mezcla del DEG y del H_2O se considera neutro (pH = 7), después de la agitación de la mezcla de los precursores con el solvente el pH=6, considerando así a la mezcla como un medio ácido.

En la Figura 31 se muestra el difractograma del análisis de estructura cristalina por DRX del polvo obtenido de la mezcla, se observan picos asociados a un óxidohidróxido de hierro FeOOH en dos de sus fases conocidas como lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$ (COD 9009154, *Bbmm*) y goetita $\alpha\text{-FeOOH}$ (COD 2211652, *Pbnm*), la formación de dichos complejos es debido a varios factores como la hidrólisis y oxidación de sales de hierro, el pH de la solución, la temperatura y del tipo de anión de hierro presente. [77,78,79]. La formación de esta mezcla de fases se atribuye a la baja temperatura de agitación de la solución (10 - 25 °C). También se puede observar que en estas condiciones de baja temperatura (25 °C) existe un mayor porcentaje de la fase conocida como Lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) esto debido a que la formación de esta fase se debe a la rápida velocidad de oxidación como consecuencia de la alta solubilidad del O_2 en la solución, ya que en comparación con las condiciones de formación de la Goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), ésta se forma a velocidades de oxidación más lentas y a temperatura más alta (40 °C). En el mismo patrón de DRX de la Figura 31, se identificaron picos asociados al SrO (COD 9015072, *P4/mmm*), el cual se forma por la oxidación del hidróxido de estroncio. El proceso es descrito de acuerdo a las siguientes reacciones:

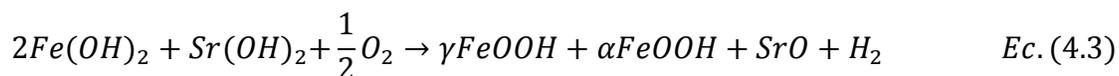
Las sales metálicas quedan disueltas en el dietilenglicol (DEG) junto a las moléculas de agua. Como se observa en la ecuación 4.1



Mediante una hidrólisis de los iones metálicos en un rango de pH entre 5-8, se induce la generación de hidróxidos, así como también se genera una cantidad de ácido acético por la protonación del ion acetato disociado de la molécula del acetato de cada sal metálica, de acuerdo a la ecuación 4.2



El oxígeno disuelto del medio ambiente induce la oxidación de los hidróxidos formados para obtener finalmente la mezcla de los óxihidroxidos de hierro junto a un óxido de estroncio. Como se indica en la reacción 4.3.



Mediante el mecanismo de reacción anterior, se concluye que la mezcla y agitación a temperatura ambiente de los acetatos metálicos y el solvente no genera complejos más que allá de los que resultan de la hidrólisis y oxidación de las sales metálicas, así como también

no se propicia reacción química alguna que genere otros compuestos de mayor complejidad. El polvo obtenido de esta síntesis tiene un color pardo lo cual confirma la formación de la Lepidocrocita y su mayor porcentaje en masa presente en los polvos. Como dato adicional el patrón de DRX de la Figura 31 muestra un barrido desde los 8° en 2θ debido a que los picos de mayor intensidad asociados a la fase mayoritaria γ-FeOOH se encuentran en este rango.

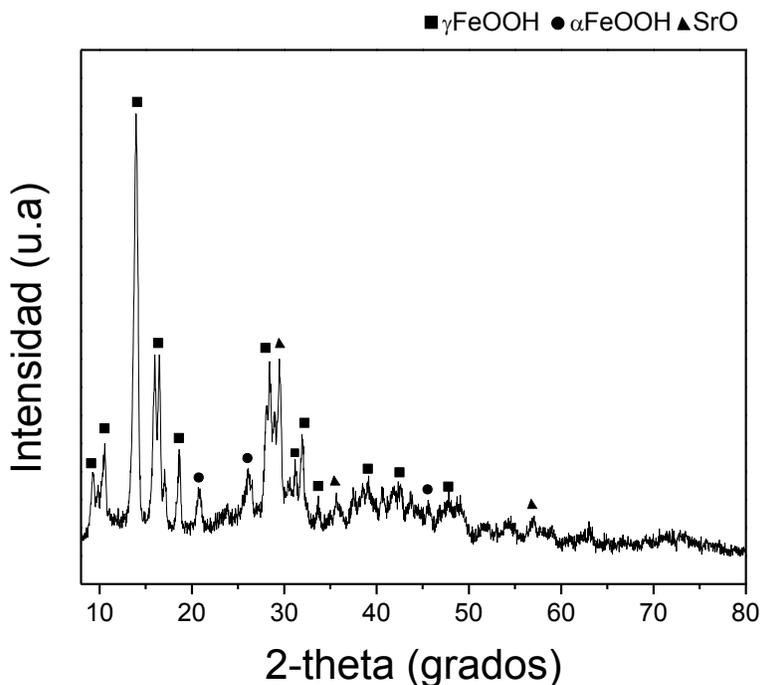


Figura 31: Difractograma de la mezcla de los acetatos metálicos de Sr y Fe por agitación mecánica.

Adicionalmente, en la Figura 32 se muestra el ciclo de histéresis, resultado de la caracterización magnética de la mezcla y agitación de los acetatos metálicos en el solvente a temperatura ambiente. El polvo obtenido en dichas condiciones muestra un comportamiento con tendencia paramagnética que corresponde a la fase del óxidohidroxido, este ciclo de histéresis es muy similar al presentado en la figura 5.3 (b), que pertenece al acetato de hierro es así, que los valores en magnetización (0.45 emu/g), la curvatura observada en el ciclo de histéresis asociada a un comportamiento ferromagnético, así como el pequeño campo coercitivo es similar en ambos casos. Esto confirma que en el polvo obtenido de la mezcla, las propiedades magnéticas no tienen un cambio significativo en comparación con los polvos precursores, en especial con el que contiene al ion Fe^{2+} .

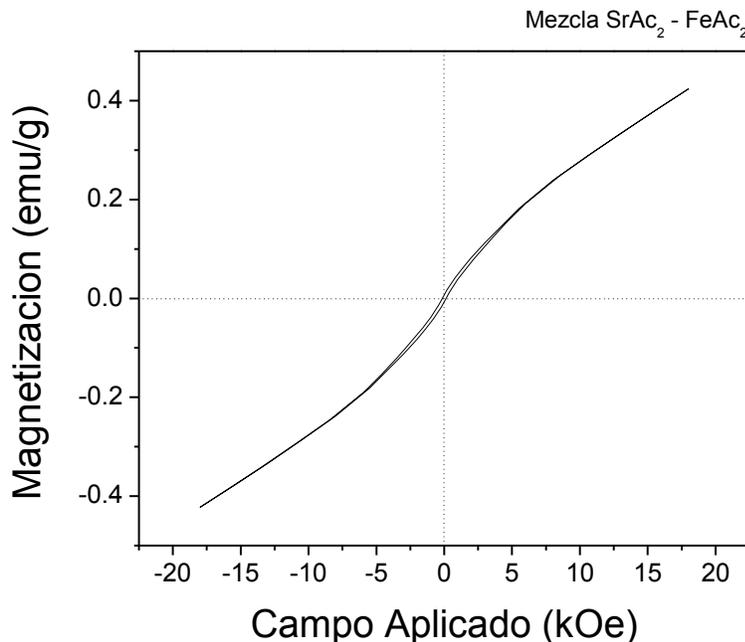


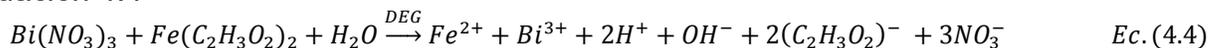
Figura 32: Ciclo de histéresis M(H) de la mezcla estequiométrica de los acetatos metálicos de Sr y Fe.

4.2.2 Mezcla de nitrato de bismuto y acetato de hierro

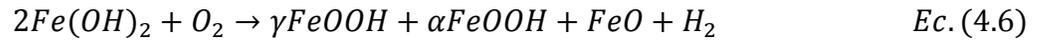
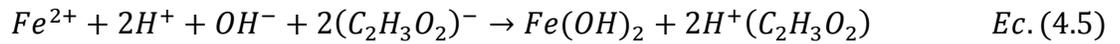
Se realizó una mezcla de cantidades estequiométricas de polvos precursores ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) en 50 ml de solvente, la mezcla resultante se sometió a agitación mecánica durante 1 h a temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$), posteriormente se realizó un lavado en 3 ocasiones con etanol y finalmente un centrifugado para la purificación y recuperación de los polvos obtenidos. El pH inicial de la mezcla del DEG y del H_2O se considera neutro ($\text{pH} = 7$), después de la agitación de la mezcla de los precursores con el solvente el $\text{pH} = 6.5$, considerando así a la mezcla como un medio ácido.

En la Figura 33 se muestra el difractograma del análisis de estructura cristalina por DRX del polvo obtenido de la mezcla. Se identificaron picos correspondientes a óxidoshidroxidos de hierro FeOOH , en dos de sus fases conocidas como lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$ y goetita $\alpha\text{-FeOOH}$, la formación de dichos complejos es atribuida a la hidrólisis y oxidación de la sal metálica de hierro, el pH de la solución, la temperatura y de la especie de anión de hierro presente (Fe^{2+}). Adicionalmente se identifican picos que corresponden a una fase de FeO (PDF 01-075-1550) conocida como wustita, la cristalización de esta fase es debida a que el oxígeno presente en la solución reacciona con la especie Fe^{2+} . Finalmente, se identificaron picos que pertenecen a la fase BiCO_3 (PDF 00-002-0046), junto a una fase de BiO (PDF 00-047-1056) formada por la reacción del oxígeno presente en la solución acuosa y el ion de Bi^{3+} .

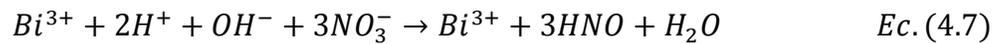
El siguiente mecanismo de reacción describe de manera más detallada el proceso anteriormente descrito. Los polvos precursores (nitrato de bismuto y acetato de hierro) fueron disueltos en el dietilenglicol (DEG) junto a las moléculas de agua presentes. Como se observa en la ecuación 4.4



Mediante una hidrólisis del ion metálico de Fe^{2+} en un rango de pH entre 5-8, se induce la generación de un hidróxido hierro, así como también se genera ácido acético por la protonación del ion acetato disociado de la molécula del acetato de cada sal metálica, El oxígeno disuelto del medio ambiente induce la oxidación del hidróxido formado para obtener finalmente la mezcla de los óxidoshidroxidos de hierro.



El mismo proceso ocurre con el ion Bi^{3+} al quedar disuelto en la solución acuosa se genera ácido nítrico por la protonación del ión de nitrato perteneciente a la molécula del nitrato de bismuto, posteriormente los radicales OH^- inducen la oxidación de la especie Bi^{3+} . El $BiCO_3$ es formado por la reacción entre BiO obtenida de la oxidación de los iones Bi^{3+} en solución y el CO_3^{2-} formado a partir de la disolución de CO_2 en agua. De acuerdo a las reacciones:



Mediante el mecanismo de reacción anterior, se concluye que la mezcla y agitación a temperatura ambiente del nitrato de bismuto y del acetato de hierro en el solvente no genera complejos más que allá de los que resultan de la hidrólisis y oxidación de los iones metálicos de Bi^{3+} y Fe^{2+} , así como también no se propicia reacción química alguna que genere otros compuestos de mayor complejidad.

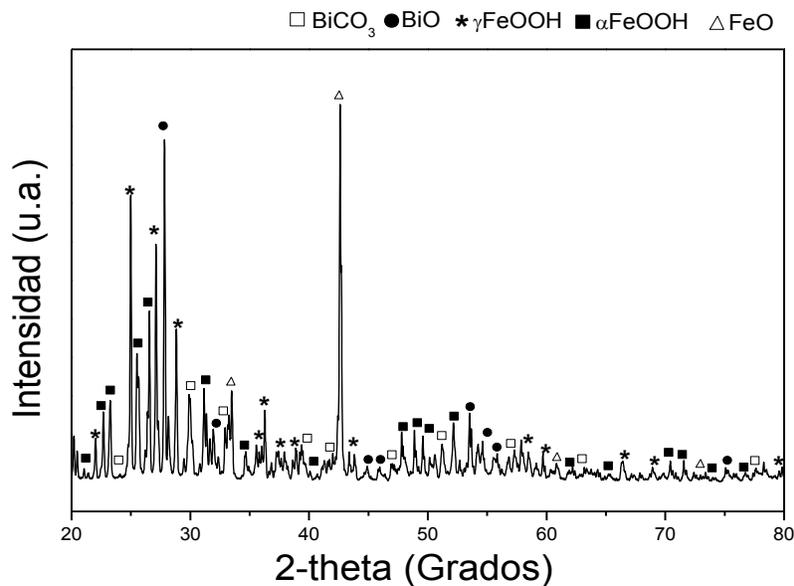


Figura 33: Difractograma de la mezcla de nitrato de bismuto y acetato de hierro por agitación mecánica.

Finalmente, en la Figura 34 se muestra en ciclo de histéresis magnético M(H), que pertenece al polvo obtenido de la mezcla y agitación del nitrato de bismuto junto con el acetato de hierro. Muestra un comportamiento con tendencia paramagnética atribuido a la contribución de los óxidoshidroxidos presentes en el polvo. Derivado de este análisis se concluye que las propiedades magnéticas de la mezcla de nitrato de bismuto y acetato de hierro, no presentan características significativas que propicie un análisis más detallado.

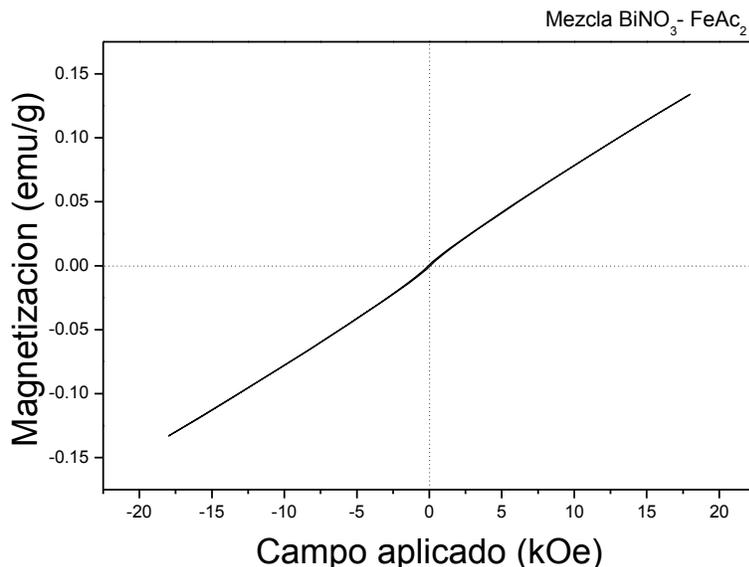


Figura 34: Ciclo de histéresis M(H) de la mezcla de nitrato de bismuto y acetato de hierro por agitación mecánica.

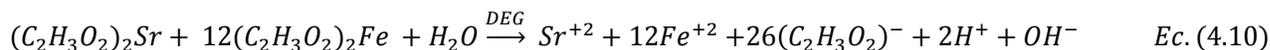
4.3 Síntesis de ferritas hexagonales (SrFe₁₂O₁₉)

4.3.1 Evaluación del efecto del tiempo de sonicación.

4.3.1.1 Análisis químico-teórico del proceso de síntesis de ferritas hexagonales

Como se ha comentado en apartados anteriores, las ferritas hexagonales en general, son bastante complicadas en lo que hace referencia a su estructura cristalina, debido a que tiene un gran número de posiciones o huecos intersticiales llenos de cationes (Fe⁺² y/o Fe⁺³) que le confieren sus propiedades magnéticas tan singulares. Debido a la complejidad de su estructura cristalina, el proceso de síntesis exige la aportación de gran cantidad de energía para fomentar la difusión atómica, así que es previsible que con un método mecánico, como es la sonoquímica no se pueda obtener directamente la hexaferrita. A pesar de lo anterior, en caso de ser posible, la reacción de síntesis se llevaría a cabo de acuerdo a la secuencia de reacciones que se presentan en el siguiente párrafo.

El proceso de síntesis inicia cuando las sales (acetato de estroncio y acetato de hierro) se disuelven completamente en Dietilenglicol (DEG) con una cantidad controlada de agua, la cual también queda en un principio disuelta de acuerdo a la reacción:



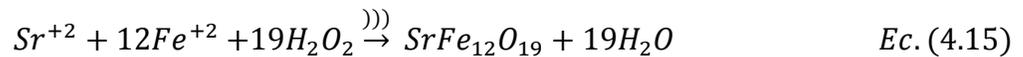
Posteriormente, se produce la hidrólisis de los iones metálicos en medio acuoso, generando de este modo hidróxido de los metales estudiados, en este caso de Fe^{+2} , de acuerdo a la reacción (4.11)



La solución se somete al proceso de sonicación, siendo el agua la primera en reaccionar por efecto de la cavitación acústica, que la disocia para formar radicales los cuales son muy reactivos [64] y acaban formando agua oxigenada, la cual es un agente oxidante capaz de fomentar la oxidación de Fe^{+2} a Fe^{+3} , que es necesario para la formación de la hexaferrita final.



Una vez generado el agente oxidante (H_2O_2), éste reacciona con los iones metálicos, los cuales se encuentran en solución, para formar la ferrita hexagonal de estroncio, de acuerdo a la reacción:



De acuerdo al análisis teórico mostrado, es viable químicamente sintetizar ferrita hexagonal, aunque no es muy probable desde el punto de vista de la estructura cristalina, debido a su complejidad, por lo tanto se someterán los polvos sintetizados del proceso de sonoquímica a tratamientos térmicos, para garantizar la formación de la hexaferrita y proponer el mecanismo de síntesis real.

4.3.1.2 Efecto del tiempo de sonoquímica y temperatura de tratamiento térmico sobre la estructura cristalina

En este apartado se presentan los resultados de la síntesis de hexaferrita de estroncio, modificando el tiempo de sonoquímica, desde 10 min hasta 3 h, así como la temperatura del tratamiento térmico que se aplicó en un rango de 100°C hasta 900°C durante 2h.

En la Figura 35 se muestran los difractogramas de los polvos obtenidos después de aplicar irradiación de ultrasonido a la solución de acetatos metálicos en DEG durante 10 min. Posteriormente se aplicó un tratamiento térmico a diferentes temperaturas. Se muestra en esta misma gráfica el difractograma del material sintetizado sin tratamiento térmico.

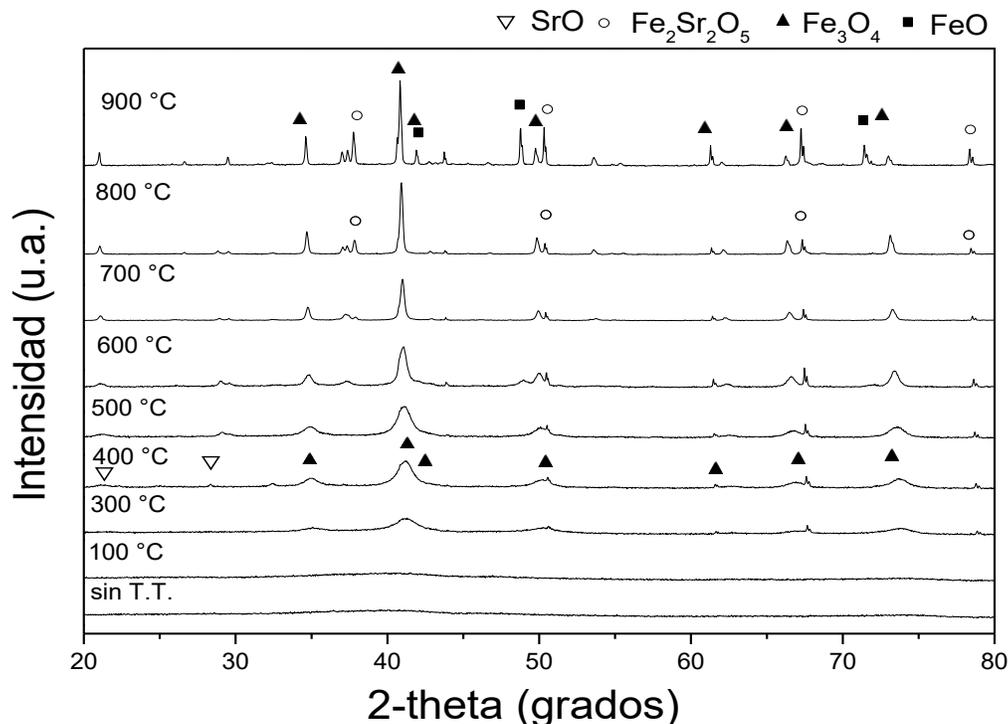


Figura 35: Difractograma de polvos obtenidos después de aplicar sonoquímica a la solución de acetatos metálicos en DEG durante 10 min y posteriormente aplicar un tratamiento térmico a diferentes temperaturas desde 100°C hasta 900°C.

Como se puede observar en la Figura 35 el polvo obtenido directamente del proceso de sonoquímica sin realizar un tratamiento térmico (indicado en el difractograma como sin T.T.) consiste en un pico muy ancho, que ocupa gran parte del difractograma, en la cual no se distingue la presencia de ningún pico de difracción, lo cual se asocia al comportamiento de un material amorfo, sin orden cristalino, por lo tanto, se puede asegurar que en las condiciones experimentales analizadas, no es posible sintetizar hexaferrita de estroncio mediante el proceso de sonoquímica, será necesario por lo tanto la aplicación de un tratamiento térmico.

En la misma Figura 35, se presenta el efecto del tratamiento térmico de los polvos sintetizados mediante sonoquímica; tal como se aprecia, cuando el tratamiento térmico se realiza a 100°C no se observan cambios, presentando un material amorfo, sin embargo, cuando la temperatura del tratamiento se eleva por encima de 300°C aparecen claramente picos anchos asociados a una mezcla de magnetita Fe₃O₄ (COD 9002319, *Fd3m*) y SrO (COD 9015072, *P4/mmm*). La anchura de los picos deriva del tamaño nanométrico de los cristales, lo cual era esperable por el método de síntesis y su rápida cinética de reacción [61]. Si la temperatura del tratamiento térmico se eleva hasta 800°C, se aprecia la precipitación de nuevas fases, particularmente Fe₂Sr₂O₅ (COD 2002240, *lbm2*) y a 900°C se detecta FeO (COD 9002673, *Fd-3m*). Tal como se puede observar, empleando 10 minutos de sonicación, independiente de la temperatura de tratamiento no se forma hexaferrita, lo anterior se asocia a que el tiempo de sonicación no fue el suficiente para fomentar la oxidación del Fe⁺² y reorganización estructural para formar la hexaferrita de estroncio.

De acuerdo a los resultados previos, se incrementó el tiempo de sonicación hasta 1 h, con el fin de evaluar si con este valor en el tiempo es suficiente para la síntesis de la hexaferrita, los difractogramas que se muestran en la Figura 36, donde se presentan los resultados después de someter la muestra sonicada durante 1h y tratada térmicamente a temperaturas desde 300°C hasta 800°C durante 2h.

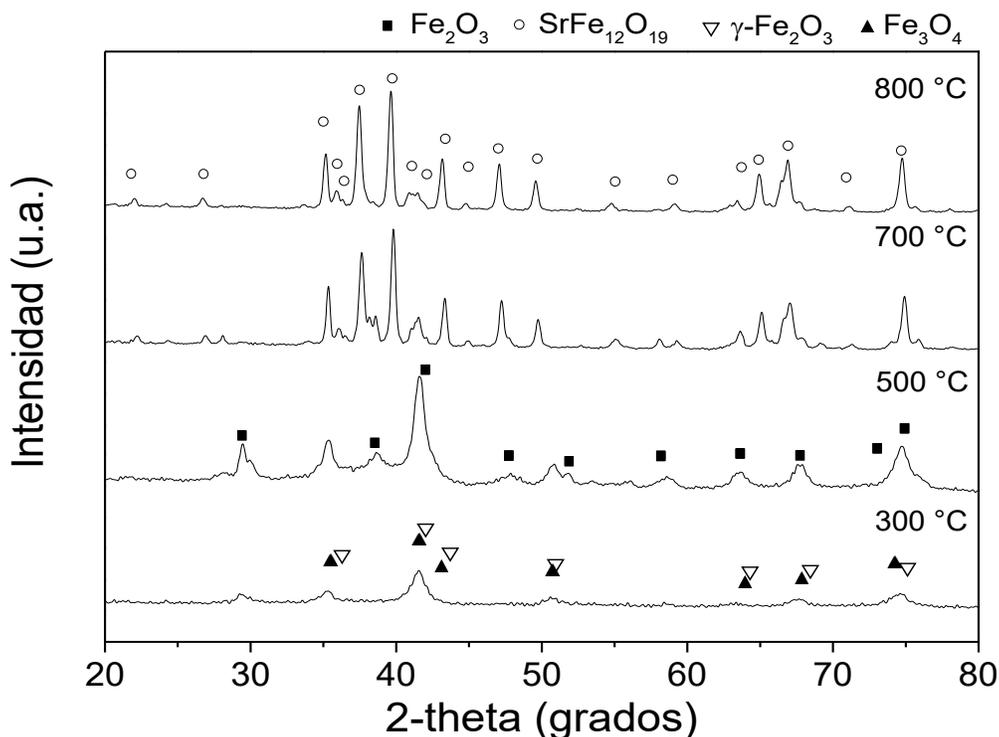


Figura 36: Difractograma de polvos obtenidos después de aplicar sonoquímica a la solución de acetatos metálicos en DEG durante 1 h y posteriormente aplicar un tratamiento térmico a diferentes temperaturas desde 300°C hasta 800°C.

Tal como se observa en la Figura 36, el material sintetizado sin tratamiento térmico es un material amorfo, por lo que no presenta picos de difracción. Al incrementar la temperatura hasta 300°C aparece una mezcla de un material denominado maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o $\text{Fe}_{2.66}\text{O}_4$ (COD 9012692, *P43-21:2*), que es básicamente una magnetita deficiente en Fe^{+2} junto con hematita, Fe_2O_3 , confirmando que en estas condiciones, es mayor la cantidad de Fe^{+2} que se ha oxidado a Fe^{+3} . Este efecto se puede confirmar si se observan los difractogramas a temperaturas superiores, donde se aprecia que la proporción de hematita se incrementa con la temperatura de tratamiento térmico, lo cual se extrae cualitativamente de la observación del incremento de la intensidad relativa del pico principal de la hematita respecto al de la maghemita. A partir de 700°C se aprecia los picos correspondientes a la formación de la hexaferrita de estroncio (COD 1008364, *P63/mmc*), sin embargo está mezclado con hematita, que no ha reaccionado completamente, para lograrlo, se debe incrementar la temperatura hasta 800°C, condiciones en las cuales se ha sintetizado completamente la hexaferrita de estroncio.

