



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
FACULTAD DE BIOLOGÍA**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS
EN INGENIERIA AMBIENTAL**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
FOTOCATALIZADORES
A BASE DE $BaFe_{12}O_{19}/SiO_2/TiO_2$ ”**

TESIS

Que para obtener el grado de:
MAESTRA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA AMBIENTAL

Presenta la:

Ingeniera Industrial Margarita Guadalupe Pascual Maldonado

Directora de Tesis

D.I. Ma. Guadalupe Garnica Romo

Morelia, Michoacán, julio del 2013.

RESUMEN

En este proyecto se describe la síntesis y caracterización de materiales magnéticos a base $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ que fueron obtenidos a través de diferentes rutas de síntesis bajo el proceso Sol-Gel. Estos materiales pueden tener potencialmente una aplicación como materiales fotocatalizadores para la degradación de moléculas de compuestos recalcitrantes, que llegan a encontrarse en cuerpos de aguas contaminadas.

El proceso bajo el que se obtuvieron los materiales fue a través de Sol-Gel, por ser un método de síntesis de materiales cerámicos que posee ventajas como la homogeneidad, pureza, control químico de sus componentes y obtención de estructuras cristalinas a bajas temperaturas.

Las características del material que se estudiaron fueron: las fases y la estructura cristalina a través de difracción de rayos-X (DRX), morfología, por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB), composición elemental por espectroscopia de dispersión de energía (EDS), identificación de enlaces estructurales por espectroscopia infrarroja (FT-IR), microestructura por medio de microscopía electrónica de alta transmisión (MET) y determinación de propiedades magnéticas a través de magnetómetro de fuerza vibrante (MMV).

Se obtuvieron bajo tres diferentes rutas de síntesis materiales que tuvieron la presencia de ferrita de bario, óxido de silicio y óxido de titanio, en los cuales se identificaron estructuralmente y morfológicamente, analizando que la mejor ruta de síntesis del material fue aquella donde se impregnó la capa de titanio sobre una capa de sílice mesoporosa.

INDICE

| | |
|--|------|
| RESUMEN | iii |
| LISTA DE FIGURAS | ix |
| LISTA DE TABLAS | xiii |
| LISTA DE ACRÓNIMOS | xiv |
| LISTA DE SIMBOLOS Y UNIDADES | xvi |
| LISTA DE FÓRMULAS | xvii |
| AGRADECIMIENTOS..... | xix |
| Capítulo I | |
| INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 1.1 Generalidades..... | 1 |
| 1.2 Objetivos | 4 |
| 1.2.1 Objetivo General..... | 4 |
| 1.2.2 Objetivos Particulares | 4 |
| 1.3 Justificación | 5 |
| 1.4 Hipótesis | 5 |
| Capítulo II | |
| MARCO TEÓRICO | 6 |
| 2.1 Procesos empleados para remoción y/o degradación de metales pesados | 6 |
| 2.2 Antecedentes de trabajos realizados por Sol-Gel para la impregnación de TiO ₂ sobre partículas magnéticas | 10 |
| 2.3 Conceptos generales | 12 |
| 2.3.1 Ruta de síntesis de semiconductores..... | 12 |
| 2.3.2 El proceso Sol-Gel | 12 |
| Generalidades del proceso Sol-Gel..... | 12 |

| | |
|---|----|
| Reacciones de Hidrólisis-Condensación..... | 14 |
| Mecanismo de las reacciones de Hidrólisis-Condensación..... | 15 |
| Envejecimiento..... | 16 |
| Secado | 17 |
| Métodos para el secado: | 18 |
| Densificación del gel..... | 19 |
| Proceso de formación de xerogeles por Sol-Gel | 20 |
| 2.3.3 Conceptos generales del dióxido de titanio | 20 |
| Procesos de obtención de TiO ₂ | 23 |
| Obtención de TiO ₂ por el proceso Sol-Gel..... | 23 |
| Ventajas y desventajas del TiO ₂ | 25 |
| Aplicaciones del TiO ₂ | 26 |
| 2.3.4 Conceptos generales del dióxido de silicio..... | 26 |
| Obtención de SiO ₂ por el proceso Sol-Gel | 28 |
| Obtención de nanoesferas de SiO ₂ amorfo por el proceso Sol-Gel..... | 29 |
| Obtención de nanoesferas de SiO ₂ mesoporoso por el proceso Sol-Gel..... | 31 |
| Aplicaciones del SiO ₂ | 31 |
| Propiedades de adsorción del SiO ₂ | 32 |
| 2.3.5 Conceptos generales de la ferrita de bario | 33 |
| Procesos de obtención de BaFe ₁₂ O ₁₉ | 37 |
| Aplicaciones de la BaFe ₁₂ O ₁₉ | 38 |
| 2.3.6 Naturaleza de la radiación electromagnética | 39 |
| El espectro electromagnético | 42 |
| Interacción de la radiación electromagnética con la materia | 42 |
| 2.3.7 Fotocatálisis Heterogénea | 44 |

| | |
|--|----|
| Principios del proceso de oxidación fotocatalítica | 44 |
| 2.4 Técnicas de caracterización | 48 |
| 2.4.1 Difracción de rayos-X..... | 48 |
| Ley de Bragg | 48 |
| Estimación del tamaño de cristal..... | 50 |
| 2.4.2 Espectroscopia de Infrarrojo | 53 |
| Regiones del infrarrojo..... | 53 |
| Modos vibracionales moleculares | 55 |
| Instrumento IR..... | 57 |
| 2.4.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)..... | 59 |
| 2.4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET) | 62 |
| Microscopía Electrónica de alta transmisión (METAR)..... | 64 |
| 2.4.5. Magnetometría de Muestra Vibrante (MMV)..... | 65 |
| Principio de funcionamiento del MMV | 67 |
| Capítulo III | |
| DESARROLLO EXPERIMENTAL | 69 |
| 3.1 Materiales y equipos | 69 |
| 3.2 Metodología | 70 |
| 3.3 Rutas de síntesis..... | 71 |
| 3.3.1 Recubrimientos de las partículas de BaFe ₁₂ O ₁₉ con SiO ₂ por el proceso Sol-Gel con variaciones en las relaciones molares TEOS-NH ₃ -H ₂ O..... | 72 |
| Descripción de la metodología de síntesis | 73 |
| 3.3.2 Ruta 1.- Recubrimiento de TiO ₂ , a partir del incremento de la cantidad de (TTIP), sobre un sustrato BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ | 73 |
| Descripción de la metodología de síntesis | 74 |
| 3.3.3 Ruta 2.-Recubrimiento de n-capas de TiO ₂ , sobre un sustrato de BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ | 75 |

| | |
|---|-----|
| Descripción de la metodología de síntesis | 76 |
| 3.3.4 Ruta 3.- Recubrimiento de $\text{SiO}_{2m}/\text{TiO}_2$ sobre un sustrato de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_{2a}$ | 76 |
| Descripción de la metodología de síntesis | 78 |
| 3.4 Técnicas de caracterización | 79 |
| 3.4.1 Caracterización mineralógica o de fases | 79 |
| 3.4.2 Caracterización química..... | 80 |
| 3.4.3 Caracterización morfológica y estructural | 80 |
| 3.4.4 Medición de propiedades magnéticas | 81 |
| 3.4.5 Medición de área superficial | 81 |
| 3.4.6 Preparación de muestras | 81 |
| Capítulo IV | 83 |
| RESULTADOS Y DISCUSIONES | 83 |
| 4.1 Caracterización del material soporte magnético $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ | 84 |
| 4.1.1 Difracción de rayos-X..... | 85 |
| 4.1.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier | 86 |
| 4.1.3 Microscopía electrónica de barrido de alta resolución | 87 |
| 4.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión | 90 |
| 4.1.5 Magnetometría de Muestra Vibrante | 91 |
| 4.2 Caracterización de los recubrimientos de las partículas de ferrita de bario con SiO_2 por el proceso Sol-Gel con variaciones en las relaciones molares $\text{TEOS-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ | 92 |
| 4.2.1 Difracción de rayos-X..... | 92 |
| 4.2.2 Microscopía de barrido | 93 |
| 4.2.3 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier..... | 102 |
| 4.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión | 103 |
| 4.2.5 Magnetometría de Muestra Vibrante | 107 |

| | |
|--|-----|
| 4.3 Caracterización del sistema BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ /TiO ₂ a partir del incremento en la cantidad de precursor (TTIP)..... | 108 |
| 4.3.1 Difracción de rayos-X..... | 108 |
| 4.3.2 Microscopía electrónica de barrido y EDS..... | 111 |
| 4.3.3 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier..... | 121 |
| 4.3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión..... | 124 |
| 4.3.5 Magnetometría de Muestra Vibrante..... | 129 |
| 4.3.6. Área superficial..... | 130 |
| 4.4 Caracterización del sistema BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ /TiO ₂ con n-capas de TiO ₂ | 132 |
| 4.4.1 Difracción de rayos-X..... | 132 |
| 4.4.2 Microscopía electrónica de Barrido..... | 135 |
| 4.4.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier..... | 137 |
| 4.4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión..... | 138 |
| 4.4.5 Área superficial..... | 139 |
| 4.5 Caracterización del sistema BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO _{2a} /TiO ₂ con la introducción de una capa mesoporosa de SiO ₂ | 140 |
| 4.5.1 Difracción de rayos-X..... | 140 |
| 4.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido..... | 142 |
| 4.5.3 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier..... | 146 |
| 4.5.4 Microscopía Electrónica de Transmisión..... | 148 |
| 4.5.5 Magnetometría de Muestra Vibrante..... | 151 |
| 4.5.6 Área superficial..... | 153 |
| CONCLUSIONES..... | 154 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 157 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.01. Proceso Sol-Gel y los diferentes materiales que pueden ser obtenidos.. | 13 |
| Figura 2.02. Ruta Sol-Gel para obtener Xerogeles..... | 20 |
| Figura 2.03. Dióxido de titanio (a) fase anatasa, (b) fase brookita y (c) fase rutilo. | 22 |
| Figura 2.04. Diagrama de fases (Temperatura Vs. Tiempo) del TiO_2 | 24 |
| Figura 2.05. Estructuras de las fases cristalinas del SiO_2 | 26 |
| Figura 2.06. Estructura tetraedral del SiO_4 | 27 |
| Figura 2.07. Estructura de la fase amorfa del SiO_2 | 28 |
| Figura 2.08. Tamaños de partícula finales obtenidos por la reacción de una concentración de 0.28mol/L de TEOS con la variación en la concentración de NH_3 y H_2O en EtOH..... | 30 |
| Figura 2.09. Estructura hexagonal de la ferrita de bario ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). | 34 |
| Figura 2.10. Diagrama de fase ternario del sistema BaO-MeO- FeO_3 | 36 |
| Figura 2.11. Diagrama del sistema fase Fe_2O_3 -BaO. | 36 |
| Figura 2.12. Sistema BaO-FeO- Fe_2O_3 a presión de 1 atm. | 37 |
| Figura 2.13. Imagen del campo oscilante de una onda electromagnética simple a lo largo de la dirección x de propagación..... | 40 |
| Figura 2.14. Espectro electromagnético. | 42 |
| Figura 2.15. Interacción de la r.e.m con la materia. | 43 |
| Figura 2.16. Niveles de energía de las bandas prohibidas de diferentes semiconductores. | 45 |
| Figura 2.17. Proceso de fotocatalisis heterogénea con TiO_2 | 46 |
| Figura 2.18. Derivación de la ley de Bragg para la difracción de rayos-X. | 49 |
| Figura 2.19. Determinación de tamaño de cristal..... | 51 |
| Figura 2.21. Modos Vibracionales Moleculares. | 56 |
| Figura 2.24. Interferómetro de Michelson..... | 58 |
| Figura 2.25. Espectrofotómetro <i>IR-FT</i> | 59 |
| Figura 2.26. Microscopio electrónico de barrido y sus componentes principales..... | 60 |
| Figura 2.27. Origen de las señales detectadas en MEB,..... | 61 |
| Figura 2.28. Tipo de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra. | 62 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.29. Microscopio electrónico de transmisión | 63 |
| Figura 2.30. Curva de histéresis de un material magnético..... | 65 |
| Figura 2.31. Fotografía del equipo PPMS con modo de operación para MMV (Laboratorio de propiedades magnéticas, IPICYT, S.L.P. México)..... | 66 |
| Figura 2.32. Diagrama de flujo de operación de MMV. | 67 |
| Figura 3.1 Diagrama de Flujo de las actividades seguidas en el proceso de experimentación. | 71 |
| Figura 3.1. Diagrama de Flujo de las etapas seguidas en el proceso de experimentación. | 70 |
| Figura 3.2 Esquema General del Proceso de Síntesis de los Materiales Fotocatalizadores. | 71 |
| Figura 3.2. Diagrama de flujo para la obtención del fotocatalizador FB/Si/Si _m /Ti y FB/Si/Ti..... | 76 |
| Figura 4.01. Técnicas de análisis empleadas para caracteriza la BaFe ₁₂ O ₁₉ | 83 |
| Figura 4.02. Hoja técnica de la ferrita de bario READE Inc..... | 83 |
| Figura 4.03. Difractograma de rayos-X de polvos de BaFe ₁₂ O ₁₉ | 84 |
| Figura 4.04.. Espectro <i>FT-IR</i> de polvos de BaFe ₁₂ O ₁₉ en el intervalo de 400 a 4000cm ⁻¹ | 85 |
| Figura 4.05. (a) Micrografía MEB de partículas de FB sin recubrimientos a 50 000X, (b), (c) y (d) Micrografías MEBAR de partículas de FB sin recubrimientos a 25 000X..... | 87 |
| Figura 4.06. Imágenes <i>HAAFD- HRTEM</i> de BaFe ₁₂ O ₁₉ | 88 |
| Figura 4.07. Imágenes <i>HAAFD-HRTEM</i> de BaFe ₁₂ O ₁₉ y el microanálisis elemental de una traza de partículas de BaFe ₁₂ O ₁₉ | 89 |
| Figura 4.08. Ciclo de histéresis magnética de BaFe ₁₂ O ₁₉ | 89 |
| Figura 4.09. Secuencia de las caracterizaciones hechas al sistema BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ | 90 |
| Figura 4.10. Difractograma de rayos-X del sistema BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ | 91 |
| Figura 4.11. (a) Imagen <i>BSD</i> -MEB de BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ muestra M-50-0, b) Espectro <i>EDS</i> muestra M-50-0..... | 91 |
| Figura 4.12. (c) Imagen <i>ETD</i> -MEB de BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ a 12000X, (d) Espectro <i>EDS</i> muestra M-100-0 sistema BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ (e) Imagen <i>BSD</i> -MEB de BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ muestra M-150-0, (f) espectro <i>EDS</i> muestra M-150-0, (g) Imagen <i>ETD</i> -MEB de BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ muestra M-300-0, (h) espectro <i>EDS</i> muestra M-300-0..... | 92 |
| Figura 4.13. (a) Imagen <i>BSD</i> -MEB a 150,000X de BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ muestra M-50-0, (b) Imagen <i>BSD</i> -MEB a 40,000X de BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ muestra M-100-0, (c) Imagen <i>ETD</i> -MEB a 50,000X de BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ muestra M-150-0, (d) Imagen <i>BSD</i> -MEB a 25,000X de BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ muestra M-300-0. | 94 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.14(a) y (b) Imágenes MEBAR de BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ muestra M-50-0 . | 94 |
| Figura 4.15 Espectro IR de BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ . | 96 |
| Figura 4.16. (a) Micrografía HAADF-STEM de la muestra M-300-0, (b) microanálisis EDX (c) distribución de los elementos químicos a lo largo de la línea escaneada. | 98 |
| Figura 4.17. (a) y (b) Micrografías METAR sistema BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ muestra M-300-0. | 99 |
| Figura 4.18. Ciclo de histéresis magnética sistema BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ muestra M-300-0. | 99 |
| Figura 4.19. Difractograma de rayos-X de las muestras de BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ /TiO ₂ a diferentes concentraciones de TTPI y diferentes condiciones de envejecimiento del gel. | 102 |
| Figura 4.21. Espectro EDS de M-300-286a y resumen porcentual en peso de elementos. | 103 |
| Figura 4.22. (a) Imagen ETD de M-300-286r y (b) Imagen BSD de M-300-286r. | 104 |
| Figura 4.23. (a) Imagen ETD de M-300-286r y (b) Imagen BSD de M-300-286r. | 105 |
| Figura 4.24. Microanálisis EDS del <u>área a</u> de la micrografía BSD muestra M-300-286r Figura 4.23 (b). | 106 |
| Figura 4.25. (a)Microanálisis EDS y resumen de % en peso del <u>área c</u> de la micrografía BSD de la Figura 4.23(b); Microanálisis EDS y resumen de % en peso del <u>área e</u> de la micrografía BSD de la Figura 4.23(b); Microanálisis EDS y resumen de % en peso del <u>área f</u> de la micrografía BSD de la Figura 4.23(b). | 107 |
| Figura 4.25. Microanálisis EDS del <u>área b</u> de la micrografía BSD muestra M-300-286r Figura 4.23(b). | 106 |
| Figura 4.27. Microanálisis EDS del <u>área d</u> de la micrografía. | 108 |
| Figura 4.28. (a) Micrografía BSD y microanálisis EDS muestra M-300-140a. | 109 |
| Figura 4.29. Espectro IR de la muestra M-300-140a. | 110 |
| Figura 4.30. Espectro IR de la muestra M-300-286a. | 112 |
| Figura 4.31. Imágenes de HRTEM de la muestra M-300286a. | 114 |
| Figura 4.32 (a) Imágen de METAR de la muestra M-300-286a y (b) perfil de distancias interplanares de la región medida de la muestra M-300-286a. | 115 |
| Figura 4.33. Imágenes de METAR de la muestra M-300-286r. | 115 |
| Figura 4.34. Imágenes de HRTEM y perfiles de distancias de la muestra M-300-286r. | 116 |
| Figura 4.35. Ciclo de histéresis magnética BaFe ₁₂ O ₁₉ , BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ (M-300-0), BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ /TiO ₂ (M-300-286). | 117 |

Figura 4.36. Difractograma de rayos-X de las muestras de BaFe₁₂O₁₉/SiO₂/TiO₂ con n-
recubrimientos de TiO₂..... 120

Figura 4.37 (a) Imagen MEB- *BSD* a 12 000X y microanálisis *EDS* de M-300-1rt (b) Micrografía
METAR a 34 999X de M-300-1rt. (c) Imagen MEB- *BSD* a 8 000X y microanálisis *EDS* de M-
300-2rt (d) Micrografía METAR a 24 996X de M-300-2rt, (e) Imagen MEB-*BSD* a 6 000X y
microanálisis *EDS* de M-300-3rt, (f) Micrografía METAR a 35 000X de M-300-3rt..... 122

Figura 4.38. Espectro IR de la muestra M-300-3rt..... 124

Figura 4.39. (a) Imagen *HRTEM* y perfiles de distancias interplanares de la muestra M-300-1rt,
(b) Imágenes *HRTEM* de la muestra M-300-2rt y (c) Imágenes *HRTEM* de la muestra M-300-
3rt..... 125

Figura 4.40. Difractograma de rayos-X de muestras de M-300-F3 (sin sílice mesoporosa) y M-
300-F2 (con sílice mesoporosa)..... 127

Figura 4.42. Micrografía *ETD-SEM* y espectro *EDS* de F2 (con sílice mesoporosa). 129

Figura 4.43. Micrografías *ETD-SEM* a 5 500X y 20 000X de F3 (sin sílice mesoporosa). 130

Figura 4.44. Micrografías *ETD-SEM* de F3 (sin sílice mesoporosa) y espectros *EDS*. 131

Figura 4.45. Espectro *IR* muestra F2. 133

Figura 4.46. Espectro *IR* muestra F3. 134

Figura 4.47. Micrografía *HAADF-STEM* F2 (con sílice mesoporosa)..... 136

Figura 4.48. Micrografía *HAADF-STEM* muestra F3. 136

Figura 4.49 Micrografía *HAADF-STEM* y espectro *EDS* muestra F2. 137

Figura 4.49. Micrografía *HAADF-STEM* y espectro *EDS* muestra M-300-F3. 138

Figura 4.51 Ciclo de histéresis magnética muestras F2, F3 y BaFe₁₂O₁₉ sin recubrimientos. 139

LISTA DE TABLAS

| | |
|---|-----|
| Tabla 2.1. Composición química del Sistema BaO-MeO-Fe ₂ O ₃ | 35 |
| Tabla 3.2. Composiciones y nomenclaturas empleadas para los recubrimientos de BaFe ₁₂ O ₁₉ con SiO ₂ | 72 |
| Tabla 3.3. Relaciones molares y nomenclatura empleadas para la síntesis de los recubrimientos de TiO ₂ a partir del incremento de la cantidad de precursor <i>TTIP</i> sobre el sistema BaFe ₁₂ O ₁₉ /SiO ₂ | 73 |
| Tabla 3.4. Composición empleada para el recubrimiento de BaFe ₁₂ O ₁₉ con SiO ₂ | 73 |
| Tabla 4.1. Porcentaje en peso de elementos de diferentes recubrimientos de SiO ₂ | 95 |
| Tabla 4.2. Tamaño de cristal de TiO ₂ -anatasa y FB estimado por la ecuación de Scherrer..... | 102 |
| Tabla 4.3. Resumen porcentual de microanálisis <i>EDS</i> muestras <i>M-300-286 a</i> y <i>r</i> y <i>M-300-140 a</i> y <i>r</i> | 110 |
| Tabla 4.4. Muestras analizadas a través de magnetometría de muestra vibrante..... | 117 |
| Tabla 4.5. Resultados de los análisis de magnetometría de muestra vibrante..... | 118 |
| Tabla 4.6. Estimación de tamaño de cristal para muestras con varios recubrimientos..... | 121 |
| Tabla 4.7. Estimación de tamaño de cristal para de F3 sin sílice mesoporosa y F2 con sílice mesoporosa..... | 128 |
| Tabla 4.8. Resumen de microanálisis <i>EDS</i> muestras F2 y F3..... | 132 |