Finalmente, en la Figura 37 se presenta los difractogramas de polvos sintetizados mediante sonoquímica, pero empleando 3h de irradiación de ultrasonido y posterior tratamiento térmico desde 100°C hasta 900 °C durante 2h. Tal como se observa, el comportamiento es muy similar al que se obtiene del proceso de sonicación durante 1 h. De igual manera el material sintetizado por el proceso de sonoquímica es amorfo, al aumentar la temperatura hasta los 300 °C aparece una mezcla de magnetita junto a un óxido de estroncio, al incrementar la temperatura del tratamiento térmico se confirma la oxidación del Fe²⁺ a Fe³⁺ al presentarse el aumento de la cantidad de hematita en los polvos, que se confirma al observar el incremento del pico asociado a la fase de la hematita. De manera similar a los difractogramas mostrados en la Figura 36 correspondientes a 1 h de sonicación, a partir de los 700 °C se observan los picos correspondientes a una mezcla de hexaferrita como composición prioritaria junto con hematita, esta fase secundaria se reduce al incrementar la temperatura a 800 °C, temperatura en la cual se sintetiza completamente la hexaferrita. Con el objetivo de evaluar el efecto del tiempo de irradiación de ultrasonido y derivado del análisis de los resultados en 1 h y 3 h de sonicación se observa que no existe un cambio significativo con el aumento de tiempo en la síntesis, por lo tanto se puede concluir que se obtienen resultados óptimos con la aplicación de ultrasonido durante una 1 h para la síntesis de hexaferrita de estroncio.

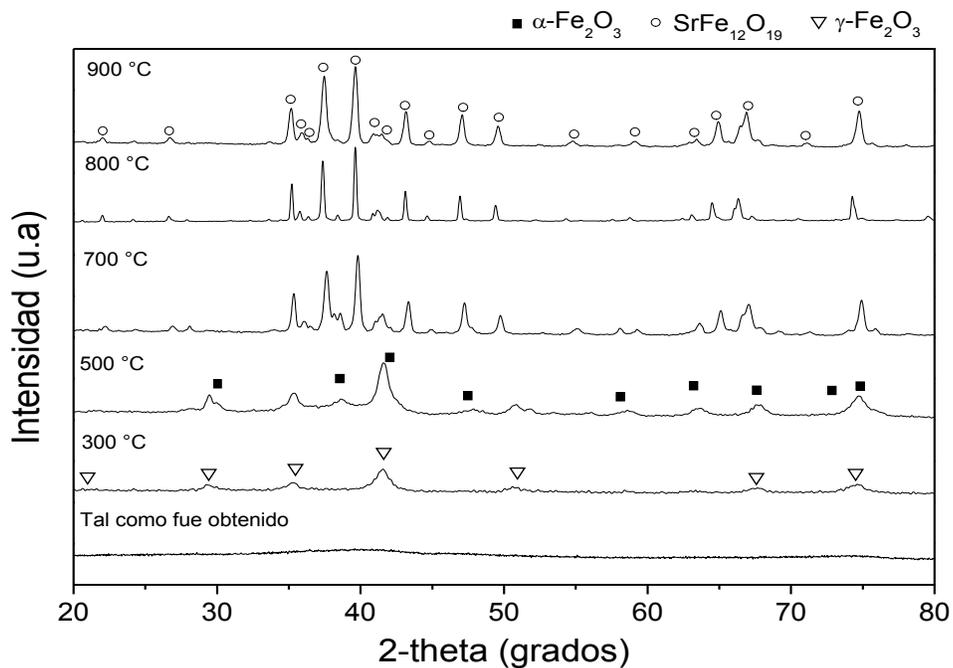


Figura 37: Difractograma de polvos obtenidos después de aplicar sonoquímica a la solución de acetatos metálicos en DEG durante 3 h y posteriormente aplicar un tratamiento térmico a diferentes temperaturas desde 300°C hasta 900°C.

4.3.1.3 Caracterización magnética de polvos sintetizados mediante sonoquímica y tratamiento térmico (efecto del tiempo de sonicación)

En este apartado se presenta la caracterización magnética, realizada mediante los ciclos de histéresis magnéticos obtenidos con un VSM de los polvos sintetizados mediante 1 h de sonoquímica y posterior tratamiento térmico desde 300 hasta 800 °C durante 2 h.

Tal como se observa en la Figura 38, los polvos tratados térmicamente a 300°C muestra una magnetización de saturación específica baja (~33.37 emu/g a 18 kOe), la cual se asocia al comportamiento magnético de la mezcla de magnetita/maghemita junto con SrO (diamagnético). Cuando la temperatura se incrementa hasta 500°C, se detecta una disminución de la magnetización de saturación específica con respecto a la tratada térmicamente a 300°C. Este resultado confirma la transformación de la mezcla de maghemita/magnetita a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), el cual es un material que presenta un comportamiento de material ferromagnético el cual presenta una muy baja magnetización específica a temperatura ambiente (~0.8 emu/g a 18 kOe). A 700°C el material muestra un cambio radical de comportamiento magnético, comparado con las anteriores, debido a que presenta una alta magnetización específica (~51 emu/g a 18 kOe), con una coercitividad muy alta (5.8 kOe) superior a la que presenta típicamente la hexaferrita de estroncio. Es importante remarcar que la magnetización es ligeramente inferior a la presentada por una hexaferrita de estroncio pura, lo que se debe a que tiene diluidas pequeñas proporciones de ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), lo cual fue confirmado mediante el análisis de DRX mostrado en la Figura 36.

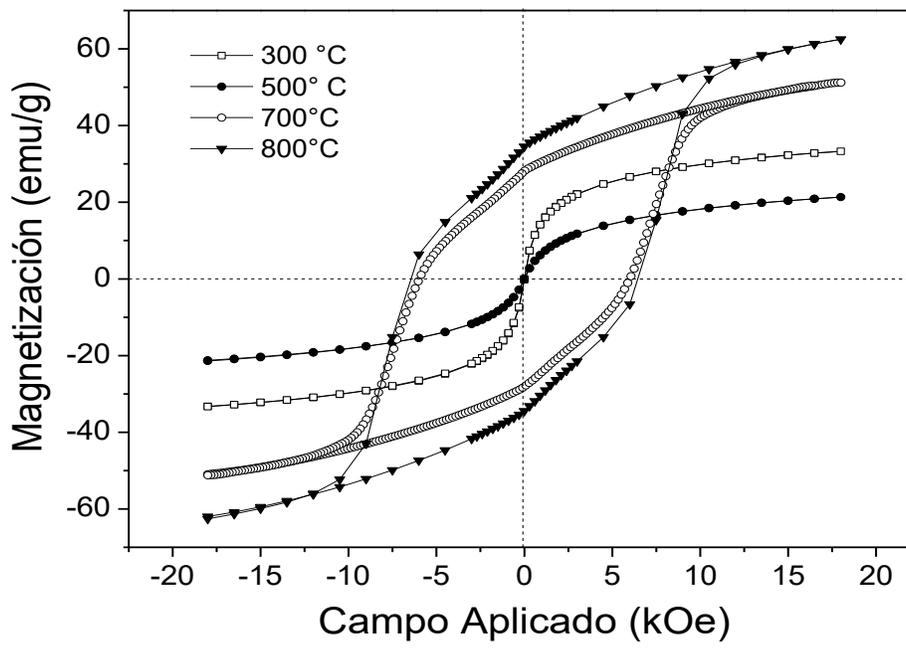


Figura 38: Ciclos de histéresis magnéticos de polvos obtenidos después de aplicar sonoquímica a la solución de acetatos metálicos en DEG durante 1 h y posteriormente aplicar un tratamiento térmico a diferentes temperaturas desde 300°C hasta 800°C durante 2 h.

Finalmente, en la Figura 38 se aprecia que el polvo tratado térmicamente a 800°C presenta las características de una hexaferrita de estroncio con gran anisotropía

magnetocristalina, con una magnetización específica 62.3 emu/g a 18 kOe y valores anormalmente elevados de coercitividad 6.25 kOe, lo cual puede ser debido a que el tamaño de partícula se encuentre en la interfase entre material mono-dominio y multidominio magnético.

4.3.1.4 Análisis térmico de los polvos sintetizados por sonoquímica (efecto del tiempo de sonicación)

En este apartado se muestran los resultados obtenidos del análisis térmico para confirmar el mecanismo de reacción propuesto para obtener hexaferrita de estroncio. En la Figura 39 se presenta la curva del análisis TGA del polvo tal como se obtuvo del proceso de sonoquímica durante 1 hora de irradiación de ultrasonido sin ningún tratamiento térmico. Este nos indica tres puntos en los cuales existió una pérdida de masa, uno por debajo de los 100 °C, otro entre 175 y 315 °C, y el último dio inicio en 550° C. La pérdida de masa inicial a una temperatura de aproximadamente 100° C es atribuida a la evaporación de moléculas de H₂O o de los grupos OH⁻ existentes en la superficie del óxido de hierro. Como se puede observar existe una abrupta pérdida de masa entre 175 y 315° C debido a que existe una cristalización del material amorfo obtenido por el proceso de sonoquímica. El punto final de pérdida de masa está relacionado a la formación de la hexaferrita de estroncio, se muestra que a 642° C la reacción para obtener esta fase se ha completado ya que no existen cambios significativos en la masa por encima de esta temperatura.

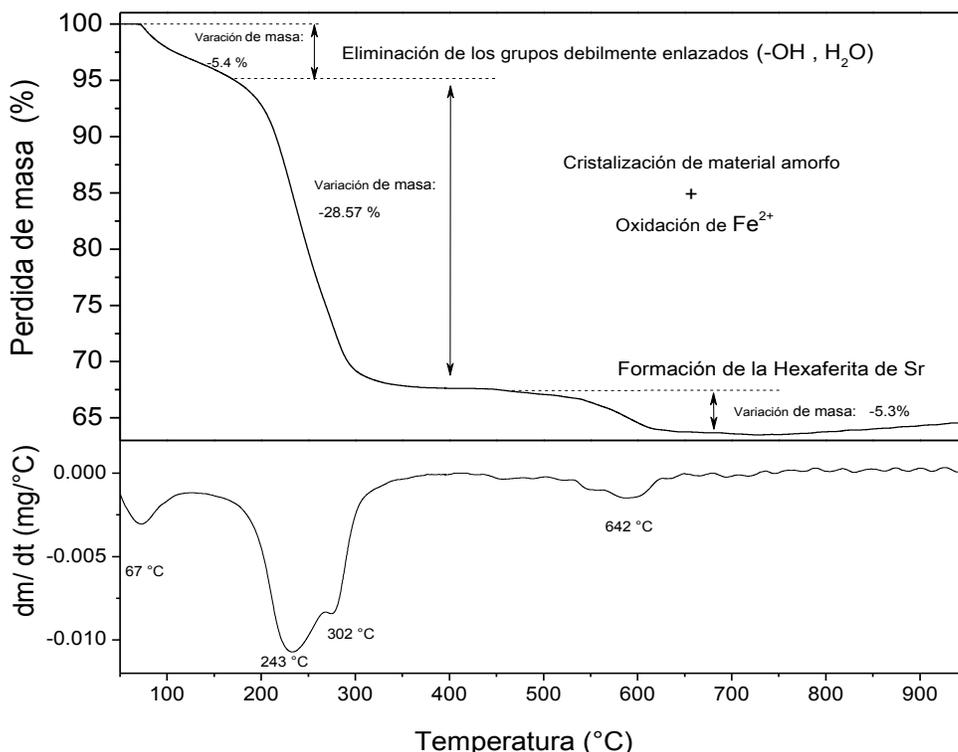


Figura 39: Curvas del análisis TGA de los polvos tal como se obtuvieron del proceso de sonoquímica durante una hora de irradiación de ultrasonido sin ningún tratamiento térmico.

Por otro lado, en la Figura 40 se presenta la curva del análisis DSC de 30° C hasta 700° C, del polvo tal como se obtuvo del proceso de sonoquímica durante 1 hora de irradiación de

ultrasonido sin ningún tratamiento térmico. Se observa un pico endotérmico a 98.9 °C lo cual es atribuido a la pérdida de los grupos débilmente enlazados de H₂O y OH⁻. Además dos picos exotérmicos son observados, el primero a 243 °C que corresponde a la formación y cristalización de nanopartículas de γ -Fe₂O₃ y el segundo pico que aparece entre 290 y 320° C corresponde a la transformación topotáctica de la γ -Fe₂O₃ en α -Fe₂O₃, finalmente se puede observar un pico muy ancho en aproximadamente 622° C el cual corresponde a la formación de la SrFe₁₂O₁₉. Este resultado confirma el mecanismo de reacción propuesto previamente para la formación de la SrFe₁₂O₁₉ obtenida por sonoquímica asistida por tratamiento térmico.

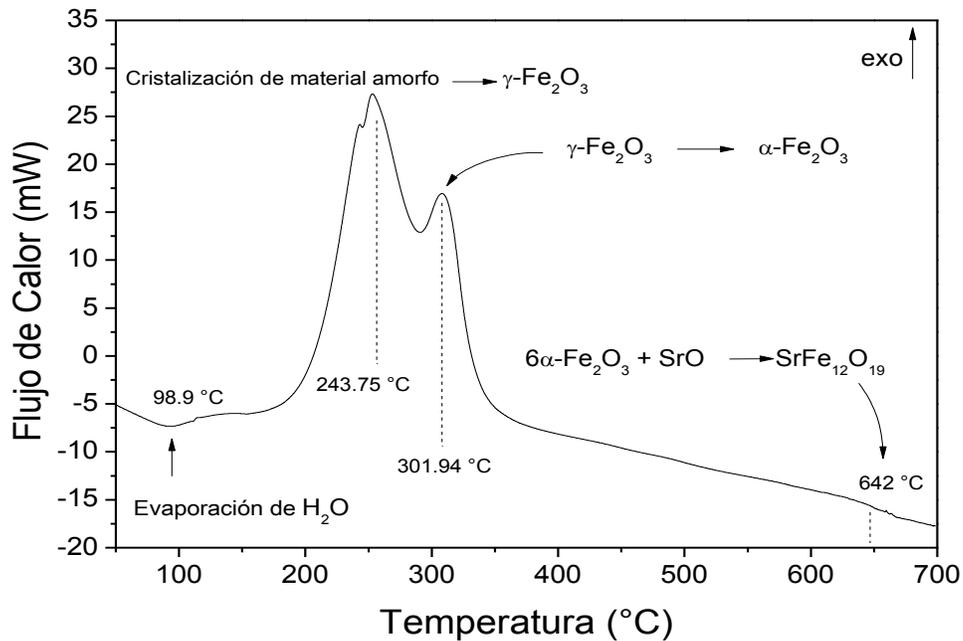


Figura 40: Curvas del análisis DSC de los polvos tal como se obtuvieron del proceso de sonoquímica durante una hora de irradiación de ultrasonido sin ningún tratamiento térmico.

4.3.1.5 Análisis micrográficos de polvos sintetizados por sonoquímica y tratamiento térmico (efecto del tiempo de sonicación)

Se presentan los resultados del análisis morfológico del polvo sintetizado por sonoquímica durante 1 hora y con un posterior tratamiento térmico a 800 °C durante 2h, se observa en la micrografía de la Figura 41 que los polvos están compuestos por aglomerados de partículas, con una morfología de partículas esféricas. Las cuales fue posible cuantificarlas dando como resultado un promedio de tamaño de partícula de 60 nm. Este tamaño de partícula es un parámetro de gran importancia para la modificación del campo coercitivo del material magnético sintetizado. La modificación de este parámetro es debido a la transición de un estado de monodominio a un multidominio. El diámetro crítico (valor que separa los estados mono/multi dominio) de la hexaferrita de estroncio es de 367.22 nm, debido a esto y debido al tamaño de partícula de los polvos de hexaferrita de estroncio obtenidos por sonoquímica exhiben un comportamiento monodominio confirmado por el análisis de estructura cristalina y de las propiedades magnéticas.

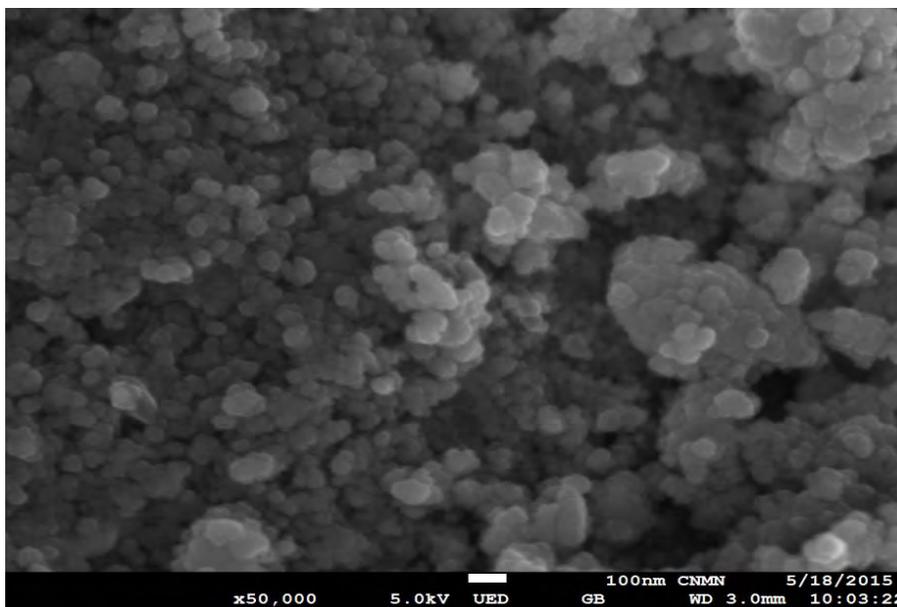
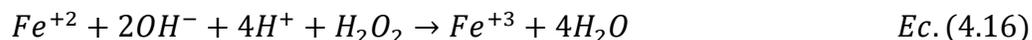


Figura 41: Micrografía de Microscopia Electrónica de Barrido del polvo sintetizado por sonoquímica durante 1 h y tratado térmicamente a 800 °C durante 2 h.

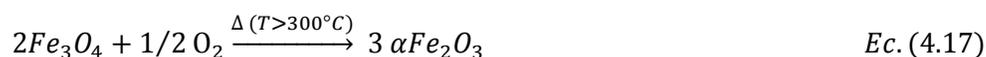
4.3.1.6 Mecanismo de reacción para la síntesis de nanopartículas de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

Los resultados obtenidos de difracción de rayos X (DRX) permiten proponer un mecanismo de reacción para la síntesis de hexaferrita de estroncio, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, partiendo de las reacciones teóricas propuestas en el apartado 4.3.1.1 de esta tesis, y que se muestra en los siguientes párrafos.

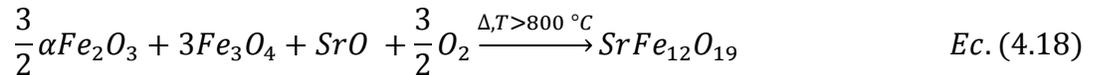
El material que se obtiene del proceso sonoquímica, sin la aplicación de tratamiento térmico, independiente del tiempo de sonicación, se trata de un material amorfo y en ocasiones de material cristalino. De acuerdo a algunos autores [18,21], la sonoquímica o irradiación ultrasónica de soluciones acuosas producen la formación de radicales libres de H^\cdot and OH^\cdot , los cuales al ser altamente reactivos, se combinan entre ellos para formar H_2O_2 , el cual es un oxidante muy fuerte, el cual consideramos que inicia el proceso de oxidación parcial de iones en solución de Fe^{+2} de acuerdo a la siguiente reacción:



Por lo tanto, el polvo amorfo obtenido del proceso de sonoquímica es una mezcla de óxidos amorfos de Fe^{+3} , Fe^{+2} y Sr^{+2} . Al someter el material amorfo a un tratamiento térmico, una vez que se supera la temperatura de cristalización (aprox. 300°C) ya se empiezan a detectar fases cristalinas. Particularmente cuando se aplica un tratamiento térmico a 300°C, aparece una mezcla de Fe_3O_4 (o maghemita según el tiempo de sonicación) y SrO . A medida que se incrementa la temperatura, se promueve la oxidación de la magnetita/maghemita formando hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, de acuerdo a la reacción:



Al incrementar la temperatura, la reacción anterior se promueve, especialmente cuando se lleva a cabo en atmósfera oxidante (aire). Lo único que se mantiene inalterado es el SrO, debido a que no puede oxidarse (+2 es su máximo nivel de oxidación). Cuando se realiza el tratamiento a temperatura $\geq 700^{\circ}\text{C}$, se forma hexaferrita de estroncio, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, y se completa a 800°C de acuerdo a la reacción:



4.3.2 Efecto de la variación en la potencia de sonicación (PS).

4.3.2.1 Efecto de la potencia de sonicación y temperatura de tratamiento térmico sobre la estructura cristalina

En este apartado se presentan los resultados del efecto de la variación de la potencia de sonicación aplicada sobre la estructura cristalina, propiedades magnéticas y morfología en la síntesis de nanopartículas de hexaferrita de estroncio. La potencia de sonicación tuvo una variación de 120, 180 y 240 W aplicada durante 3 h respectivamente, posteriormente se aplicó un tratamiento térmico en un rango de temperatura de 800, 900 y 1050°C .

En la Figura 42 se muestran los difractogramas de polvos tal como se obtuvieron por sonoquímica usando diferentes SOP, 120, 180 y 240 W, durante 3 horas sin tratamiento térmico. Utilizando una PS de 120 W se observa que los polvos consisten en una mezcla de Fe_3O_4 (PDF-2 00-065-3107), que muestra un grado de cristalinidad bajo, y SrCO_3 (PDF-2 00-084-1778). Además, al aumentar el SOP hasta 240 W, las fases permanecen iguales, pero los polvos obtenidos muestran un mayor grado de cristalinidad; observado a través de la agudización de los picos de difracción a medida que aumenta la potencia. Este hecho se puede atribuir al efecto de SOP en la tasa de nucleación y el crecimiento de cristales, como consecuencia del aumento en el número y la tasa de reacciones, típico del proceso de la sonoquímica [80]. A mayor PS, se produce una mayor cantidad de Hot Spots, por lo tanto, hay un mayor número de sitios de reacción, que alcanzan la energía necesaria para generar núcleos y cristalizar en este caso en la fase Fe_3O_4 . En la Tabla IV se muestran los resultados del volumen en masa (%), el tamaño de cristalito (D) y la microesfuerzos (μs) obtenidos por refinamiento Rietveld de los difractogramas de los polvos sintetizados de la Figura 42. Además, se muestra el índice de porcentaje de cristalinidad (%), calculado de acuerdo a la siguiente expresión propuesta por Bailey et al. [81], $I_c (\%) = [1 - I_{mi} / I_{MA}] \times 100$, donde I_{mi} es el valor máximo de intensidad mínima y I_{MA} es el valor máximo de intensidad máxima. Como se puede observar en la Tabla IV, los resultados indican que a 120 W se promueve la formación de núcleos, y se inicia el crecimiento de los cristales. Sin embargo, la energía proporcionada no es suficiente para la sintetizar hexaferrita cristalina, formando magnetita amorfa y carbonato de estroncio. Además, a 180 W y 240 W de PS, la energía es suficiente para formar núcleos y aumenta el porcentaje de cristalización. Por lo tanto, el aumento en PS aumenta el porcentaje en volumen de Fe_3O_4 , mientras que el porcentaje de SrCO_3 disminuye. Además, a 180 y 240 W se promueve un alto grado de cristalinidad de la fase de magnetita y una disminución en el tamaño del cristal.

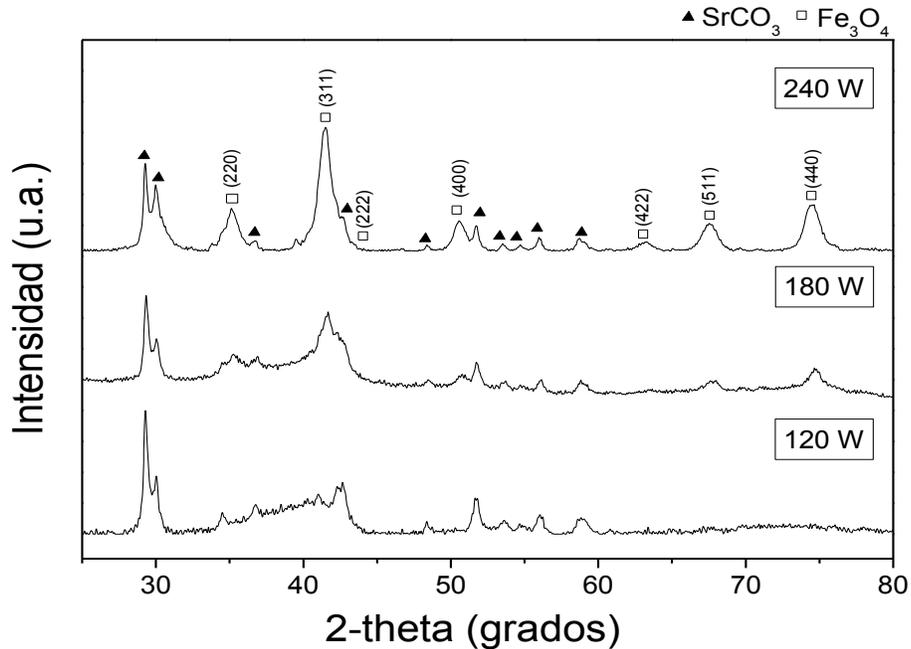


Figura 42: Difractogramas de los polvos tal como fueron obtenidos del proceso de sonoquímica con una PS de 120, 180 y 240 W durante 3 h.

Tabla IV: Valores obtenidos del refinamiento Rietveld y el índice de cristalinidad de los polvos tal como fueron obtenidos por sonoquímica a 120, 180 y 240 W.

Potencia	Fases, Grupo Espacial	#COD	vol. %	Tamaño de Cristalito (nm)	Microesfuerzo (adim)	Índice de cristalinidad. %
120 W	Fe ₃ O ₄ , <i>Fd-3m</i>	9005816	85.96 ± 0.95	12.4 ± 1.4	0.030024	24.13
	SrCO ₃ , <i>Pmcn</i>	9008198	14.04 ± 0.0	318.6 ± 7.7	0.005322	92.54
180 W	Fe ₃ O ₄ , <i>Fd-3m</i>	9005816	86.95 ± 0.5	6.9 ± 1.8	0.002524	63.99
	SrCO ₃ , <i>Pmcn</i>	9008198	13.05 ± 0.0	211.8 ± 1.0	0.004980	85.08
240 W	Fe ₃ O ₄ , <i>Fd-3m</i>	9005816	88.97 ± 0.13	5.7 ± 0.8	0.000049	95.08
	SrCO ₃ , <i>Pmcn</i>	9008198	11.02 ± 0.0	115.3 ± 1.8	0.000499	65.50

Sin embargo, aún con el aumento en la PS produce una fase de Fe₃O₄ con un alto grado de cristalinidad, el proceso por sonoquímica no proporcionó la energía suficiente para la síntesis de hexaferrita de estroncio. Por lo tanto, es necesario la aplicación de un tratamiento térmico para obtener una fase simple de hexaferrita de estroncio. En las figuras 43, 44 y 45, se muestra el efecto del tratamiento térmico en la estructura cristalina de los polvos sintetizados.

La Figura 43 muestra los difractogramas correspondientes al efecto del tratamiento térmico a 800 °C durante 2h de los polvos obtenidos usando diferentes PS. Como se puede

apreciar, en el difractograma del polvo sintetizado usando 120 W de PS, fueron identificados los picos de difracción que corresponden a $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (PDF-2 00-079-1411) y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PDF-2 01-084-0311) . Además, en los patrones XRD de los polvos sintetizados usando 180 y 240 W de PS, se observan picos que pertenecen a $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ mezclada con $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Adicionalmente, en estos difractogramas (180 y 240 W) se encontró una diferencia interesante, los cuales presentan a 37.04° de 2θ un pico que aumenta su intensidad en proporción al aumento de la PS, esta fase se identifica como estructura perovskita de tipo cúbica $\text{SrFeO}_{2.5}$ (PDF-2 00-033-0677), esta fase se determina que es el producto del SrCO_3 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ debido al tratamiento térmico entre 780 y 900°C [82,83]. Además, los picos a 23.57° y 34.68° de 2θ se identifican como una fase polimórfica de la hematita, Fe_2O_3 (PDF-2 00-021-0920) [84]. Se observa también un aumento en la intensidad del pico de difracción a 40.34° de 2θ , que corresponde a FeO (PDF-2 00-049-1447), esta fase se atribuye a la descomposición del Fe_2O_3 [85]. La presencia de estas fases secundarias es debido al hecho de que con el aumento de la PS en la síntesis de los polvos obtenidos a 180 y 240 W y posteriormente tratados térmicamente a 800°C , se produce un exceso de la especie Fe^{3+} que promueve la formación y cristalización de óxidos de Sr-Fe como fases contaminantes en los polvos.

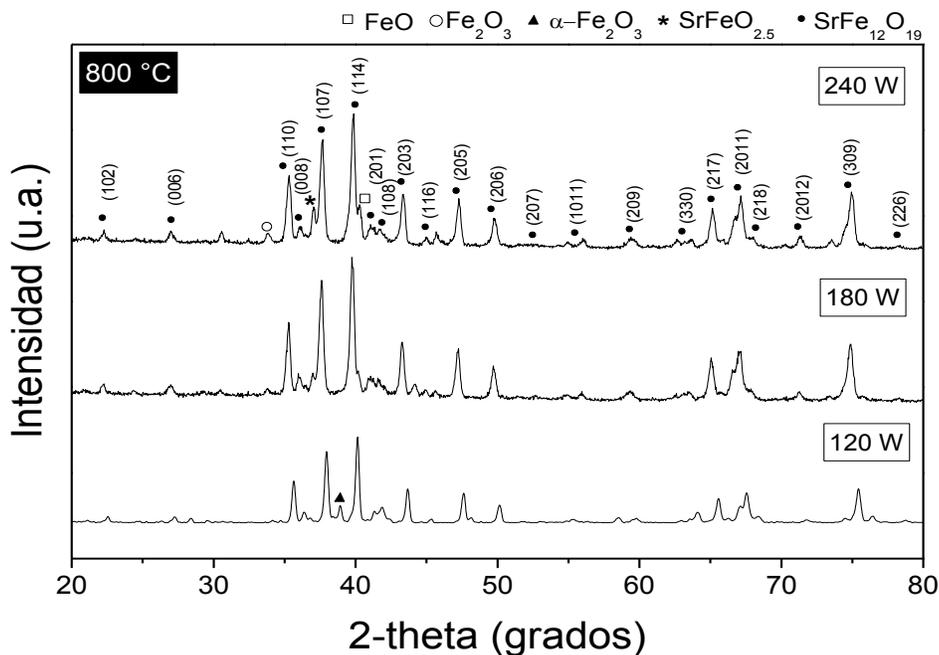


Figura 43: Difractograma de polvos obtenidos a 120, 180 y 240 W de PS durante 3 h y posterior tratamiento térmico a 800°C

Los difractogramas correspondientes a los polvos obtenidos del tratamiento térmico a 900 y 1050°C durante 2h se muestran en las Figuras 44 y 45, respectivamente. Los resultados muestran el mismo comportamiento previamente descrito del material obtenido a 800°C .

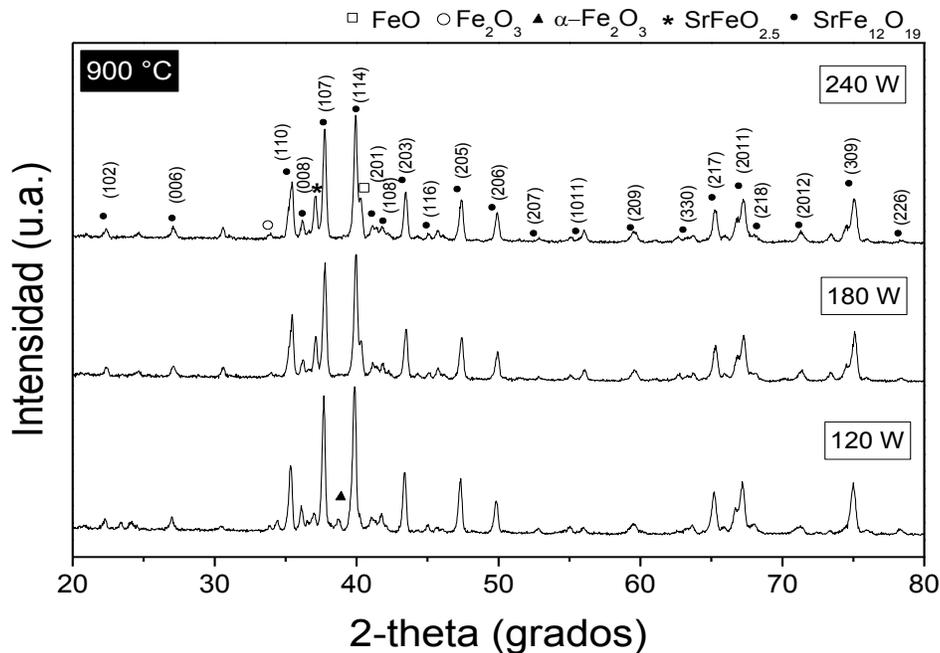


Figura 44: Difractograma de polvos obtenidos a 120, 180 y 240 W de PS durante 3 h y posterior tratamiento térmico a 900 °C

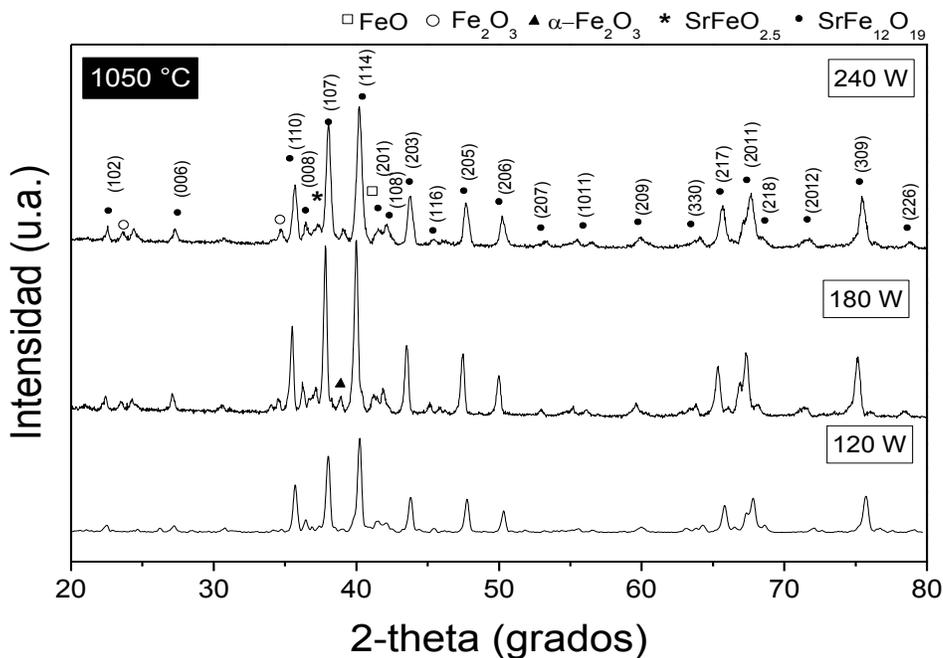


Figura 45: Difractograma de polvos obtenidos a 120, 180 y 240 W de PS durante 3 h y posterior tratamiento térmico a 1050 °C

En la Tabla V se muestran los resultados obtenidos del refinamiento Rietveld (fase volumen en masa de cada fase %, tamaño del cristalito (D) y microdeformaciones (μ s)) de los

difractogramas de las Figuras 3, 4 y 5. Estos resultados confirman que en altas PS como 180 y 240 W, se promueve la cristalización de fases secundarias, tales como SrFeO_{2.5}, α-Fe₂O₃ y Fe₂O₃, en los polvos tratados térmicamente. Asimismo, para bajas temperaturas de tratamiento térmico (800 °C) el tamaño del cristal disminuye considerablemente con la PS, alcanzando 55.1 nm a 240 W. En oposición, para altas temperaturas de tratamiento térmico (900 y 1050 °C), el tamaño del cristal aumenta con la PS, esto se debe al hecho de que a altas temperaturas de tratamiento térmico, se completa la nucleación de SrFe₁₂O₁₉ y se promueve la etapa de crecimiento. Por lo tanto, se puede concluir que las mejores condiciones son a 120 W de PS, con la posterior aplicación de un tratamiento térmico a 1050 °C. En estas condiciones experimentales se obtiene una fase casi pura de SrFe₁₂O₁₉ (98.8%) debido a que existe una pequeña cantidad de hematita sin reaccionar, con un tamaño de cristal de alrededor de 64 nm. Adicionalmente, el valor de la microdeformación no muestra una diferencia significativa y se mantiene constante para cada PS, debido a que el tratamiento térmico libera los microesfuerzos presentes.

Tabla V: Valores obtenidos del refinamiento Rietveld de los polvos obtenidos por sonoquímica a 120, 180 y 240 W y tratados térmicamente a 800, 900 y 1050 °C.

Potencia	Fases, Grupo espacial	#COD	vol. %	Tamaño de cristal (nm)	Microesfuerzo (adim)
Tratamiento térmico a 800 °C					
120 W	SrFe ₁₂ O ₁₉ , <i>P63/mmc</i>	1006000	90.34 ± 0.0	81.7 ± 2.2	0.000958
	α-Fe ₂ O ₃ , <i>R-3c</i>	9015065	9.66 ± 0.64	7.1 ± 0.6	0.000304
180 W	SrFe ₁₂ O ₁₉ , <i>P63/mmc</i>	1006000	96.78 ± 1.1	61.09 ± 1.3	0.001088
	α-Fe ₂ O ₃ , <i>R-3c</i>	9015065	1.24 ± 0.02	9.6 ± 1.2	0.006622
	SrFeO _{2.5} , <i>Pm-3m</i>	1502549	1.98 ± 2.1	9.9 ± 0.1	0.000603
240 W	SrFe ₁₂ O ₁₉ , <i>P63/mmc</i>	1006000	95.58 ± 0.71	55.1 ± 1.7	0.001013
	α-Fe ₂ O ₃ , <i>R-3c</i>	9015065	1.54 ± 0.41	5.4 ± 0.7	0.001219
	SrFeO _{2.5} , <i>Pm-3m</i>	1502549	2.41 ± 0.0	4.9 ± 0.63	0.000501
	Fe ₂ O ₃ , <i>R-3c</i>	1011240	0.30 ± 0.6	9.7 ± 1.8	0.002212
	FeO, <i>Pm-3m</i>	2106936	0.17 ± 0.47	4.2 ± 0.15	0.001980
Tratamiento térmico a 900 °C					
120 W	SrFe ₁₂ O ₁₉ , <i>P63/mmc</i>	1006000	97.24 ± 0.0	67.9 ± 1.7	0.000945
	α-Fe ₂ O ₃ , <i>R-3c</i>	9015065	2.24 ± 0.04	9.4 ± 0.45	0.001205
	SrFeO _{2.5} , <i>Pm-3m</i>	1502549	0.52 ± 0.19	11.7 ± 1.6	0.002191
180 W	SrFe ₁₂ O ₁₉ , <i>P63/mmc</i>	1006000	95.11 ± 0.5	75.5 ± 2.3	0.000839
	α-Fe ₂ O ₃ , <i>R-3c</i>	9015065	1.22 ± 0.01	8.9 ± 0.49	0.002454
	SrFeO _{2.5} , <i>Pm-3m</i>	1502549	3.67 ± 0.59	9.9 ± 0.26	0.001775
240 W	SrFe ₁₂ O ₁₉ , <i>P63/mmc</i>	1006000	92.75 ± 0.0	77.2 ± 4.1	0.000838
	α-Fe ₂ O ₃ , <i>R-3c</i>	9015065	1.23 ± 0.04	3.3 ± 0.80	0.001243
	SrFeO _{2.5} , <i>Pm-3m</i>	1502549	4.10 ± 0.30	8.7 ± 0.31	0.001365
	Fe ₂ O ₃ , <i>R-3c</i>	1011240	0.65 ± 0.5	4.7 ± 0.17	0.002753
	FeO, <i>Pm-3m</i>	2106936	0.25 ± 0.2	10 ± 0.9	0.023388
Tratamiento térmico a 1050 °C					
120 W	SrFe ₁₂ O ₁₉ , <i>P63/mmc</i>	1006000	98.8 ± 1.95	63.4 ± 1.58	0.000922
	α-Fe ₂ O ₃ , <i>R-3c</i>	9015065	1.2 ± 0.02	9.9 ± 0.15	0.011751
180 W	SrFe ₁₂ O ₁₉ , <i>P63/mmc</i>	1006000	91.92 ± 1.47	73.3 ± 1.29	0.001342
	α-Fe ₂ O ₃ , <i>R-3c</i>	9015065	7.60 ± 0.02	10.1 ± 0.26	0.010153
	SrFeO _{2.5} , <i>Pm-3m</i>	1502549	0.48 ± 0.27	10.0 ± 0.11	0.000604
240 W	SrFe ₁₂ O ₁₉ , <i>P63/mmc</i>	1006000	96.62 ± 9.42	84.7 ± 1.35	0.001013
	Fe ₂ O ₃ , <i>R-3c</i>	1011240	3.38 ± 0.34	9.8 ± 0.26	0.000409

4.3.2.2 Caracterización fisicoquímica y electrónica mediante espectroscopia de fotoelectrones de Rayos X (XPS) (efecto de la potencia de sonicación)

En este apartado se presentan los resultados del análisis de fotoemisión a los polvos de hexaferrita de estroncio, obtenidos por sonoquímica asistida, la potencia de sonicación tuvo una variación de 120, 180 y 240 W, con un tiempo de 3 h, posteriormente se aplicó un tratamiento térmico en un rango de temperatura de 800, 900 y 1050 °C.

En base a resultados anteriores en los cuales se confirmó mediante difracción de rayos X que los polvos obtenidos a mayor temperatura (1050 °C) contienen mayor porcentaje de impurezas tales como FeO, α -Fe₂O₃, Fe₂O₃, SrFeO_{2.5}. Para el análisis de los polvos obtenidos a 800 y 900°C se relacionó con las propiedades magnéticas, estas por ser las que presentan acoplamientos de intercambios fuertes y débiles. La composición química de la superficie se ha determinado por Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). En la Figura 46 se muestran los espectros obtenidos en el análisis XPS del polvo “tal como se obtiene” del proceso de síntesis a 120 W de potencia de sonicación y del tratado a 1050 °C. Las intensidades de los principales picos de fotoemisión de los elementos detectados (Fe2p, Sr3d, O1s, N1s y C1s) se usaron para calcular la composición química de la superficie, mediante el empleo de factores de sensibilidad relativos apropiados. En un primer examen de un grupo de 6 muestras representativas de las distintas condiciones, se observó la presencia generalizada en ellas de señales muy intensas de Na y C de especies CO₃⁻², que revelan la presencia de elevadas cantidades de carbonato sódico en la superficie. La presencia de estos contaminantes se observó tanto en los polvos vírgenes directamente obtenidos del proceso de sonoquímica como aquellos otros que han sufrido calcinación a diversas temperaturas. Dichos contaminantes al estar situados encima del material de interés, amortiguan de manera significativa las señales de fotoemisión procedentes de los elementos constituyentes de los óxidos mixtos de Fe y Sr, e impiden su correcto estudio por la técnica de XPS. Su eliminación de la superficie no es posible realizarla mediante un simple desbastado con haces de iones de gas inerte, por afectar esta técnica a la relación catiónica Sr/Fe, la estructura cristalina de los sólidos y a los estados de oxidación de los cationes de Fe. Por ello, como alternativa para la descontaminación de las muestras calcinadas, se decidió lixiviar el carbonato de sodio por vía húmeda, mediante la suspensión y agitación ultrasónica de los polvos en disolución 10⁻³ M de ácido acético, y posterior centrifugación, lavados con agua destilada y secado de los mismos a 110 °C. Las muestras vírgenes (no calcinadas) no fueron tratadas con el procedimiento arriba descrito, al no poderse garantizar que la solución de lavado no fuera a disolver de nuevo los precipitados, se midieron tal como han sido preparadas. El análisis por fotoemisión de los polvos tratados, revela que el procedimiento de limpieza propuesto es razonablemente efectivo, pues la concentración de Na y carbonatos disminuye muy notablemente, quedando así accesible para el análisis las señales de Fe, O y Sr.

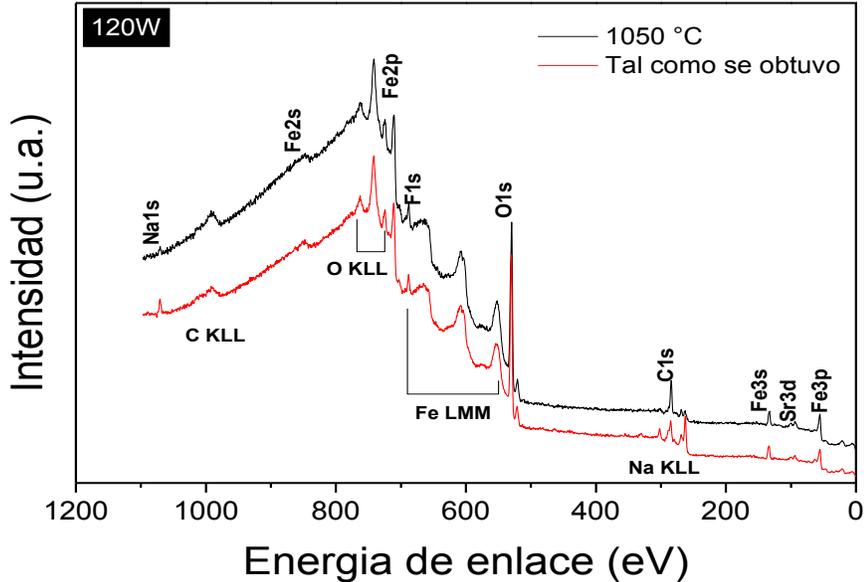


Figura 46: Espectros XPS del polvo tal como se obtuvo del proceso de sonoquímica a 120W y del mismo polvo con tratamiento térmico a 1050 °C.

Del conjunto de muestras analizadas, se muestran solo los espectros pertenecientes al polvo sintetizado a 120 W durante 3h, así como también los obtenidos a las diferentes temperaturas de calcinación en las mismas condiciones de síntesis.

En la Figura 47(a) se muestran los espectros XPS del Fe 2p pertenecientes al polvo sintetizado por sonoquímica y de los obtenidos por tratamiento térmico. Se observa que existe una similitud en la forma de línea y la posición de los picos $Fe2p_{3/2}$ (723 eV) y $Fe2p_{1/2}$ (711.10 eV). El pico $Fe2p_{3/2}$ es más estrecho, con mayor intensidad y de un área mayor que $Fe2p_{1/2}$, esto es debido a que en el acoplamiento spin-orbita, el $Fe2p_{3/2}$ tiene una degeneración de cuatro estados mientras que el $Fe2p_{1/2}$ tiene solo dos, otro factor es que la configuración del Fe^{2+} es $3d^6$ mientras que la del Fe^{3+} es $3d^5$. Adicionalmente se presenta un pico posicionado en 718.4 eV, que pertenece a un pico satélite de $Fe2p_{3/2}$, el cual junto con el valor de la posición de los picos principales ($Fe2p_{1/2}$, $Fe2p_{3/2}$) confirma la presencia de la especie Fe^{3+} . Por otro lado, en la Figura 47(b) se presenta el espectro obtenido del polvo tratado térmicamente a 1050 °C, la forma espectral del Fe 2p contiene 5 picos derivados del método de ajuste de curva, las cuales pertenecen a la especie Fe^{3+} , se asume que cada componente pertenece a la ocupación de esta especie en los 5 diferentes sitios cristalográficos 4f1, 4f2, 2a, 2b y 12k en $SrFe_{12}O_{19}$.

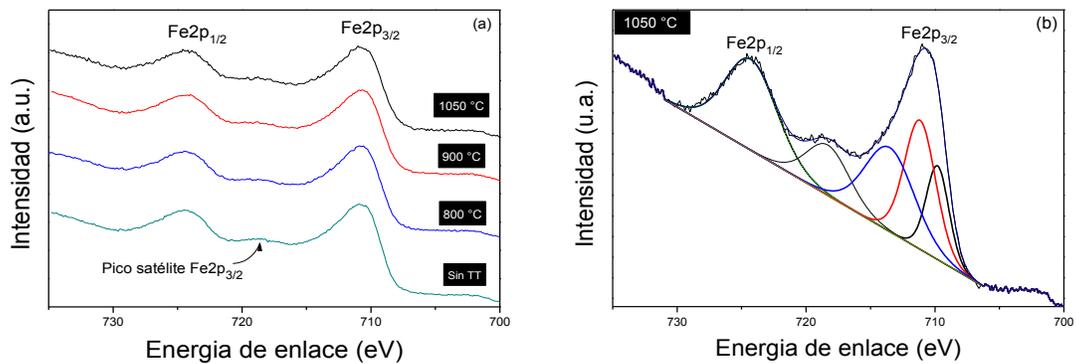


Figura 47: (a) Espectros XPS del Fe 2p del polvo tal como se obtuvo del proceso de sonoquímica y su posterior tratamiento térmico a 800, 900 y 1050 °C. (b) Espectro XPS del Fe 2p perteneciente al polvo obtenido del tratamiento térmico a 1050 °C.

La Figura 48 presenta el análisis de la forma de línea y posición de los picos en los espectros de C1s del polvo obtenido a 120 W durante 3 horas y de su posterior calcinación a 800, 900 y 1050 °C, en el espectro que corresponde al polvo denominado “tal como se obtiene” del proceso, muestra un pico localizado en 288.93 eV que pertenece a la especie del ion CO_3^{2-} , resultado predecible debido a que en este polvo existe la presencia de la fase de SrCO_3 . El pico principal del C1s localizado entre ~284.4 y 284.9 eV pertenece al enlace C-H, en todos los polvos este pico es de intensidad similar. Lo que sugiere que no hubo un cambio significativo para este enlace aún con la aplicación del tratamiento térmico.

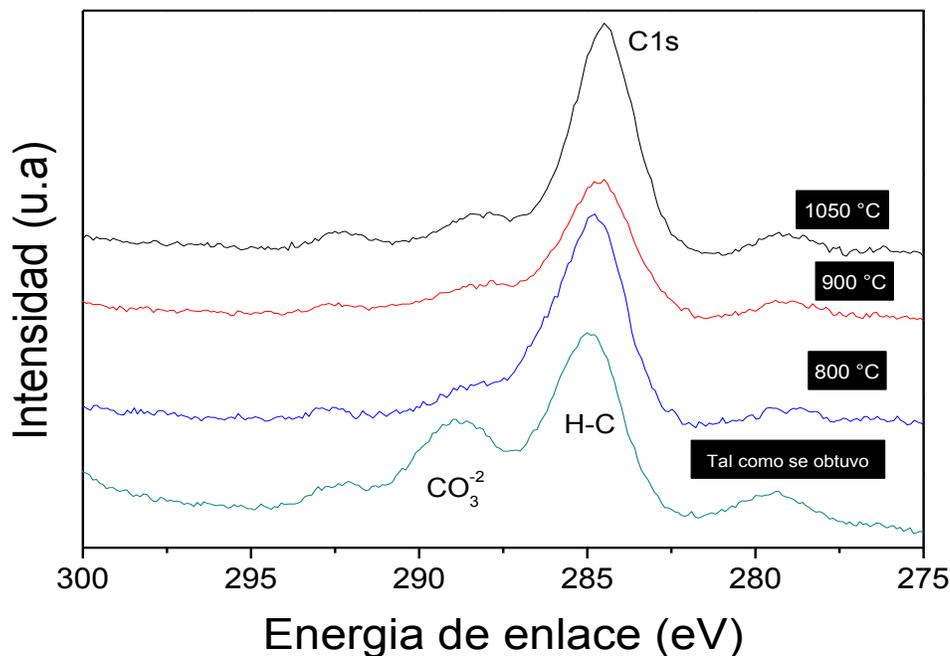


Figura 48: Espectros XPS del C1s tal como se obtuvo del proceso de sonoquímica a 120 W durante 3 horas y su posterior calcinación a 800, 900 °C y 1050 °C.