LISTA DE ACRÓNIMOS

| | |
|--------------|--|
| DOM | Diario Oficial México |
| DRX | Difracción de rayos-X |
| <i>CETAB</i> | Bromuro de cetiltrimetilamonio, por sus siglas del inglés (Cetyltrimethylammonium bromide) |
| <i>EDS</i> | Espectroscopia de Dispersión de Energía , por sus siglas del inglés (Energy Dispersion Spectroscopy) |
| <i>EDX</i> | Espectroscopia de dispersión de rayos-X, por sus siglas del inglés (Energy Dispersion X-ray Spectroscopy) |
| <i>ETD</i> | Detector de electrones secundarios, por sus siglas del inglés (Everthat-Thomley Detector) |
| EtOH | Etanol ó alcohol etílico |
| FB | Abreviatura convencional de la ferrita de bario |
| FH | Fotocatálisis Heterogénea |
| <i>FT-IR</i> | Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier, por sus siglas del inglés (Fourier Transform Infrared spectroscopy) |
| <i>FWHM</i> | ancho a la altura media del pico principal, por sus siglas del inglés (Full Width at Half Maximun) |
| <i>HAADF</i> | Imagen de campo oscuro de microscopía electrónica de transmisión, por sus siglas del inglés (High Angle Anular Dark Field Imaging) |
| <i>HAP's</i> | Contaminantes peligrosos del aire, por sus siglas del inglés (Hazardous Air Pollutants) |
| IPICYT | Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica |
| <i>MACT</i> | Tecnología de máximo control alcanzable por sus siglas del inglés (Maximum Achievable Control Technology) |
| MEB | Microscopía Electrónica de Barrido |
| MEBAR | Microscopía Electrónica de Barrido de Alta Resolución |
| MET | Microscopía Electrónica de Transmisión |

| | |
|-------------------|---|
| METAR | Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución |
| MMV | Magnetometría de muestra vibrante |
| POA's | Procesos de Oxidación Avanzada |
| PPMS | Equipo para medición de propiedades físicas, por sus siglas del inglés (Physical Properties Measurement System) |
| REDOX | Reacciones óxido-reducción |
| SSD-BSD | Detector de electrones retrodispersados, por sus siglas del inglés (Solid Stated Back Scattered electron Detector) |
| STEM | Barrido con Microscopía Electrónica de Transmisión, por sus siglas del inglés (Scanning Transmission Electron Microscopy) |
| SiO _{2a} | Óxido de silicio amorfo |
| SiO _{2m} | Óxido de silicio mesoporoso |
| TBOT | Tetrabutóxido de titanio, Por sus siglas en ingles (Tetrabutyl Orthotitanate) |
| TEOS | Tetraetilortosilicato Por sus siglas del ingles (Tetraethoxysilane) |
| TTIP | Isopropóxido de Titanio Por sus siglas del ingles (Titanium Tetraisopropoxide) |

LISTA DE SIMBOLOS Y UNIDADES

| | |
|-----|---|
| °C | grado Celsius |
| Å | Angstrom |
| Cm | Centímetro |
| E | Energía |
| Emu | unidad cgs de momento magnético equivalente en el SI a 10^{-3}Am^2 |
| G | Gramo |
| H | campo magnético |
| H | Constante de Plank |
| Hz | Hertz |
| KeV | kilo electronvoltio |
| Kg | KiloGauss |
| Ko | KiloOersted |
| Nm | Nanómetro |
| Ton | Tonelada |
| V | Volt |
| W | Watt |
| Θ | ángulo de radiación incidente |
| Λ | longitud de onda |
| Mm | Micrómetro |

LISTA DE FÓRMULAS

| | |
|-------------------------------|---|
| $BaFe_{12}O_{19}$ | Ferrita de bario |
| $BaFe_{12}O_{19}/SiO_2$ | Sistema ferrita de bario recubierta con óxido de silicio |
| $BaFe_{12}O_{19}/SiO_2/TiO_2$ | Sistema ferrita de bario recubierta con óxidos de silicio y titanio |
| KBr | Bromuro de potasio |
| SiO_2 | Dióxido de silicio ó sílice |
| TiO_2 | Dióxido de titanio ó titania |

DEDICATORIA

A DIOS

Por darme las cualidades y virtudes para afrontar la vida,
amarme tanto, protegerme y siempre darme justo lo que necesito.

A MIS PADRES

Mary Maldonado por ser mi mejor amiga, una excelente mamá, mi mejor consejera
Un modelo de fortaleza y fe. Gracias por enseñarme a perseverar y nunca darme por vencida.
Hugo Pascual por confiar en mí y darme su apoyo para mi realización profesional

A MI HERMANO

Pepe Pascual por su gran cariño.

A MI MEJOR AMIGO

Raúl Ayala por la escucha, la paciencia, el amor y todo el apoyo incondicional que he recibido a
lo largo de mi formación personal y profesional.

A MI TÍO

A la memoria de mi tío Jesús Maldonado López,
por el amor, la preocupación y la confianza
que siempre mostró por mí, gracias por encausarme en seguir esta meta.

«El éxito no es ser rico o famoso. El éxito es ver hasta el final cualquier cosa que estés haciendo.

El éxito consiste en disfrutar con lo que estés haciendo. Incluso si es barrer el suelo o lavar los platos, hazlo bien. Hazlo con alegría. Míralo hasta el final. Hazlo sin segundas intenciones. Hazlo porque sabes que puedes lograrlo.»

—S. E. Jetsün Khandro Rinpoché

AGRADECIMIENTOS

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por las facilidades de beca para poder llevar a cabo el estudio de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental.

Coordinación de Investigación Científica de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por el apoyo al proyecto titulado "'Evaluación de las propiedades magnéticas y su actividad fotocatalítica de corel-shell BaFe₁₂O₁₉/SiO₂/TiO₂ obtenidos por el método sol-gel", Convocatoria de Proyectos de Investigación 2012-2013.

Consejo Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación de Michoacán (CECTI), por el apoyo al proyecto **“Síntesis y Caracterización de Materiales Fotocatalizadores a Base de BaFe₁₂O₁₉/SiO₂/TiO₂”**.

A la Dra. Guadalupe Garnica Romo, gracias por la dirección en la realización de este proyecto.

Al Dr. Miguel Ávalos Borja del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, por su amistad y el gran apoyo que recibí para los estudios de caracterización del material.

A la Dra. Laura Díaz Flores de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, por el apoyo para la estancia corta de investigación.

Al Cinvestav de Querétaro, por el apoyo para las mediciones de Raman.

A los Doctores Sandra Bribiesca, Ilya Espitia, Raúl Cortés e Isidro Aranda, gracias por sus comentarios y sugerencias en este trabajo.

Al Dr. Nelio Pastor G., por su amistad, confianza, asesoría y apoyo en la realización de este proyecto.

Al Ing. Narciso Aguilar L., por la confianza y apoyo en mi proyecto de tesis.

A mi amiga Esther Tadeo, por esa gran amistad, confianza y apoyo que siempre me demostró.

A los técnicos Francisco Solorio, Vicky Luke, Ing. Ma. Remedios Cisneros y Héctor Orozco del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas, gracias por su disponibilidad y apoyo en la caracterización de los materiales bajo estudio de este proyecto.

A los Doctores Salvador López y Francisco Manuel Lino por el gran apoyo en la adquisición de material bibliográfico.

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

Actualmente uno de los problemas ambientales más estudiado es la remediación de los cuerpos de agua contaminados por metales pesados, como el mercurio, cadmio, arsénico, plomo etc., Para dar tratamiento a este tipo de problemas se han venido utilizando los materiales cerámicos avanzados, desarrollados por la ciencia de los materiales.

Las actividades antropogénicas a diferencia de las fuentes naturales son las que más liberan metales pesados a la atmósfera, el agua y el suelo. Dentro de éstas, la minería contribuye en un 50% de las emisiones y el resto proviene de las actividades industriales, agrícolas, combustión de fósiles y otras fuentes menores [1]. México se encuentra en una posición importante a nivel mundial en materia minera; al situarse entre los primeros doce productores de dieciocho metales y minerales, como son: plata, bismuto, fluorita, celestita wollastonita, arsénico, plomo, zinc, cadmio y cobre entre otros. Este sector produce actualmente tres cuartas partes del valor total de la producción minera nacional; sin embargo al mismo tiempo genera millones de toneladas de residuos contaminantes por año [2]. Residuos que son potencialmente peligrosos y susceptibles de arrastrarse a las aguas superficiales, residuales y evaporarse a la atmósfera.

En consecuencia, lo anterior ha puesto en alerta a las autoridades internacionales correspondientes para tomar medidas drásticas al respecto. Tal es el caso del metal más tóxico, el mercurio. La Comisión de las Comunidades Europeas ha planteado la reducción gradual de las exportaciones de este metal hasta su eliminación total en el 2011. En E.U.A. se estableció en el 2008, la Ley *Mercury Export Ban Act*, que prohíbe la exportación de este metal a partir de primero de enero del 2013 [3]. En los centros de trabajo se han establecido dosis máximas permisibles de concentración de sus compuestos en la sangre tanto en personas que por su trabajo están en contacto directo con la fuente, como las que viven cerca de los puntos de generación y

las que hacen consumo de los productos de fuentes contaminada por Hg [4]. En países como E.U.A. y Korea del sur, se ha establecido a las principales industrias generadoras de Hg antropogénico reglamentos como la tecnología de máximo control alcanzable (*MACT*) para controlar y delimitar la liberación de este contaminante tóxico al aire. Mientras que en países de Europa central se han adoptado medidas para manejarlo como un compuestos peligrosos (*HAP's*) [5].

Pero no solo las emisiones a la atmósfera han tratado de ser controladas, también las descargas de efluentes industriales a cuerpos receptores está normado. En México, la legislación NOM-001-SEMARNAT-1996 indica como límite máximo permisible de descarga de Hg a cuerpos de aguas naturales en promedio diario 0.01mg/L y en aguas superficiales 0.01mg/L para el caso de aguas de uso urbano [6]. Sin embargo a pesar de ello, en el año 2004 la Red Nacional de Monitoreo de la calidad del agua detectó niveles de Hg entre 5×10^{-4} y 1×10^{-3} mg/L en ríos de los estados de Querétaro, Hidalgo y Coahuila. Mientras por otro lado investigadores de la UNAM detectaron niveles de Hg entre 3×10^{-3} y 0.063 mg/L en aguas superficiales de algunas cuencas de los estados de Tabasco y Veracruz [7]. Dado lo anterior y aunado a la dificultad en la remediación de sitios contaminados por metales pesados, se ha incrementado la inquietud a nivel mundial por desarrollar proyectos para el control y la remediación de éstos, a través de técnicas como adsorción, intercambio iónico, biorremediación, fitorremediación y los procesos de oxidación avanzada (POA's).

La máxima tecnología disponible para el control de los residuos de mercurio en aire y agua es a base adsorción con carbón activado; sin embargo su uso se ve muy limitado por su alto costo, elevado volumen de carbón necesario para la remoción y la baja tasa de regeneración del adsorbente [8]. Existen otras técnicas alternativas más eficaces para la degradación de moléculas metalorgánicas de Hg, como la fotocatalisis heterogénea (FH). Esta última se caracteriza principalmente por el uso de materiales semiconductores sólidos que son activados fotónicamente para la generación de radicales oxidantes en el seno de una reacción líquida. Hay una variedad de semiconductores que son empleados en la FH, el de mayor uso es el TiO_2 , por sus excelentes propiedades [9-13]

El proceso Sol-Gel es de los métodos de síntesis más usados en la obtención de materiales semiconductores, con una diversidad de propiedades: sensoriales, paramagnéticas, ópticas, conductoras, dieléctricas, de adsorción, etc., que de manera independiente o en combinación de ellas, no se logran obtener con otros procesos [14,15].

Dado lo anterior, en este proyecto de tesis se abarcó la síntesis y caracterización de materiales magnéticos de ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$) obtenidos a través de diferentes rutas de síntesis bajo el proceso Sol-Gel. Estos materiales podrían tener básicamente dos funciones potenciales: primero liberar portadores de carga electrón-hueco al absorber luz UV para dar lugar a las reacciones REDOX y segundo permitir remover magnéticamente al material fotocatalizador junto con los residuos secundarios adsorbidos en sus porosidades. El material fotocatalizador podría ser reutilizado posteriormente al ser lavado con algunos ácidos que permitan su regeneración.

La función del recubrimiento de sílice, gracias a sus propiedades ópticas, sería favorecer la penetración de la luz UV y permitiría que el proceso fotocatalítico ocurriera en todas las superficies donde se encuentre fijado el semiconductor, de ahí el aumento de la eficiencia de sus sitios activos. Por otro lado serviría como un material adsorbente debido a su alta área superficial [16] y presencia de grupos funcionales silanoles aislados que actuarían como agentes de acoplamiento promotores de adhesión [17]. Al mismo tiempo serviría como barrera intermedia para evitar la fotodisolución del núcleo magnético de la ferrita de bario con el dióxido de titanio, evitando la pérdida de las propiedades magnéticas mientras ocurrieran las reacciones de óxido reducción [13]. La ferrita de bario como material magnético soporte permitiría la recuperación de las partículas del fotocatalizador (TiO_2), una vez que ha concluido el proceso mediante la aplicación de un campo magnético externo [13, 18].

Las muestras que se obtuvieron fueron preparadas usando diferentes rutas de síntesis en la impregnación de la titania. El sistema se sometió a tratamiento térmico de una y dos horas a 500°C . Una vez obtenidos los materiales se procedió a la caracterización, a través de las técnicas: difracción de rayos-X, espectrofotometría *IR*, microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión y magnetometría de fuerza vibrante.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

Determinar la ruta de síntesis por Sol-Gel más factible que permita obtener un material de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, mediante la caracterización química, mineralógica y estructural para su posible uso como fotocatalizador.

1.2.2 Objetivos Particulares

- 1) Caracterización del material magnético soporte de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ por DRX, *FT-IR*, MEB y MET.
- 2) Obtención de las mejores condiciones de síntesis del recubrimiento de SiO_2 sobre la $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, variando las concentraciones de TEOS, H_2O y NH_3 en la solución precursora, a través de la caracterización por DRX, *EDS*, *FT-IR*, MEB y MET
- 3) Estudio y caracterización por DRX, *EDS*, *FT-IR*, MEB y MET de la impregnación de recubrimientos de TiO_2 en las partículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ bajo las rutas de síntesis:
 - a. Ruta 1.- Recubrimiento de TiO_2 , a partir del incremento de la cantidad de (TTIP), sobre un sustrato magnético de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$.
 - b. Ruta 2.- Recubrimiento de n-capas de TiO_2 , sobre un sustrato de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$.
 - c. Ruta 3.- Recubrimiento de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sobre un sustrato de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$.
- 4) Evaluación de las propiedades magnéticas y de área superficial de los sistemas $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ obtenidos.

1.3 Justificación

Los materiales cerámicos son una alternativa eficaz para remediar los cuerpos de agua contaminados por compuestos recalcitrantes. Dentro de esta clase de materiales el TiO_2 es el semiconductor más utilizado para ser empleado en la degradación de este tipo de compuestos; sin embargo presenta la desventaja de su difícil recuperación del sistema de reacción después del proceso de fotocátalisis. De ahí la importancia de obtener sistemas de materiales fotocatalizadores, como el TiO_2 , impregnados sobre sustratos magnéticos que permitan su recuperación después del proceso de fotocátalisis para su posterior reutilización sin generar la pérdida de las propiedades magnéticas del material soporte mediante la introducción de un recubrimiento intermedio de sílice.

1.4 Hipótesis

El proceso Sol-Gel permite obtener, bajo las rutas de síntesis propuestas, la impregnación de un sustrato magnético de $(\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19})$ con un recubrimiento de SiO_2 amorfo y mesoporoso, seguido de un recubrimiento de TiO_2 y obtener un sistema compuesto $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

Capítulo II

MARCO TEÓRICO

2.1 Procesos empleados para remoción y/o degradación de metales pesados

En el tratamiento de las aguas residuales, después del tratamiento primario y secundario, (coagulación química, floculación, sedimentación, filtración y tratamientos biológicos, etc.), se ha venido aplicando para la degradación y/o remoción de metales pesados ó compuestos de difícil degradabilidad, operaciones unitarias de tratamiento avanzado; tales como la precipitación química, intercambio iónico, ósmosis inversa, adsorción con carbón activado, fotocátalisis heterogénea, etc. Debido a que las primeras etapas del tren de tratamiento, han demostrado en la práctica que son inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley [19].

De acuerdo a la lista de contaminantes prioritarios de la Agencia de Protección al Ambiente (*EPA*) dentro de los metales pesados el mercurio está clasificado como uno de los más tóxicos a la salud.

Para su remoción la adsorción es de las operaciones unitarias de tratamiento avanzado más utilizadas. La preparación de mejores materiales adsorbentes que sean capaces de removerlo ha sido de gran interés [20] Valux y col. han reportado materiales adsorbentes como el carbón activado y cenizas volantes impregnadas con cloro, yodo y azufre, que siguen siendo uno de los métodos más favorecido por sus propiedades anfotéricas; sin embargo su elevado costo los pone en desventaja [21].

Materiales adsorbentes como la sílice, alúmina o materiales laminares modificados, tales como arcillas y silicatos apilados, presentan generalmente poros que se encuentran distribuidos de manera irregular y varían ampliamente en tamaño; sin embargo son materiales que presentan una débil unión química con los metales [22].

Adsorbentes inorgánicos, como zeolitas y bentonitas, han adquirido una gran importancia en el tratamiento de residuos líquidos, ya que tienen una elevada capacidad de intercambio iónico y selectividad para muchos metales. Sin embargo la literatura indica que tienen una pobre capacidad de adsorción (<10 mg/g) y no mejoran mucho su desempeño aun cuando son dopados con azufre, debido a que su área superficial <25m²/g es significativamente menor comparado con el carbón activado > 1000m²/g [23, 24].

El uso de adsorbentes como el hidróxido de calcio, ha demostrado una baja eficiencia de adsorción para remover metales pesados.

Un estudio reportado por López y col. [25] sobre la captación de mercurio en un medio acuoso, a través de diferentes adsorbente de la familia de los Zeotipos, (ETS-10, ETS-4, AM-2, Pharmacosiderita, Perasite y AV-13), reveló altos valores de remoción bajo condiciones ideales, es decir en ausencia de iones competentes como Mg⁺ y Na⁺, situación que no se presenta en un sistema real.

La fitorremediación forma parte de las unidades de tratamiento avanzado propuesta como una manera ambientalmente amigable para removerlo [26]. La microalga *Chlorella* tiene una rápida tasa de crecimiento, bajo costo y una mínima influencia negativa al ambiente, siendo un excelente biorreactor para su eliminación. La literatura reporta que las algas que se mueven libremente por el medio retienen una mayor cantidad de metales que las algas que están fijadas a un sustrato, surgiendo un gran inconveniente: resulta extremadamente complicado recuperar las algas microscópicas menores de 10 µm del vertido del contaminante.

La biorremediación ha sido otra alternativa para limpiar sitios contaminados con metales pesados a través del uso de bacterias. Se basa en el empleo de microorganismos para mineralizar compuestos tóxicos en aerobiosis y/o anaerobiosis con base al hecho de que estos tienen capacidad genética para oxidarlos y transformarlos en biomasa [27]. El proceso consiste disponer los microorganismos en un biorreactor, reteniéndose los metales reducidos en las paredes del mismo. Una vez que se termino éste, el agua tratada es hecha fluir a través de un filtro de carbón activado para remover aquel que no haya sido capturado. Este es un proceso relativamente

económico y eficaz; sin embargo presenta el inconveniente de que las concentraciones en el influente deben ser controladas, porque pueden sobrepasar la capacidad bacteriana para llevar a cabo tal proceso. Además de que esta técnica obliga a una configuración de un reactor y no es adecuada para remediar *in situ* [24].

Los procesos mencionados anteriormente requieren de una infraestructura significativa. Es decir requieren que el flujo de residuos, objeto de recuperación fluya a través de un filtro ó de un reactor para que el metal pueda ser removido. Esto funciona de manera eficaz si el área contaminada se encuentra localizada, como es el caso de los residuos que emanan directamente de una planta industrial o si son parte de un influente que entra a una planta de tratamiento de aguas residuales; sin embargo estas tecnologías son de poca utilidad para hacer frente cuando el contaminante se encuentra disperso en el medio ambiente y en diversos puntos no localizados. Contexto importante a tener en cuenta en la evaluación de posibles tecnologías para la remediación.

Además en el caso de la adsorción es importante considerar que en este tipo de proceso se transfiere el contaminante de una fase a otra sin degradarlo. Es por ello el que ha surgido el interés por el desarrollo de procesos eficaces para degradar metales pesados que radican en la atmósfera y cuerpos de agua, a fin de incrementar las tasas de degradación de estos sin transferirlos de una fase a otra.