La Figura 49 muestra los espectros del O1s del polvo obtenido por sonoquímica y con sus respectivas temperaturas de calcinación. El espectro O 1s que pertenece al polvo obtenido del proceso de síntesis (Figura 49(a)), tiene dos picos los cuales han sido obtenidos del proceso de método de curva. El pico ubicado en ~529 eV pertenece al enlace O-Fe de Fe_3O_4 formada en el proceso de sonoquímica, el pico que aparece en ~530-532 eV corresponde al enlace C-O del ion CO_3^{2-} de la fase $\text{Sr}(\text{CO})_3$. Por otro lado, los espectros obtenidos de los polvos tratados térmicamente tienen dos componentes. El pico de baja energía localizado en 529.4 eV pertenece al enlace O-Fe de la estructura hexagonal, mientras que el pico localizado entre 530 y 531 eV corresponde al enlace O-Fe de la estructura espinela las cuales forman la estructura cristalina de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. En el polvo obtenido a 800 °C (Figura 49(b)) los picos asociados a cada uno de los enlaces O-Fe en la en el bloque de estructura espinela y hexagonal son de intensidad similar. Al aumentar la temperatura a 900 °C (Figura 49(c)) el pico que corresponde al O-Fe de la estructura espinela es de mayor intensidad, el incremento en el pico de esta estructura se asume por la presencia de la fase tipo perovskita $\text{SrFeO}_{2.5}$ la cual tiene una estructura cúbica. Finalmente en el espectro del O1s que pertenece al polvo calcinado a 1050 °C (Figura 49(d)) se observa que el pico que pertenece a la estructura hexagonal es de mayor intensidad lo que confirma que existe una fase mayoritaria de hexaferrita de estroncio.

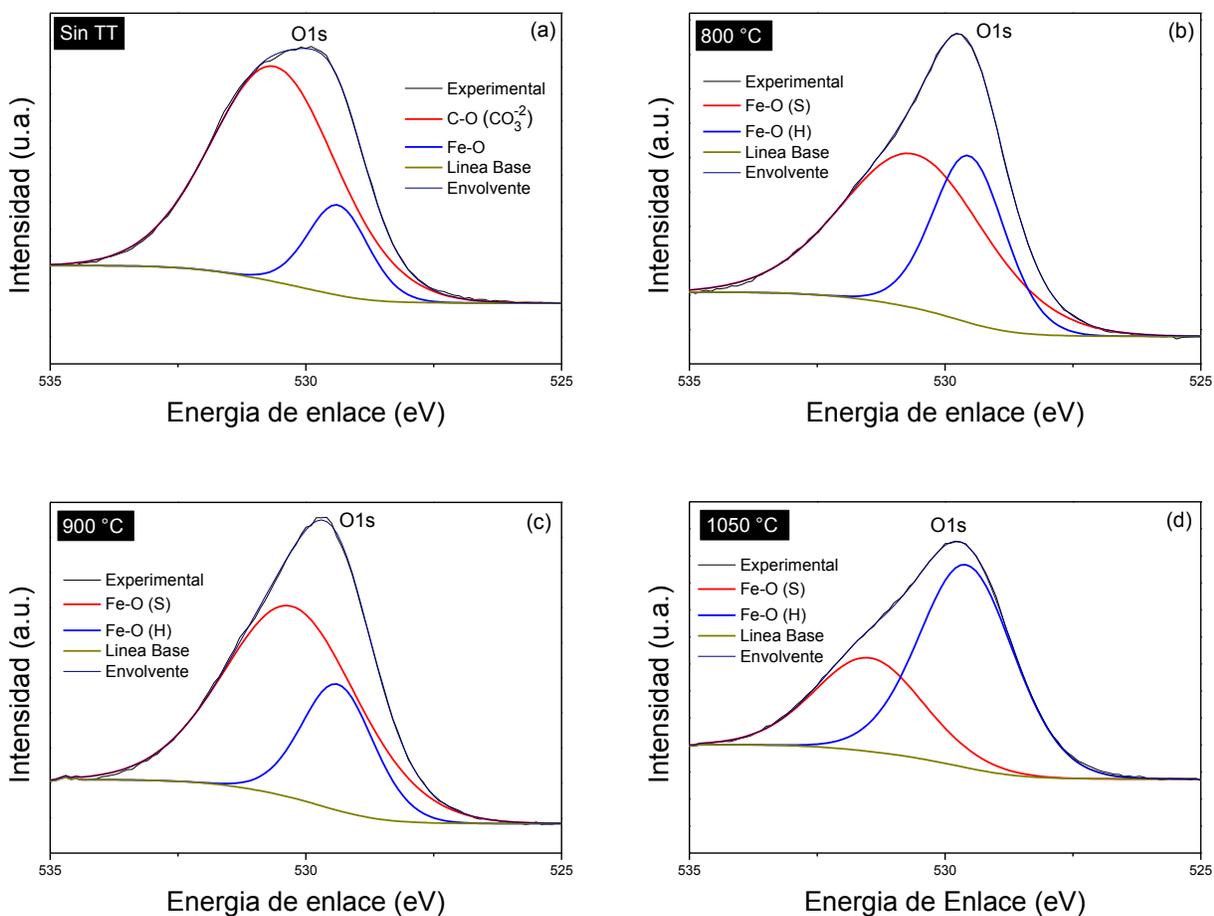


Figura 49: Espectros XPS del O1s (a) del polvo tal como se obtuvo del proceso de sonoquímica durante 3 horas, (b) 800 °C, (c) 900 °C y (d) 1050 °C.

La Figura 50 presenta el análisis de la forma de línea y posición de los picos en los espectros de $Sr3d_{3/2}$ y $Sr3d_{5/2}$ del polvo obtenido por sonoquímica y con sus respectivas temperaturas de calcinación. La Figura 50(a) muestra el espectro del $Sr3d$ que pertenece al polvo obtenido del proceso de síntesis el cual contiene cuatro componentes, el primer par de picos localizados en 135.4 y 133.6 eV pertenecen al $Sr3d_{3/2}$ y corresponden al enlace $Sr-CO_3$, en el mismo espectro se localiza un doblete en 134.8 y 133.5 eV que están asociados al $Sr3d_{5/2}$ y que pertenece al enlace $Sr-O$. Con el posterior tratamiento térmico a 800 °C se obtiene el espectro de la Figura 50(b), que tiene 4 componentes, el par de picos localizados en 134.6 y 132.9 eV ($Sr3d_{3/2}$) pertenecen al enlace $Sr-O$ pero de especie diferente a la del SrO , se asume que este enlace esté asociado a una fase de SrO_2 (peróxido de estroncio) [86], esto es debido a que en el proceso de sonoquímica se genera peróxido de hidrógeno que se combina junto al ion Sr^{2+} para formar el compuesto mencionado. Los picos localizados en 134.9 y 133.1 eV ($Sr3d_{5/2}$) pertenecen al enlace $Sr-O$ que corresponde a la fase de SrO . Al incrementar la temperatura de calcinación a 900 °C (Figura 50(c)) obtenemos la forma de línea y posición del doblete del espectro del $Sr3d$, las componentes de $Sr3d_{3/2}$ y $Sr3d_{5/2}$ tienen su localización en 134.3-132.5 eV y 134.7-132.9 eV respectivamente. De manera similar éstos corresponden a los enlaces $Sr-O$ asociados al peróxido de estroncio para el $Sr3d_{3/2}$ y del óxido de estroncio para el $Sr3d_{5/2}$. Finalmente, el espectro del $Sr3d$ obtenido del polvo calcinado a 1050 °C (Figura 50(d)) se muestra un doblete ajustado por dos picos, localizados en 134.7 y 132.9 eV que corresponden al enlace $Sr-O$ relacionado a la fase de SrO . Adicionalmente, los picos que se identificaron como una fase de SrO_2 han desaparecido por completo del espectro lo que confirma que la única especie en el producto final es el que pertenece al enlace $Sr-O$ del compuesto SrO , el cual reacciona junto con la fase $\alpha-Fe_2O_3$ para formar $SrFe_{12}O_{19}$.

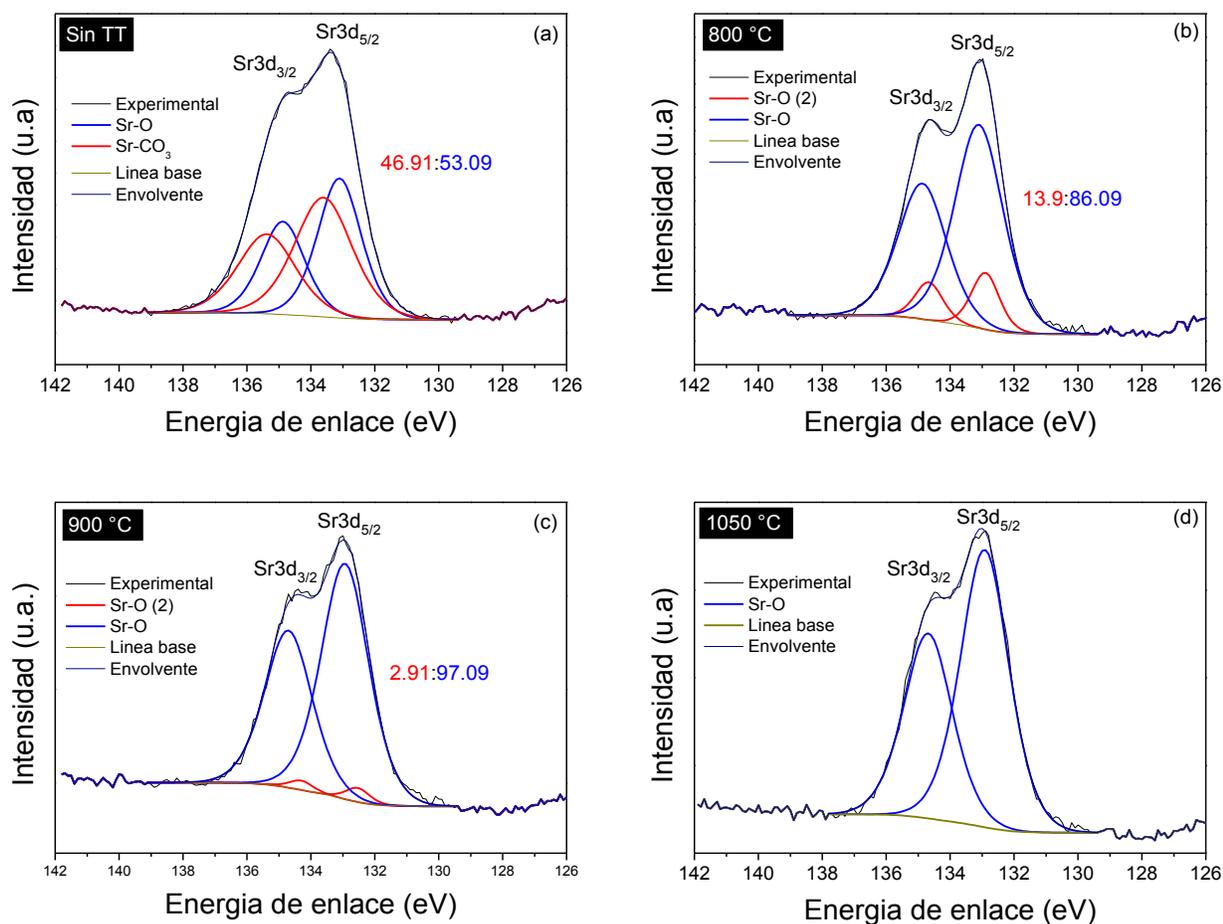


Figura 50: Espectros XPS del Sr3d (a) del polvo tal como se obtuvo del proceso de sonoquímica durante 3 horas, (b) 800 °C, (c) 900 °C y (d) 1050 °C.

Los espectros resultantes del análisis de espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X se han elaborado mediante el software CASAXPS, específico para el tratamiento de espectros de fotoemisión. Con él se calibraron en energía de enlace los espectros, se definieron las líneas base bajo cada señal relevante de fotoemisión, se determinaron las intensidades absolutas de las mismas y se estimó la composición superficial, el porcentaje de cada especie y con ello la relación catiónica $\text{Sr}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de cada muestra. Para la definición de las líneas bases, se emplearon curvas lineales y de tipo Shirley, buscando aquellas que mejor se adaptaban a las formas espectrales del Fe2p, Sr3d y O1s. En la Figura 51 se muestra un diagrama de las relaciones $\text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ calculadas, podemos observar que los polvos sintetizados a 800 y 900 °C muestran relación de 1.55 y 1.24 respectivamente lo cual que indica que existe un exceso de iones de Sr^{2+} , otro factor que induce este exceso de Sr^{2+} en la relación es debido a que el Sr tiene una limitada solubilidad en el medio. Finalmente se observa que el polvo obtenido a 1050 °C tiene una relación de 1.02 que corresponde a la de la composición elemental de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Es decir, el exceso de iones de Sr^{2+} , forman una capa superficial de SrO, que al incrementar la temperatura del tratamiento termico, difunde desde la superficie y reacciona con la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La ligera desviación en este valor se confirma con los resultados obtenidos mediante Rietveld, que indican que el polvo obtenido a 1050 °C contiene un pequeño porcentaje (1.22 % v) de hematita presente en el producto final confirmado mediante el análisis DRX.

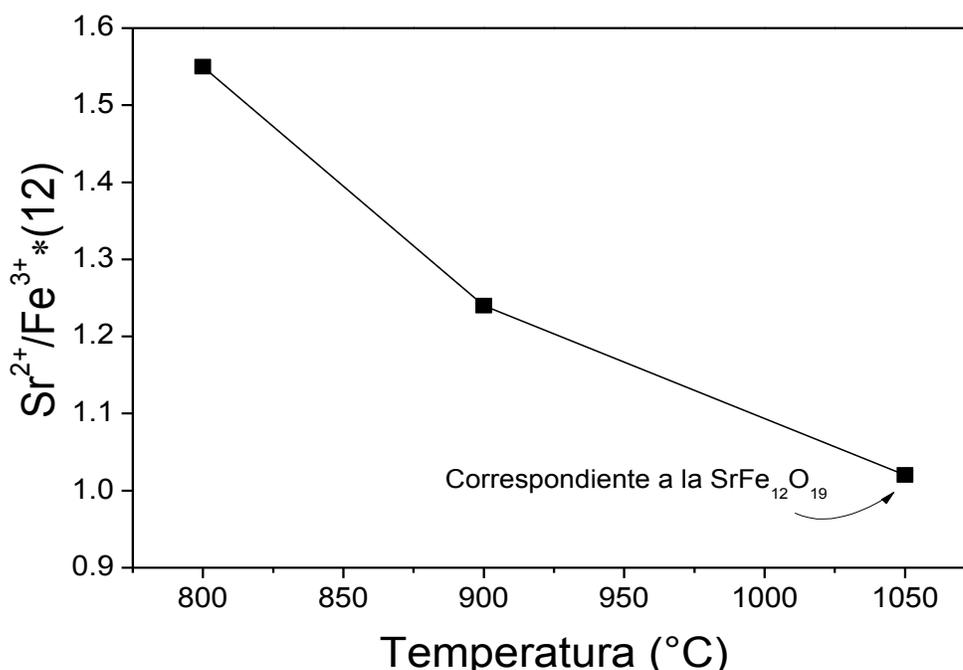


Figura 51: Relación catiónica $Sr^{2+}/Fe^{3+}*(12)$ calculada para los polvos obtenidos del tratamiento térmico a 800, 900 y 1050 °C.

4.3.2.3 Análisis micrográficos de polvos sintetizados por sonoquímica y tratamiento térmico (efecto de la potencia de sonicación)

Se presentan los resultados del análisis morfológico y de tamaño de partícula de los polvos sintetizados por sonoquímica durante 3 horas con un posterior tratamiento térmico a 800, 900 y 1050 °C durante 2h. Para determinar cualitativamente el efecto del incremento en la PS sobre el tamaño de partícula y la morfología de los polvos tratados térmicamente, se muestran micrografías SEM representativas (Figura 52) de los polvos sintetizados por sonoquímica a 120, 180 y 240 W de PS con un posterior tratamiento térmico a 1050 °C. Como se observa, los polvos consisten en aglomerados de partículas de morfología redondeada, que forman una partícula más grande. Se puede observar además que la variación de la PS aplicada en la síntesis tiene un efecto sobre la morfología y el tamaño de los mismos. El polvo obtenido a 120 W muestra cualitativamente el tamaño de aglomerado más bajo y la mayor homogeneidad en morfología y tamaño. Para determinar cuantitativamente el tamaño de partícula promedio de este polvo, se realizó un análisis de imagen (se calculó el diámetro de área proyectado esférico equivalente estableciendo el área proyectada igual al área equivalente de un círculo) obteniendo una distribución del tamaño de partícula que se presenta en el histograma (b), donde se estimó un diámetro promedio del tamaño de partícula de 66.81 nm.

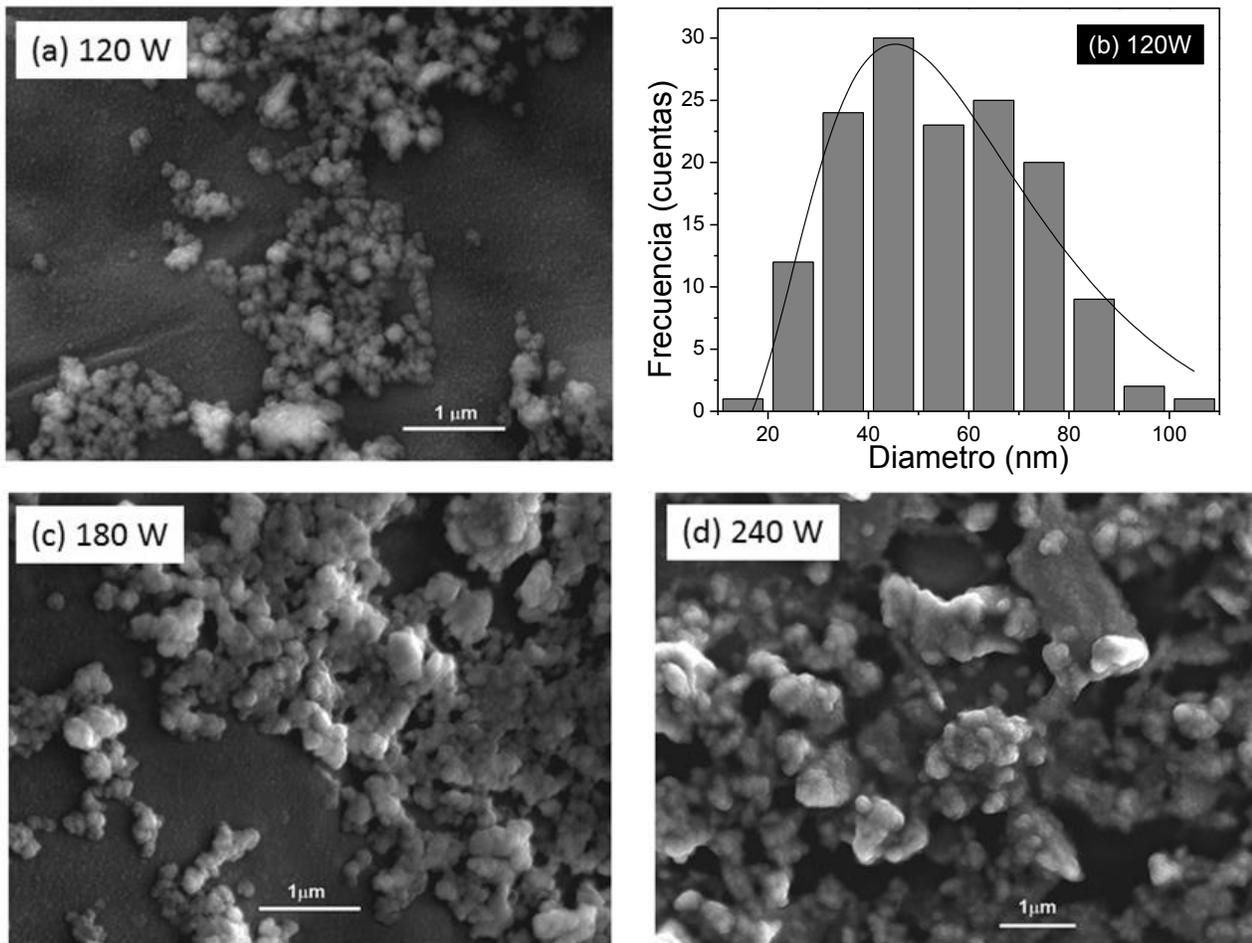


Figura 52: Micrográficas de Microscopía Electrónica de Barrido de los polvos sintetizados a (a) 120, (c) 180 y (d) 240 W durante 3 h y calcinados a 1050 °C durante 2 h. (b) Histograma de la distribución de tamaño de partícula del polvo obtenido a 120 W.

Como se puede observar en la Figura 52, las nanopartículas obtenidas a 120 W (a) de PS tienen una morfología esférica, comúnmente producida por el proceso de síntesis por sonoquímica [87]. Por otro lado, al incrementar la PS en 180 W (c) se observan aglomerados de partículas que adquieren una morfología cuasi-redondeada. Finalmente en la imagen (d), se muestra el polvo obtenido a 240 W de PS, como se puede ser observado el polvo está formado por grandes aglomerados y partículas en estado sólido con una morfología indefinida. Se esperaba que para niveles más altos de PS (180 y 240 W) las partículas obtenidas mostraran una mayor homogeneidad en su morfología y en sus tamaños, los resultados presentados en la Figura 52, indican lo contrario, el efecto de altos niveles de PS es promover una aglomeración de las partículas obtenidas y una modificación en su morfología, independientemente del tratamiento térmico, ya que los resultados mostrados pertenecen a la misma temperatura del tratamiento térmico (1050 °C).

4.3.2.4 Caracterización magnética de polvos sintetizados mediante sonoquímica y tratamiento térmico (efecto de la potencia de sonicación)

En este apartado se muestran los ciclos histéresis M(H) (Figura 53) obtenidos por magnetometría de muestra vibrante (MMV) con un campo aplicado de 18 kOe a temperatura ambiente de los polvos obtenidos por síntesis sonoquímica en diferentes potencias de sonicación (120, 180 y 240 W) durante 3 horas, con un posterior tratamiento térmico a 800, 900 y 1050 °C.

La Figura 53(a) presenta los ciclos de histéresis M(H) de los polvos tal como se obtuvieron del método de síntesis por sonoquímica. Como puede observarse el material obtenido a 120 W muestra un comportamiento magnético débil (línea con pendiente positiva) con una magnetización específica de 2.2 emu/g a 18 kOe. En la misma figura 53(a), se observa que a 180 W, la magnetización específica aumenta a 12.4 emu/g a 18 kOe. Además, la forma de la curva obtenida, es típica del comportamiento ferrimagnético de Fe₃O₄. Finalmente, en el polvo sintetizado a 240 W de PS, se observa un aumento significativo en su magnetización específica (39.5 emu/g a 18 kOe). El aumento en la magnetización específica, así como el cambio en la forma de la curva de los polvos obtenidos a 180 y 240 W, se atribuye a dos factores principales: el aumento del grado de cristalinidad, la disminución del tamaño del cristal del Fe₃O₄ por el aumento en la PS, incluso cuando el porcentaje de masa de esta fase es similar para todos los casos. Por lo tanto, hay una mejora en la homogeneidad de la fase Fe₃O₄ que aumenta los dominios magnéticos de las partículas, que resulta en la alineación de los spines magnéticos a lo largo de la dirección del campo aplicado. Otro factor importante es la contribución del compuesto no magnético SrCO₃, debido a que con el aumento en la PS disminuye el porcentaje en masa de esta fase, así como también su grado de cristalinidad, la presencia de esta fase se refleja en los valores de magnetización específica de Fe₃O₄. Esto se puede observar, porque incluso con el aumento del grado de cristalización en la fase de Fe₃O₄, los valores de magnetización específica son más bajos que los reportados para este tipo de material.

La Figura 53(b) muestra los ciclos de histéresis M (H) de los polvos obtenidos por sonoquímica a 120, 180 y 240 W de PS, tratados térmicamente a 800 °C. Se observa que todas las muestras muestran un comportamiento ferrimagnético con alta magnetización específica (~46 emu/g a 18 kOe en todos los casos de PS) y una alta coercitividad (en el caso de los polvos obtenidos a 120 y 240 W), lo que confirma la presencia de SrFe₁₂O₁₉. Todos los polvos tratados térmicamente muestran ciclos de histéresis Perminvar también conocidos como "cintura de avispa", que es más notable en el material sintetizado a 180 W, el cual presenta una inesperada baja coercitividad de 0.29 kOe. Este tipo de ciclos de histéresis se asocia al acoplamiento antiferromagnético de una fase dura magnética y una fase magnética blanda, en este caso SrFe₁₂O₁₉ y SrFeO_{2.5}, respectivamente [88]. Estos ciclos son aquellos que durante el proceso de la exposición de un campo magnético externo presentan una anchura muy estrecha, cuando la magnetización se lleva a cero esta anchura del ciclo vuelve a abrirse. La característica principal de este tipo de forma en los bucles de histéresis es que se produce en presencia de materiales magnéticos blandos y que son altamente favorecidos por los compuestos en los que existe un exceso de hierro [89].

Al aumentar la temperatura del tratamiento térmico a 900 y 1050 °C, se presentan los lazos de histéresis M(H) que se muestran en las Figuras 53(c) y 53(d), respectivamente. Se observa que para todas las muestras, hay un cambio en las curvas de histéresis, las cuales muestran un comportamiento típico de una fase magnética dura que corresponde a SrFe₁₂O₁₉, lo que confirma que la reacción para obtener el SrFe₁₂O₁₉ hexagonal se ha completado. Los polvos obtenidos del 900 °C tienen un valor de magnetización específico por debajo de los valores reportados para la hexaferrita de estroncio [90], esto debido a la presencia de fases secundarias (SrFeO_{2.5}, α-Fe₂O₃, Fe₂O₃) que distorsiona el arreglo colineal de los espines paralelos, es bien sabido que el valor de Ms en SrFe₁₂O₁₉ está determinado por la distribución de iones Fe³⁺ en los cinco sitios cristalográficos diferentes y por la interacción de súper-intercambio entre el enlace Fe-O-Fe [6]. Estos casos son similares a los materiales obtenidos a 180 y 240 W tratados térmicamente a 1050 °C. Los resultados óptimos se muestran en los obtenidos a partir del polvo sintetizado a 120 W de PS, ya que presenta un aumento significativo en la magnetización específica en los polvos obtenidos a 900 °C y alcanzó un valor de 67.15 emu/g con un Hc de 0.590 kOe con la aplicación del tratamiento térmico a 1050 °C. Además, este polvo tiene una disminución en el campo coercitivo, se debe al pequeño valor de D (56.81 nm) confirmado por SEM, este valor está por debajo del radio crítico de la hexaferrita (367.22 nm). Este valor separa la transición de un estado de monodominio magnético a un multidominio magnético [90]. Se muestran adicionalmente, una tendencia a un comportamiento que corresponde a un material superparamagnético, esperado para nanopartículas de naturaleza monodominio. La disminución del campo coercitivo de las nanopartículas mono-dominio está fuertemente relacionada con el tamaño del cristalito y puede explicarse por la teoría de Herzer [91]. De acuerdo con esta teoría, la coercitividad de las nanopartículas es proporcional a D⁶ cuando el tamaño es un tamaño de simple dominio e inversamente proporcional, es decir 1/D para partículas de dominio múltiple.