En los últimos años dentro de los POA's, se han llevado a cabo estudios sobre materiales sinérgicos, basados en los principios de adsorción-oxidación-reducción. Los POA's tienen como característica común la generación de radicales oxidantes, tales como los radicales hidroxilos (OH^*), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), ozono (O_3) y reactivos Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2+\text{Fe}^{2+}$) a partir de los cuales promueven las reacciones de oxido reducción para la degradación de contaminantes.

Estos procesos no sólo pueden degradar moléculas ligadas a metales pesados sino también desinfectar el agua de microbios virulentos, pesticidas, solventes orgánicos, colorantes, compuestos clorados y productos químicos inorgánicos en el agua, sin producir un flujo de residuos no aptos para su eliminación o el consumo. Por lo que pueden ser utilizados para limpiar

los derrames químicos, tratamiento de efluentes industriales y tratamiento de aguas residuales [28].

De las técnicas que forman parte de los POA's y que se han empleado para la degradación de metales pesados como el Hg están: el efecto corona, reacciones Fenton con el uso de catalizadores como Fe_2O_3 y la FH.

El efecto corona es un fenómeno eléctrico que se produce en los conductores de las líneas de alta tensión y se manifiesta en la forma de un halo luminoso a su alrededor. Este fenómeno genera los radicales como el OH^\bullet , O^\bullet y O_3^\bullet altamente eficientes en la oxidación del mercurio; sin embargo este proceso no muestra un preciso control del producto del proceso de la reducción del contaminante.

Los catalizadores tales como Fe_2O_3 y Pd, también se han estudiado y han mostrado que para lograr un óptimo desempeño en la remoción de Hg, requieren un control adecuado de las temperaturas de trabajo.

En la FH las reacciones óxido-reducción, se llevan en el seno de dos fases; la solución contaminante en un medio acuoso ó gaseoso y el material fotocatalizador en estado sólido. Para dar como productos la mineralización de la parte orgánica del contaminante y la formación de un compuesto inorgánico de menor toxicidad.

El TiO_2 es el material fotocatalizador más usado en el proceso de FH, para la degradación de compuestos orgánicos del Hg en suspensión acuosa [29], debido a que es química y biológicamente inerte, tiene baja selectividad, no es tóxico, es estable a corrosión fotoquímica, opera bajo diferentes condiciones, es abundante y barato [6] Además de que posee un gap de energía de 3.2 eV que permite la oxidación de muchos compuestos orgánicos por la acción de los radicales hidroxilos que son generados en su superficie al ser excitado inclusive con la luz UV-A que es aportada por la luz solar [30, 31].

Los inconvenientes que presenta este material, son los procesos y costos de separación en el uso obligado de químicos y condiciones específicas para su recuperación.

2.2 Antecedentes de trabajos realizados por Sol-Gel para la impregnación de TiO₂ sobre partículas magnéticas

Con el objeto de recuperar y reutilizar el material fotocatalizador TiO₂ después de ser empleado en el proceso de FH, se han reportado varias investigaciones en las que se han fijado las partículas de titania a soportes magnéticos para tener un control de movilidad y recuperación de las mismas. De igual forma otros investigadores han estudiado los cambios que sufren las propiedades magnéticas y fotocatalíticas de los soportes magnéticos en el proceso de síntesis y durante la actividad fotocatalítica, así mismo, también se ha investigado el incremento de la fijación del material fotocatalizador sobre un sustrato de sílice mesoporosa a diferencia de la sílice con menor área superficial.

De los pioneros en las investigaciones sobre la impregnación de TiO₂ sobre partículas magnéticas son los trabajos reportados por Beydon y Col. (2000); quienes emplearon como soporte magnético partículas de magnetita (Fe₃O₄). Orientaron la investigación en estudiar los efectos derivados del contacto directo entre el TiO₂ con la Fe₃O₄ en la eficiencia fotocatalítica y en el cambio de las propiedades magnéticas. Los resultados obtenidos reportaron que la magnetita sufría una pérdida de sus propiedades magnéticas por la unión directa con el TiO₂. El contacto directo, durante el proceso de fotocatalisis ocasionaba una interacción electrónica en el punto de contacto, es decir una transferencia de electrones de la banda conducción del TiO₂ hacía la banda de conducción de la magnetita por las relativas posiciones de las bandas de conducción y de valencia de ambos semiconductores originando la fotodisolución de los núcleos magnéticos. Concluyendo finalmente la necesidad de introducir un material puente entre ambos semiconductores para evitar la unión directa; pero que al mismo tiempo no inhibiera las propiedades de cada uno [13].

Lee y col. (2004) recubrieron partículas de ferrita de bario con titania, por una controlada hidrólisis y condensación de titanio dihidróxido del bis lactato de amonio en presencia de polietilamina a una temperatura <100°C para ser empleado en la degradación de Procion Red MX-5B. Sin embargo no lograron recubrir partículas magnéticas con sílice debido a la disolución de la ésta durante el recubrimiento de titania [32].

Lee y col. (2005) reportaron entonces los resultados obtenidos en la impregnación Sol-Gel de TiO_2 sobre $\text{SiO}_2/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, en una estructura *Core-Shell* para la degradación de colorante Procion Red MX-5B. Optaron por usar como material soporte la ferrita de bario por la elevada saturación de magnetización. Obtuvieron que era posible impregnar las partículas de TiO_2 sobre el recubrimiento de sílice sin que este se hubiere disuelto en el proceso de recubrimiento. Hallando que el TiO_2 fijado a una matriz de SiO_2 exhibe una mejorada fotoactividad que tratándose de partículas puras de TiO_2 . Mientras por otro lado pudieron reutilizar repetidas veces el material fotocatalizador por recuperación magnética [18].

Lee y col. (2008) probaron el incremento de recubrimientos de titania sobre sílice mesoporosa cuya área superficial alrededor de $0.11 \text{ m}^2/\text{g}$, utilizando como material surfactante (HPC), con el objeto de obtener el grosor mínimo necesario (9 nm) para que la capa de TiO_2 pudiera tener el efecto apropiado en la reacción catalítica. En el proceso de síntesis de TiO_2 , variaron la concentración del precursor *TBOT* de 0.06 mol/L a 0.36 mol/L, encontrando que arriba de 0.24 mol/L resultaba impráctico el aumento de la concentración, pues resultaba en engrosamiento del recubrimiento, aglomeramiento de partículas y desprendimiento de la capa de titania, así mismo reportaron que arriba de tres recubrimientos comenzaba la formación de la fase rutilo y por lo tanto una disminución del área superficial [33].

Por otro lado Abramson y col. (2009) prepararon partículas fotocatalizadoras de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ por el proceso Sol-Gel. Obteniendo un material con estructura *core-shell-shell*. Estudiaron el efecto de la variación en la relación molar $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. De acuerdo a los resultados obtenidos concluyeron que el grosor del recubrimiento de TiO_2 y el estado de agregación de las partículas son controlados por: la cantidad de precursor de TiO_2 , la cantidad de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ y la presencia del surfactante hidroxilpropilcelulosa (HPC) [34].

Mientras de los trabajos más recientes está la investigación reportada por Cendrowsky y col. (2010) quienes estudiaron el aumento en de la eficiencia del TiO_2 al ser soportado sobre una capa mesoporosa de SiO_2 , con un área superficial alrededor de $987 \text{ m}^2/\text{g}$ utilizando como material surfactante bromuro de hexadecilmetilamomio (*CTAB*). Reportando que una de las claves en

recubrimiento homogéneo de titania sobre las partículas de sílice era el tiempo de gelación con la presencia de una capa de sílice mesoporosa [16].

2.3 Conceptos generales

2.3.1 Ruta de síntesis de semiconductores

Las rutas de síntesis de semiconductores son clasificadas según la fase de obtención, es decir, si es en solución acuosa ó en fase gaseosa. Algunas de las técnicas de fase en solución acuosa son: método de precipitación, síntesis hidrotermal, síntesis solvotermal, proceso Sol-Gel, método sol (no hidrolítico Sol-Gel), método de micelas y micelas inversas, síntesis de combustión, síntesis electroquímica, síntesis sonoquímica y metodología de síntesis de microondas. En tanto que algunas de las técnicas en fase gaseosa son: deposición de vapor químico (CVD), deposición de vapor físico y pirolisis de la deposición de aerosol. Cada técnica posee una ventaja particular sobre otras técnicas y las características de un producto final varían de un método a otro.

2.3.2 El proceso Sol-Gel

Generalidades del proceso Sol-Gel

El proceso Sol-Gel, consiste en la transición de un sistema de estado líquido, denominado “Sol” (que es una suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño nanométrico) [35] a una fases sólida llamada “Gel” (sólido constituido por al menos dos fases, donde la fase líquida se encuentra atrapada e inmovilizada por la fase sólida) [36]. Las reacciones que ocurren en este sistema, durante la formación del “Sol” y su transformación a “Gel”, son las reacciones de hidrólisis y policondensación. Los materiales precursores para la preparación del “Sol” son sales inorgánicas o metal alcóxidos que al estar en contacto con agua y algún solvente forman una suspensión coloidal y experimentan ambas reacciones para formar el “Gel”.

A medida que van reaccionando más grupos metales solvatados por grupos OH se va formando una red tridimensional interconectada [35], generalmente se emplea un catalizador

ácido o básico para acelerar o retardar dichas reacciones en función de tamaño de partícula y morfología que se desea obtener.

En el sistema se forman cadenas poliméricas en suspensión inmersas en un medio líquido, debido al orden de tamaño tan pequeño de partícula (1 a 1000 nm), éstas prevalecen suspendidas gracias a las fuerzas electrostáticas de Van Der Waals, estéricas y coulombicas, lo que permite que el “Sol” esté estabilizado por la repulsión estérica, el efecto de la doble capa ó la combinación de las anteriores.

La transición de “Sol” a “Gel” es conocida como “alcogel” [36]. Después de esta transición la fase solvente se remueve de la red interconectada. Si se remueve mediante un tratamiento térmico convencional el resultado es un xerogel y si se remueve a través de evacuación supercrítica, el resultado es un aerogel. Por otro lado también bajo este proceso se pueden obtener fibras, recubrimientos y películas delgadas, esto puede verse descrito en el esquema de la Figura 2.1.

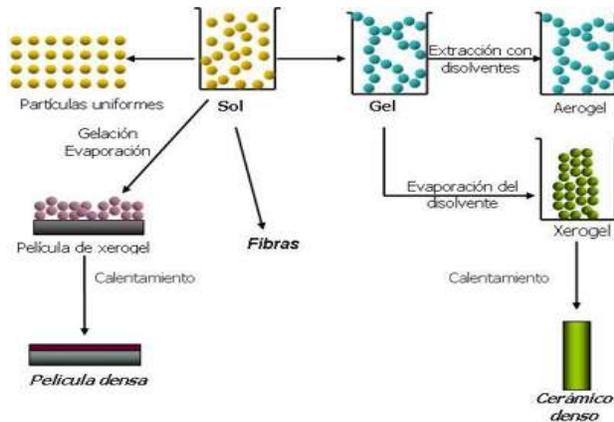


Figura 2.1. Proceso Sol-Gel y los diferentes materiales que pueden ser obtenidos.

Cuando lo que se desea obtener son xerogeles, una vez formado el “Gel” se deja envejecer, para dar tiempo a que terminen de reaccionar grupos que no terminaron de reaccionar durante la gelación (reacción de hidrólisis–condensación). Después se deja secar a condiciones de presión y temperatura normales, para retirar toda el agua y solvente ocluido en los poros. Y

finalmente los polvos obtenidos son sometidos a un tratamiento térmico a fin de eliminar todo el carbón residual que pudo a ver quedado ocluido así como terminar la densificación de una fase cristalina particular.

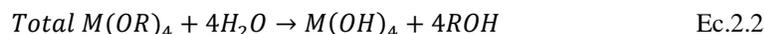
Reacciones de Hidrólisis-Condensación.

Como se mencionó en las generalidades del proceso Sol-Gel, la formación del “Gel”, se caracteriza básicamente por dos reacciones, hidrólisis y condensación, de precursores metal alcóxidos ó sales con el agua ó algún otro solvente [37]

Estas reacciones se llevan a cabo en una solución homogénea llamada solución coloidal, donde se forman micelas suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo y un sistema de agitación constante, hasta la formación del gel.

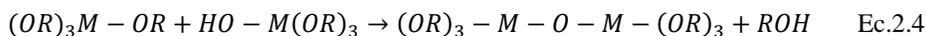
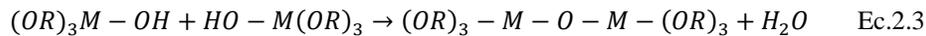
Las reacciones (Ec.2.1) y (Ec.2.2) son las que se llevan a cabo en el fase de hidrólisis, y las reacciones (Ec.2.3) y (Ec.2.4) en la fase de condensación [38]

Reacciones de hidrólisis:



Algunos metal-alcóxidos son inmiscibles con el agua, por lo que la hidrólisis es llevada a cabo usando como solvente algún alcohol. Dependiendo de la cantidad de agua y catalizador presente la reacción de hidrólisis puede ser una reacción total, donde todos los grupos alcoxi son reemplazados por grupos OH reacción que raramente sucede ó bien puede ser una reacción parcial, donde sólo algunos grupos alcóxidos son reemplazados por grupos OH. En la práctica la cantidad de agua introducida en el sistema es mucho más grande que la cantidad calculada teóricamente, regularmente se usa de 4 a 20 moles de agua conteniendo un ácido o una base como catalizador por mol de precursor metal alcóxido, además de que el exceso de agua suprime la reacción de reesterificación en la etapa de envejecimiento.

Reacciones de condensación:



Dependiendo de cómo se haya completado la reacción de hidrólisis, pueden reaccionar en el proceso de condensación dos moléculas parcialmente hidrolizadas y dar como productos la unión de dos átomos metálicos a un oxígeno y la formación de una molécula de agua ó reaccionar una molécula parcialmente hidrolizada con una molécula del metal alcóxido precursor para dar como producto la unión de dos átomos metálicos a un oxígeno y la formación de una molécula de alcohol del grupo alcóxido desplazado. El punto de gelación representa el momento cuando el último enlace es formado en la cadena de uniones que constituyen a los clúster. Estudios de resonancia magnética y Raman han indicado que la condensación de geles continúan aun después de la gelación, debido a la gran cantidad de grupos hidroxilos [38]

Mecanismo de las reacciones de Hidrólisis-Condensación.

El mecanismo como se desarrollan las reacciones de hidrólisis y condensación se describe de la siguiente manera: el grupo metal-alcóxido representado por la fórmula $M(OR)_z$, se compone de un grupo OR que es un grupo alquílico electronegativo y del metal cuya valencia electropositiva es Z, al entrar en contacto con el agua inicia la reacción de hidrólisis, dando formación a grupos OH. El grupo alquilo (OR) por ser un grupo con carga negativa promueve la protonación y se repele con los grupo OH, obligando a que los iones M hagan un ataque nucleofílico sobre los grupos OH y queden ligados a estos. De esta manera se forman los enlaces M-OH. Induciendo a la formación de hidróxidos amorfos y oxihidroxidos, los cuales por calentamiento pueden ser transformados a óxidos cristalinos [39].

Para que haya una completa hidrólisis antes de que comience la policondensación, la primera debe ocurrir de una manera muy rápida, y permitir que queden todos los iones metálicos ligados a un grupo OH. Esto se logra en un medio ácido, pH bajos, a través del uso de un

catalizador ácido, que además de acelerar la tasa de hidrólisis favorecerá a que no permanezca ningún grupo alquí en la estructura.

Si comenzara la condensación antes de que terminara la completa hidrólisis pueden quedar grupos alquílicos en la estructura y por lo tanto evitar que haya una formación de una estructura ordenada.

Mientras tanto la condensación debe ocurrir a una tasa lenta para favorecer a que las moléculas cristalicen en equilibrio. Si la reacción de policondensación ocurriera a una velocidad rápida daría a la formación de estructuras amorfas o metaestables.

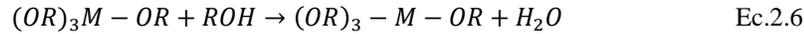
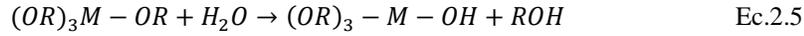
La influencia del pH durante las reacciones es determinar directamente la velocidad en la cual ocurrirán éstas. Un pH bajo favorece a una tasa de reacción rápida y a una tasa de policondensación lenta. Un catalizador ácido en un medio acuoso promueve la protonación del grupo OR ligado al M por H_3O^+ , haciendo las cargas más positivas. Esto ocasiona que el metal repela a los grupos OR y ataque a los grupos OH. Siendo entonces que el pH ácido promueve la rápida hidrólisis, además de originar la formación de tamaños de partícula más pequeños [39].

Envejecimiento

Después de que el punto de gelación se presenta, es decir cuando la última ligadura es formada en la cadena de enlaces que constituyen al *clúster*, viene el envejecimiento del “Gel”. El término envejecimiento es aplicado a los procesos de cambio en la estructura y propiedades después de la gelación. Los procesos de cambio después de la gelación son categorizados como polimerización, engrosamiento y transformación de fase.

La polimerización es el incremento en la conectividad de la cadena producido por las reacciones de condensación, tal como se indica en las reacciones (Ec.2.3 y Ec.2.4).

Además de la condensación, el envejecimiento puede resultar en una adicional disolución o reprecipitación de monómeros u oligómeros como se muestra en las reacciones (Ec.2.5) y (Ec.2.6).

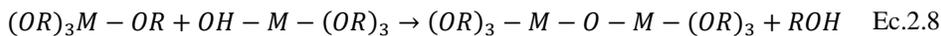
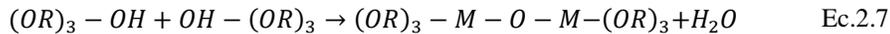


Secado

Ya una vez obtenido el gel comienza la fase de postgelación, donde el sistema polimérico es secado, bajo diferentes condiciones en función del producto que se desea obtener: películas, fibras, cerámicos densos ó monolitos, a fin de evaporar ó extraer toda el agua ocluida en el gel. Para el caso particular de querer obtener polvos cerámicos, el gel es secado a bajas temperaturas y presión atmosférica para evaporar los solventes ocluidos. Después del secado los polvos son sinterizados para determinar las propiedades texturales y estructurales finales del material [38].

En el secado, algunos geles muestran encogimientos espontáneos; llamados sinéresis, donde hay una formación de enlaces ó formación de partículas induciendo a la contracción de la red y expulsión del líquido ó evaporación del alcohol o agua de los poros.

Este proceso depende del pH, temperatura y otras condiciones incluyendo el tamaño de partícula. Este encogimiento es causado por las reacciones de condensación que producen la gelación. Las reacciones (Ec.2.7) y (Ec.2.8) muestran un ejemplo de la sinéresis en un gel.



Durante el encogimiento a medida que se va secando más el gel lleva a un estrés no uniforme que termina con la fractura del mismo. La fractura del gel es causado por las fuerzas capilares las cuales son proporcionales a la tasa de evaporación e inversamente proporcional al tamaño del poro. Al principio del secado las fuerzas capilares son grandes porque la tasa de

evaporación también lo es, al final del envejecimiento la tasa de evaporación es baja, pero el tamaño del poro es considerablemente reducido causando que las fuerzas capilares puedan ocurrir.

La cantidad total de encogimiento de un gel en el secado, depende de las condiciones físico-químicas durante la formación, condiciones tales como:

- Temperatura
- composición del precursor.
- Tipo de catalizador usado.
- Relación entre metal alcóxido, alcohol y agua.

En general a altas temperaturas se tienen cortos tiempos de gelación y reducen el encogimiento durante el secado. Lo anterior debido a que las reacciones de deshidratación policondensación entre la superficie de las partículas de soles son aceleradas por las colisiones a medida que incrementa la temperatura. La alta tasa de colisiones implica altas tasas de formación de enlaces a través de la deshidratación policondensación. El secado de geles debe ser hecho cuidadosamente, particularmente cuando es llevado a cabo por simple evaporación de solvente, a fin de evitar la tensión debido a la alta tasa de evaporación.

Métodos para el secado:

1.- El proceso usual, que consiste en mantener al gel con el líquido en evaporación rodeado de una atmósfera, y permitir que el vapor escape muy lentamente a través de orificios del molde.

2.- Otro proceso introducido por Hensch, al que él llamó Control del Secado por Aditivo Químico, donde trata de controlar la tasa de secado por adición de Formamida dentro de una solución precursora junto con el metanol. Donde la combinación de estos solventes por sus características particulares reduce las tasas de evaporación durante la etapa inicial del secado y por consecuencia reduce la tensión.

3.- El proceso de secado por Condiciones Hipercríticas, es un método eficiente que reduce las fuerzas capilares, por la evacuación del solvente bajo condiciones hipercríticas donde la tensión superficial es igual a cero debido a la ausencia de interface líquido-gas.

4.- Método de **Punto Crítico de Secado Polaron**, es un método parecido al de condiciones hipercríticas, en este método la muestra es inmersa en un exceso de solvente tal como amilacetato y colocada en una autoclave Polaron. La cámara de la muestra es enjuagada con dióxido de carbono líquido a temperatura ambiente para remplazar el solvente. La temperatura del líquido es lentamente elevada hasta a los 40°C para alcanzar una presión de 80bar. Y el dióxido de carbono es lentamente ventilado a temperatura ambiente. Los monolitos aerogeles preparados por esta técnica están libres de fisuras y tiene baja densidad.

Densificación del gel

Los grupos hidroxilos por lo regular existen como grupos ligados a un metal y se encuentran siempre cubriendo la estructura del xerogel. Estos grupos son responsables de la sucesiva generación de vapor de agua si el gel es calentado, el vapor de agua generado provoca una presión en el interior del gel, lo cual lo lleva a una fractura. Por lo que la preparación de un gel con bajo contenido de grupos hidroxilos es mejor. Por otro lado los residuos orgánicos se deben a grupos alcóxidos que no reaccionaron en el proceso de policondensación y que se descompusieron posteriormente en el calentamiento convirtiéndose en gases o carbones, dependiendo de la presión parcial de oxígeno presente en la atmósfera que rodeaba al gel. Los carbones provocan una tensión local en el gel cuando este es calentado y estos gases dejan poros finos en el gel al evaporarse. Por lo que la preparación de un gel con un mínimo de compuestos orgánicos residuales es deseable.

Las reacciones que ocurren en un gel cuando es calentado, proceso de densificación, van acompañadas por una pérdida ó absorción de calor y algunas veces pérdida de peso. Es por esto que cuando un gel es sometido a un tratamiento térmico debe de ser llevado cuidadosamente en el intervalo de temperaturas en el cual las reacciones ocurren, para evitar que sea sometido a tensiones debido a los cambios repentinos de su propia temperatura. La información del intervalo

de temperaturas es usualmente obtenida por Análisis Térmico Diferencial (DTA). Cuando un gel derivado de un metal alcóxido es sometido tratamiento térmico para su densificación, principalmente hay una reducción del área superficial específica (debida al crecimiento del cristal) y la pérdida de los grupos hidroxilos de la superficie y los grupos orgánicos residuales.

Proceso de formación de xerogeles por Sol-Gel

En la figura 2.2 se muestra el proceso para la obtención de xerogeles. Estos se pueden obtener a partir de una solución , donde ocurren las reacciones de hidrólisis-condensación de los precursores para dar formación a un gel, el cual posteriormente es secado para lograr la evaporación del solvente y agua ocluida en los poros a través de temperaturas < 100°C y presión atmosférica formándose como producto el xerogel. Finalmente el xerogel es sometido a tratamiento térmico para lograr la densificación del poro y llevar al material cerámico a la fase cristalina buscada.

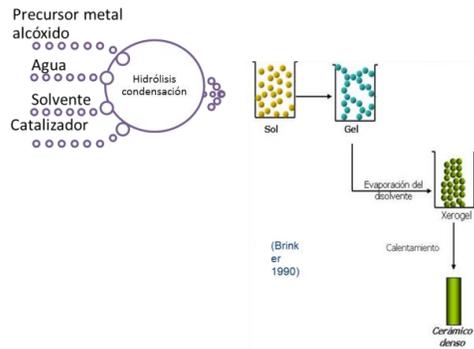


Figura 2.2. Ruta Sol-Gel para obtener Xerogeles.

2.3.3 Conceptos generales del dióxido de titanio

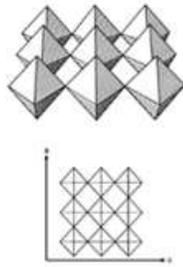
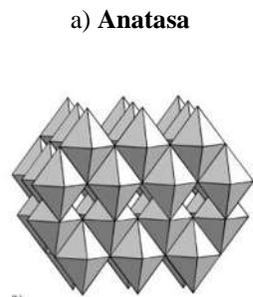
El TiO₂ es un semiconductor tipo n, que absorbe radiación electromagnética en la región del UV y radiación solar cuando es dopado con elementos como N, C, S, Si, Zeolitas, metales pesados como Co, Ag, Au, Pt y Ru [40]. Es anfótero y muy estable químicamente [12]. Es un compuesto óxido, de gran interés tecnológico por la sinergia de sus propiedades. Se puede presentar en tres fases cristalinas: anatasa, brookita y rutilo.

El valor de ancho de banda prohibida que presenta este semiconductor depende directamente de la fase en que se encuentre ordenada; siendo $\sim 3.4\text{eV}$ para la fase anatasa, $\sim 3.0\text{eV}$ en fase rutilo, $\sim 3.3\text{eV}$ en fase brookita y $\sim 3.25\text{eV}$ en una mezcla de dos fases anatasa-rutilo [41]. Debido a su amplio valor de band-gap es uno de los semiconductores que permite generar varios radicales oxidantes que pueden destruir la mayoría de los enlaces químicos, tales como C-C, C-H, C-N, C-O Y N-H [10] que forman parte en los colorantes, compuestos recalcitrantes, moléculas complejas, etc. y que se hallan en los cuerpos de agua.

En cuanto a su estructura la fase anatasa y rutilo tienen una estructura tetragonal, mientras que la brookita presenta una estructura ortorrómbica. Las estructuras cristalinas de las tres fases consisten de octaedros de (TiO_6^{2-}) , que comparten bordes y esquinas de diferente manera, pero de tal forma que su estequiometría es TiO_2 [42]. Ver Figura 2.3

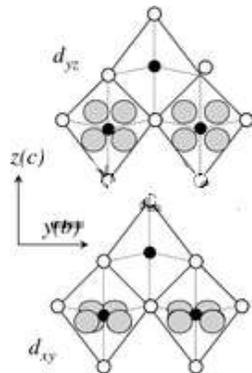
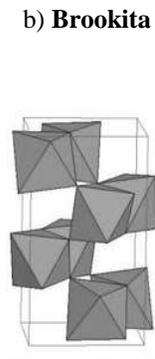
De acuerdo a la regla de valencias, cada átomo de oxígeno es compartido por tres octaedros. Para la fase rutilo se comparten dos lados opuestos de cada octaedro formando una cadena lineal a lo largo de la dirección (001). Las cadenas están ligadas unas a otras por compartir esquinas de átomos de oxígeno, Figura 2.3 c). En la fase anatasa no se comparte esquinas, sino que comparte cuatro bordes por octaedro. Sus espacios intersticiales entre octaedros son grandes, lo que la hace menos densa que el rutilo, Figura 2.3 a) [42]. Mientras la brookita es una fase rara y de difícil obtención [41]. Su estructura es más compleja, comparte lados y esquinas, pero todas las longitudes de enlace y ángulos de enlace difieren ligeramente unos de otros, lo que conduce a la pérdida formal de simetría local Figura 2.3 b).

La estructura anatasa es una fase más estable que el rutilo a temperatura ambiente y presión atmosférica; sin embargo termodinámicamente es metaestable respecto a rutilo bajo todas las condiciones de temperatura y presión. Por lo que el rutilo es la fase más estable del dióxido de titanio. Es por ello que la gran mayoría de los compuestos cristalizan en esta fase, mientras que es más raro que cristalicen en sus estructuras anatasa y brookita. Sin embargo varias investigaciones han reportado que el dióxido de titanio en fase anatasa, presenta mayor actividad fotocatalítica que en otras de sus otras dos fases cristalinas.



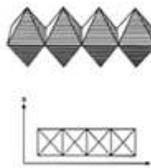
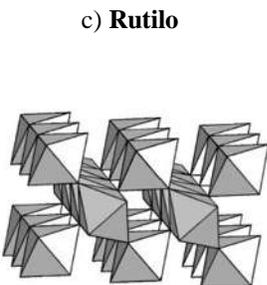
Estructura tetragonal (4/mmm)
 Grupo espacial: $P4_2 / mnm - D_{4h}^{14}$
 Parámetros de red:
 $a = 3.7842 \text{ \AA}$
 $b = 3.7842 \text{ \AA}$
 $c = 9.5146 \text{ \AA}$
 $\rho = 3.89 \text{ g/cm}^3$

Fase metaestable formada a partir de TiO_2 amorfo, alcanza densificación sin cambio de fase a 450°C



Estructura Ortorrombica(mmm)
 Grupo espacial: $Pbca - D_{2h}^{15}$
 Parámetros de red:
 $a = 9.16 \text{ \AA}$
 $b = 5.43 \text{ \AA}$
 $c = 5.13 \text{ \AA}$
 $\rho = 4.23 \text{ g/cm}^3$

Fase polimorfa de TiO_2 estable e irreversible formada entre $750^\circ\text{C} - 850^\circ\text{C}$



Estructura tetragonal
 Grupo espacial: $I4_1 / amd - D_{4h}^{19}$
 Parámetros de red:
 $a = 4.5937 \text{ \AA}$
 $b = 4.5937 \text{ \AA}$
 $c = 2.9581 \text{ \AA}$
 $\rho = 4.25 \text{ g/cm}^3$

Fase estable del TiO_2 formada a partir de los 850°C

Figura 2.3. Dióxido de titanio a) fase anatasa, b) fase brookita y c) fase rutilo.

Procesos de obtención de TiO₂

Existen diferentes procesos para obtener polvos de TiO₂, entre ellos están: síntesis química en fase vapor, síntesis hidrotermal, coprecipitación, descomposición de TiOSO₄, calcinación de hidróxido de titanio, oxidación de tricloruro de titanio (TiCl₃), hidrólisis de tetracloruro de titanio (TiCl₄) y el proceso Sol-Gel a partir de la hidrólisis de un alcóxido metálico de titanio, entre otros procesos más.

El TiO₂ es también comercializado como P-25, una mezcla 80:20 anatasa-rutilo comúnmente conocido como Degussa por la marca que lo produce. Su tamaño promedio aproximado de partícula es de 21 nm y su área superficial entre 35-65 m²/g. Este material ha sido ampliamente usado como un material semiconductor en la FH para el tratamiento de aguas. Debido a sus buenas propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo, estabilidad química y baja toxicidad.

Obtención de TiO₂ por el proceso Sol-Gel

La síntesis de TiO₂ por el proceso Sol-Gel sigue la misma serie de reacciones y etapas que caracterizan al proceso mismo.

La estructura final del cristal obtenido tiene seis enlaces coordinados al Ti; siendo que antes de reaccionar el precursor metal-alcóxido de titanio con el solvente ó agua solo tenía cuatro enlaces coordinados a algún grupo orgánico, tal como ocurre con el isopropóxido de titanio (*TTIP*) ó el tetrabutóxido de titanio (*TBOT*). Este cambio de número de coordinación se explica de la siguiente manera: durante la hidrólisis, cuando el alcóxido de titanio reacciona con el agua, el ion metálico incrementa su número de coordinación, por expansión de coordinación, al aceptar en las vacantes de sus orbitales d, pares de iones oxígeno y ligandos nucleofílicos, tal como grupos OH. Entonces los iones de titanio en solución existen en una estructura coordinada por 6 iones. Cuando la reacción se lleva a cabo en un medio ácido solo los grupos -OH₂ y -OH estarán presente. Esta estructura unitaria prevalece bajo condensación y se convierte en precipitados octaédricos que componen la estructura final. Los octaedros se encuentran aglomerados

compartiendo esquinas y lados durante la condensación. Las caras nunca se comparten dentro de un sistema del óxido de titanio, debido a la fuerte repulsión entre los iones metálicos cargados $^{+4}$. En una solución neutra, la agregación es rápida y los precipitados aparecen en una forma amorfa.

De acuerdo lo reportado por Gopal y col. (1997) estos precipitados tienen un arreglo de corto alcance similar al de la anatasa. Lo que sugiere que el gel amorfo producido de la reacción de un metal alcóxido primero se ordena en una estructura anatasa y después se convierte en una estructura brookita y posteriormente a la fase más estable rutilo. Encontrando por lo tanto una ruta para sintetizar a través del proceso Sol-Gel, óxido de titanio en fase anatasa y rutilo a temperaturas $<100^{\circ}\text{C}$ a diferencia de los procesos usuales de síntesis. A través del diagrama de Temperatura Vs. tiempo, Figura 2.4, describieron los intervalos de temperatura y tiempo para la formación en solución acuosa de fases anatasa amorfa y la fase rutilo [42].

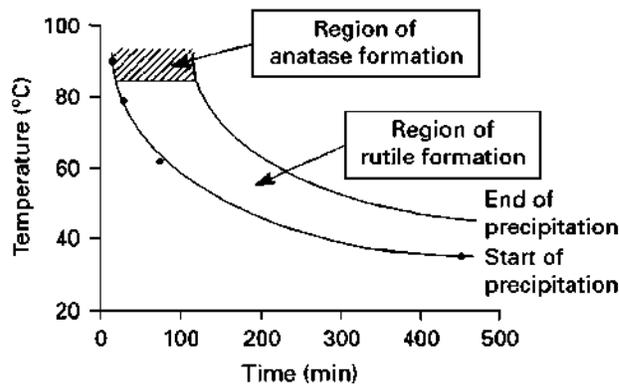


Figura 2.4. Diagrama de fases (Temperatura Vs. Tiempo) del TiO₂.

Indicaron que en el intervalo de temperatura de 85 a 95°C durante los primeros 20 minutos de calentamiento inicia la hidrólisis del sol de titania, esto es observado a través de un cambio de coloración de la solución de ser transparente a una solución blanquizca y opaca, lo que indica el inicio de la formación de redes. Durante los posteriores 100 minutos se completa el tiempo necesario para que terminen las reacciones de policondensación. Hasta ese momento lo que se tiene es la fase anatasa amorfa, la cual con un posterior tratamiento térmico en un intervalo de temperaturas de 450°C a 550°C se densifica y se define su estructura.

Las características particulares del óxido metálico formado varían dependiendo de las condiciones experimentales. La estructura y morfología formada dependen tanto de parámetros internos como: la naturaleza del grupo alquílico y estructura molecular del precursor, como de parámetros externos tales como: la relación agua/metal alcóxido, temperatura, tipo de catalizador, solvente y concentraciones, etc. [11].

Ventajas y desventajas del TiO₂

Las ventajas ambientales que presenta obtener el TiO₂ por el proceso Sol-Gel, son el uso de químicos no corrosivos y temperaturas bajas durante el proceso de síntesis y densificación. El TiO₂ como se ha venido mencionando presenta como principal ventaja sobre otros semiconductores la amplitud de su band gap lo que le confiere la capacidad de generar radicales altamente oxidantes para degradar diferentes tipos de enlaces. Sin embargo el TiO₂ presenta principalmente tres desventajas:

- 1.- Los costos de recuperación después de su uso, debido al tamaño de partícula [13].
- 2.- La baja capacidad de adsorción, que le reduce su fotoeficiencia.
- 3.- La configuración en relación con sus sitios activos.

Las primeras dos desventajas actualmente han sido superadas al fijar el semiconductor sobre soportes magnéticos que permiten su recuperación [13,18 ,32] y al impregnarlo en una matriz de un material adsorbente [30].

En cuanto a la configuración para mejorar la capacidad de adsorción del TiO₂, se han fijado las nanopartículas a un lecho fijo; desafortunadamente el hecho de estar fijas reduce el área de contacto con el contaminante [8, 13]. Cuando están fijas a sustratos sólidos en movimiento tienen un mejor contacto con el medio de reacción. Dentro de los materiales soportes para fijar el TiO₂ que le permiten movilidad están: alúmina, zeolitas, arcillas carbón activado, cerámicos, cuarzo, metales, gránulos de poliéster [30] y la sílica-gel.

Aplicaciones del TiO_2

En aplicaciones ambientales el TiO_2 en sus fases anatasa-rutio ha sido utilizado como material semiconductor, básicamente para degradar moléculas de compuestos recalcitrantes, pesticidas, colorantes y bacterias a través de proceso de FH. No obstante también ha tenido otras aplicaciones como pigmento blanco, recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases, absorbente de rayos UV en productos cosméticos [12] resistores, capacitores y en composiciones con bario o estroncio, para dar formación a materiales con respuesta ferroeléctrica [42] y de manera general en la industria cerámica.

2.3.4 Conceptos generales del dióxido de silicio

El dióxido de silicio (SiO_2) comúnmente conocido por sílica, es un compuesto formado por silicio y oxígeno. Es uno de los componentes de la arena. La forma más común en la que podemos encontrar el SiO_2 en un arreglo ordenado, es el cuarzo- α , el cual es el constituyente de muchas rocas minerales. Estructuras menos comunes del SiO_2 son la tridimita, cristobalita y los minerales extremadamente raros como coesita y estisovita, estas estructuras pueden ser observadas en la Figura 2.5.

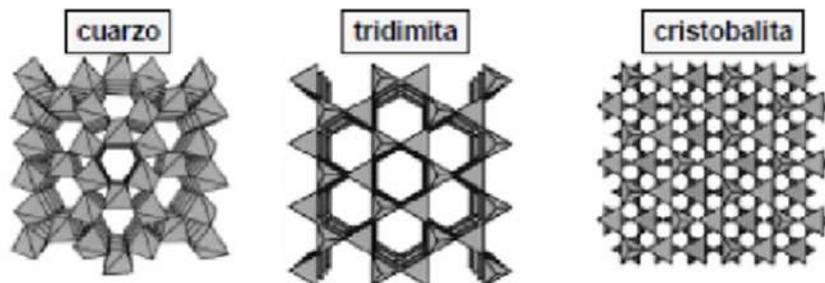


Figura 2.5. Estructuras de las fases cristalinas del SiO_2 .

El cuarzo- α , que es termodinámicamente, la forma más estable a temperatura ambiente, los tetraedros forman cadenas interconectadas en forma de espiral. A una temperatura de 573°C el cuarzo- α se transforma en cuarzo- β , el cual tiene la misma estructura general. Un drástico cambio estructural ocurre a los 867°C cuando el cuarzo- β se transforma en tridimita- β , en esta

estructura el tetraedro SiO_4 es reacomodado a una estructura hexagonal abierta y de menor densidad. Cuando la tridimita- β es enfriada a 120°C tiene un cambio de fase a tridimita- α . Si la tridimita- β es calentada a 1470°C conduce a una transformación de fase llamada Cristobalita- β . Figura 2.5.

Las principales estructuras cristalinas del SiO_2 consisten de diferentes arreglos de tetraedros de SiO_4 . De acuerdo a Albella y col. 1993, los tetraedros pueden condensarse formando dímeros, anillos, cadenas infinitas, entramados planos y estructuras tridimensionales como lo ilustra la Figura 2.6 [43].

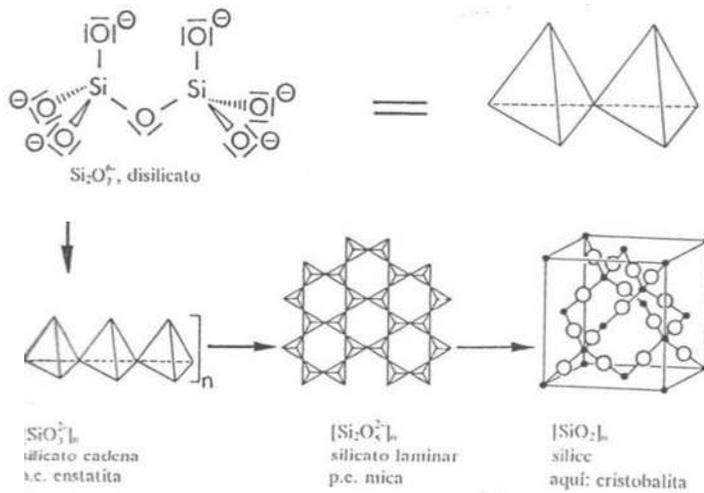


Figura 2.6. Estructura tetraedral del SiO_4 .

La unidad estructural de los silicatos es el tetraedro SiO_4 , en el cual un átomo de silicio se acomoda intersticialmente entre cuatro átomos de oxígeno. Las fuerzas que mantienen unidos a estos tetraedros involucran enlaces iónicos y covalentes; de tal forma que sus enlaces están unidos firmemente.

Pero como se mencionó anteriormente al SiO_2 también se le puede encontrar en una fase amorfa., como se ilustra en la Figura 2.7 [36]. Formas amorfas de la sílice: son el ágata, el jaspe y el ónice. Las partes duras y brillantes de la paja y del ombú contienen sílice y los esqueletos de

algunos organismos marinos (esponjas y tierra de diatomeas) están compuestos en gran proporción de sílice donde el contenido de agua es elevado.

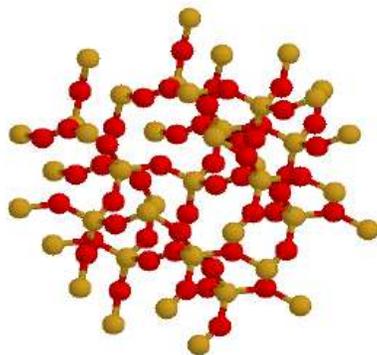


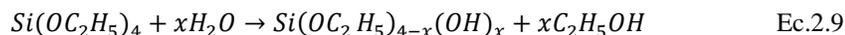
Figura 2.7. Estructura de la fase amorfa del SiO₂.

El silicio amorfo es un polvo químicamente más activo que la variedad cristalina. Se une con el flúor a temperaturas ordinarias y con el oxígeno, cloro, bromo, azufre, nitrógeno, carbono y boro a temperaturas progresivamente altas. En este estado es un material duro, frágil y transparente que se usa básicamente en la industria del vidrio. La sílice presenta una elevada área superficial, (superior a los 750 m²/g) [16, 44] y porosidad; esta última propiedad debe ser del tipo meso, micro y macro porosa, esto dependerá directamente del tamaño de poro. La sílice mesoporosa de acuerdo a la notación de la IUPAC es aquella cuyos diámetros de poro están en el orden de 2 a 50 nm, mientras en la microporosa el tamaño de diámetro menor a 2 nm y la macroporosa mayor a los 50 nm. Acorde a esta clasificación un material mesoporoso puede ser ordenado o desordenado en una mesoestructura y de acuerdo a la topología del sistema de poros se les clasifica.