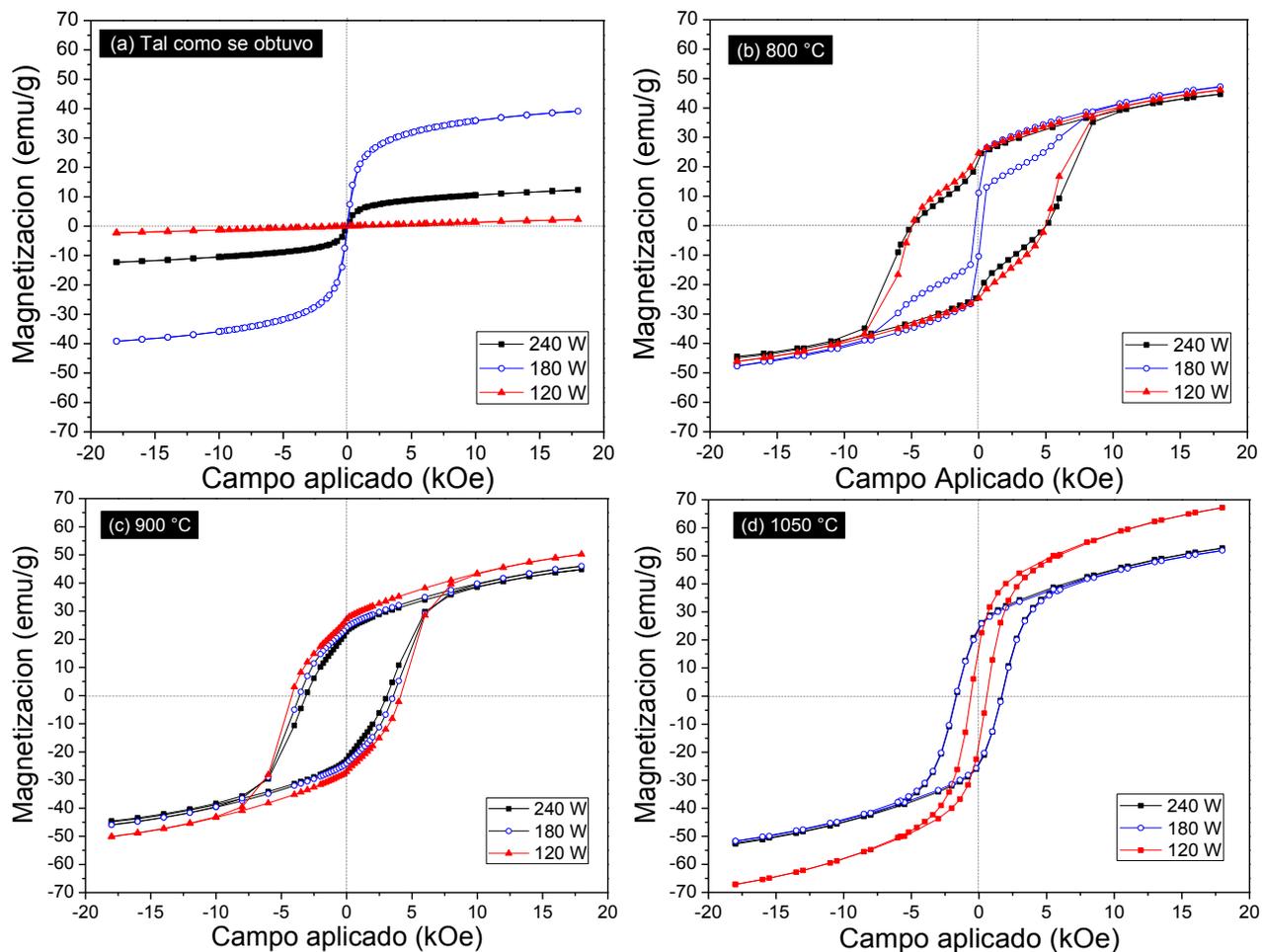


Figura 53: Ciclos de histéresis magnéticos de polvos obtenidos por sonoquímica a 120, 180 y 240 W durante 3 horas, (a) sin tratamiento térmico, (b) con tratamiento térmico a 800 °C, (c) con tratamiento térmico a 900 °C y (d) con tratamiento térmico a 1050 °C

En la tabla VI se enlistan los valores de los parámetros magnéticos (M_s , M_r y H_c) obtenidos del análisis magnético a temperatura ambiente. Utilizando el valor de magnetización remanente y su cociente respecto a la M_s se calculó el valor de relación de remanencia M_r/M_s (R) [92]. Esta relación toma valores entre 0 y 1, y representa la existencia o ausencia de diferentes tipos de intercambios de dominios magnéticos. Cuando $R < 0.5$ partículas interactúan a través de una interacción magnetoestática, cuando $R = 0.5$ es indicativo de que las partículas no interactúan y están orientadas al azar, que se someten a rotaciones coherentes. Para $0.5 < R < 1$ indica que hay una fuerte interacción de cambio y acoplamiento entre partículas. Es bien sabido que M_s y M_r disminuyen de forma monótona y que el campo coercitivo aumenta o disminuye aleatoriamente, atribuyéndose a características microestructurales (tamaño de partícula, morfología, cristalinidad, etc.), así como a la homogeneidad del material y al valor de la constante de anisotropía magnetocrisalina [93]. Sin embargo, estos factores no son decisivos para determinar la variación del campo coercitivo, ya que en las muestras sintetizadas de este trabajo, estos valores son irregulares un aumento en la PS. Debido a esto, la disminución en el campo coercitivo de este caso específico se debe a la variación de cualquiera de estos parámetros o la relación molar de la especie Fe^{3+} es muy inferior a 12, lo que produciría vacantes de Fe^{3+} en la estructura cristalina de $SrFe_{12}O_{19}$.

Cuando el material se somete a un proceso de magnetización y desmagnetización, estas vacantes iónicas evitan el movimiento de las paredes de Bloch. El valor experimental de la razón Mr/Ms para los polvos obtenidos a 1050 °C de tratamiento térmico con 180 y 240 W es 0.46 lo cual indica que las partículas están orientadas al azar, mientras que el obtenido a 120 W es 0.25 indica que hay interacción magnetoestática, que se puede atribuir a el tamaño de partícula obtenido.

Tabla VI: Magnetización específica (Ms), magnetización remanente (Mr), Campo coercitivo (Hc), de los polvos obtenidos por sonoquímica a diferentes PS y temperatura de tratamiento térmico.

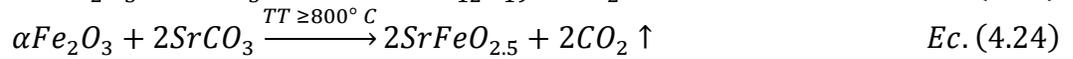
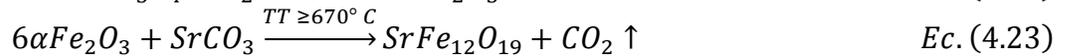
Potencia	Temperatura TT (°C)	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (kOe)	Mr/Ms (adim)
120 W	800	46.13	24.65	4.96	0.53
	900	52.02	28.01	4.21	0.53
	1050	67.15	17.03	0.59	0.25
180 W	800	47.71	15.23	0.29	0.31
	900	45.60	24.72	3.82	0.54
	1050	51.71	23.93	1.71	0.46
240 W	800	44.72	22.62	4.92	0.50
	900	45.02	23.02	3.14	0.51
	1050	52.01	24.24	1.85	0.46

4.3.2.5 Mecanismo de reacción para la síntesis de SrFe₁₂O₁₉ (efecto de la potencia de sonicación)

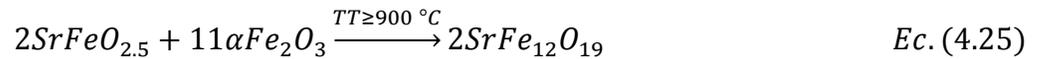
El análisis de XRD permite proponer un mecanismo de reacción para la síntesis de hexaferrita de estroncio mediante el método sonoquímico asistido usando diferentes PS. Por un lado, proponemos el mecanismo de reacción solo del proceso de sonoquímica, que es similar para los tres casos de PS (120,180 y 240 W). El peróxido de hidrógeno formado en el proceso de sonólisis induce la oxidación parcial de iones en solución de Fe²⁺ que induce la presencia de Fe₃O₄, junto con la fase de SrCO₃, que se forma por la reacción entre SrO obtenida de la oxidación de los iones Sr²⁺ en solución y el CO₃²⁻ formado a partir de la disolución de CO₂ en agua [94]. Este proceso está de acuerdo con las reacciones:



Asimismo, proponemos el mecanismo de reacción para los polvos obtenidos del tratamiento térmico, observando que el efecto del incremento en la PS, produce la cristalización de fases secundarias en los polvos obtenidos a 120, 180 y 240 W tratados térmicamente. Al someter el polvo obtenido del proceso sonoquímico a 180 y 240 W en una atmósfera oxidante (aire) por medio de un tratamiento térmico, se observa que ~550 °C, se obtiene una fase de α-Fe₂O₃, confirmando así que los iones Fe²⁺ han sido completamente oxidados a Fe³⁺. Esta fase de α-Fe₂O₃ reacciona con el SrCO₃ a una temperatura de aproximadamente 670 °C para formar en primera instancia la fase de SrFe₁₂O₁₉, por otro lado, a temperaturas superiores a 800 °C estas mismas fases (α-Fe₂O₃ y SrCO₃) forman la estructura tipo perovskita SrFeO_{2.5}. De acuerdo con las reacciones:



Como se mencionó con anterioridad las fases de SrFe₁₂O₁₉ y SrFeO_{2.5} coexisten por debajo de los 900 °C, es decir, la formación de la SrFe₁₂O₁₉ comienza en aproximadamente 670 °C y se completa cuando la temperatura es ≥900°C, esto debido a la reacción entre SrFeO_{2.5} junto al exceso de α-Fe₂O₃ presente en el medio, de acuerdo a la reacción:



Para el caso del material obtenido a 120 W, tratado térmicamente a temperaturas superiores a 900 °C, se cristaliza una fase de hexaferrita de estroncio. Llevando a cabo de manera completa la reacción que se muestra en la ecuación (4.25).

4.3.2.6 Análisis térmico de los polvos sintetizados por sonoquímica (efecto de la potencia de sonicación)

Con el fin de demostrar el mecanismo de reacción propuesto para la síntesis de hexaferrita de estroncio, en la Figura 54 se muestran las curvas del análisis TGA y DSC del polvo como tal fue obtenido de la síntesis sonoquímica variando la PS en 120, 180 y 240 W, estas curvas se utilizaron para identificar las diferentes etapas en el mecanismo de reacción en las temperaturas donde las transformaciones de fase ocurren en estado sólido. En las curvas DSC se observan en 113 °C (1), un pico exotérmico que corresponde a la formación/cristalización de la fase metaestable γ-Fe₂O₃ (PDF-2 00-025-1402) formada por la lenta oxidación de la fase Fe₃O₄. Muestra también, un pico exotérmico a 298 °C (2), que está asociado a la formación de la fase α-Fe₂O₃. El pico exotérmico observado a 587.5 °C (3), corresponde a la transformación topotáctica de la γ-Fe₂O₃ a α-Fe₂O₃ [78]; asociado también a la cristalización total de la fase de hematita. El pico exotérmico que aparece a 676 °C (4), pertenece a la formación de SrFe₁₂O₁₉. Finalmente a 785.5 °C (5) se observa un pico ancho correspondiente a la formación de la perovskita SrFeO_{2.5}. Aunque las curvas tienen un comportamiento similar, los polvos obtenidos a 120 y 240 W presentan una mayor liberación de energía exotérmica (1), debido a que el polvo sintetizado a 120 W tiene un menor grado de cristalización, que puede atribuirse con la mayor contribución de energía para inducir la transformación de fase de Fe₃O₄ a γ-Fe₂O₃; asimismo, el polvo obtenido a 240 W contiene una fase con un alto grado de cristalinidad, para inducir una transformación de fase del pico (1) también es necesaria una mayor contribución de energía. Dado que en algunos picos que representan transformaciones de fase (γ-Fe₂O₃, α-Fe₂O₃, SrFe₁₂O₁₉ y SrFeO_{2.5}) tienen mayor intensidad cuando existe un proceso de cristalización, la variación en la PS tiene una influencia sobre la cantidad de energía requerida para inducir las transformaciones de fase en los polvos tratados térmicamente, como se puede observar a 676 °C en los polvos obtenidos a 180 y 240 W, que muestran picos exotérmicos de mayor intensidad para producir la formación de SrFe₁₂O₁₉.

En la misma figura 54 se presentan las curvas TGA obtenidas de 30 a 900 °C, este análisis indica que se producen cinco procesos de pérdida de masa. El primero por debajo de 100 °C, atribuido a la pérdida y evaporación de las moléculas H₂O y la pérdida de los grupos -OH presentes en la superficie del material, además, como se puede observar, las curvas que pertenecen a los polvos obtenidos a 120 y 240 W, muestran una mayor pérdida de masa (-12% de cambio de masa), esto debido a que contienen una mayor cantidad de H₂O y -OH. El segundo proceso registra una gran pérdida de masa entre 113 °C y 587.5 °C que corresponde a diferentes procesos: el primero es la confirmación de la oxidación del Fe²⁺ a Fe³⁺ contenido en la Fe₃O₄. Esta fase de Fe₃O₄ se oxida a una fase metaestable conocida como maghemita (γ-Fe₂O₃) que posteriormente induce la formación de α-Fe₂O₃. Se observa un tercer proceso de pérdida de masa correspondiente a la cristalización de la fase α-Fe₂O₃. El cuarto estado de pérdida de masa se muestra a 676 °C, que está asociado con la formación de la SrFe₁₂O₁₉. Finalmente, la pérdida de masa del último proceso identificado a 785.5 °C corresponde a la formación de la estructura de perovskita SrFeO_{2.5}, junto a una fase de α-Fe₂O₃. Este análisis confirma los mecanismos de reacción propuestos para obtener una fase simple de SrFe₁₂O₁₉ obtenida mediante sonoquímica asistida variando la PS aplicada tienen un efecto sobre los polvos sintetizados a diferentes PS, ya que cuando se utilizan altas PS, producen la cristalización de fases secundarias en los polvos sintetizados, confirmado mediante análisis de XRD.

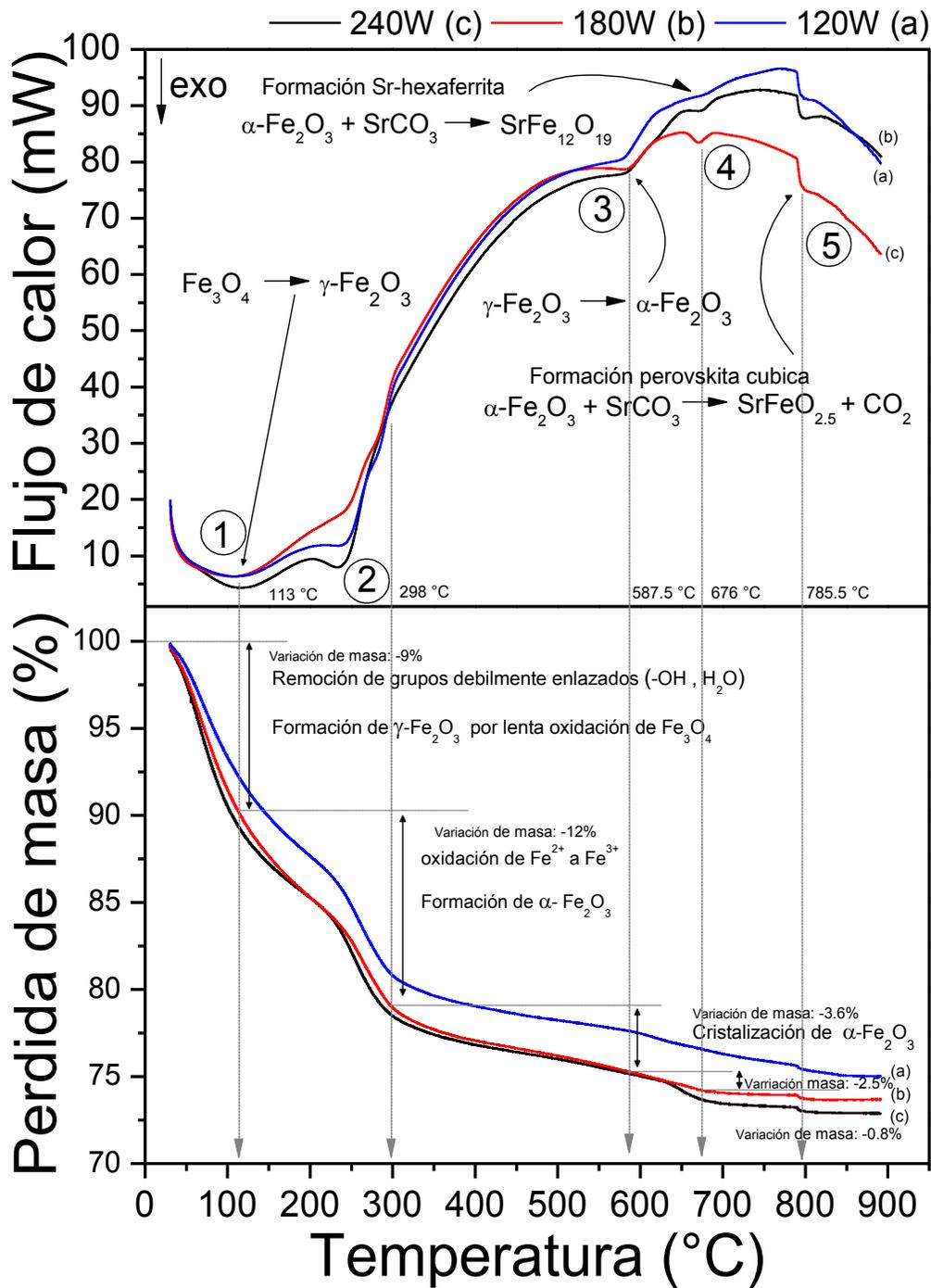


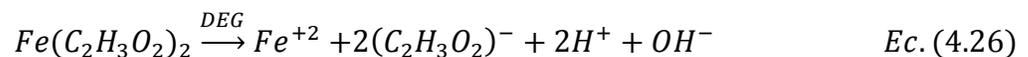
Figura 54: Curvas TGA y DSC de los polvos tal como se obtuvieron del proceso de sonoquímica a 120, 180 y 240 W de PS durante 3 horas.

4.4 Síntesis de ferritas cúbicas (Fe₃O₄)

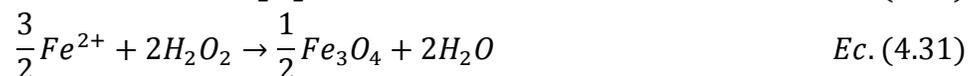
4.4.1 Análisis químico-teórico del proceso de síntesis de ferritas cúbicas

Las ferritas cúbicas como se ha mencionado anteriormente son de gran importancia debido a sus diversas aplicaciones, las propiedades magnéticas tan particulares son debido a su estructura cristalina denominada espinela inversa [23], la cual se puede obtener con un aporte de energía relativamente bajo, de manera similar a las ferritas hexagonales en donde este aporte de energía podría no ser obtenida directamente del método de síntesis sonoquímico, desde el enfoque como método mecánico, por otra parte, desde el punto de vista como método de síntesis químico, y que se enfatiza en párrafos anteriores, la aplicación de ultrasonido propicia condiciones extremas de temperatura y presión dentro de un medio líquido, estas condiciones podrían aportar la energía necesaria para fomentar la difusión atómica para la posible formación de ferritas cúbicas en especial de la Fe₃O₄. En los siguientes párrafos se muestran las reacciones en secuencia para la síntesis de Fe₃O₄.

En el primer proceso la sal metálica de hierro queda completamente disuelta en el solvente (DEG:H₂O), posteriormente mediante una hidrólisis del ion metálico Fe²⁺ se genera un hidróxido, de acuerdo a la reacciones:



La solución acuosa resultante es sometida al proceso de irradiación con ultrasonido, en el cual mediante la sonólisis de las moléculas de agua presentes genera la formación del súper oxidante conocido como peróxido de hidrogeno el cual induce la oxidación de la especie Fe²⁺ a Fe³⁺ para formar la magnetita, de acuerdo a las reacciones:



En acuerdo con el análisis teórico propuesto, es químicamente posible obtener magnetita directamente del proceso de sonoquímica.

4.4.2 Caracterización de estructura cristalina

En este apartado se presentan los resultados del análisis de estructura cristalina de la síntesis de nanopartículas de magnetita, obtenidas sonoquímica durante 1 hora a 120 W de potencia de sonicación aplicada.

En la Figura 55 se presenta el difractograma del polvo tal como fue obtenido del proceso de síntesis y de los polvos tratados térmicamente desde 250 hasta 800 °C durante 2 h. Los picos que muestra el difractograma fueron identificados como un óxido de hierro con una estructura cúbica de espinela inversa, la cual pertenece a una fase de Fe₃O₄ (PDF-2 00-065-

3107), la anchura de los picos identificados es asociada al tamaño nanométrico del cristalito. En el difractograma correspondiente al polvo obtenido del tratamiento térmico a 250 °C, los picos identificados pertenecen a una fase metaestable conocida como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PDF-2 00-025-1402), la cual se forma por la lenta oxidación de la fase F_3O_4 debido al tratamiento térmico. La fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sufre una transformación topotáctica hacia una fase de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PDF-2 01-073-2234) como puede ser observado en el difractograma del polvo obtenido al incrementar la temperatura del tratamiento térmico en 500 °C, la cual se conserva como una fase simple en el polvo obtenido del tratamiento térmico a 800 °C, como se muestra en el difractograma correspondiente a este material. Este análisis confirma que la aplicación del método de sonoquímica desde el punto de vista como método de síntesis químico debido al efecto del fenómeno de la cavitación acústica, y en las condiciones antes mencionadas, aporta la energía necesaria para la generación de núcleos y el posterior crecimiento de cristales para la producción de una fase cristalina correspondiente a F_3O_4 . Esto confirma que los efectos de la irradiación de ultrasonido en un medio líquido y las condiciones extremas de temperatura (5000 K), presión (20 MPa) y de las altas velocidades de enfriamiento (10^{10} K/s) proporcionan un medio adecuado para la síntesis de una fase pura de óxido de hierro de estructura cúbica, atribuido a que las ondas de choque producidas durante la síntesis producen distribuciones homogéneas de tamaño de partícula nanométrico, así como también de morfología.

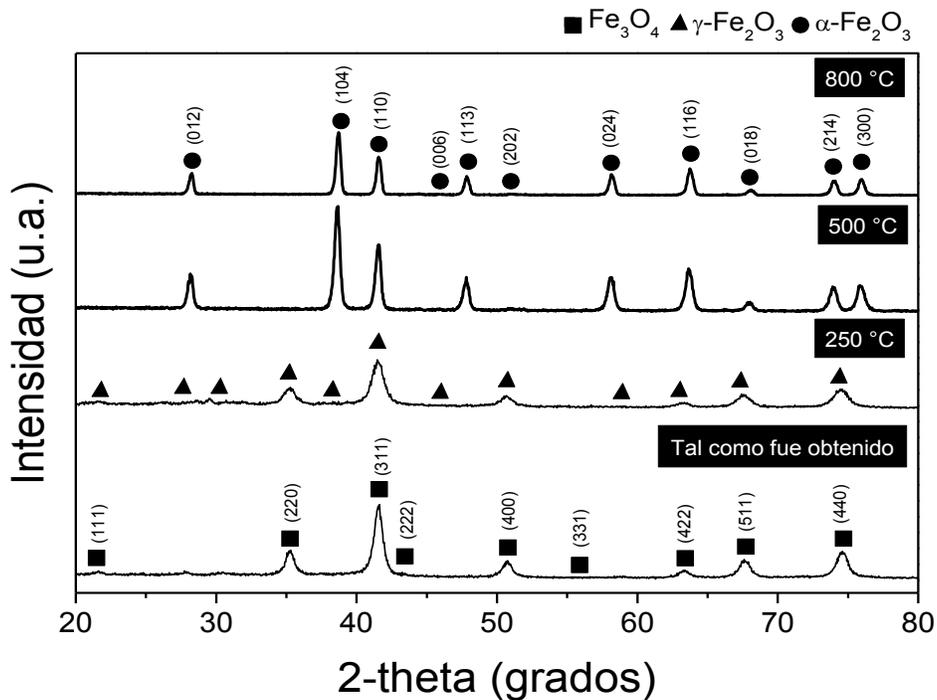


Figura 55: Difractograma del polvo tal como se obtuvo por sonoquímica y de los tratados térmicamente desde 250 hasta 800 °C durante 2 h.

4.4.3 Análisis de morfología y tamaño de partícula

La morfología y tamaño de partícula de las nanopartículas obtenidas se muestra en la micrografía obtenida mediante SEM de la Figura 56. La cual revela que las nanopartículas sintetizadas forman aglomerados de morfología esférica, esta morfología es atribuida al método de síntesis por sonoquímica, Las cuales fue posible cuantificarlas dando como

resultado un promedio de tamaño de partícula de 40 nm. La naturaleza de las nanopartículas obtenidas es de monodominio magnético esto debido a que el diámetro crítico que separa la transición monodominio/multidominio de la magnetita es de 60 nm.