Obtención de SiO₂ por el proceso Sol-Gel

La sílica-gel puede prepararse a partir de la polimerización sol-gel de un alcóxido de silicio como tetraetilortosilicato (*TEOS*) cuya fórmula química es Si(OC₂H₅)₄ ó tetrametilortosilicato (*TEMOS*) u otros metal alcóxidos de sílice. Por ejemplo en el caso de *TEOS*, la reacción de hidrólisis sucede cuando el *TEOS* y el

H₂O se mezclan en un solvente común, generalmente el alcohol etílico, como se ilustra en la siguiente reacción (Ec.2.9).



Como productos intermedios de la reacción se generan grupos Si-OH, llamados silanoles. Si la hidrólisis se diera completa, como producto de la reacción se formaría ácido silícico Si(OH)₄ lo que comúnmente no ocurre. Una vez que comienza a aparecer los grupos silanoles, se inicia el proceso de condensación, que puede ocurrir entre dos silanoes, o un silanol y un grupo alcóxido, para formar un puente de oxígeno o un grupo siloxano, Si-O-Si. En esta etapa puede generarse agua ó alcohol.

Las reacciones de hidrólisis y condensación pueden ocurrir en la presencia de catalizadores ácidos o bases mediante reacciones de sustitución bimoleculares nucleofílicas. Cuando se forman varios enlaces interconectados Si-O-Si en una región, se comportan colectivamente como si fueran partículas coloidales. Con el tiempo dichas partículas y las especies de sílice condensada se unen para formar redes tridimensionales, Figura 2.6. En la gelación la viscosidad se incrementa de manera notable, para formar finalmente un sólido que adoptará la forma del recipiente que lo contiene.

Cuando se remueve el solvente por evaporación y presión atmosférica para formar xerogeles, se espera que el material colapse a una red de enlaces entrecruzados adicionales, cuyo número depende de los grupos no reactivos -OR Y -OH. Las diferentes estructuras de los geles hidrolizados responden directamente a la manera de remover el solvente.

Obtención de nanoesferas de SiO₂ amorfo por el proceso Sol-Gel

La sílice amorfa se produce mediante un proceso de hidrólisis en fase de vapor, que da sílice pirogenada ó bien mediante un proceso húmedo, que da sílice precipitada, gel de sílice, o sílice hidratada. La sílice pirogenada se produce esencialmente en estado anhidro, mientras que

los productos del proceso húmedo se obtienen como hidratos o contienen agua absorbida en superficie.

Los primeros estudios de síntesis de nanoesferas de sílice amorfa utilizando el proceso húmedo, Sol-Gel, los llevaron a cabo un grupo de investigadores alemanes Stöber y col. (1968). Ellos reportaron en sus trabajos los efectos de la variación de las concentraciones de H_2O , NH_3 , tipo de solvente y tipo de éster empleado en la morfología y tamaño de partículas de las esferas de sílice obtenidas. Concluyeron que la amonía es un catalizador morfológico de la sílice. Al utilizar este catalizador básico se forman partículas esféricas y en ausencia de él las partículas se agregan en forma irregular y no esférica.

Por otro lado observaron que cuando la concentración del catalizador es mayor a 8 mol/L causa grandes tamaños de partícula. Mientras que la variación de los moles por litro de H_2O define el tamaño de la partícula. Probaron varias relaciones de H_2O , NH_3 , precursor metal alcóxido y obtuvieron tamaños de partícula monodispersos en el intervalo de 100 nm a 1 μ m y de forma casi esférica y homogénea pudiendo establecer un modelo de comportamiento como lo ilustra la Figura 2.8 [45].

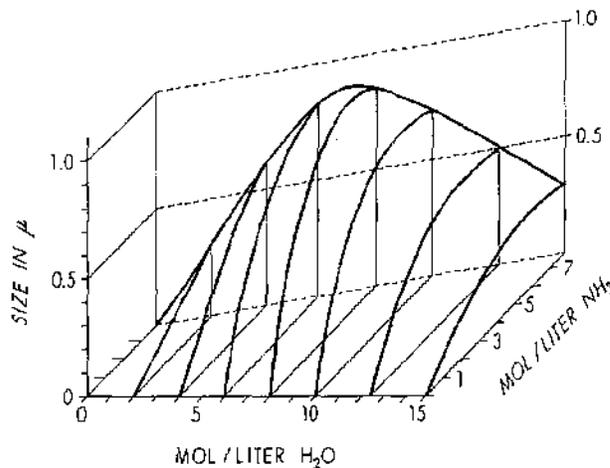


Figura 2.8. Tamaños de partícula finales obtenidos por la reacción de una concentración de 0.28mol/L de TEOS con la variación en la concentración de NH_3 y H_2O en EtOH.

Así mismo sus investigaciones los llevaron a probar que el variar la cantidad de la solución total no causaba ningún efecto en el tamaño y forma de la partícula, siempre y cuando contuvieran la misma concentración de solutos. Encontraron que las velocidades de la reacción variaban en función del tipo de alcohol empleado. Algo similar sucedía en cuanto al tamaño de partícula en relación al tipo de alquilo silicato empleado.

En la actualidad varios trabajos se han reportado en la síntesis de esferas de sílice, bajo el proceso Sol-Gel, siguiendo una versión modificada y mejorada a la del trabajo reportado por ellos.

Obtención de nanoesferas de SiO₂ mesoporoso por el proceso Sol-Gel

Durante la formación de las nanoesferas, el precursor de silicio puede someterse a interacción con agentes porógenos o tensoactivos cuando se adicionan al medio de reacción. Estas sustancias poseen la facultad de formar micelas que durante la reacción de condensación son atrapadas por la creciente red inorgánica de siloxanos. Como resultado, se obtiene un material híbrido cuyo esqueleto orgánico, formado por las micelas del tensoactivo, puede ser removido por extracción con solventes o calcinación para dar origen a una estructura sólida basada en un arreglo regular o irregular de canales definidos por paredes de sílice. La síntesis de materiales mesoporosos ordenados requiere el empleo de moléculas de tensoactivos a una concentración micelar crítica, temperatura y pH, para que pueda completarse adecuadamente el proceso.

Aplicaciones del SiO₂

El SiO₂ es un material semiconductor, utilizado como una cubierta proporciona una capa firme, resistente a la temperatura y con conductividad eléctrica, generalmente es empleado con una aplicación como una capa protectora para la corrosión. La ausencia de polímeros orgánicos las hace más resistentes a la abrasión y solventes orgánicas. Su baja toxicidad la pone en ventaja para ser usada en numerosas aplicaciones [16].

Propiedades de adsorción del SiO₂

Los xerogeles de SiO₂ tienen un área superficial grande y a menudo pueden usarse como soporte de catalizadores [36], como conductor iónico y como precursor para una variedad de vidrios, cerámicas y recubrimientos. Cuando son utilizados como soportes de catalizadores juegan un papel importante como materiales adsorbentes en el proceso de Adsorción.

La adsorción es el proceso de unión y remoción de ciertas sustancias de una solución mediante el uso de un material adsorbente. Es un proceso físico y/o químico en el cual una molécula que puede estar en fase líquida o gaseosa golpea una superficie sólida, puede rebotar o quedar fijada sobre la superficie, es decir sufrir adsorción. En este último caso la molécula adsorbida puede difundirse, moverse, quedar fija, sufrir una reacción química o bien disolverse en el interior del sólido, proceso conocido como absorción. El material donde se acumula el material a ser removido se llama adsorbente, mientras que el material a ser removido adsorbato.

Este proceso generalmente es usado en la potabilización del agua, pero también puede ser utilizado en el tratamiento de aguas residuales como tratamiento terciario para remover compuestos solubles no biodegradables producto de los procesos industriales tales como metales pesados, fenoles, pesticidas, cloro, etc.

Además de la sílice hay otros materiales adsorbentes de origen sintético que en la práctica se emplean como: el carbón activado, zeolitas, alúmina activada, etc., y de origen natural como: la cáscara de limón, tamarindo, membrillo entre otros.

La adsorción de un adsorbato en un adsorbente puede ocurrir como resultado de una de las dos propiedades del sistema adsorbato-solvente-adsorbente:

- 1.- La fuerza de inducción primaria como consecuencia del carácter liofóbico del adsorbato en relación con el solvente en particular.
- 2.- La fuerza de inducción secundaria como consecuencia de una alta afinidad del adsorbato por el adsorbente.

Por lo tanto, la solubilidad del adsorbato en el solvente, es el factor más importante para determinar la intensidad de la fuerza de inducción primaria. Ya que mientras mayor sea la solubilidad del adsorbato-solvente menor será el movimiento del adsorbato hacia el adsorbente, de no ocurrir así entonces el adsorbato puede ser más fácilmente adsorbido por el adsorbente de la solución.

Bajo este contexto se distinguen tres tipos principales de adsorción: 1.- Fisisorción (adsorción física), 2.- Sorción electrostática y 3.- Quimisorción (adsorción química).

El proceso de adsorción da como resultado la remoción de un adsorbato de una solución y su concentración en la superficie de un adsorbente. La forma de representar la distribución de la cantidad de adsorbato adsorbido por unidad de peso de adsorbente, q_e , como función de la concentración de adsorbato remanente en la solución en el equilibrio, C_e , a una temperatura fija es a través de una isoterma de adsorción.

2.3.5 Conceptos generales de la ferrita de bario

La ferrita de bario cuya fórmula química es $BaFe_{12}O_{19}$, es un material ferromagnético. Forma parte del grupo de las hexaferritas duras, que se caracterizan principalmente por su alta coercitividad. Este grupo de materiales tienen altas temperaturas de Curie, lo que indica que requieren ser sometidas a muy altos grados de calor para perder sus propiedades magnéticas.

La ferrita de bario es caracterizada por su definido ciclo de histéresis con un alto valor de campo coercitivo $H_c > 5.5$ kOe [46] y saturación de magnetización aproximadamente de 70 emu/g a 65.8 emu/g [47]. Las variaciones de los valores teóricos reportados con respecto a los medidos experimentalmente se deben propiamente al proceso de síntesis bajo el cual fueron obtenidas éstas. La coercitividad y la saturación de magnetización incrementan con la relación de peso que haya de ésta dentro del compuesto en estudio; cuando alguna otra fase se encuentra dopando al material éstas propiedades pueden disminuir.

Así mismo el incremento en la coercitividad puede asociarse a la reducción del tamaño de cristal [46]. Una alta coercitividad requiere una reducción en el tamaño de cristal, por lo que una alta coercitividad sugiere buenas propiedades magnéticas. Por el contrario un ciclo de histéresis estrecho, con valores de magnetización de saturación y campo coercitivo bajos, indica la presencia de diferentes fases y diferentes comportamientos magnéticos en un mismo material.

Las hexaferritas pueden formar una extensiva variedad de soluciones sólidas. El Ba puede ser sustituido por Sr, Ca y Pb. Mientras que el ion Fe^{3+} puede ser sustituido por cationes trivalentes como Al, Ga, In, Sc ó por una combinación cationes divalentes o tetravalentes como el Co^{2+} y Ti^{4+} a fin de sustituir selectivamente los iones férricos de la celda unitaria de la red cristalina, cuyos momentos magnéticos no se encuentran alineados con el momento magnético total e incrementar así su magnetización.

El tipo de estructura cristalina que tiene la ferrita de bario es hexagonal, Figura 2.9 [48], cuyos cristales solo tienen una dirección de fácil magnetización (eje c). El cristal consiste de 64 iones por celda unitaria en 11 diferentes sitios simétricos en un grupo espacial P63/mmc [48]. Los responsables del comportamiento magnético son los iones férricos, donde no todos los iones tienen la misma dirección. De los doce iones disponibles por celda unitaria, ocho tienen un momento magnético en una dirección y 4 tienen un momento magnético exactamente en la dirección opuesta, resultando entonces que solo 8 iones contribuyen a la magnetización resultante.

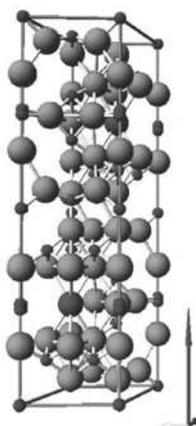


Figura 2.9. Estructura hexagonal de la ferrita de bario ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$).

CAPITULO II

Por otro lado para que la ferrita de bario tenga alta coercitividad requiere el tamaño promedio de partícula sea <20 nm, a fin de asegurarse que se trata de un solo dominio. Smirnov (2007) reporta que las partículas con tamaños <10 nm se componen de un solo dominio y su comportamiento se vuelve superparamagnético; cuya característica principal estriba en las fuerzas intensas de interacción de sus direcciones [49].

Las partículas de ferrita de bario tienen una superficie hidrofílica [50], que puede ser de materiales inorgánicos, surfactantes ó polímeros, esta superficie favorece al anclaje con otros compuestos o materiales en el proceso de síntesis.

Las propiedades magnéticas de las ferritas dependen directamente de las fases formadas en su tratamiento, es decir, si dentro del material aun siendo del mismo compuesto hay dos o más fases presentes, la presencia de otras fases le dará otro comportamiento magnético.

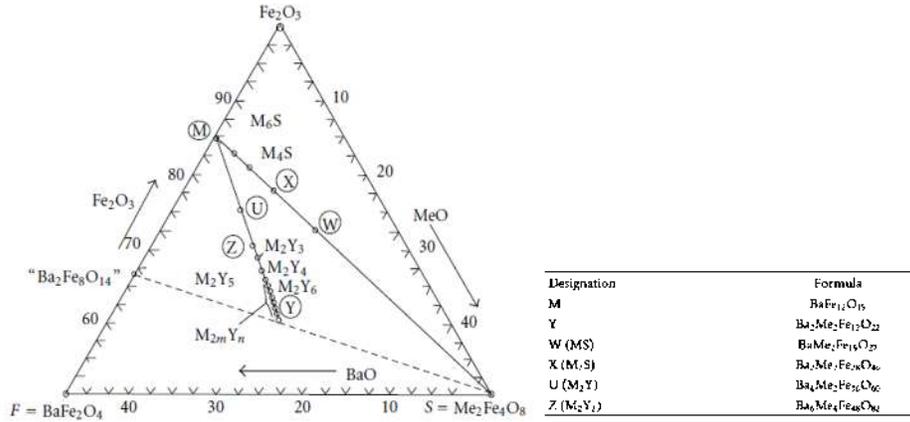
La composición típica de las ferritas hexagonales duras es presentada en la Tabla 2.1. La composición química No.1 la correspondiente a la ferrita de bario pura. La Figura 2.10 muestra el diagrama de fase ternario, propuesto por Valenzuela 2012, de composiciones de las diversas ferritas hexagonales. Todas las hexaferritas son encontradas en la unión de M-S y M-Y [52].

La Figura 2.11 [51].muestra el diagrama de fase binario, propuesto por Nowosielki y col. 2007, de un sistema hematita-óxido de bario ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-BaO}$), la fase de la ferrita de bario con una composición química de $\text{BaO-6Fe}_2\text{O}_3$ es visible en la región del sistema donde el contenido de bario es cerca del 15%.

Tabla 2.1. Composición química del Sistema $\text{BaO-MeO-Fe}_2\text{O}_3$.

Composición química de compuestos magnéticos hexagonales de $\text{BaO-MeO-Fe}_2\text{O}_3$ donde MeO es el óxido metálico.

| No | Fórmula molecular | Composición química (% mol) | | |
|----|---|-----------------------------|-------|-------------------------|
| | | MeO | BaO | Fe_2O_3 |
| 1 | $\text{BaO-6Fe}_2\text{O}_3$ | - | 14.29 | 85.71 |
| 2 | $2\text{MeO}3\text{BaO}6\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 18.18 | 9.09 | 72.71 |
| 3 | $2\text{MeO}2\text{BaO}6\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 20.00 | 20.00 | 60.00 |
| 4 | $2\text{MeO}3\text{BaO}12\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 11.76 | 17.65 | 70.59 |



Me es un catión divalente tal como el Ni, Mg, Co, Fe, Zn, Cu

Figura 2.10. Diagrama de fase ternario del sistema BaO-MeO-Fe₂O₃.

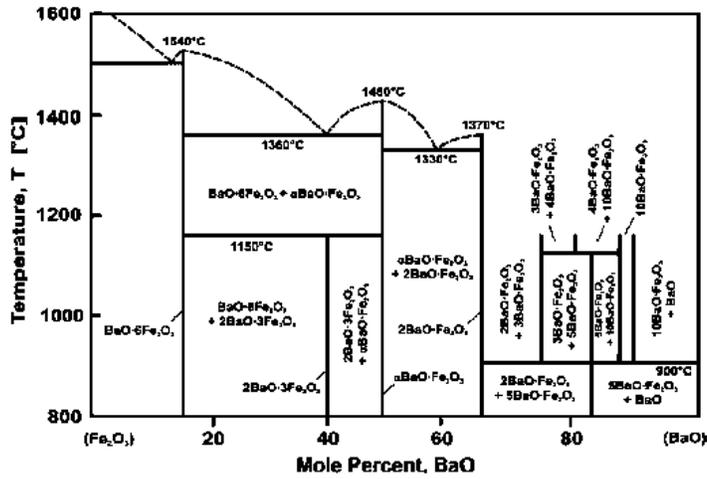


Figura 2.11. Diagrama del sistema fase Fe₂O₃-BaO.

La ferrita de bario en estado sólido con una composición molar ≈15% y a presión atmosférica, tiene una transición de fases a partir de los 1315°C, como se ilustra en la Figura 2.12 [53] al ser sometida a un proceso térmico el primer cambio de fase que presenta arriba de su punto de fusión es a hematita-ferrita de bario. Después de una temperatura arriba de 1430°C una

transición a magnetita-ferrita de bario; y a temperaturas arriba de los 1455°C se transforma a magnetita con otra fase de hexaferrita hasta llegar al estado líquido a temperaturas superiores a los 1500°C.

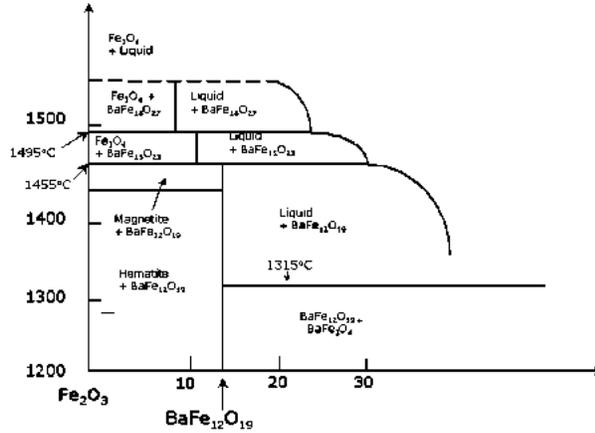


Figura 2.12. Sistema BaO-FeO-Fe₂O₃ a presión de 1 atm.

Procesos de obtención de BaFe₁₂O₁₉

Las partículas de ferrita de bario han sido preparadas por métodos cerámicos en fase sólida. Las operaciones básicas involucradas para obtener granos en escala micrométrica son molienda, mezclado, prensado y sinterizado. Sin embargo hay una creciente tendencia en la obtención de nanopartículas para ser usadas en la integración de circuitos, aplicaciones biomédicas y ambientales. Dichas partículas nanocristalinas pueden ser obtenidas por varios métodos, tales como coprecipitación, hidrotérmal, sonoquímico, a partir de precursores de citratos, Sol-Gel, aleaciones mecánicas, choque de ondas, micelas reversas, hidrólisis forzada en poliol, etc. [52].

Obtención de BaFe₁₂O₁₉ por el proceso Sol-Gel

La síntesis de la ferrita de bario por reacción en vía húmeda en el procesos sol gel, comúnmente emplea precursores como: BaCO₃, (γ-Fe₂O₃), Ba(NO₃)₂ y Fe(NO₃)₃. La formación de la hexaferrita por vía húmeda comprende de dos etapas, la primera que es la formación de la monoferrita (BaFe₂O₄) y la segunda que implica la reacción entre la monoferrita y la hematita (α-Fe₂O₃). La formación de la monoferrita se completa a los 500°C. La reacción entre la monoferrita y la hematita se da arriba de los 600°C y es completada a los 850°C teniendo entonces como principal fase formada la ferrita de bario.

La presencia de fases como la hematita, la monoferrita y la maghemita decrecen las propiedades magnéticas de la ferrita de bario.

Aplicaciones de la BaFe₁₂O₁₉

El interés por su aplicación emerge de su alta densidad magnética de registro, significativa magnetización de saturación, elevada coercitividad, alta resistividad eléctrica, bajas pérdidas eléctricas, alta resistencia a la corrosión y muy buena estabilidad química [52].

Aprovechando las propiedades básicas de las ferritas, las aplicaciones abarcan una variedad de áreas, desde los usos tradicionales que se les han venido dando tales como: parte de circuitos integrados para el manejo de potencia, magnetos permanentes, dispositivos de almacenamiento; hasta ahora con los recientes estudios adoptando aplicaciones avanzadas no solo en la tecnología electrónica sino también en la biotecnología.

De las aplicaciones más novedosas que se les han dado son como:

- 1.- Componentes inductores en una larga variedad de circuitos electrónicos, tales como los amplificadores e sonido, filtros, osciladores de control de voltaje, etc.

2.- Materiales magnéticos para aplicaciones de alta frecuencia, tales como telecomunicaciones, sistemas de radares y tecnologías que requieren altas frecuencias y anchos de banda arriba de 100GHz.

3.- Suministro de energía para una larga variedad de dispositivos tales como computadoras, TV, videos y para todo tipo de pequeños y medianos instrumentos.

4.- Supresión de interferencia electromagnética. Integrado a circuitos para bloquear señales con frecuencia más alta que un valor de una frecuencia dada. Las hexaferrita representan una interesante alternativa porque poseen altas frecuencias de resonancia, una relativa alta permeabilidad a frecuencias de microondas y alta resistividad eléctrica.

5.- En aplicaciones de biociencia, terapéuticas y médicas. Como materiales magnéticos en forma de nanopartículas utilizadas para guiar radionucleidos a tejidos específicos. Otra de las aplicaciones que se les ha dado es el tratamiento como el cáncer, en la liberación de energía térmica derivada de la pérdida de histéresis sobre tejidos específicos.

6.- En aplicaciones de biotecnología. Sirven como material soporte para inmovilizar enzimas, oligonucleidos, anticuerpo y otros compuestos biológicamente activos.

7.- En aplicaciones medioambientales. Sirven como material soporte para inmovilizar compuestos que pueden ser dirigidos a lugares específicos ó pueden ser removidos del sistema por aplicación de un campo magnético externo.

En resumen las partículas magnéticas y las nanopartículas tienen una amplia variedad de aplicaciones útiles actualmente.

2.3.6 Naturaleza de la radiación electromagnética

Cuando se estudian los materiales, se interacciona con ellos para obtener información sobre sus características y sus propiedades. Una de las maneras más sencilla es a través del análisis de la luz (radiación electromagnética) que ha interactuado con ella. Así se puede tener información sobre la forma, tamaño y propiedades. La luz que proviene de la materia proporciona información como color, transparencia, uniformidad, estructura, etc, y esta es apreciable al ojo humano. Sin embargo la luz visible sólo es una parte de la radiación electromagnética (r.e.m.), que se extiende a regiones que los ojos no detectan, como son las radiaciones UV e infrarroja, y que interactúan igualmente con los cuerpos.

Así pues en el espacio existe una gran cantidad de energía en movimiento, en forma de ondas electromagnéticas ó r.e.m., se utilizan ambos términos ya que existen dos teorías diferentes para interpretar su comportamiento; la teoría ondulatoria y la teoría atómica, y según el fenómeno a estudiar es apropiado considerar una o la otra.

La teoría ondulatoria indica que la luz posee naturaleza de ondas o vibraciones de campos eléctricos y magnéticos que viajan o se transmiten de un punto a otro del espacio. Mientras que la teoría corpuscular señala que la luz está formada por partículas elementales llamadas fotones. Ambas teorías permiten explicar el comportamiento de la r.e.m. y de ahí su concepto de dualidad onda-partícula. Los parámetros que caracterizan a una onda electromagnética en particular y la distingue de otras son: frecuencia o longitud de onda y su amplitud, Intensidad ó energía.

La longitud de onda, λ representa la distancia en el espacio entre dos crestas (o dos valles) consecutivos de la onda electromagnética, como se aprecia en la Figura 2.13 [43]. La frecuencia ν representa a su vez el número de ondulaciones que pasan por un punto fijo en la unidad de tiempo (1 s) y esta relacionada con la longitud de onda por la expresión Ec.2.10

$$\nu = c/\lambda \tag{Ec.2.10}$$

Donde: $c=3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$

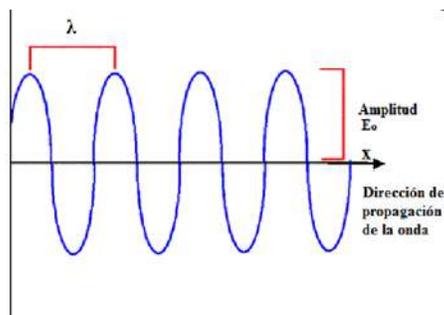


Figura 2.13. Imagen del campo oscilante de una onda electromagnética simple a lo largo de la dirección x de propagación.

CAPITULO II

La amplitud E_o de la onda es el valor máximo que toma el campo eléctrico de la onda desde cero hasta la cresta.

Toda onda electromagnética transporta una energía, que es un múltiplo de la energía mínima. La energía mínima o del fotón depende de la frecuencia que tenga la r.e.m., de manera que se puede decir que los fotones correspondientes a radiaciones de diferentes frecuencias son diferentes porque poseen diferente energía. La relación entre la frecuencia y la energía del fotón esta dada por la Ec.2.11. Por lo tanto, la energía de una r.e.m. será un múltiplo de esta energía de un fotón.

$$E = h\nu \quad \text{Ec.2.11}$$

donde $h=6.62 \times 10^{-34}$ Js

Un parámetro que relacionado con la energía que transporta una r.e.m. es la intensidad I , que representa la potencia media de la onda incidente que atraviesa un área por unidad perpendicular a su dirección de propagación y esta expresada en la ecuación Ec.2.12.

$$I = (\text{Potencia media})/A \quad \text{Ec.2.12}$$

Y se relaciona con entre la intensidad de irradiación que hay en un espacio y la amplitud del campo eléctrico asociado a la onda electromagnética por medio de la relación expresada en la Ec.2.13

$$I = 1.33 \times 10^{-3} E_o^2 \quad \text{Ec.2.13}$$

Teniendo entonces el valor de la I se puede calcular la amplitud del campo eléctrico, Ec.2.14, asociado a la irradiación que incide

$$E_o = \sqrt{\frac{I}{1.33 \times 10^{-3}}} \quad \text{Ec.2.14}$$

El espectro electromagnético

Como se mencionó arriba, la longitud de onda es una característica que distingue a las diferentes radiaciones electromagnéticas, de tal forma podemos distinguir la luz visible de diferentes colores. Es por ello que la r.e.m. está clasificada según su longitud de onda ó frecuencia, dando lugar al llamado espectro electromagnético. El ojo humano solo es sensible al intervalo comprendido entre los 390 nm y 780 nm, el que se conoce como espectro visible. Como se aprecia en la Figura 2.14.

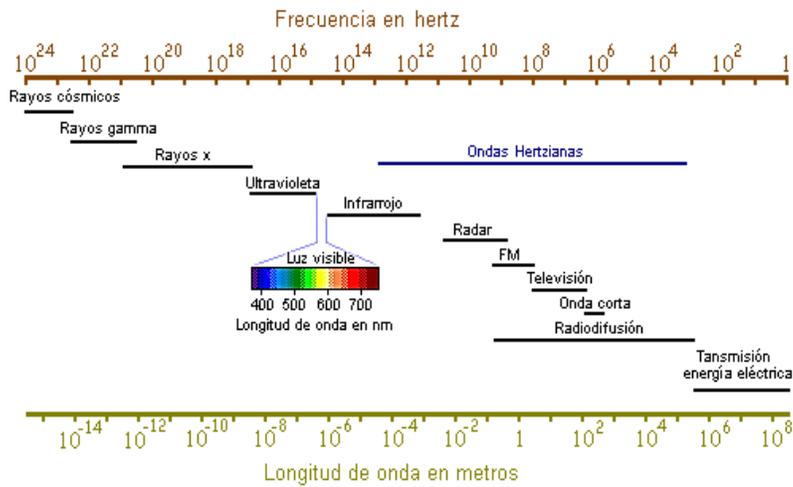


Figura 2.14. Espectro electromagnético.

Interacción de la radiación electromagnética con la materia

Cuando una longitud de onda interacciona con la materia, se pueden producir diversos fenómenos que permiten conocer las características internas de cada material. Estos fenómenos son: reflexión, absorción, luminiscencia, esparcimiento y transmisión. De manera breve se ilustran estos fenómenos en la Figura 2.15.

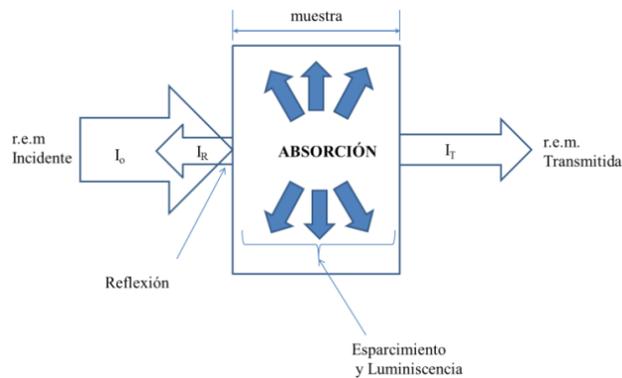


Figura 2.15. Interacción de la r.e.m con la materia.

La reflexión. Es el fenómeno por el cual la r.e.m incidente sobre la superficie del material es devuelta por ésta en dirección contraria sin llegar a entrar en el material. El coeficiente que caracteriza la reflexión es la reflectancia R , definida como $r=I_R/I_0$.

La absorción. Ocurre cuando la r.e.m no es reflejada por la superficie del material y penetra en su interior. Mediante este fenómeno la energía electromagnética se transforma en el interior del material en otras formas de energía, disminuyendo por tanto la intensidad de la radiación. Para caracterizar este fenómeno se define el coeficiente de absorción óptica como $I_2=I_1 \times e^{-\alpha x}$

La luminiscencia, es definida como el proceso por el cual una sustancia absorbe energía y después espontáneamente emite radiación en el espectro visible o cercano a este. En este proceso la energía incidente excita a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Si la emisión tiene lugar dentro de 10^{-8} s después de la excitación, la luminiscencia se llama fluorescencia [54].

La transmisión, es la fracción del haz electromagnético que logra atravesar el material y salir por la superficie posterior. Su expresión matemática es expresada en el coeficiente de transmisión $T=I_T/I_0$.

2.3.7 Fotocatálisis Heterogénea

La FH es parte de los POA's y consiste en la degradación de un contaminante (fase líquida o gaseosa) a través de la absorción de radiación ultravioleta o visible por fotocatalizadores óxidos semiconductores (fase sólida), generando con ello portadores de carga electrón-hueco e induciendo a la hidrólisis del agua y la formación de radicales oxidantes OH^\bullet , O_2^\bullet y HO_2^\bullet para que se lleven las reacciones REDOX en el sistema.

Fue en 1972 cuando Fujishima y Honda descubrieron que el agua podía ser hidrolizada cuando un voltaje era aplicado a un electrodo cristalino de TiO_2 . Este descubrimiento marcó el inicio de las fotorreacciones REDOX en las superficies de un semiconductor [55]. Posteriormente en 1977, fue cuando comenzaron las aplicaciones ambientales usando diferentes semiconductores como TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , etc. Muchos de estos semiconductores no solo han sido aplicados en áreas de remediación ambiental sino también en otras áreas tales como la medicina, la construcción, las telecomunicaciones, etc. [56].

La FH es ampliamente usada para la degradación de compuestos complejos en el agua y aire, además de aplicaciones como auto limpieza de superficies, auto esterilización de superficies, tratamiento de superficies contra la corrosión, etc.

Principios del proceso de oxidación fotocatalítica

Como ya se mencionó en la FH, los compuestos orgánicos son destruidos en la superficie de un fotocatalizador. La eficacia de cada uno de los diferentes semiconductores que existen, está en función de la amplitud de su Band gap y esta a su vez de acuerdo a su estructura atómica y naturaleza química. A mayor amplitud de band gap, mayor energía existe y permite generar varios radicales oxidantes que pueden destruir la mayoría de los enlaces químicos [10]. La Figura 2.16, ilustra los materiales semiconductores óxidos más empleados, propuestos por Madras y Col 2010, por tener un amplio band gap [10].

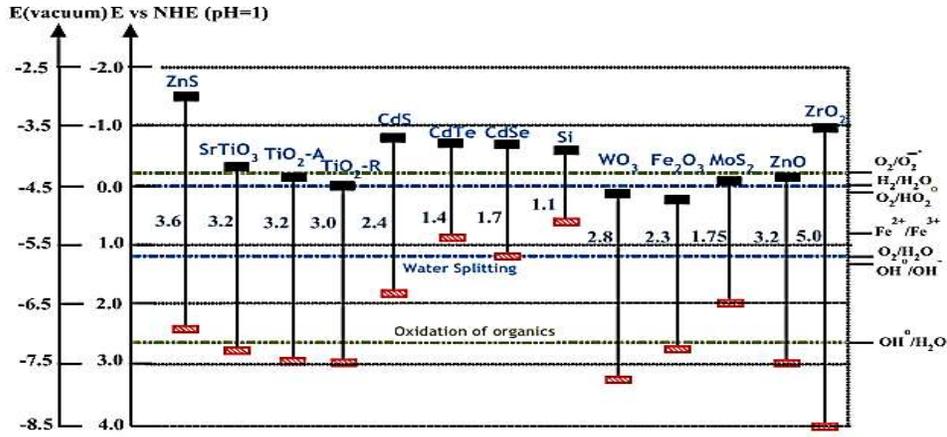


Figura 2.16. Niveles de energía de las bandas prohibidas de diferentes semiconductores.

La absorción de fotones con energía superior o inferior a la banda prohibida propia de cada semiconductor, causa disipación de energía en forma de Calor. La iluminación de la superficie del fotocatalizador con la energía igual o mayor a su band gap lleva a la formación del par electrón hueco. Un hueco positivo (h^+) en la banda de valencia y un electrón (e^-) en la banda de conducción. Los huecos median la oxidación de la materia orgánica por la formación de radicales hidroxilos, mientras que los electrones median la reducción de la parte inorgánica (metales) por la formación radicales superóxidos [10].

Para que se pueda producir la reducción del ion metálico, la energía del electrón de la banda del semiconductor debe ser más negativa que el potencial de reducción (E_0) del par metálico (M^{n+}/M^0) [1]. La Figura 2.17 esquematiza una representación, propuesta por Madras y col. 2010 [10], del mecanismo de las reacciones que se llevan a cabo en la superficie del semiconductor, que en este caso es representado por el TiO_2 pero que es aplicable a cualquier otro material semiconductor.

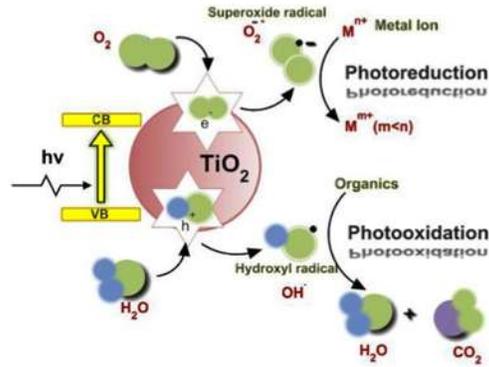


Figura 2.17. Proceso de fotocatalisis heterogénea con TiO₂.

Los portadores de carga pueden migrar a la superficie del catalizador en competencia con una rápida recombinación exotérmica. Cuando alcanzan la superficie del semiconductor pueden una vez más recombinarse o iniciar reacciones de oxidación y reducción [31]. Este movimiento de electrones provoca que el catalizador presente zonas de parcial carga negativa y positiva, que sean los espacios en donde se llevan a cabo las diferentes reacciones.

La reacción (Ec.2.15) ilustra como al ser irradiado el semiconductor TiO₂ con una energía mayor a la de su band gap genera portadores de carga hueco (h⁺) de la banda de valencia y electrón (e⁻) de la banda de conducción, los cuales son respectivamente poderosos agentes reductores y oxidantes.

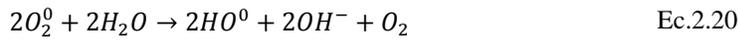


En las reacciones (Ec.2.16) y (Ec.2.17) los electrones en exceso de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para generar la formación de radicales superóxidos (O₂⁰) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂). Mientras que las reacciones (Ec.2.18) y (Ec.2.19) ilustran como los huecos reaccionan tanto con el H₂O adsorbida en la superficie del fotocatalizador como con grupos OH⁻ para formar radicales hidroxilos (OH^{*}).





Tanto el radical superóxido como el peróxido de hidrógeno pueden generar reacciones para la producción de más radicales hidroxilos, como se ilustra en las reacciones (Ec.2.20), (Ec.2.21) y (Ec.2.22).

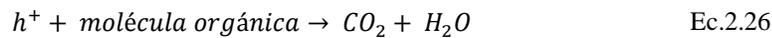


O bien puede haber una recombinación de electrón-hueco, reacciones (Ec.2.23), (Ec.2.24) y (Ec.2.25), las cuales ocurren en la superficie del TiO_2 ó en el volumen del medio acuoso, debido a la deslocalización de electrones y huecos.

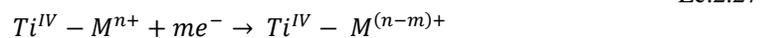


Las reacciones (Ec.2.26) y (Ec.2.27) esquematizan las reacciones de oxidación y reducción respectivamente.

Reacción de oxidación:



Reacción de reducción:



2.4 Técnicas de caracterización

2.4.1 Difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X es una técnica analítica que permite identificar la estructura cristalina de muestras sólidas y diferenciar las distintas formas alotrópicas o isomórficas que presentan.

Los rayos-X se producen cuando electrones acelerados a través de una diferencia de potencial en el orden de los 30kV, interactúan con blancos metálicos sólidos [57]. Los electrones son frenados por la colisión y algo de su energía perdida (energía cinética) se convierte en radiación electromagnética. Los rayos-X tienen una longitud de onda de 0.01nm, se llegan a producir longitudes de onda comprendidas entre 50nm y 0.006nm. Los primeros son muy blandos y no pueden ser absorbidos inclusive por las ventanas de berilio que están en la cámara donde ocurre el proceso, recordando que la absorción de los rayos-X por parte de los materiales depende de su número atómico, a menor número atómico mayor absorción, mientras que los últimos conocidos como rayos "duros" tienen un gran poder penetrante y pueden atravesar láminas de espesor de material considerable. Como la amplitud de su longitud de onda, (0.02 a 100 Å), es del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de la red cristalina, es una técnica útil para analizar materiales cristalinos.

Ley de Bragg

Para que tenga lugar la difracción de rayos-X la muestra debe presentar una disposición ordenada de átomos y se debe cumplir la Ley de Bragg.

La Ley de Bragg supone que los materiales cristalinos están constituidos por capas o planos, de tal manera que cada uno de ellos actúe como un espejo semitransparente. Una parte de los rayos-X al incidir sobre el material interactúa con los átomos y son dispersados por el plano con el que chocaron con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia y otra parte es transmitida para ser reflejada subsecuentemente por los sucesivos planos. La Figura 2.18 muestra esquemáticamente la derivación de la Ley de Bragg.

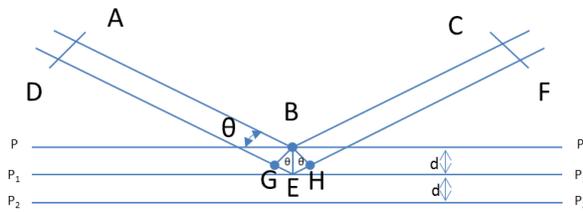


Figura 2.18. Derivación de la ley de Bragg para la difracción de rayos-X.

Dos haces de rayos-X, A y D, son reflejados por planos adyacentes, C y F, del material cristalino, para que los haces reflejados C y F estén en fase, el haz D-F tiene que viajar la distancia extra GEH con respecto al haz A-C y ésta debe ser igual al número entero de veces la longitud de onda de la radiación empleada. La distancia entre pares de planos adyacentes y el ángulo de Bragg (ángulo de reflexión) se relacionan con la distancia GEH a través de la ecuación (Ec.2.28).

$$GE = EH = d \operatorname{sen} \theta = \frac{1}{2} GEH \quad \text{Ec.2.28}$$

Por lo tanto la distancia (Ec.2.29)

$$GEH = 2d \operatorname{sen} \theta \quad \text{Ec.2.29}$$

Y de acuerdo a lo mencionado arriba la distancia GEH será igual al número entero de veces la longitud de onda, siempre que ésta este en fase.

$$GEH = n\lambda \quad \text{Ec.2.30}$$

Entonces se tiene que también que podemos expresar la n veces longitud de onda de la siguiente manera:

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \quad \text{Ec.2.31}$$

Que es la expresión matemática de la Ley de Bragg. Cuando esta Ley se satisface, los haces reflejados están en fase e interfieren constructivamente. Cuando los ángulos de incidencia son diferentes del ángulo Bragg, la interferencia es destructiva. Al no satisfacerse esta Ley indica que el material bajo estudio no sigue una estructura cristalina, es decir sus patrones no se repiten regularmente.

En la determinación que se lleva a cabo para saber si un material presenta una estructura cristalina; existen bases de datos con patrones de difracción de rayos-X específicos para cada material ya estudiado. Cada patrón contiene todas las líneas de difracción con las intensidades relativas que le corresponden de acuerdo con su estructura cristalina.

Estimación del tamaño de cristal

La difracción de rayos-X además de permitir distinguir la geometría de las líneas de difracción, que están condicionadas únicamente por el tamaño y la forma de la celda elemental, también permite a través de la medida de la intensidad obtener información tridimensional acerca de la estructura, es decir, la determinación del tamaño de cristal.

Un cristal es un arreglo periódico tridimensional de átomos que presentan un ordenamiento a largo alcance; los átomos se encuentran agrupados en una unidad estructural llamada celda unitaria la cual al repetirse genera el cristal [58].

Si el material sólido está formado por solo un cristal se trata de un monocristal; pero si está compuesto por un gran número de cristales orientados al azar se trata de un policristal.