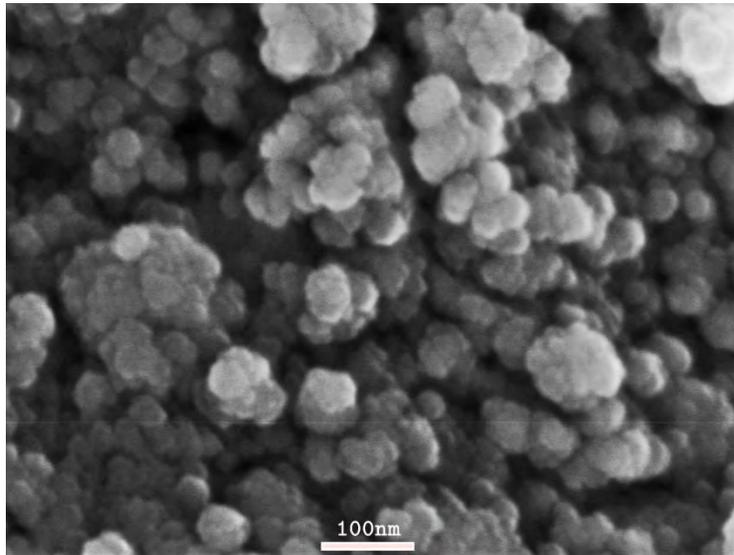


Figura 56: Micrografía obtenida por SEM del polvo tal como se obtuvo del proceso de síntesis de sonoquímica.

4.4.4 Caracterización magnética

En este apartado se presenta el ciclo de histéresis $M(H)$ obtenido por magnetometría de muestra vibrante (MMV) con un campo aplicado de ± 18 kOe a temperatura ambiente del polvo tal como se obtuvo del método de síntesis por sonoquímica durante 1 hora a 120 W de potencia de sonicación y de los obtenidos del tratamiento térmico desde 250 hasta 800 °C, los valores obtenidos de magnetización de saturación, magnetización remanente y campo coercitivo de enlistan en la tabla VII.

Como puede ser observado en la Figura 57, el polvo tal como fue obtenido del proceso de síntesis muestra una alta magnetización específica, valor esperado para este tipo de material, la forma de la curva es típica de la magnetita, correspondiente a un material de comportamiento ferromagnético. El pequeño campo coercitivo que muestra el ciclo de histéresis, se atribuye principalmente a la morfología redondeada obtenida, como es bien sabido la anisotropía magnética depende del grado de cristalinidad de las nanopartículas y su morfología, por lo tanto, una distorsión en la forma de las nanopartículas causa una modificación en los valores del campo coercitivo. El comportamiento magnético de las nanopartículas de magnetita obtenidas tiene una tendencia hacia el superparamagnetismo, esto debido al tamaño de las partículas sintetizadas las cuales son de naturaleza monodominio. Por otra parte en el ciclo de histéresis correspondiente al polvo obtenido a 250 °C de tratamiento térmico, se puede observar un decremento en la magnetización de saturación, esto debido a la fase de maghemita, la cual es una espinela cúbica deficiente de Fe^{3+} . El ciclo de histéresis presentado para el polvo correspondiente al polvo obtenido a 500 °C, muestra un débil comportamiento ferromagnético con un alto valor de campo coercitivo que es típico de la fase simple de hematita. Este comportamiento magnético junto al campo coercitivo sufren una modificación en el polvo obtenido a 800 °C, el cual también es una fase

simple de hematita, con un comportamiento débil ferromagnético, el campo coercitivo incrementa significativamente, atribuido al aumento del tamaño de partícula debido a la temperatura del tratamiento térmico.

Tabla VII: Magnetización específica (M_s), magnetización remanente (M_r), Campo coercitivo (H_c), del polvo obtenido del proceso de síntesis y de los obtenidos del tratamiento térmico desde 250 hasta 800 °C.

Muestra	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (kOe)
Tal como fue obtenida	88.8	18.6	0.17
250 °C	63.2	12.2	0.10
500 °C	0.60	0.20	2.6
800 °C	0.49	0.12	4.4

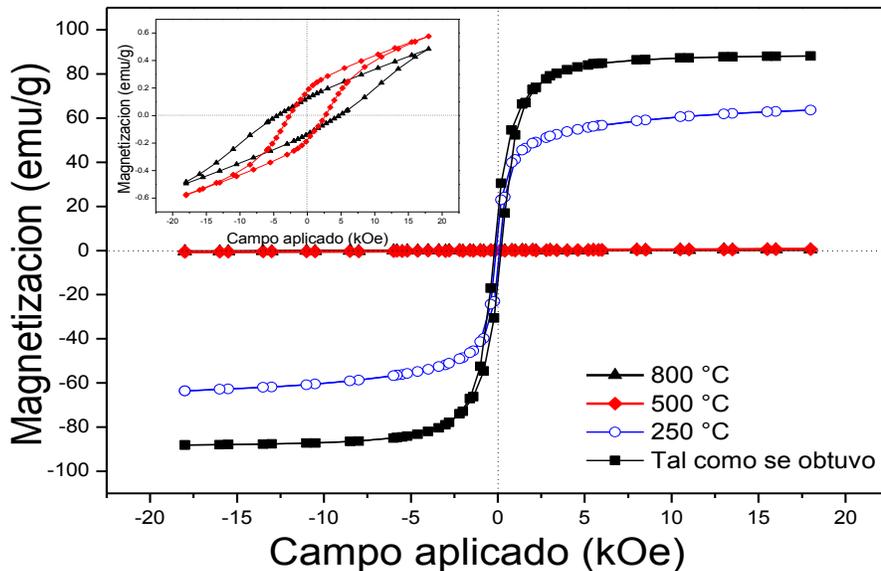


Figura 57: Ciclo de histéresis $M(H)$ del polvo obtenido por sonoquímica y de los polvos tratados térmicamente desde 250 hasta 800 °C durante 2 h.

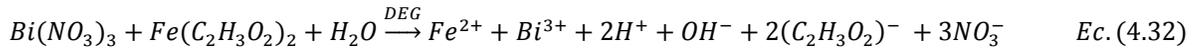
4.5 Síntesis de ferritas tipo Perovskita (BiFeO_3)

4.5.1 Análisis químico-teórico del proceso de síntesis de ferritas tipo Perovskita

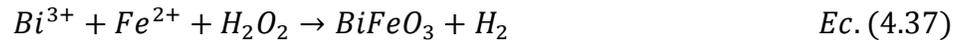
Las ferritas tipo perovskita como se ha mencionado anteriormente son de gran importancia debido a sus diversas aplicaciones a temperatura ambiente, por ser considerado uno de los materiales multiferroicos de mayor interés. Sin embargo la síntesis de una fase pura de ferrita de bismuto es de mucha controversia y es objeto de discusión en los trabajos que han sido reportados, debido a que la naturaleza de los diagramas de fase $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, no está completamente clara. Aunado a esto, en el proceso de síntesis de la compleja estructura cristalina de este material, se debe aportar una alta cantidad de energía para fomentar la difusión atómica y obtener la fase deseada, por este hecho es previsible que por el método de sonoquímica considerándolo como un método de síntesis mecánico, no pueda obtenerse la ferrita de bismuto de manera directa. A pesar de este argumento, si es posible la síntesis de la

ferrita de bismuto por sonoquímica, en el siguiente párrafo se presenta la secuencia de reacciones que se llevaría a cabo.

El proceso de síntesis inicia cuando el nitrato de bismuto y el acetato de hierro se disuelven en el solvente (DEG:H₂O), las moléculas de agua presentes quedan en principio disueltas, La parte orgánica asociada a cada ion metálico reacciona con el medio generando ácido acético y ácido nítrico disueltos en agua. De acuerdo a las reacciones:



La solución acuosa resultante se somete al proceso de sonicación, siendo el agua la primera en reaccionar por efecto de la cavitación acústica, que la disocia para formar radicales los cuales son muy reactivos y acaban formando agua oxigenada, la cual es un agente oxidante capaz de fomentar la oxidación de los iones de Bi y Fe, que es necesario para inducir la formación de la ferrita de bismuto final.



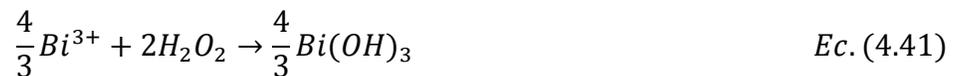
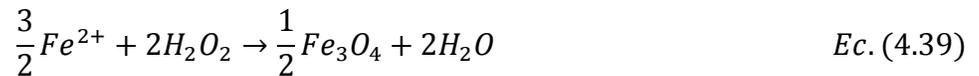
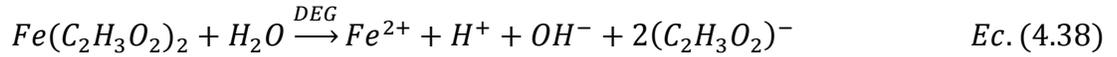
Por lo tanto en acuerdo con el análisis teórico presentado, es químicamente posible obtener una fase pura de ferrita de bismuto directamente del proceso de sonoquímica. Sin embargo desde el punto de vista de la compleja estructura cristalina no es muy probable. Bajo estos argumentos los polvos sintetizados por el método sonoquímico se someterán a un tratamiento térmico para garantizar la formación de la ferrita de bismuto y así proponer un mecanismo de síntesis real.

4.5.2 Análisis del mecanismo de reacción de nanopartículas de BiFeO₃ obtenidas por sonoquímica asistida sobre la estructura cristalina mediante difracción de Rayos X

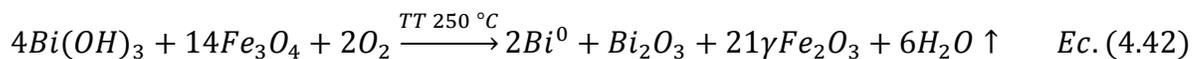
En este apartado se presentan los resultados del análisis de estructura cristalina de la síntesis de nanopartículas de ferrita de bismuto, obtenidas por irradiación de ultrasonido durante 3 horas a 95 W de potencia de sonicación, así como la temperatura del tratamiento térmico que se aplicó en un rango de 250-650 °C, así como también de la sinterización a 800 °C durante 2 horas. Los resultados obtenidos de este análisis permitieron proponer un mecanismo de reacción para la síntesis y el posterior tratamiento térmico de los polvos.

En la Figura 58 se presentan los difractogramas del polvo tal como fue obtenido del proceso de síntesis y de los polvos calcinados en un rango de temperatura desde 250 hasta 650 °C durante 2 h. En el difractograma correspondiente al polvo tal como fue obtenido del proceso de sonoquímica, puede ser observado un pico ancho asociado a fases no cristalinas (amorfo). El proceso de síntesis por sonoquímica puede representarse de la siguiente manera: las sales metálicas se disuelven completamente en el solvente, generando la hidrólisis de los

iones Bi^{3+} y Fe^{2+} , posteriormente durante la irradiación con ultrasonido, es generado el súper oxidante H_2O_2 por la sonólisis de las moléculas de agua, el cual reacciona con los iones de Bi^{3+} y Fe^{2+} . Por lo tanto, el polvo obtenido por sonoquímica, es una mezcla de compuestos amorfos de Bi^{3+} y Fe^{3+} identificados por análisis DRX como $\text{Bi}(\text{OH})_3$ (PDF-2 00-001-0898) y Fe_3O_4 (PDF-2 01-076-0958), esto de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

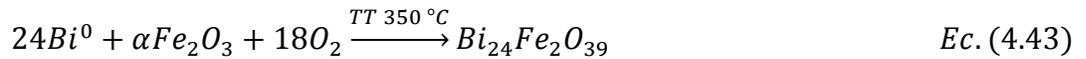


Esto indica que por el método sonoquímico no es posible sintetizar la ferrita de bismuto, por lo tanto, se requiere de un tratamiento térmico. En la misma Figura 58 se presentan los difractogramas de los polvos tratados térmicamente. Como se puede observar en el polvo calcinado a 250°C , los picos corresponden a una fase de Bi^0 (PDF-2 01-085-1330) junto con una fase identificada como Bi_2O_3 (PDF-2 03-065-1209), la presencia de esta fase es debida a la oxidación del compuesto amorfo de Bi presente en el polvo obtenido del proceso de sonoquímica. Adicionalmente se identifica un pico ubicado a 35.28° (2θ) correspondiente a la formación de la fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, esta fase es formada por la lenta oxidación de la magnetita amorfa obtenida del proceso de síntesis. Los potenciales de reducción estándar (E^0) para las reacciones redox de $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0$ y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ son 0.0308 y 0.77 V respectivamente, se determinó el potencial estándar para la reacción neta, el valor obtenido fue de 1.078 , aunque el valor obtenido confirma que la reacción es altamente oxidante (valor positivo), en la reacción se forma bismuto metálico y maghemita como reacción espontánea. La formación de bismuto metálico se debe a la oxidación del ion Fe^{2+} a Fe^{3+} que induce la reducción de Bi^{3+} [50], esto según la reacción:

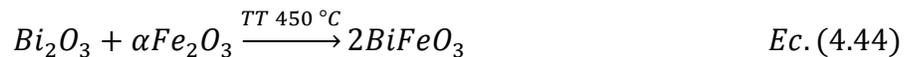


Al aumentar la temperatura a 350°C , se observa que la fase Bi_2O_3 se conserva, pero ha sufrido una transformación de estructura cristalina que va de tetragonal a monoclinica, esto debido a que los picos identificados corresponden a la fase Bi_2O_3 (PDF-2 01-076-1730), esto es atribuido al efecto del incremento de la temperatura del tratamiento térmico. Por otro lado el pico correspondiente a la fase de Bi^0 ha desaparecido por completo debido a que sufre una oxidación hacia Bi^{3+} . Adicionalmente el pico ubicado en 35.28° de 2θ presenta un aumento en su intensidad y se identificó como una fase de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Esto se debe que la temperatura del tratamiento térmico es $>300^\circ\text{C}$. La maghemita sufre una transformación topotáctica espontánea hacia la hematita, atribuido a que la energía estándar libre de Gibbs es negativa (-14.4 kJ mol $^{-1}$) [87]. Finalmente se muestran los picos correspondientes a la fase $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$

(PDF-2 00-042-0201), la formación de esta fase se atribuye al hecho de que el polvo obtenido del tratamiento térmico a 350 °C tiene una deficiencia de Fe y está enriquecido de Bi. [95]. Esto es de acuerdo con la siguiente reacción:



Adicionalmente, se pueden observar dos picos ubicados a 26.18° y 37.01° en 2 θ correspondientes a la fase BiFeO₃ (PDF-2 00-086-1518), la formación de esta fase se atribuye a la reacción entre las fases de Bi₂O₃ y α -Fe₂O₃, así como a la descomposición de Bi₂₄Fe₂O₃₉ por medio del tratamiento térmico, esta fase de ferrita de bismuto cristaliza completamente en una fase simple a 450 °C junto con una pequeña cantidad de Bi₂O₃ sin reaccionar, se puede observar también un ensanchamiento de los picos identificados, que está asociado con el tamaño nanométrico de las partículas, de acuerdo con la ecuación 4.44. En la tabla VIII se muestran los resultados de volumen en masa (%), microesfuerzo (μ s), tamaño de cristalito (nm) y parámetros de red (Å) del polvo obtenido del tratamiento térmico a 450 °C.



$$\Delta G = -662.01 - 0.0861T \left(\frac{kJ}{mol} \right) \quad Ec. (4.44a)$$

Cuando la temperatura del tratamiento térmico se incrementa a 550 °C, se producen la formación de una nueva fase, identificada como Bi₂Fe₄O₉ (PDF-2 00-025-0090). La descomposición de la fase de ferrita de bismuto a bajas temperaturas se atribuye al hecho de que existen óxidos de Bi-Fe presentes en los polvos, por lo tanto, la fase pura de BiFeO₃ no es estable, porque la energía de Gibbs para la descomposición/formación de esta composición es cercana a cero y una pequeña cantidad de óxidos presentes cambia la dirección de la reacción peritética del BiFeO₃, es decir, que las propiedades termodinámicas del BiFeO₃ son muy dependientes de las pequeñas cantidades de otros óxidos de Bi-Fe presentes, este proceso es de acuerdo con la ecuación (4.46). Finalmente, en el difractograma correspondiente al tratamiento térmico a 650 °C, los picos muestran una completa cristalización de la fase Bi₂Fe₄O₉. En este caso, la cual tiene su crecimiento sobre la base del límite interfacial. La reacción entre BiFeO₃ y Bi₂Fe₄O₉ produce una alta concentración de oxígeno, donde la volatilización del bismuto y de las vacantes de oxígeno en BiFeO₃ es acelerada.



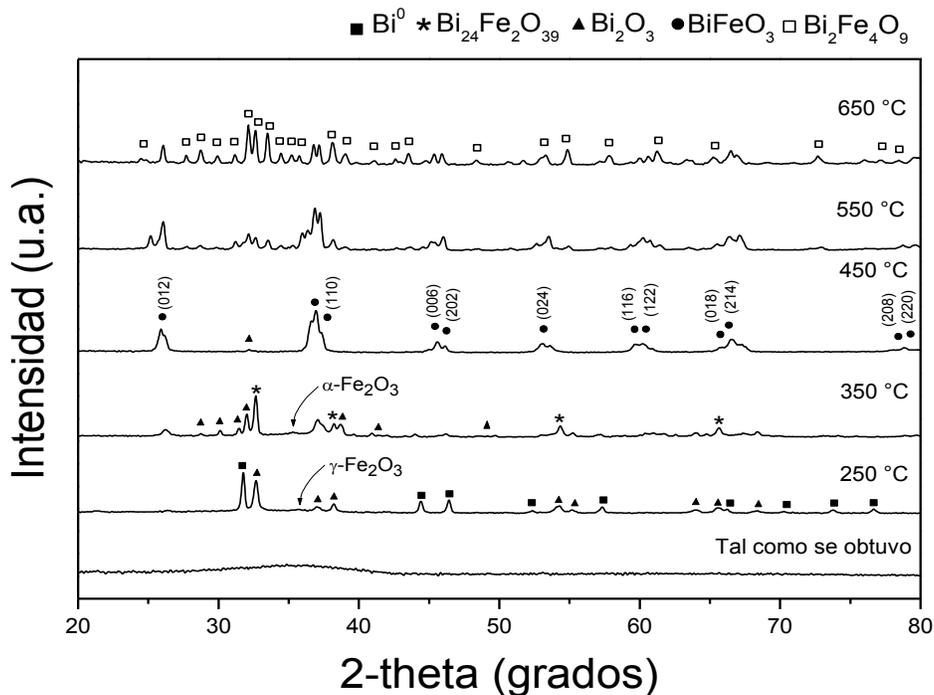


Figura 58: Difractogramas del polvo tal como se obtuvo del proceso de síntesis por sonoquímica durante 3 h, de los polvos tratados térmicamente en un rango desde 250 hasta 650 °C durante 2 h.

Por otro lado, la Figura 59(a) se muestra el difractograma del compacto sinterizado a una temperatura de 800 °C durante 2 horas en aire. Se puede observar que se conserva la fase simple de BiFeO_3 , sin embargo, los picos principales son más estrechos debido al crecimiento del tamaño de cristal por efecto del tratamiento termico aplicado; junto con una cantidad pequeña cantidad de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ sin reaccionar. La cristalización de $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ se atribuye a la cantidad de Bi_2O_3 presente en el polvo obtenido a 450 °C.

Las principales reacciones del mecanismo ocurren en el rango de 450 hasta 650 °C, descritas en las ecuaciones (4.44) y (4.45). Esto permitió realizar un análisis termodinámico de la reacción que se muestra en la ecuación (4.44). Este análisis solo se puntualizó en la reacción (4.44), debido a que depende de la reacción entre Bi_2O_3 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. El cambio en la energía libre de Gibbs entre las reacciones (4.44) y (4.45) es significativo con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico; como se muestra en la Figura 59(b), teóricamente indica que la cristalización de BiFeO_3 a 450 °C es un proceso espontaneo a bajas temperaturas con carácter exotermico, sin embargo, esta fase simple de BiFeO_3 sufre una descomposición en la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ descrita en la ecuación (4.45), la cristalización de este óxido de Bi-Fe, se atribuye a que en los polvos tratados térmicamente existe un enriquecimiento de Fe que induce la formación de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Además, tiene un valor de energía libre de Gibbs más negativo que BiFeO_3 , lo que indica una alta probabilidad de su aparición en los polvos tratados térmicamente a 550 y 650 °C. Se puede asumir entonces, que el proceso de formación/descomposición de la ferrita de bismuto a 450 °C, está más influenciada por factores cinéticos como los cambios en la energía de formación del compuesto. Por otro lado, también se puede concluir que el método sonoquímico induce la cristalización de una fase simple de ferrita de bismuto a una baja temperatura de tratamiento térmico (450 °C) y que se conserva esta fase cuando dicho

polvo es sinterizado a 800 °C. La Tabla VIII presenta el volumen de fase (%), el tamaño del cristalito (nm), microesfuerzos y parámetros de red (Å) del polvo tratado térmicamente a 450 °C y del compacto sinterizado a 800 °C; obtenidos por refinamiento Rietveld de los patrones de DRX que se muestran en la Figura 58 y 59(a).

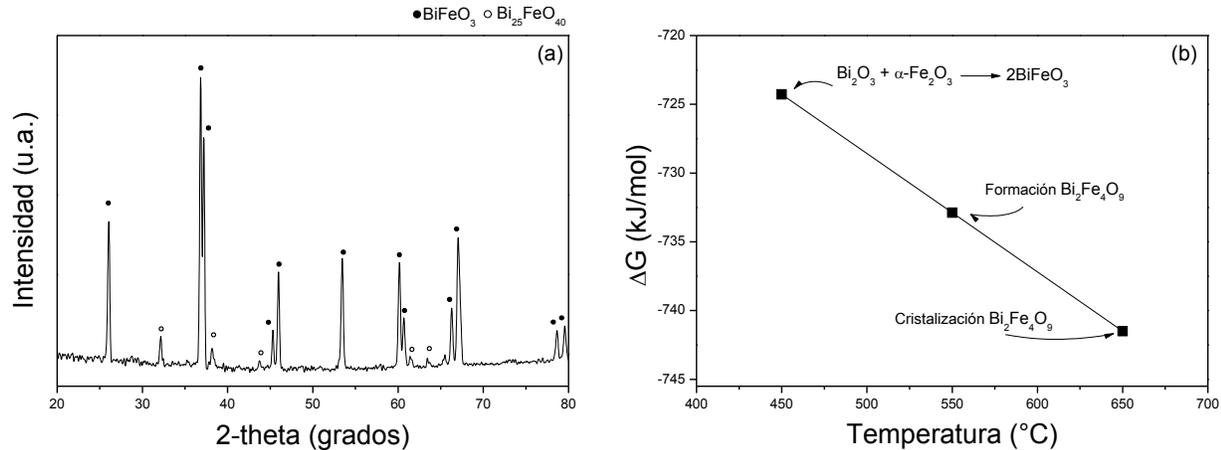


Figura 59: (a) Difractograma del compacto sinterizado a 800 °C durante 2 h. (b) Cambio en la energía libre de Gibbs de las reacciones en un rango de temperatura desde 450 hasta 650 °C.

Tabla VIII: Resultados obtenidos del refinamiento Rietveld del polvo tratado térmicamente a 450 °C y del compacto sinterizado a 800 °C durante 2 h.

Muestra	Fase, grupo espacial	#COD	wt%	μ s	D (nm)	Parámetros de red						χ^2	R_{wp}
						a(Å)	b(Å)	c(Å)	α	β	γ		
450 °C	BiFeO ₃ , R3c	4336775	97.47±1.1	(5.07±0.0016) x 10 ⁻⁴	25.15±0.62	5.57	5.57	13.86	90	90	120	0.7043	9.7780
	Bi ₂ O ₃ , P21/c	9012546	2.53±0.12	(0.056±0.002) x 10 ⁻⁴	99.6±4.6	5.84	8.16	7.50	≠90	≠90	≠90		
800 °C	BiFeO ₃ , R3c	4336775	92.75±0.0	(12.11±0.90) x 10 ⁻⁴	85.1±1.3	5.60	5.60	13.91	90	90	120	1.792	10.27
	Bi ₂₅ FeO ₄₀ , I23	4030661	7.25±0.5	(27.32±6.56) x 10 ⁻⁴	142.7±11.6	10.21	-	-	90	90	90		

4.5.3 Caracterización fisicoquímica y electrónica mediante espectroscopia de fotoelectrones de Rayos X (XPS)

El análisis XPS se llevó a cabo para investigar la composición de la superficie y la relación catiónica Bi³⁺/ Fe³⁺. El análisis se realizó sobre el polvo obtenido a 450 °C, debido a que polvo es el que muestra una fase simple de ferrita de bismuto, confirmada en el análisis DRX mencionado anteriormente. La Figura 60(a) muestra la forma de línea y la posición de los picos Fe2p_{1/2} (723 eV) y Fe2p_{3/2} (711.10 eV). Se puede observar que el pico Fe2p_{3/2} es más estrecho, con mayor intensidad y de un área mayor que Fe2p_{1/2}, además, se observa un pico ubicado en 718.4 eV, correspondiente a un pico satélite de Fe2p_{3/2}, que junto con el valor de la posición de los picos principales (Fe2p_{1/2}, Fe2p_{3/2}) confirma la presencia de la especie Fe³⁺ [96]. La Figura 60(b) muestra la forma de línea y posición de los picos del espectro correspondiente a Bi4f del polvo tratado a 450 °C, el espectro contiene dos componentes

obtenidas del método de ajuste de curva, estos picos ubicados a 159 eV ($\text{Bi}^{3+} 4f_{7/2}$) y 164 eV ($\text{Bi}^{3+} 4f_{5/2}$) corresponden al enlace Bi-O. En el espectro obtenido para O1s mostrado en la Figura 60(c), presenta dos picos obtenidos del método de ajuste de curva, ubicado a 529 eV y 532.5 eV, pertenecientes a la baja energía de enlace (LBE) y a la alta energía de enlace (HBE) de los picos de O1s respectivamente. El pico de LBE corresponde a la energía de enlace de BiFe-O_3 , mientras que el pico de HBE está asociado a la pérdida de oxígeno de la composición, la cual produce vacancias de oxígeno inducidas por la irradiación de ultrasonido durante el proceso de síntesis, esto debido a que dentro de las burbujas se generan microstreaming que alcanzan altas velocidades de 100 m s⁻¹, estos microjets de altas velocidades junto a los fuertes impactos de las burbujas sobre el líquido inducen que el material forme defectos estables en la superficie, tales como vacancias de oxígeno [97]. Estos resultados están de acuerdo con los datos típicos de XPS para una fase simple de ferrita de bismuto [98]. Los espectros obtenidos por XPS no muestran picos de fases secundarias, lo que confirma que la muestra obtenida a 450 °C es químicamente homogénea.

Los espectros resultantes del análisis fueron elaborados utilizando el software CASAXPS, específico para el tratamiento de espectros de fotoemisión, las intensidades de los principales picos de emisión de los elementos detectados (Fe2p, Bi4f y O1s) se utilizaron para calcular la composición química de la superficie y de la relación catiónica de $\text{Bi}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$. En la Figura 60(d) se muestra una curva de la relación catiónica de $\text{Bi}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ del polvo tal como se obtiene del proceso de síntesis y los polvos obtenidos del tratamiento térmico. Se observa que la relación correspondiente al polvo obtenido por irradiación de ultrasonido y los tratados térmicamente a 250 y 350 °C tienen una relación de >1, lo que indica que estos polvos tienen un enriquecimiento de Bi. Por otro lado, el polvo obtenido a 450 °C muestra una relación de 1, correspondiente a la relación elemental de la ferrita de bismuto (1:1 Bi/Fe), la pequeña desviación mostrada (0.02), se atribuye al óxido de bismuto presente en el polvo. Finalmente, al incrementar la temperatura a 550 y 650 °C, se puede observar que en ambos casos la relación catiónica tiene un valor por debajo de 1, atribuido a que en este polvo existe un enriquecimiento de Fe, que confirma la presencia de la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Estos resultados están de acuerdo con el análisis de DRX que se muestra en la Figura 58.

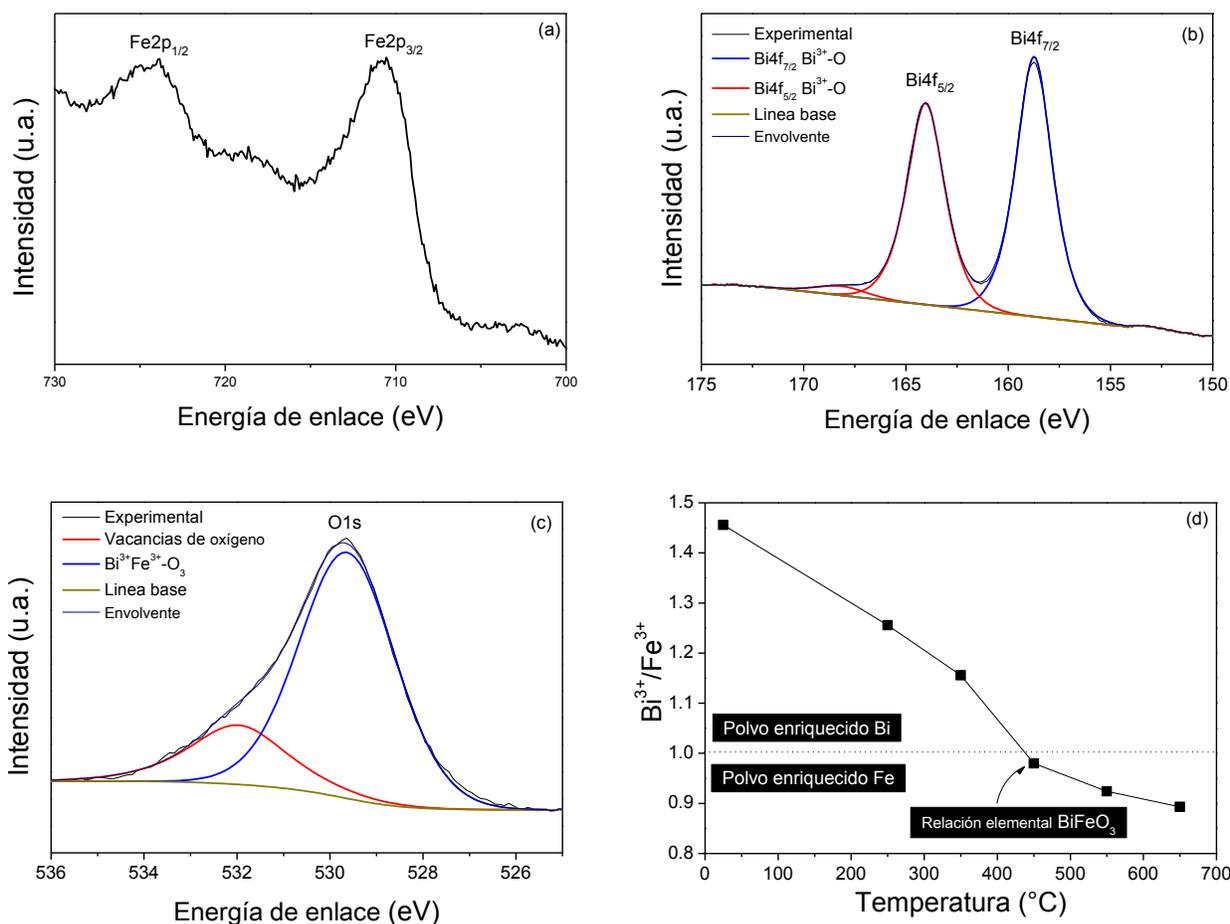


Figura 60: Espectros obtenidos mediante XPS del (a) Fe2p, (b) Bi4f y (c) O1s. (d) Relación catiónica $\text{Bi}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ del polvo tal como se obtuvo del proceso de sonoquímica y de los tratados térmicamente desde 250 hasta 650 °C durante 2h.

4.5.4 Caracterización morfológica mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión

La Figura 61 muestra las micrografías del análisis cualitativo del tamaño de partícula y la morfología obtenida por SEM y TEM. Las micrografías (a) y (b) pertenecen al polvo tal como se obtiene del proceso sonoquímico, se observa que este polvo está formado por aglomerados de nanopartículas redondeadas con un tamaño promedio de partícula de 30 nm. Por otro lado, las micrografías mostradas en (c), (d), (e) y (f) corresponden al polvo de BiFeO_3 obtenido del tratamiento térmico a 450 °C, puede ser observado que la composición está formada por aglomerados de nanopartículas con forma redondeada con una distribución de tamaño de 70 nm. Esto confirma que incluso con un aumento en el tamaño de partícula debido a la aplicación del tratamiento térmico, las partículas obtenidas tienen un tamaño de cristal menor a 64 nm confirmado por refinamiento Rietveld, el cual frustra el orden antiferromagnético tipo G típico de BiFeO_3 que contribuye a la mejora de las propiedades magnéticas del material.

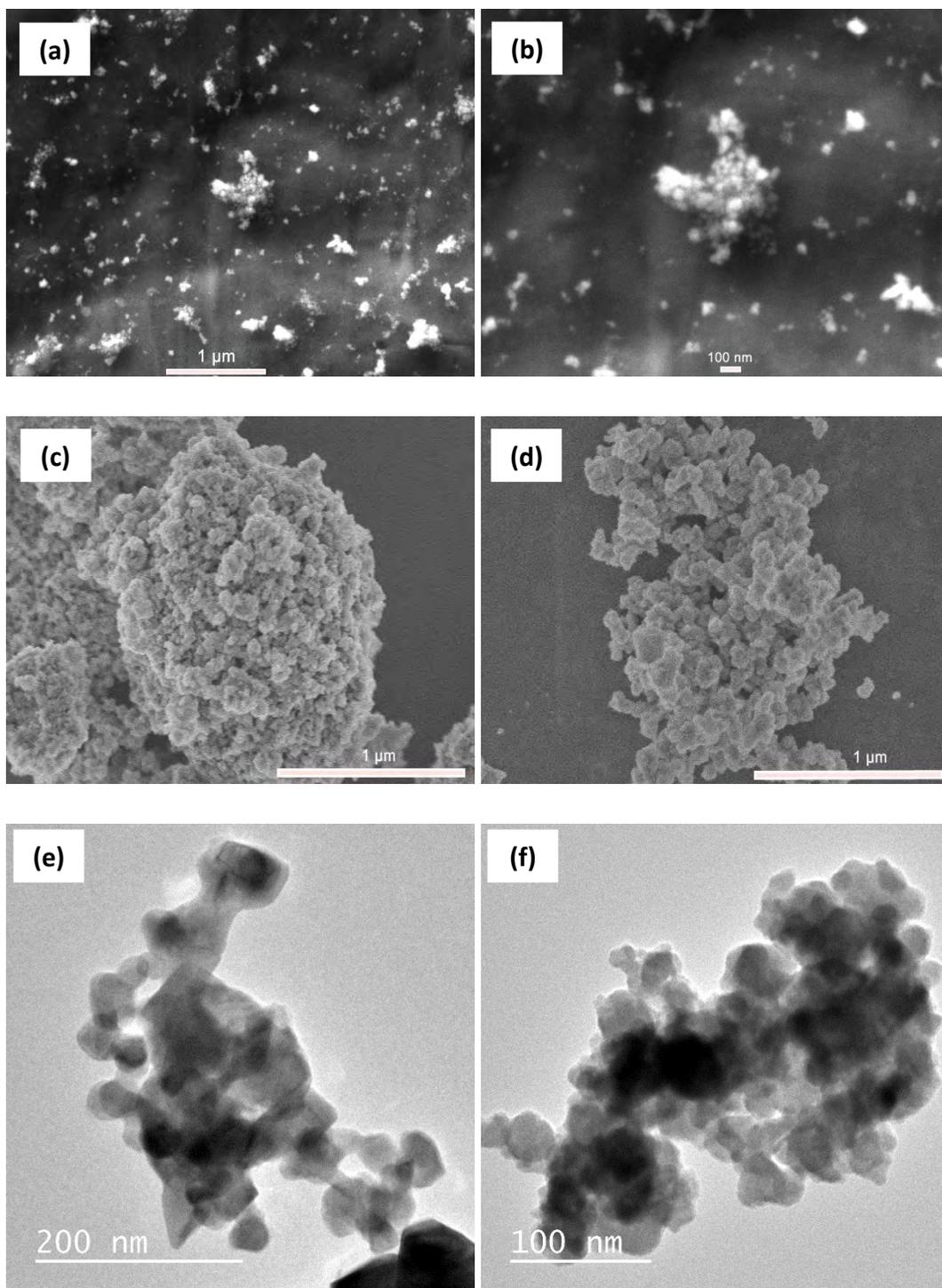


Figura 61: Micrografías SEM del polvo "tal como se obtiene" del proceso de sonoquímica (a) y (b), y el obtenido del tratamiento térmico a 450 °C (c) y (d). Micrografías TEM del polvo obtenido del tratamiento térmico a 450 °C (e) y (f).

4.5.5 Caracterización magnética mediante magnetometría de muestra vibrante

En este apartado se muestran los ciclos de histéresis $M(H)$ obtenidos por magnetometría de muestra vibrante (MMV) con un campo aplicado de ± 18 kOe a temperatura

ambiente del polvo tal como se obtuvo del método de síntesis por sonoquímica durante 3 horas así como de los obtenidos por tratamiento térmico en un rango de temperatura de 250-650°C. Adicionalmente se muestra el obtenido de la sinterización a 800 °C durante 2 horas.

En la Figura 62(a) se presenta el ciclo de histéresis correspondiente al polvo obtenido del proceso de síntesis, el cual muestra un valor de magnetización específica muy pequeño (0,20 emu/g a ± 18 kOe), la pendiente positiva está asociada a un comportamiento a la contribución de la fase de magnetita amorfa presente en el polvo. La misma Figura 62(a) presenta los ciclos de histéresis de los polvos calcinados a 250 y 350 °C, en el polvo obtenido a 250 °C se puede observar que el material muestra una magnetización específica de 0.15 emu/g a ± 18 kOe, el pequeño valor de la magnetización se debe a que el polvo contiene Bi_2O_3 y Bi^0 como fases mayoritarias junto con la fase aún en formación de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la pendiente positiva de esta curva está asociada a un comportamiento ferrimagnético debido a la contribución de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Además, en el ciclo de histéresis perteneciente al polvo tratado térmicamente a 350 °C muestra un aumento significativo de la magnetización específica (3.11 emu/g a ± 18 kOe), esto se debe a la contribución de la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cristalizada por encima de 300 °C, la forma de la curva mostrada es típica de la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. La Figura 62(b) presenta el ciclo de histéresis $M(H)$ del polvo obtenido del tratamiento térmico a 450 °C, correspondiente al polvo que contiene BiFeO_3 de fase simple, se observa un valor de magnetización específica de (1.8 emu/g a ± 18 kOe), lo que confirma que debido a que el tamaño del cristalito es inferior a 64 nm, el cicloide del espín magnético se frustra, como consecuencia hay una modificación arreglo antiferromagnético típico de la ferrita de bismuto hacia un comportamiento ferromagnético. Sin embargo, aunque es bien sabido que el efecto del tamaño nanométrico del cristalito contribuye a la mejora del comportamiento ferromagnético del material, otro factor que tiene un efecto en el ordenamiento ferromagnético, son las vacancias de oxígeno presentes en BiFeO_3 , confirmadas en el análisis XPS.

Por lo tanto, el efecto de las vacancias de oxígeno contribuye a la reducción de la superposición orbital de Fe-O, lo que da como resultado una mayor fortaleza de la interacción de superintercambio entre iones Fe^{3+} vecinos, asociada con la interacción ferromagnética. En el polvo tratado térmicamente a 550 °C, muestra una magnetización específica de 0.14 emu/g a ± 18 kOe y un valor de coercitividad de 0.08 kOe, la disminución de la magnetización específica se debe a la descomposición de la ferrita de bismuto, el campo coercitivo de este material es atribuido al crecimiento de partículas debido al tratamiento térmico. El débil comportamiento ferromagnético de este polvo, se debe a la contribución de la fase de BiFeO_3 nanocristalino aun presente en el polvo. Adicionalmente, el ciclo de histéresis $M(H)$, que pertenece al polvo obtenido del tratamiento térmico a 650 °C, se observa un comportamiento antiferromagnético, correspondiente a la fase mayoritaria $\text{Bi}_4\text{Fe}_2\text{O}_9$, con un valor de magnetización específica muy pequeño (0,12 emu/g a ± 18 kOe). Finalmente en el ciclo de histéresis perteneciente al compacto fabricado a 900 MPa y sinterizado a 800 °C durante 2 h. que muestra una forma de curva que corresponde con un ordenamiento ferromagnético débil, con un valor de magnetización específica de 0,10 emu/g a ± 18 kOe y una coercitividad de 0.685 kOe, este débil ferromagnetismo se puede explicar en base al proceso de sinterizado. Por un lado existe una distorsión de la estructura cristalina que se atribuye a la coalescencia de las nanopartículas por dicho proceso de sinterización, valores confirmados por refinamiento Rietveld, esta deformación es la posible causa de la presencia de espines no compensados que inducen la supresión del momento magnético del espín en el cicloide, aun cuando el tamaño

de cristal esta por encima del valor donde existe una transición de un ordenamiento ferromagnético hacia un antiferromagnético tipo G típico de la ferrita de bismuto.

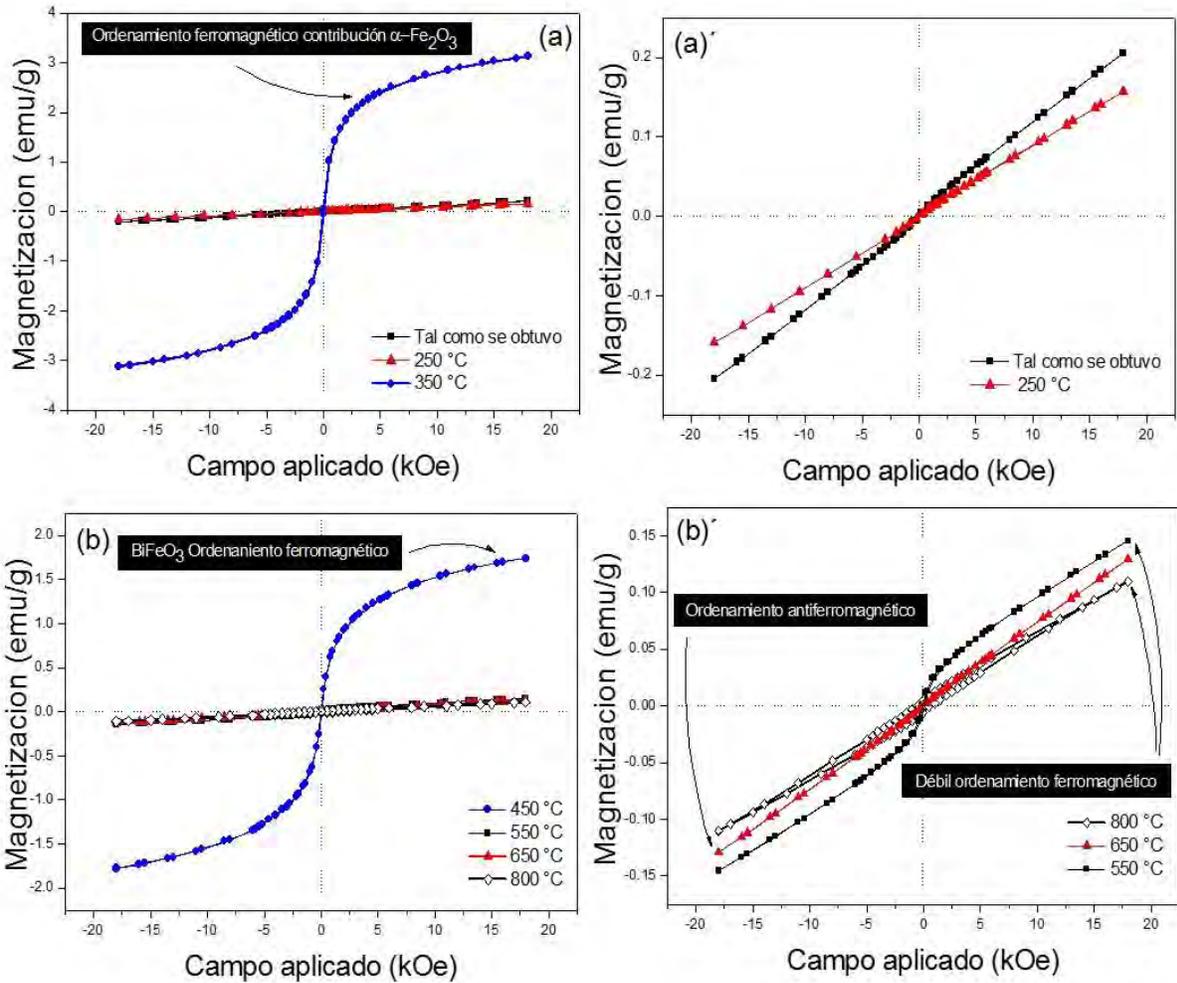


Figura 62: Ciclos de histéresis M(H), (a) del polvo tal como se obtiene hasta 350 °C, (b) de los tratados térmicamente desde 450 hasta 650 °C durante y del compacto sinterizado a 800 °C durante 2 h.

Conclusiones

En la primer parte de este trabajo doctoral se sintetizaron exitosamente nanopartículas de ferritas hexagonales de estroncio por sonoquímica asistida con tratamiento térmico en un rango de 300 a 1050 °C, aplicando radiación de ultrasonido a una solución de sales precursoras en DEG:H₂O. La variación y posterior análisis de los principales parámetros del método (tiempo de irradiación de ultrasonido y variación de la potencia de sonicación aplicada) juega un papel importante en la obtención de materiales con diferentes características y propiedades físico-químicas. En cuanto al efecto de la variación del tiempo (10 min, 1h y 3 h) de sonicación se sintetizaron nanopartículas de hexaferrita de estroncio, la cual completó su formación a los 800 °C de tratamiento térmico comprobando el mecanismo de reacción propuesto. Los valores en cuanto a las propiedades magnéticas (62 emu/g a 18 kOe y 6.25 kOe de campo coercitivo) fueron más altos de los reportados por otros métodos de síntesis. El efecto de la variación del tiempo se exhibe en los polvos "tal como se obtuvieron" del proceso de síntesis, para altos tiempos de sonicación (por encima de 3 h) se induce la cristalización de fases amorfas y promueve un decremento en el tamaño de cristal en comparación a los resultados obtenidos en cortos tiempos de sonicación.

Por otra parte en cuanto al efecto de la variación de la potencia de sonicación aplicada (120, 180 y 240 w), en la síntesis de nanopartículas de SrFe₁₂O₁₉ mediante sonoquímica asistida de una mezcla de sales metálicas disueltas en una solución de poliol compuesta por DEG:H₂O. Los resultados confirmaron una influencia notable de la variación de la potencia de sonicación sobre la estructura cristalina, el tamaño del cristal, el tamaño de partícula, la morfología y las propiedades magnéticas. Los polvos tal como fueron obtenidos del método de síntesis se identificaron como una fase de Fe₃O₄, que mostró un incremento en el grado de cristalinidad con el aumento de la potencia de sonicación aplicada; junto con otra fase identificada como SrCO₃, la síntesis de hexaferrita de estroncio fue inducida después de que la mezcla estuvo sujeta a un tratamiento térmico a 800, 900 y 1050 °C en aire. Los polvos obtenidos a mayor potencia de sonicación aplicada (180 y 240 W) tuvieron una mayor presencia de impurezas en su composición debido a un exceso de Fe³⁺ tales como α-Fe₂O₃, FeO y una fase tipo perovskita SrFeO_{2.5}; esta última fase se obtuvo en los polvos a 800 °C, y se considera la causa principal de la formación de un ciclo de histéresis conocido como "cintura de avispa" o también conocido como Perminvar. El tratamiento térmico a 900 °C indicó la formación completa de hexaferrita de estroncio y a 1050 °C, se obtuvo una fase simple. Las propiedades magnéticas de las partículas de SrFe₁₂O₁₉ obtenidas a 120 W de potencia de sonicación y 1050 °C mostraron una alta magnetización específica de 67.15 emu/g a 18 kOe de campo aplicado, y una coercitividad de 0.59 kOe. Adicionalmente las nanopartículas obtenidas muestran un tamaño promedio de 66.81 nm, lo que indica un comportamiento superparamagnético, además, de una morfología esférica, que fue confirmada por SEM. Por lo tanto, los efectos en el incremento de la potencia de sonicación aplicada a los polvos obtenidos del proceso de síntesis produjeron un mayor porcentaje en volumen de la fase Fe₃O₄, promovieron un alto grado de cristalinidad y una disminución en el tamaño del cristal. Además, produjo una cristalización de fases secundarias en los polvos obtenidos a 120, 180 y 240 W cuando se trató térmicamente. El uso de altas potencias de sonicación (180 y 240 W) promovió una aglomeración de las partículas obtenidas y una modificación en su morfología. Las propiedades magnéticas se vieron afectadas por las impurezas presentes en los polvos,

que tuvieron un efecto directo sobre las interacciones magnéticas del material, dando como resultado cambios significativos en las propiedades magnéticas de las nanopartículas de hexaferrita de estroncio obtenidas. Se puede concluir, en acuerdo con los resultados discutidos anteriormente, que es conveniente utilizar una potencia de sonicación aplicada de 120 W para la síntesis de una fase simple de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, que esté libre de fases secundarias y con notables propiedades magnéticas.

En la segunda parte de este trabajo se sintetizaron exitosamente nanopartículas de estructura cúbica y pseudocúbica de composición química Fe_3O_4 y BiFeO_3 respectivamente. En la síntesis de nanopartículas de estructura cúbica por irradiación de ultrasonido durante 1 hora a 120 W de potencia de sonicación, el análisis de estructura cristalina confirmó la identificación de una fase con una estructura conocida como espinela inversa que pertenece a la Fe_3O_4 , además, las nanopartículas sintetizadas mostraron notables propiedades magnéticas con una alta magnetización específica de 88.8 emu/g con un comportamiento de tendencia superparamagnética atribuido a su naturaleza de monodominio magnético, a la morfología esférica mostrada en las partículas y al tamaño de partícula obtenido, el cual fue de 40 nm; resultados obtenidos de la caracterización magnética y análisis SEM respectivamente. Posteriormente el polvo obtenido del proceso de síntesis, fue sometido a un tratamiento térmico en un rango de temperaturas desde 250 hasta 800 °C, donde se obtuvo una fase metaestable de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 250 °C, la cual sufre una transformación hacia una fase de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 500 °C y que se conserva a 800 °C. Se puede concluir de este grupo de experimentos que los efectos y condiciones extremas de temperatura, presión y altas velocidades de enfriamiento inducidas por el fenómeno de la cavitación acústica generada por la irradiación de ultrasonido en un medio acuoso; aporta la energía necesaria para la generación de núcleos y posterior crecimiento de cristalitos. Además propicia la difusión de átomos para la síntesis de una fase simple de Fe_3O_4 con un alto grado de cristalinidad, por lo tanto se puede considerar al método de la sonoquímica como un método de síntesis químico.

Finalmente, se sintetizaron nanopartículas de BiFeO_3 de una mezcla de nitrato de bismuto y acetato de hierro disuelto en una solución de poliólica y posteriormente irradiada con ultrasonido durante 3 horas a 95 W de potencia de sonicación, los polvos obtenidos del proceso de síntesis sonoquímica fue una mezcla de fases amorfas de $\text{Bi}(\text{OH})_3$ y Fe_3O_4 , que sufre una transformación a 250 °C en Bi^0 por la reducción del ion Bi^{3+} , junto con Bi_2O_3 , la oxidación de la especie Fe^{2+} a Fe^{3+} induce la formación de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cuando la temperatura aumenta a 350 °C, el polvo obtenido contiene Bi_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y una fase intermedia $\text{Bi}_{24}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$. Es posible obtener BiFeO_3 de fase simple a 450 °C, esta temperatura es menor que la reportada por otros métodos de síntesis (650-800 °C), esta fase simple de ferrita de bismuto se descompone en $\text{Bi}_4\text{Fe}_2\text{O}_9$ a 550 y 650 °C, respectivamente. Los resultados obtenidos por XPS presentan una homogeneidad en la composición química, la relación $\text{Bi}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ indica que el material está libre de otros óxidos de Bi-Fe en el material obtenido a 450 °C. Además, muestra una alta magnetización específica de 1.8 emu/g, debido al tamaño nanométrico de cristalito obtenido (25 nm), el cual frustra el cicloide del espín con una longitud de onda de 64 nm, lo que confirma que las partículas obtenidas tienen un orden ferromagnético. Cuando el polvo obtenido a 450 °C se compacta a 900 MPa y se sinteriza a 800 °C durante 2 h, la fase de BiFeO_3 se conserva y presenta un ordenamiento ferromagnético débil. En comparación con otros autores, los resultados de estructura cristalina permitieron realizar un estudio sistemático mediante un análisis termodinámico, que confirma que el mecanismo de reacción propuesto describe en

detalle el proceso de síntesis de nanopartículas de ferrita de bismuto obtenidas por sonoquímica, y es útil para comprender de una manera más completa el proceso de síntesis de los polvos obtenidos, así como de las transformaciones que se experimentan en el tratamiento térmico.