El tamaño de cristal se refiere entonces, al tamaño de dominio coherente donde se lleva a cabo la difracción de rayos-X. Es decir el volumen del material donde es posible aplicar rigurosamente la operación de simetría de traslación. Cada dominio tiene diferente orientación. La reducción del tamaño de cristal origina que los picos de difracción de rayos-X se ensanchen. En los equipos de DRX se puede determinar tamaños de cristales 30 a 1000 Å.

Cuando el tamaño de cristal es $<1000 \text{ \AA}$, el término tamaño de partícula es usualmente usado, pero la palabra tamaño de cristal es más precisa [58].

En un difractograma de rayos-X, viene dado ángulo de reflexión con intensidad de curva de difracción de rayos-X en el material bajo estudio. Como se muestra en la Figura 2.19.

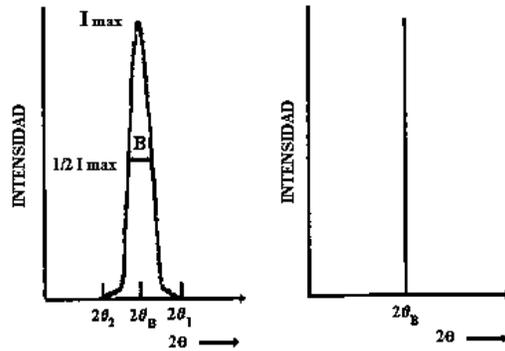


Figura 2.19. Determinación de tamaño de cristal.

Donde B es el ancho medio a la mitad de la intensidad máxima. Usualmente el ancho B es medido en radianes. Para una medida aproximada del ancho de la curva (B), se toma la mitad de la diferencia entre los dos ángulos extremos en los que intensidad es cero. Entonces el ancho viene dado por la ecuación (Ec.2.30)

$$B = \frac{1}{2}(2\vartheta_1 - 2\vartheta_2) = (\vartheta_1 - \vartheta_2) \tag{Ec.2.30}$$

Por medio de la Ley de Bragg se puede demostrar que para estos ángulos y considerando que el cristal está formado por m planos (ancho total), la relación entre el tamaño del cristal y el ancho de la dispersión esta dado por la ecuación (Ec.2.31)

$$T = \frac{0.9\lambda}{B - B_0 \cos\theta_B} \tag{Ec.2.31}$$

Donde:

$2\theta_1$ es el ángulo del extremo derecho de la curva

$2\theta_2$ es el ángulo del extremo izquierdo de la curva

θ_B es el ángulo justo a la mitad del ancho de la curva

$\lambda = 0.15406$ nm, y se refiere a la longitud de onda de la radiación utilizada

0.9 es el factor K de forma del cristal

B_0 es el ensanchado instrumental

El valor de B , puede ser sustituido por el valor $FWHM$ (*Full Width at Half Maximun*), que es el ancho a la altura media originado del pico de difracción medido en el difractómetro. Es decir este dato es directamente obtenido del software con el que se obtuvo el difractograma de rayos-X. Quedando entonces la ecuación de Scherrer para calcular el tamaño de partícula (Ec.2.32):

$$T = \frac{0.9\lambda}{FWHM \cos\theta_B} \quad \text{Ec.2.32}$$

2.4.2 Espectroscopia de Infrarrojo

La espectroscopia infrarroja, es una rama de la química analítica que estudia la interacción entre la radiación electromagnética y la materia. Esta técnica se basa en la medición de la energía absorbida por una muestra que recibe radiación de la región del infrarrojo en el intervalo de 780 a 3000 nm, la cual ocasiona vibraciones moleculares características de cada enlace, dependiendo de los átomos involucrados. La radiación infrarroja no es lo suficientemente energética para producir la clase de transiciones electrónicas que se generan en el UV, visible ó rayos-X, debido a esto la técnica no es destructiva y puede realizarse en modo ambiental.

Al irradiar una muestra con luz IR se obtiene un gráfico de la distribución de intensidad de la radiación emitida o absorbida por la misma, dependiendo de su composición y estructura. Por ejemplo, las especies moleculares presentan variaciones en su momento dipolar dependiendo de los átomos que forman cada uno de sus enlaces, los cuales al recibir radiación de la región del infrarrojo medio ($4,000 - 400 \text{ cm}^{-1}$), forman un dipolo eléctrico cuando la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de vibración natural de la molécula, teniendo lugar una transferencia de energía que se puede cuantificar por medio de la diferencia entre la radiación incidente y la transmitida, produciendo señales específicas que proporcionan información valiosa acerca de la estructura de las moléculas y el tipo de enlaces químicos involucrados en la estructura del material [60].

Regiones del infrarrojo

La región del infrarrojo del espectro electromagnético, Figura 2.20, corresponde a frecuencias que van desde 13157 a los 24.27 cm^{-1} (760 a los 412,031 nm). Los aparatos de Infrarrojo trabajan a la mitad de esta región que corresponde a longitudes de onda que van desde 4000 a los 600 cm^{-1} .

La región infrarroja se divide en tres partes:

Región del infrarrojo cercano ó próximo (NIR, near infrared) cuyas frecuencias van de los 12800a 4000 cm^{-1} . En esta región se pueden observar no solo las bandas fundamentales sino también las absorciones debida a sobretonos y modos de combinación. Esta región ha sido muy utilizada en el sector industrial para el control de calidad debido a su baja absorptividad que permite trabajar en modo de reflectancia, para poder registrar el espectro de muestras sólidas sin verse afectadas y poder determinar parámetros físicos y químicos de la misma.

Región de infrarrojo medio (MIR, middle infrared), el intervalo de sus frecuencias va de 4000 a 200 cm^{-1} , en esta región tienen lugar las vibraciones moléculas de los grupos OH^- , y CO_3^- así como las vibraciones de red en los sólidos. Esta es la región en la que generalmente trabajan la mayoría de los espectrómetros.

Región del infrarrojo lejano (FAR, Far infrared), donde las frecuencias van en el orden de 200 a 10 cm^{-1} , en esta región tienen lugar los movimientos rotacionales y traslacionales en los sólidos. Los equipos que trabajan en esta región requieren equipos a vacío, purgados con N_2 seco.

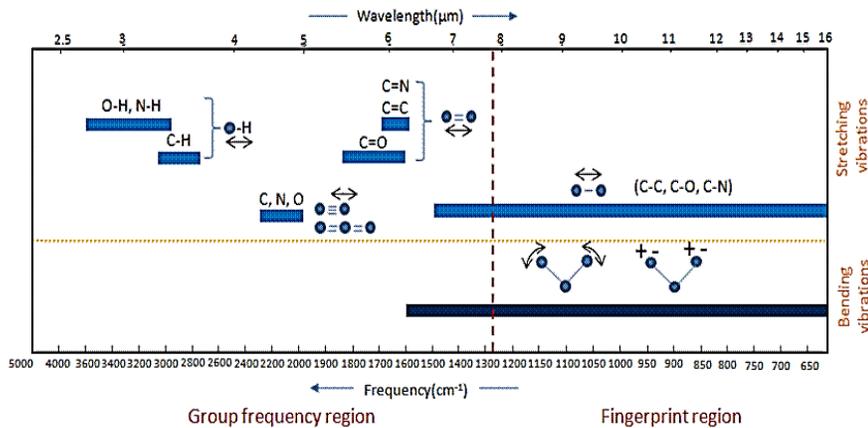


Figura 2.20. Espectro electromagnético del Infrarrojo

Modos vibracionales moleculares

La espectroscopia infrarroja se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Los fotones que transporta la radiación infrarroja no tienen energía suficiente para provocar transiciones electrónicas pero sí pueden conseguir vibraciones de los enlaces covalentes de las moléculas orgánicas, es decir, cuando la frecuencia de uno de estos movimientos, con cambio de momento dipolar, es aproximada o igual a la frecuencia de la radiación incidente se produce un fenómeno de resonancia con absorción de energía por parte del sólido. La energía necesaria para provocar una transición vibracional depende del tipo de átomos y del tipo de enlace que los mantiene unidos. Para que una transición vibracional de una molécula se de, se deben cumplir dos requisitos:

1. La frecuencia vibracional de un enlace, debe ser igual a la frecuencia de la radiación incidente, es decir la molécula absorba la energía del haz infrarrojo incidente.
2. La radiación incidente, debe producir un cambio en el momento dipolar de la molécula ó de elementos de sus enlaces.

Si una oscilación en particular de una molécula se vuelve imposible de realizar, debido a su simetría (H_2 , O_2 , $H_2C=CH_2$), no se observará ninguna radiación correspondiente a dicha oscilación, siendo por lo tanto inactiva en el infrarrojo.

Como se mencionó anteriormente, la espectroscopia infrarroja se emplea como método para la asignación funcional. Para cada tipo de compuesto existen modos vibracionales característico que experimentan las moléculas al absorber energía infrarroja como lo ilustra la Figura 2.21 [60] estos modos vibracionales o movimientos pueden clasificarse en modos de estiramiento (*stretching*) donde la longitud de enlace cambia de una manera periódica durante la vibración; de doblamiento (*bending*), donde el ángulo entre los enlaces cambia de forma periódica durante las vibraciones.

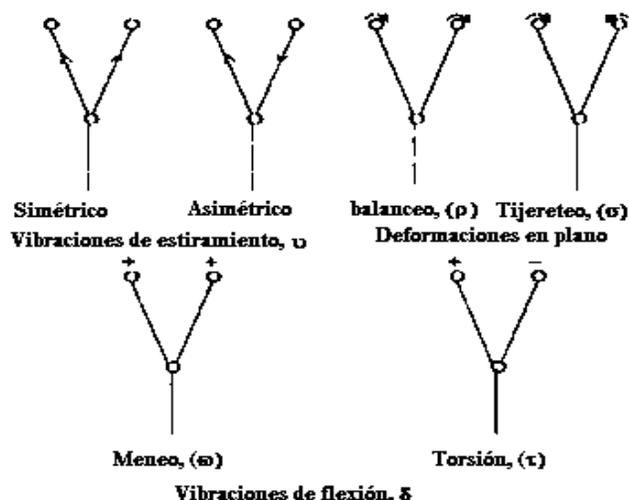


Figura 2.21. Modos Vibracionales Moleculares.

El modo de vibración de estiramiento (ν) se subdivide a su vez en estiramiento simétrico (ν_s) y estiramiento asimétrico (ν_a). Por otra parte los modos de doblamiento se dividen a su vez los que están fuera del plano de deformación: meneado (δ_ω) y torsión (δ_τ) y los que están dentro del plano de deformación balanceo (δ_ρ) y tijereteo (δ_σ).

Así mismo hay tablas donde por grupo funcional y tipo de molécula se reporta los principales modos vibracionales, frecuencia, longitud de onda e intensidad relativa correspondiente.

El espectro infrarrojo de un sólido está formado por un número de bandas de absorciones correspondientes a modos de vibración energéticamente distintos. Cada una de las bandas se caracteriza por posición e intensidad. El número de bandas queda determinado por el número de átomos y la simetría de los sólidos, mientras que su posición e intensidad son características de la naturaleza química del mismo.

Instrumento IR

Los elementos necesarios para el equipo son:

1.-La fuente de radiación. La radiación infrarroja se genera con dos tipos de materiales: Uno es el filamento de Nernst, hecho de óxidos de circonio, torio y cerio. El otro, llamado filamento Globar es una pequeña varilla de carburo de silicio que proporciona una radiación máxima de 5,500 a 5000 cm^{-1} . Ambos son calentados por medio de corriente eléctrica y alcanzan una temperatura de entre 1,000 y 1,800°C. Otra fuente de radiación es el láser de helio / neón, que opera en forma continua con una longitud de onda de 632 nm (15,822 cm^{-1}). También se utilizan láseres de iones árgon de 488 y 514 nm.

2.-Espectrómetros: Existen dos tipos de aparatos para realizar análisis de infrarrojo. Los espectrofotómetros dispersivos y los no dispersivos o por transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectrómetros dispersivos de doble haz, que anteriormente se utilizaban, manipulan la radiación por medio de una compleja serie de espejos, la desventaja de este tipo de espectrómetros es la dificultad que se tiene para acceder a la región de 10 a 400 cm^{-1} (*IR lejano*) situación que se ha superado con el espectrómetro no dispersivo o por transformadas de Fourier *FT-IR*, este método hoy en día se ha extendido a aparatos que permiten barrer toda la región *IR* y han desplazado a espectrofotómetros con monocromador. La espectroscopia convencional se puede considerar como espectroscopia de dominio frecuencia, en la que todos los datos de la potencia radiante se registran en función de la frecuencia. En contraste, la espectroscopia que se obtiene por medio de la transformada de Fourier es de dominio del tiempo y relaciona las variaciones de la potencia en función del tiempo. Ambas contienen la misma información y se puede convertir uno en otro por medio de operaciones matemáticas.

Las señales en el dominio del tiempo se obtienen convirtiendo una señal de alta frecuencia en una señal proporcional relacionada con el tiempo. Para esto se utiliza un interferómetro de Michelson, Figura 2.22, el cual tiene un placa de bromuro de potasio KBr, cubierta de una película semitransparente de germanio que divide el haz de radiación en dos haces de intensidad similar y posteriormente los recombina de tal forma que las variaciones de intensidad del haz

recombinado se pueden medir en función de las diferencias de la longitud que recorrió cada uno de los haces.

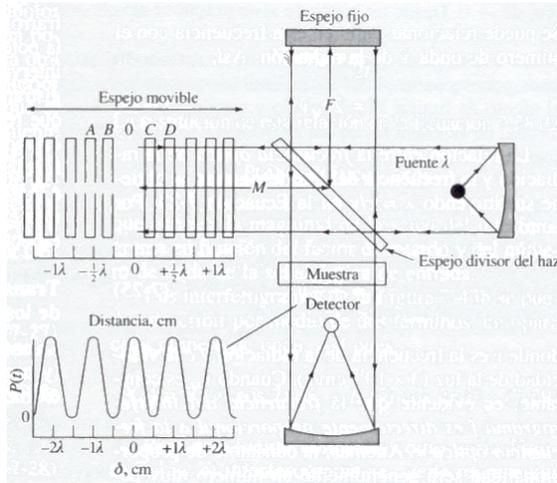


Figura 2.22. Interferómetro de Michelson.

El haz de radiación incide en el divisor del haz, que transmite la mitad de la radiación y refleja la otra mitad. Los haces gemelos se reflejan en espejos uno móvil y otro fijo (Figura 2.23). A continuación regresan al divisor de haz y ahora se dividen en dos cada uno dando un total de 4 haces.

Al tratarse de una fuente monocromática, los movimientos del espejo móvil crean interferencias tanto destructivas como constructivas entre los haces debido a las diferencias en los caminos a lo cual se le llama retardo (δ) = 2 (M-F). A medida que el espejo móvil se aleja o acerca al divisor de haz, a velocidad constante, la luz que emerge del interferómetro, pasa por una secuencia de máximos y mínimos por la interferencia alterna, generando variaciones significativas de la potencia de la radiación. El haz combinado pasa a través de la celda que contiene la muestra (o el blanco de referencia) y la señal producida llega al detector. La señal producida corresponde al interferograma de la muestra y contiene todas las frecuencias o longitudes de onda y sus correspondientes intensidades, en cualquier instante; así el detector observa simultáneamente todas las frecuencias de luz del espectro de la muestra, es decir detecta el interferograma de la muestra o el espectro en el dominio del tiempo que posteriormente será

transformado, mediante la transformada de Fourier, al espectro en el dominio de frecuencia o espectro convencional.

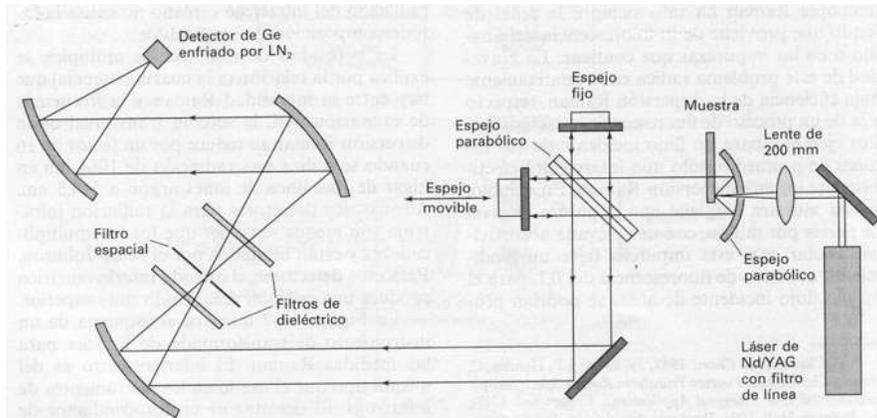


Figura 2.23. Espectrofotómetro IR-FT.

2.4.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido, es una técnica que surgió en la década de los setentas del siglo XX. Diseñada para estudiar, en alta resolución, la superficie de los materiales sólidos. Presenta mayores ventajas sobre la microscopía óptica, debido a la utilización de un mayor número de señales que provienen de la interacción de un haz de electrones que barre un área determinada sobre la superficie de una muestra. Estas señales emitidas permiten obtener información como: topografía, morfología, contraste de fases, orientación de grano, y composición química. Además de permitir ver la muestra con una impresión más real de la tridimensionalidad.

Los parámetros que permiten conocer la calidad de un microscopio electrónico de barrido, Figura 2.24, son: la profundidad del foco (que depende completamente del instrumento), el ruido de la imagen (en el que influye un poco la muestra) y la resolución (en la que la muestra tiene una influencia significativa). La resolución del equipo dependerá directamente del tamaño de haz de

luz de electrones que se emplea para barrer la muestra. En la práctica no se obtienen resoluciones mayores a los 5 nm.

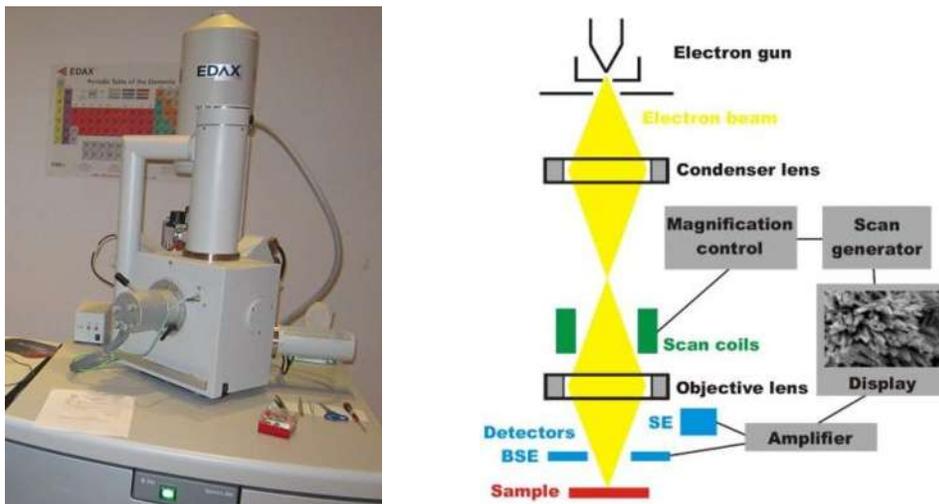


Figura 2.24. Microscopio electrónico de barrido y sus componentes principales, Fotografía MEB-Quanta 200 LINAN IPICYT, imagen Anders Werner.

El funcionamiento del microscopio de electrónico de barrido, está basado en barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeño y de alta energía, para generar una imagen punto a punto de ella. Los electrones emitidos según la profundidad con la que hayan alcanzado a barrer, como lo ilustra la Figura 2.25, son recolectados por medio de detectores apropiados, (*BSD*, *ETD*), y utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos, repitiendo la operación varias veces, esa imagen punto a punto representará la imagen topográfica de la superficie de la muestra.

Los electrones que permiten apreciar contraste de fases son los electrones retrodispersados. Estos provienen de una región que se encuentra a $0.5 \mu\text{m}$ por debajo de la superficie de la muestra, Figura 2.25, con una energía superior a 50 eV y tienen diferente contraste en función del número atómico; a mayor número atómico mayor intensidad de luminosidad.

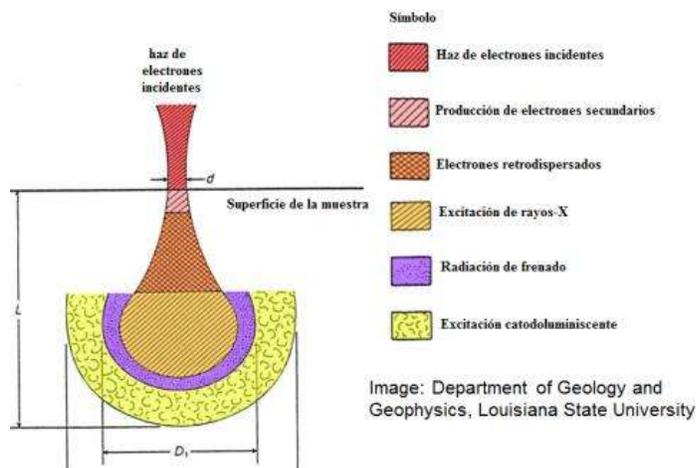


Figura 2.25. Origen de las señales detectadas en MEB,
Departamento de Geología y Geofísica, Universidad del estado de Louisiana.

Por otra parte los electrones secundarios permiten observar topografía y morfología de la muestra, pues su energía es inferior a 50 eV pudiendo penetrar solo de 5 a 10 nm por debajo de la superficie de la muestra, como se ilustra en la Figura 2.25.