La metodología de los procesos de síntesis por sonoquímica llevados a cabo en este trabajo doctoral, contribuye en el mejor entendimiento del proceso en sí, debido a que en la actualidad el gran potencial de este proceso de síntesis aún está en desarrollo. Adicionalmente se llevó a cabo no solo la síntesis por parámetros establecidos y definidos; si no que el proceso llegó a un control adecuado y como consecuencia de ello se logró su optimización. En el entendimiento de que en algunos casos fue necesario la aplicación de un tratamiento térmico que aportara la energía adicional para obtener la composición deseada, el método de sonoquímica induce la generación de fases previas a las composiciones sintetizadas como productos finales; por lo tanto, las temperaturas del tratamiento térmico son por debajo de las reportadas por otros métodos de síntesis.

Los materiales sintetizados, exhiben buenas propiedades físico-químicas y magnéticas comparables y en casos particulares más altas que las reportadas por otros métodos de síntesis. Confirmando así que el método de síntesis por sonoquímica asistida, desde el punto de vista como método de síntesis mecánico y químico para la síntesis de nanopartículas de ferritas hexagonales, cúbicas y tipo perovskita es más eficiente, flexible, de mayor control, más económico además de ser amigable con el medio ambiente al utilizar precursores y solventes de baja toxicidad. El proceso de sonoquímica tiene características interesantes, siendo de gran de interés en la investigación actual, y como objetivo principal, que los materiales obtenidos de la misma, tengan un impacto real en la vida diaria de nuestra sociedad.

Bibliografía

- [1] R. Valenzuela , "Novel applications of ferrites.," *Physics Research International*, no. article ID5918, 9 pages., 2012.
- [2] W. Yongfei, L. Qiaoling, Z. Cunrui and L. Baodon, "Effect of Fe/Sr mole ratios on the formation and magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ microtubules prepared by sol-gel method.," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, vol. 321, pp. 3368-3372, 2009.
- [3] U. Rashid, P. Southerm, J. A. Darr, S. Awan and S. Manzoor, "Strontium hexaferrite (SrFe₁₂O₁₉) based composites for hyperthermia applications.," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, vol. 344, pp. 134-139, 2013.
- [4] P. Jihoon, H. Yang-Ki, K. Seong-Gon, K. Shunho, S. I. Laalitha, L. Jaejin and A. Sung-Yong, "Maximum energy product at elevated temperatures for hexagonal strontium ferrite (SrFe₁₂O₁₉) magnet.," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 355, pp. 1-6, 2014.
- [5] A. M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús, C. A. Cortés-Escobedo, S. Díaz-De la Torre and R. Valenzuela, "Synthesis of M-type SrFe₁₂O₁₉ by mechanochemical synthesis assisted by Spark Plasma Sintering.," *Journal of Alloys and Compounds.*, 2014 under review..
- [6] P. R.C., "Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics.," *Progress Mat. Sci.*, Vols. 57-7, pp. 1191-1334, 2012.
- [7] L. Junliang, L. Ping, Z. Xingkai, P. Dongjun, Z. Peng and Z. Ming, "Synthesis and properties of single domain sphere-shaped barium hexaferrite nano powders via an ultrasonic-assisted coprecipitation route.," *Ultrasonic Sonochemistry.*, p. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.08.001>, 2014.
- [8] B. Rao-Reedy, T. Sivsankar, M. Sivakumar and V. S. Molholkar, "Physical cavitation synthesis of Zinc particles.," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 17, pp. 416-426, 2010.
- [9] A. Ataie and S. Heshmati-Manesh, "Synthesis of ultra-fine particles of strontium hexaferrite by a modified co-precipitation method.," *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vols. 21(10-11), pp. 1951-1955, 2001.
- [10] J. Wang, P. F. Chong, S. C. Ng and L. M. Gan, "Microemulsion processing of manganese zinc ferrites.," *Materials Letters*, vol. 30, pp. 217-221, 1997.
- [11] T. T. Viet Nga, N. P. Duong and T. D. Hien, "Key step in the synthesis of ultrafine strontium ferrite powders (SrFe₁₂O₁₉) by sol-gel method," *Journal of alloys and Compounds.*, vol. 610, pp. 630-634, 2014.

- [12] "Synthesis and characterization of SrFe₁₂O₁₉ powder obtained by hydrothermal process.," *J. Alloys Comp.*, Vols. 496(1-2), pp. 306-312, 2010.
- [13] J. Szépvölgy, I. Mohai, J. Gubilza and I. Sáray, "RF thermal plasma synthesis of ferrite nanopowders from metallurgical wastes.," *Key Engineering Materials.*, Vols. 264-268, pp. 2359-2362, 2004.
- [14] S. Bid and S. K. Pradhan, "Preparation of zinc ferrite by high-energy ball milling and microstructure characterization by Rietveld's analysis.," *Materials Chemistry and Physics.*, vol. 82, pp. 27-37, 2003.
- [15] R. Galindo, N. Menendez, P. Crespo, V. Velasco, O. Bomati-Miguel, D. Díaz-Fernandez and P. Herrasti, "Comparison of different methodologies for obtaining nickel nanoferrites.," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, vol. 361, pp. 118-125, 2014.
- [16] R. B. Reddy, T. Sivansankar, M. Sivakumar and V. S. Moholkar, "Physical face of ultrasonic cavitation synthesis of zinc ferrite particles.," *Ultrasonics Sonochemistry.*, vol. 17, pp. 416-426, 2010.
- [17] L. Cabrera, S. Gutierrez, P. Herrasti and D. Reyman, "Sonochemical synthesis of magnetite.," *Physics Procedia.*, vol. 3, pp. 89-94, 2010.
- [18] G. Marchegiani, P. Imperatori, A. Mari, L. Pilloni, A. Chiolerio, P. Allia, P. Tiberto and L. Suber, "Sonochemical synthesis of versatile hydrophilic magnetite nanoparticles.," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 19, pp. 877-882, 2012.
- [19] M. Sivakumar, A. Gedanken, W. Zhong, Y. W. Du, D. Bhattacharya, Y. Yeshurun and I. Felner, "Nanophase formation of strontium hexaferrite fine powder by sonochemical method using Fe(CO)₅.," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 268, pp. 95-104, 2004.
- [20] D. Ghanbari, M. Salavati-Niasari and M. Ghasemi-Kooch, "A sonochemical method for synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles and thermal stable PVA-based magnetic nanocomposite.," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.*, vol. 20, p. 3970–3974, 2014.
- [21] H. A. Choudhury, A. Choudhary, M. Sivakumar and V. S. Moholkar, "Mechanistic investigation of the sonochemical synthesis of zinc ferrite.," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 20, p. 294–302, 2013.
- [22] T. R. Bastami and M. H. Entezari, "A novel approach for the synthesis of superparamagnetic Mn₃O₄ nanocrystals by ultrasonic bath.," *Ultrasonics Sonochemistry.*, vol. 19, p. 560–569, 2012.
- [23] T. R. Bastami and M. H. Entezari, "High stable suspension of magnetite nanoparticles in ethanol by using sono-synthesized nanomagnetite in polyol medium.," *Materials Research Bulletin*, vol. 48, pp. 3149-3156, 2013.

- [24] A. Hassanjani-Roshan, M. Reza Vaezib, A. Shokuhfar and Z. Rajabalic, "Synthesis of iron oxide nanoparticles via sonochemical method and their characterization.," *Particuology.*, vol. 9, p. 95–99, 2011.
- [25] Q. W. Liu, X. C. Hu, G. C. Hadjipanayis and M. Yue, "Fabrication and characterization of Fe nanoparticles by sonochemistry method.," *Materials Letters.*, vol. 131, pp. 266-268, 2014.
- [26] S. Das., R. Rana, S. M. Mursalin, P. Rana and A. Sen, "Sonochemically prepared nanosized BiFeO₃ as novel SO₂ sensor.," *Sensor and Actuators B: Chemical*, vol. 218, pp. 122-127, 2015.
- [27] T. Soltani and M. H. Entezari, "Sono-synthesis of bismuth ferrite nanoparticles with high photocatalytic activity in degradation of Rhodamine B under solar light irradiation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 223, pp. 145-154, 2013.
- [28] http://www.windows2universe.org/physical_science/magnetism/magnetic_materials.html&lang, recuperado en agosto 2015. [Online].
- [29] J. Livingston, "The history of permanent-magnet materials.," *JOM*, vol. 42(2), pp. 30-34, 1990.
- [30] http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/088/html/sec_11.html, rescatado Septiembre 1025. [Online].
- [31] G.-G. M.R., Síntesis y caracterización de ferrita de níquel y su aplicación. (Tesis Doctoral), UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID., 2013.
- [32] H. Fisher, Magnetic and spectroscopic investigacions of mineral transformations in mixed-valence oxides and magnesium silicates, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 2008, p. 137.
- [33] M. W. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*, N Y, New York: Taylor & Francis Group, 2003.
- [34] R. C. Buchanan, "Ceramic materials for electronics," vol. 25, 2004.
- [35] M. Sugimoto, "The past, present, and future of ferrites.," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 82(2), pp. 269-280, 1999.
- [36] R. Petrie, "Permanent magnet material from loadstone to rare earth cobalt. in Electrical Electronics Insulation," *Electrical Electronics Insulation Conference and Electrical Manufacturing & Coil Winding Conference.*, 1995.
- [37] R. Schmidberger and H. Franke, "Hard ferrite powder and process for the preparation thereof," *Google Patents.*, 1982.
- [38] M. Pardavi-Horvath, "Microwave applications of soft ferrites.," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 215, pp. 171-183, 2000.

- [39] H. Hibst, "Hexagonal ferrites from melts and aqueous solutions, magnetic recording materials.," *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 21(4), pp. 270-282, 1982.
- [40] F. Sánchez-De Jesus, A. M. Bolarín-Miró, C. A. Cortés-Escobedo, R. Valenzuela and S. Ammar, "Mechanosynthesis, crystal structure and magnetic characterization of M-type SrFe₁₂O₁₉," *Ceramic International*, vol. 40, pp. 4033-4038, 2014.
- [41] R. Martínez García, V. Bilovol, L. M. Scolovsky and K. Pirota, "Evidence of existence of metastable SrFe₁₂O₁₉ nanoparticles.," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, vol. 323, pp. 3022-3026, 2011.
- [42] L. I. Liyanage, S. Kim, Y. K. Hong, J. H. Park and S. C. Erwin, "Theory of magnetic enhancement in strontium hexaferrite through Zn-Sn pair substitution.," *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, vol. 348, pp. 75-81, 2013.
- [43] J. Töpfer, D. Seifert, J. M. Le Breton, F. Langenhorst and V. Chlan, "Hexagonal ferrites of X-, W-, and M-type in the system Sr-Fe-O: A comparative study," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 226, pp. 133-141, 2015.
- [44] M. Ganjali, M. Ganjali, A. Eskandari and M. Aminzare, *Effect of Heat Treatment on Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline SrFe₁₂O₁₉ Hexaferrite synthesized by Co-Precipitation Method*, vol. 1, pp. 41-48, 2013.
- [45] L. L. Lang, J. Xu, Z. Z. Li, W. H. Qi, G. D. Tang, Z. F. Shang, X. Y. Zhang and L. Q. Wu, "Study of the magnetic structure and the cation distributions in MnCo spinel ferrites," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 462, pp. 47-53, 2015.
- [46] A. Zakaria , F. Nesa, M. Khan , T. K. Datta, S. Aktar and S. I. Liba, "Cation distribution and crystallographic characterization of the spinel oxides MgCr_xFe_{2-x}O₄ by neutron diffraction," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 633, pp. 115-119, 2015.
- [47] B. P. Flores Torres , *Síntesis y caracterización de BiFeO₃ dopado con Pr, Tb, y Er mediante depósito químico*, Ciudad de México , Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, 2014.
- [48] J. Wu, Z. Fan, D. Xiao, J. Zhu and J. Wang, "Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: Ceramics bulks, thin films and nanostructures.," *Progress in Materials Science*, vol. 84, pp. 335-402, 2016.
- [49] M. S. Bernardo, "Synthesis, microstructure and properties of BiFeO₃-based multiferroic materials: A review," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 53, pp. 1-14, 2014.

- [50] F. Pedro-García, F. Sánchez-De Jesús, C. A. Cortés-Escobedo, A. Barba-Pingarrón and A. M. Bolarín-Miró, "Mechanically assisted synthesis of multiferroic BiFeO₃: Effect of synthesis parameters," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 711, pp. 77-84, 2017.
- [51] R. Safi and H. Shokrollahi, "Physics, chemistry and synthesis methods of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO₃), as a ferroelectric-magnetic material," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 40, pp. 6-15, 2012.
- [52] J. De-Chang, X. Jia-Huan, K. Hua, W. Wen and Z. YU, "Structure and multiferroic properties of BiFeO₃," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 29, pp. 3099-3101, 2009.
- [53] D. Dutta, O. Jayakumar, A. Tyagi, K. Gijira, C. Piali and G. Sharma, "Effect of doping on the morphology and multiferroic properties of BiFeO₃ nanorods," *Nanoscale*, vol. 2, pp. 1149-1154, 2010.
- [54] P. Ginno, J. Vega, R. Uzuriaga and G. P. Ruiz, "Preparación de nanopartículas de magnetita por los métodos sol-gel y precipitación: estudio de la composición química y estructura," *Revista de la Sociedad Química del Perú*, vol. 78, pp. 170-182.
- [55] S. F. Hasany, I. Ahmed, J. Rajan and A. Rehman, "Systematic Review of the preparation techniques of iron oxide magnetic nanoparticles," *Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 2(6), pp. 148-158, 2012.
- [56] P. Vera-Serna, A. M. Bolarín-Miró, F. Sánchez- De Jesús and A. Martínez-Luévanos, "Mecanosíntesis y caracterización de ferrita de manganeso," *Superficies y vacío*, vol. 24, pp. 34-38, 2011.
- [57] K. S. Suslick, Y. Didenko, M. M. Fang, T. Hyeon, K. J. Kolbeck, W. B. McNamara III, M. M. Mdleleni and M. Wong, "Acoustic cavitation and its consequences," *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1999.
- [58] J. Arroyo C. and J. Flores V., "Degradación ultrasónica de contaminantes orgánicos," *Rev. Per. Quím. Ing. Quím.*, vol. 4, pp. 3-14, 2001.
- [59] T. J. Mason, "Some neglected or rejected paths in sonochemistry – A very personal view.," *Ultrasonics Sonochemistry*, (2014) <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.11.014>.
- [60] C. A. Ávila-Orta, P. González-Morones, C. J. Espinoza-González, J. G. Martínez-Colunga, M. J. Neira-Velázquez, A. Sáenz-Galindo and L. I. López-López, "Toward Greener Chemistry Methods for Preparation of Hybrid Polymer Materials Based on Carbon Nanotubes.," in *INTECH 2013* <http://dx.doi.org/10.5772/51257>.
- [61] D. Chen, S. K. Sharma and A. Mudhoo, *Handbook on Applications of Ultrasound Sonochemistry for Sustainability*, Taylor & Francis Group., 2012.

- [62] W. T. Richards and A. L. Loomis , "The Chemical Effects of High Frequency Sound Waves. I. A Preliminary Study.," *Journal of the American Chemical Society*., vol. 49, pp. 3086-3089, 1927.
- [63] J. Pinkas, "Sonochemical Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles. Department of ChemistryMasaryk University".
- [64] J. M. Monteagudo, A. Durán , I. San Martín and S. García , "Ultrasound-assisted homogeneous photocatalytic degradation degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution.," *Applied Catalysis B: Environmental*., vol. 152–153, p. 59–67, 2014.
- [65] G. A., "Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials.," *Ultrasonics Sonochemistry*., vol. 11, p. 47–55, 2004.
- [66] S. K.L., "Sonochemistry.," *secCCC01046.1.41.1.2*.
- [67] G. R. L., Síntesis Sonoquímica de TiO₂ y estudio de sus propiedades optoelectrónicas. (Tesis Doctoral), Instituto Politécnico Nacional, México D.F., 2009.
- [68] S. Kiel, O. Grindberg, N. Perkas, J. Charnet, H. Kepner and A. Gedanken, "Forming nanoparticles of water-soluble ionic molecules and embedding them into polymer and glass substrates," *Beilstein Journal of Nanotechnology*., vol. 3, p. 267–276, 2012.
- [69] F. Dang, N. Enomoto, J. Hojo and K. Enpuku, "Sonochemical synthesis of monodispersed magnetite nanoparticles by using an ethanol–water mixed solvent.," *Ultrasonics Sonochemistry*., vol. 16, p. 649–654, 2009.
- [70] R. F. Hoffmann, I. Hua and R. Hochemer, "Applition of ultasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water.," *Ultrasonics Sonochemistry*., vol. 3, pp. S 163-S 172, 1996.
- [71] " (<http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/22520/Capitulo1.pdf>), rescatado el 26 de Febrero del 2015."
- [72] D. Shirley, "High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold," *Phys. Rev. B*., vol. 5, pp. 4709-4714, 1972.
- [73] S. Tanuma, C. Powell and D. Penn, "Calcilations of electron inelastic mean free paths. IX. DAta for 41 elemetal solids over the 50 eV to 30 keV range," *Surf. Interface Anal.*, vol. 43, pp. 689-713, 2011.
- [74] J. Scofield, "Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV," *J. Electron Sprectros. Relat. Phenomena*, vol. 8, pp. 129-137, 1976.
- [75] D. Briggs and M. Seah, "Practical surface analisys by Auger and X-ray photoelectron sprectoscopy," vol. Apendix 4, pp. 477-509, 1983.

- [76] B. Weber, R. Betz, W. Bauer and S. Schlamp, "Crystal Structure of Iron (II) Acetate," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 637, pp. 102-107, 2011.
- [77] M. Kiyama, "Conditions for the formation of Fe₃O₄ by the Air Oxidation of Fe(OH)₂ suspensions.," *Bulletin of the Chemical Society of Japan.*, vol. 47, pp. 1646-1650, 1974.
- [78] Y. Cudennec and A. Lecerf, "Topotactic transformation of goethite and lepidocrocite into hematite and maghemite.," *Solid State Science.*, vol. 7, pp. 520-529, 2005.
- [79] U. Schwertmann, "Iron Oxide," *Encyclopedia of Solid Science*, 2008.
- [80] F. Israr, D. Kim, Y. Kim, S. Oh, K. Ng and W. Chun, "Synthesis of porous Cu-BTC with ultrasonic treatment: effects of ultrasonics power and solvent condition," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 29, pp. 186-193, 2016.
- [81] A. Bailey, E. Honold and E. Skau, "Topochemical mechanisms involved in the preparation and deacetylation of partially acetylated cottons," *Text. Res. J.* , vol. 28(10), pp. 861-873, 1958.
- [82] A. Xia, C. Zou, L. Chen, C. Jin and Yaohui, "Hexagonal SrFe₁₂O₁₉ ferrites: Hydrothermal synthesis and their properties.," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 332, pp. 186-191, 2013.
- [83] A. Nemury , M. Weiss, I. Gainutdinov, V. Boldyrev and R. Schollhorn, "Room temperature electrochemical redox reactions of the defect Perovskite SrFeO_{2.5-x}," *Chem. Mater.*, vol. 10, pp. 2403-2411, 1998.
- [84] B. Zhao, Y. Wang, H. Guo, J. Wang, Y. He, Z. Jiao and M. Wu, "Iron oxide (III) nanoparticles fabricated by electron beam irradiation method.," *Material Science-Poland*, vol. 25, 2007.
- [85] R. Hazen, "Wuestite (Fe_{1-x}O): A review of its defect structure and physical properties," *Rev. Geophys. Spa. Phys.*, vol. 22, pp. 37-46, 1984.
- [86] V. Young and T. Otagawa, "XPS studies on strontium compounds.," *Applications of the Surface Science* , vol. 20, pp. 228-248, 1985.
- [87] R. Palomino, A. Bolarín Miró, F. Tenorio, F. Sánchez De Jesús, C. Cortés Escobedo and S. Ammar, "Sonochemical assisted synthesis of SrFe₁₂O₁₉ nanoparticles," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 29, pp. 470-475, 2016.
- [88] L. Bennett and E. Torre, "Analysis of wasp-waist loops," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, pp. 10E502-1 - 10W502-3, 2005.
- [89] O. Eckert, "Ferrites with constricted loops and thermal magnetic treatment," *Conventions on Ferrites* , vol. Paper No. 2233 R, pp. 428-432, 1956.

- [90] F. Gonzalez Tenorio, A. Bolarín Miró , F. Sánchez De Jesús and C. Cortés Escobedo, "Mechanism and microstructural evolution of polyol mediated synthesis of nanostructure M- type SrFe₁₂O₁₉," *J. Magn. Mater.*, vol. 407, pp. 188-194, 2016.
- [91] G. Herzer, "Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystallite ferromagnets.," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 26 No. 5, pp. 1397-1402, 1990.
- [92] P. P. Goswami, H. A. Choundhury, S. Chakma and V. S. Moholkar, "Sonochemical synthesis of cobalt ferrite nanoparticles.," *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 2013, no. Article ID 934234, 2013.
- [93] Y. F. Xu, Y. Q. Ma, S. T. Xu, F. L. Zan, G. H. Zheng and Z. X. Dai, "Effects of vacancy and exchange-coupling between grains on magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ and a-Fe₂O₃ compisites.," *Materials Research Bulleting*, vol. 57, pp. 13-18, 2014.
- [94] V. Mavromatis, A. Harrison , A. Eisenhauer and M. Dietzel, "Strontium isotope fractionation during strontianite (SrCO₃) dissolution, precipitation and at equilibrium," *Geochim. Cosmochim Acta.* , vol. 218, pp. 201-214, 2017.
- [95] X. Zhu, E. Defay, Y. Lee, B. André and M. Aid, "High permittivity Bi₂₄Fe₂O₃₉ thin films prepared by a low temperature process," *Applied Physics Letters* , vol. 97, p. 232903, 2010.
- [96] T. Yumashita and P. Hayes , "Analysis of XPS spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions oxide materials," *Applied Surface Science* , vol. 254, pp. 2441-2449, 254.
- [97] J. Liu, E.-Z. Liu, H. Wang, N. Su, J. Qi and Z. Jiang, "Surface magnetism in amine-capped ZnO nanoparticles," vol. 20, 2009.
- [98] S. Han and C. Kim, "Weak ferromagnetic behavior of BiFeO₃ at low temperature," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, 2013.

Anexos

Anexo 1: Productividad científica

Derivado del trabajo realizado durante el desarrollo del tema de tesis se obtuvieron los siguientes productos:

Artículos en revistas de arbitraje (indexadas)

- Roberto L. Palomino Resendiz, Félix Sánchez De Jesús, Claudia A. Cortés Escobedo, Leticia E. Hernández Cruz and Ana M. Bolarín Miró. Effect of sonication output power on the crystal structure and magnetism of SrFe₁₂O₁₉ nanoparticles, Crystals, 8, 45 (2018) 14 pages. Switzerland
- R.L Palomino, A.M. Bolarín Miró, F.N. Tenorio, F. Sánchez De Jesús, C.A Cortés Escobedo, S. Ammar. Sonochemical assisted synthesis of SrFe₁₂O₁₉ nanoparticles, Ultrasonics Sonochemistry, Vol 29 (2016) pp. 470-475. England

Artículos in extenso

- R. L. Palomino-Resendiz, F. N. Tenorio-González, F. Sánchez De Jesús, A. M. Bolarín Miró, C. A. Cortés Escobedo, L. E. Hernández Cruz, F. Legorreta-García. Estudio del dopaje y caracterización de hexaferrita de estroncio con Gd³⁺ obtenida mediante macanosíntesis, Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales, Vol 2 (2015) pp. 102-109 ISSN: 2395-8405
- Felipe Nerhi Tenorio González, Ana María Bolarín Miró, Félix Sánchez De Jesús, Roberto Luis Palomino Resendiz, Claudia Alicia Cortés Escobedo, Pedro Vera Serna. Evidencia de Sr²⁺ en Fe₃O₄ durante la síntesis de SrFe₁₂O₁₉ mediante poliol, Ingenierías, Octubre-Diciembre 2015, Vol. XVIII, No. 69, pp 30-35 ISSN: 1405-0676
- R.L Palomino, A.M. Bolarín Miró, F.N. Tenorio, F. Sánchez De Jesús, C.A Cortés Escobedo. Hexaferrita de estroncio obtenida por sonoquímica y tratamiento térmico, Contribuciones a la Ciencia en México. Vol 1, pp 2195-2198, ISBN 978-607-95228-6-5
- R.L Palomino, A.M. Bolarín Miró, F. Sánchez De Jesús, C.A Cortés Escobedo, F.N. Tenorio Gonzalez. Efecto de la potencia de sonicación en la síntesis sonoquímica asistida de SrFe₁₂O₁₉. Compendio de Investigaciones Científicas en México, pp 3375-3382, ISBN 978-607-95228-7-2
- R.L. Palomino-Resendiz, A.M. Bolarín-Miró, F. Sánchez-De Jesús, J.P. Espinós-Manzorro, C. A. Cortés-Escobedo. Análisis de la relación Fe³⁺/Sr²⁺ de nanopartículas de SrFe₁₂O₁₉ mediante XPS y su efecto sobre las propiedades magnéticas. Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales, Vol 4 (2017) pp. 2-11 ISSN: 2395-8405

Trabajos de divulgación

- Hexaferrita de estroncio obtenida por sonoquímica y tratamiento térmico. XV Semana de Geología, Minería, Metalurgia y materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca de Soto Hidalgo, 2015

- Síntesis y caracterización de sólidos nanoparticulados magnéticos. Semana de la Ciencia y Tecnología, Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Tlalnepantla de Baz, Estado de México, 2015
- Síntesis sonoquímica asistida por tratamiento térmico de hexaferrita de estroncio $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$: Efecto de la potencia de sonicación. VII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla de Zaragoza, 2016
- Síntesis sonoquímica de nanopartículas de BiFeO_3 . VIII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales, Instituto de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Autónoma de México. Cuernavaca, Morelos, 2017
- Mecatrónica: Una visión desde la tecnología de materiales. Universidad Politécnica de Tecámac, Tecámac, Estado de México, 2017