Espectroscopia de dispersión de energía (EDS)

La espectroscopia de dispersión de energía, identificada por sus siglas en inglés como *EDS*, proviene como una técnica analítica del microscopio electrónico de barrido a partir de la adaptación de un detector de rayos-X característico.

En esta técnica se bombardean electrones de energía apropiada sobre una muestra ocasionando una emisión de rayos-X, Figura 2.25, cuya energía y cantidad relativa dependen de la composición química de la muestra. Los rayos-X emitidos son captados por un sensor de rayos-X de silicio, que convierte la señal en energía keV [44]. Cada pulso de energía es proporcional a la energía del fotón de rayos-X. Los distintos impulsos eléctricos generados son separados y almacenados en función de su valor con ayuda de un analizador de altura de impulsos multicanal, convertidos a un gráfico que indica concentración por voltaje, los valores de intensidad de concentración son adimensionales y no dan determinaciones cuantitativas.

2.4.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Cuando un haz de electrones interacciona con la muestra produce varios tipos de señales, Figura 2.26, las cuales permiten obtener una caracterización estructural y química de la muestra.

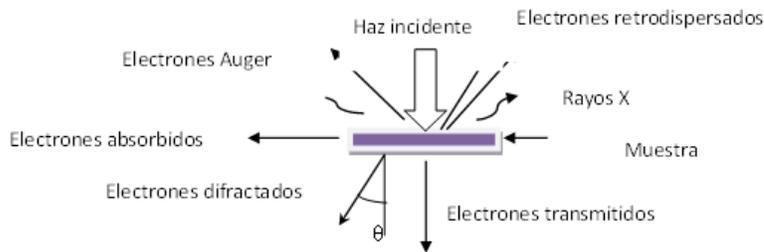


Figura 2.26. Tipo de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra.

Estas señales son de electrones: retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos-X característicos. Los electrones retrodispersados y secundarios como ya se mencionó son la fuente de información para la microscopía electrónica de barrido, mientras que los electrones absorbidos, con un detector adecuado, dan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y rayos-X característicos dependen de la composición química de la muestra, lo que permite hacer un análisis químico de la misma. Los electrones que atraviesan la muestra son: los electrones transmitidos y los electrones difractados. Los primeros son aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente, mientras los segundos si son desviados; éstos dos últimos tipos, son los que usa la lente objetiva para formar la muestra en un microscopio electrónico de transmisión, dando información sobre las características estructurales atómicas de la muestra. La Figura 2.27 muestra una imagen del microscopio electrónico de transmisión (MET) y de lo que se compone básicamente, siendo sus principales partes:

1. Cañón de electrones, que emite el haz de electrones, que chocan o atraviesan la muestra. La fuente de emisión, puede ser un filamento de tungsteno ó bien una fuente de hexaboruro de lantano (LaB_6)
2. Lentes condensadoras

3. Lente objetiva
4. Lentes intermedias
5. Lente proyectora
6. Sistema de vacío. Necesario para crear un vacío en el interior de la columna por donde pasa el haz de electrones y evitar que éstos puedan ser desviados por las moléculas de aire.
7. Placa fotográfica. Muestra la imagen que proyectan los electrones transmitidos.

La amplificación de la imagen es llevada a cabo de la siguiente manera: la imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la placa fotográfica.

Si en lugar de enfocar el plano-imagen de la lente objetiva para observar la imagen de la muestra, se enfoca el plano focal de ésta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos que no son más que el arreglo de los haces difractados y transmitidos. Este arreglo recibe el nombre de patrón de difracción de electrones. Este patrón presenta un punto muy intenso, que es el haz transmitido rodeado de varios puntos, que son los haces difractados.

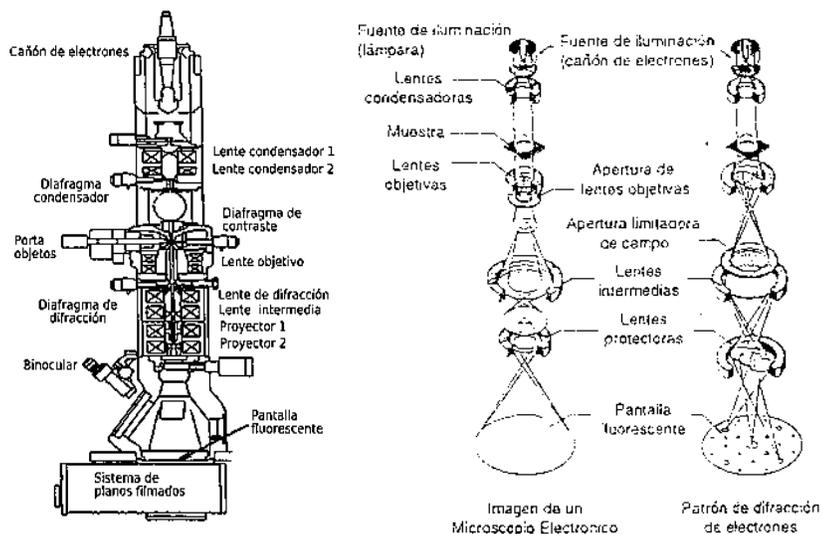


Figura 2.27. Microscopio electrónico de transmisión.

Cando un patrón de difracción de electrones formado es una serie de anillos concéntricos se trata de un patrón de difracción de un policristal, en cambio si se trata de un arreglo de puntos en una forma de una red, se trata del patrón de difracción de un monocristal. El análisis del patrón de difracción de electrones permite hacer el estudio de la estructura atómica de la muestra. De hecho el patrón de difracción de electrones de la muestra no es más que la huella digital de ésta.

Por otro lado si la imagen es producida dejando solo pasar el haz de electrones transmitidos se observa una imagen de campo claro. El contraste es producido por la diferencia de intensidades, ya que se han excluido los haces difractados, las regiones en las cuales se producen los haces difractados se observan oscuras en una imagen de campo claro.

Mientras que si la imagen es formada dejando pasar uno de los haces difractados se produce una imagen de campo oscuro, conocida como *HAADF* por sus siglas en inglés (*High Angle Anular Dark Field Imaging*). En este tipo de imagen solo la región de donde proviene el haz difractado se mostrará brillante; mientras que el resto de la imagen será oscura, de ahí su nombre. La brillantez obtenida de la imagen es proporcional al peso atómico de elemento de la muestra. En este modo de interacción, se puede apreciar posiciones atómicas y contraste de fases, cuando hay elementos dopantes en una estructura.

Microscopía Electrónica de alta transmisión (METAR)

La microscopía electrónica de alta transmisión se diferencia de la microscopía electrónica de transmisión por la alta calidad de su lente objetiva y la inclusión de una lente auxiliar que permite disminuir significativamente la aberración esférica del sistema y aumentar su poder de resolución hasta 0.17 nm, o sea a una resolución atómica. De igual forma se diferencia de la MEB porque la apertura de la lente objetiva permite el paso de varios haces difractados junto con el haz transmitido. Formándose entonces la imagen por la interferencia de un número grande de haces difractados. Mientras más grande sea la cantidad de haces difractados que son usados para formar la imagen final, más confiable será su contraste para conocer las características de la muestra.

2.4.5. Magnetometría de Muestra Vibrante (MMV)

Las propiedades magnéticas de una larga variedad de materiales: diamagnéticos, paramagnéticos, superparamagnéticos, ferromagnéticos y antiferromagnéticos definen sus posibles aplicaciones y están descritas en términos de su curva de histéresis ó curva de magnetización en función del campo magnético (H), Figura 2.28, en la cual se puede apreciar en los extremos del eje de las ordenadas el valor máximo de su magnetización de saturación que alcanza al ser sometido a un campo magnético externo, así como la trayectoria que sigue una vez que ha dejado de aplicársele dicho campo, es decir, la magnetización remanente que define el tipo de ferrita que se está analizando.

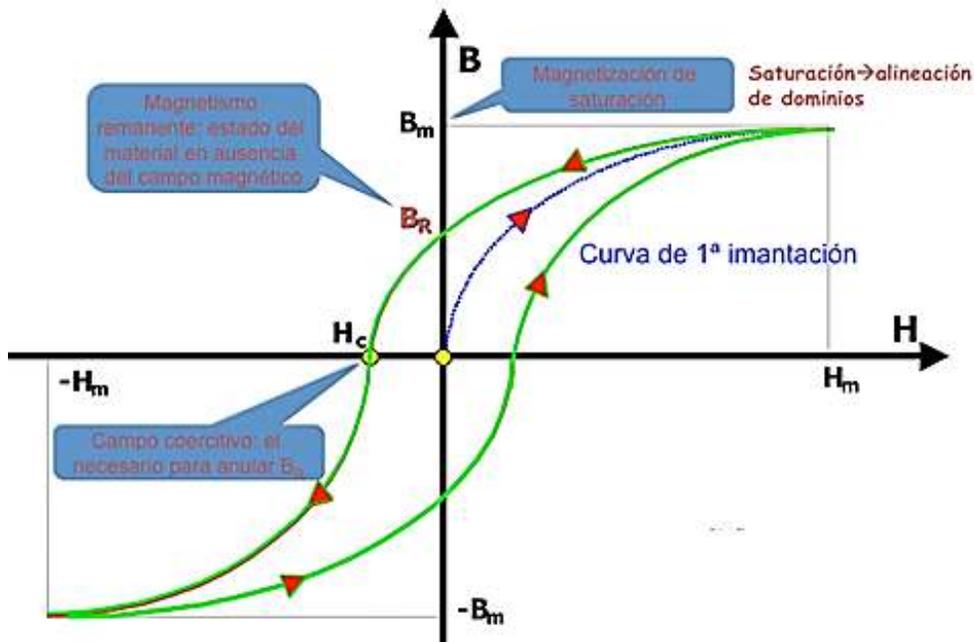


Figura 2.28. Curva de histéresis de un material magnético.

El instrumento de medición más comúnmente empleado para obtener la curva de histéresis es el Magnetómetro de Muestra Vibrante (MMV) ó *VSM* por sus siglas en inglés (Vibrating Sample Magnetometer) La Figura 2.29 muestra una fotografía del equipo *PPMS* que tiene el modo de operación para MMV.



Plataforma de medición de propiedades físicas de la firma Quantum Design PPMS® EverCool®-9T.

Figura 2.29. Fotografía del equipo PPMS con modo de operación para MMV (Laboratorio de propiedades magnéticas, IPICYT, S.L.P. México).

Desde su invención en 1956 por el científico Simon Foner, se ha convertido en una de las técnicas más utilizadas tanto en laboratorios de investigación básica como en ambientes de producción dada su capacidad de medir propiedades magnéticas de los materiales como función del campo magnético externo, la temperatura y el tiempo.

Las técnicas de caracterizaciones magnéticas se dividen en dos tipos: medición sobre la fuerza de un material en un campo magnético y medición de inducción magnética en la vecindad de la muestra.

Si bien por muchos años se han usado las técnicas de fuerza en los laboratorios, siendo la balanza de Faraday la más representativa; dichas técnicas dificultan la observación de la magnetización en un campo verdaderamente uniforme debido a que el gradiente del campo es esencial para la producción de la fuerza. Además dichas técnicas no son fácilmente adaptables a rutinas de medición de magnetización versus campo aplicado. Todas las técnicas de inducción involucran la medición de un voltaje inducido en una bobina por un cambio de flujo ocasionado

por la variación del campo magnético aplicado, la posición de la bobina, o la posición de la muestra. El Magnetómetro de Muestra Vibrante a través de la medición de inducción magnética ha sido la más utilizada en las últimas décadas, debido a su gran adaptabilidad a rutinas de automatización, su alta sensibilidad, versatilidad, sencillez, permitiendo la obtención de resultados precisos y confiables, además de bajo costo.

Un MMV mide el momento magnético de una muestra cuando ésta vibra en presencia de un campo magnético estático, a partir del cual se puede determinar la magnetización y la susceptibilidad magnética.

Principio de funcionamiento del MMV

La operación del MMV se basa en la ley de inducción de Lenz. El principio de funcionamiento es la Ley Inducción de Faraday, la cual dice que un campo magnético variable producirá un campo eléctrico, el cual puede ser medido y por ende obtener información acerca éste. La muestra es sometida a una oscilación armónica únicamente en el eje vertical, perpendicular al campo magnético generado por el electroimán.

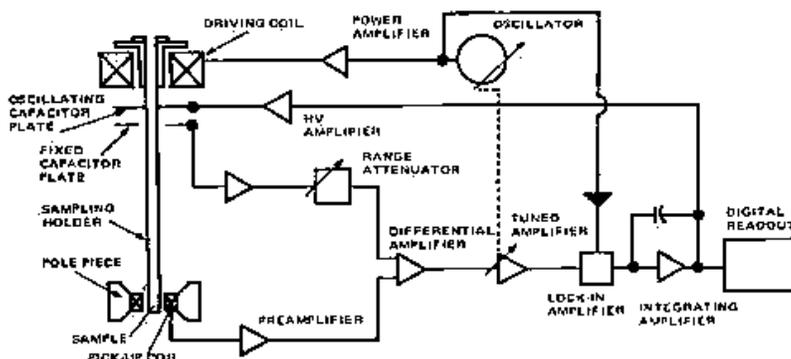


Figura 2.30. Diagrama de flujo de operación de MMV.

La Figura 2.30 indica el diagrama del funcionamiento de un MMV. La muestra del material bajo estudio se coloca en un campo magnético uniforme, creado entre los polos de un electromagneto. Posteriormente un momento dipolo es inducido. Si la muestra vibra con un

momento sinusoidal, una señal eléctrica sinusoidal puede ser inducida y captada por unas bobinas. La señal tiene la misma frecuencia de vibración y su amplitud será proporcional al momento magnético, amplitud y relativa posición con respecto al sistema de captación de las bobinas.

La muestra se fija a un soporte de muestra que está localizado al final de una varilla montada en un transductor electromecánico. El movimiento de la muestra se realiza a través de un transductor. El transductor es accionado por un amplificador de potencia que a su vez se acciona por un oscilador a una frecuencia de 90 Hz. Así, la muestra vibra a lo largo del eje Z perpendicular al campo de magnetización. Este último induce una señal en el sistema de bobinas que alimenta a un amplificador diferencial. La salida del amplificador diferencial subsecuentemente alimenta a un amplificador sintonizado y a un amplificador interno cerrado, quien recibe una señal de referencia provista por el oscilador. La salida de este amplificador cerrado, o del magnetómetro en sí, es una señal de corriente directa proporcional al momento magnético de la muestra que está siendo estudiada. La sensibilidad del magnetómetro es suficiente para detectar una variación mínima en el momento magnético de 5×10^{-4} emu. El transductor electromecánico puede moverse a lo largo de las direcciones X, Y y Z a fin de encontrar el punto de silla para poder obtener la señal.

El instrumento básicamente incluye un sistema electromecánico y un sistema electrónico (computadora personal), electroimanes de laboratorio o bobinas superconductoras de diferentes intensidades de campo. Para ultra altos campos magnéticos son usados imanes criógenos libres. Para la caracterización de materiales magnéticos blandos de un par de bobinas de Helmholtz puede también ser utilizado.

Capítulo III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación se describen los materiales, equipos y métodos seguidos en el desarrollo experimental para la obtención de los sistemas $BaFe_{12}O_{19}/SiO_2/TiO_2$.

3.1 Materiales y equipos

En la tabla 3.1 se listan los materiales utilizados, junto con su fórmula, proveedor y grado de pureza en la síntesis de los recubrimientos de SiO_2 y TiO_2 sobre el sustrato magnético de $BaFe_{12}O_{19}$.

Tabla 3.1 Materiales utilizados en la síntesis de los recubrimientos de SiO_2/TiO_2 sobre el sustrato de $BaFe_{12}O_{19}$

| Reactivo | ID | Fórmula | Proveedor | Pureza |
|---|------------|----------------------|-----------------------------|------------|
| Ferrita de Bario | FB | $BaFe_{12}O_{19}$ | READE | 99.5%. |
| Tetraetil Ortosilicato | TEOS | $Si(OC_2H_5)_4$ | Sigma-Aldrich | 98% |
| Alcohol Isopropílico | 2-propanol | $(CH_3)_2CHOH$ | J.T. Baker | 99.7%. |
| Hidróxido de Amonio | (NH_4OH) | (NH_4OH) | REASOL | 28% NH_3 |
| Ácido nítrico | HNO_3 | HNO_3 | Sigma-Aldrich | 65.2% |
| Agua desionizada <0.5 $\mu S/cm$ | H_2O DI | H_2O | Agua Destilada de Michoacán | 99% |
| Agua destilada < 2.0 $\mu S/cm$ | H_2O DT | H_2O | Agua Destilada de Michoacán | 99% |
| Isopropóxido de Titanio | TTIP | $Ti C_{12}H_{28}O_4$ | Sigma-Aldrich | 97% |
| Tetrabutyl Ortotitanato | TBOT | $Ti C_{16}H_{36}O_4$ | Sigma-Aldrich | 99.9% |
| Alcohol isopropílico | 2-propanol | C_3H_8O | J.T.Baker | 99.9% |
| Alcohol etílico | EtOH | CH_3CH_2OH | J.T.Baker | 99.5% |
| Bromuro de cetiltrimetilamonio | CTAB | $C_{19}H_{42}BrN$ | Sigma-Aldrich | 99.9% |

CAPITULO III. METODOLOGÍA

Las especificaciones técnicas del equipo utilizado para la síntesis del material son:

- Equipo ultrasónico. Ney® ULTRASONIK™, Ultrasonic Cleaner, Model 19H, 120V, 50/60Hz, 115W.
- Parrilla de agitación, Barnstead International CIMAREC, model No. SP 131325, Serial No. 1313051120707, 120V, 8.90A, 60Hz, 1 fase.
- Horno de secado, ECOSHEL, modelo 9023^a, RT+/- 10-250°C, Consumo estabilidad de temperatura 0.1°C +/- 1°C
- Mufla temperaturas $\geq 900^{\circ}\text{C}$
- Magneto Permanente de 12 kG
- Balanza analítica resolución $1 \times 10^{-5}\text{g}$
- Centrifuga. Marca: CRM Globe, Modelo: Centrificient IV, Max. Vel. 5000 RPM, Max. RCF 5,030Xg, 115V/10^a/50Hz/<60dB.

3.2 Metodología

En la figura 3.1 se muestra el esquemáticamente las etapas que se siguieron en la parte experimental para la síntesis y caracterización de los recubrimientos de SiO₂ y TiO₂ sobre el sustrato magnético BaFe₁₂O₁₉.

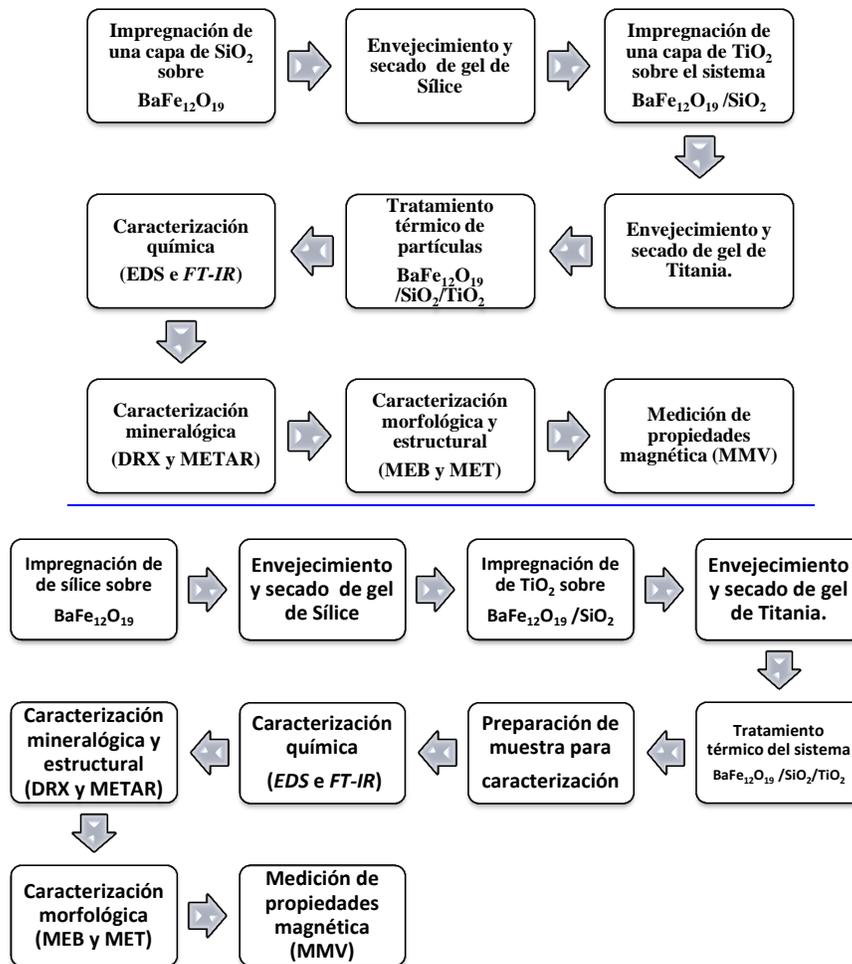


Figura 3.1. Diagrama de Flujo de las etapas seguidas en el proceso de experimentación

3.3 Rutas de síntesis

La parte experimental de la síntesis de los sistemas $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ se dividió en cuatro partes como se lista enseguida:

- 3.3.1 Recubrimientos de las partículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ con SiO_2 por el proceso Sol-Gel con variaciones en las relaciones molares $\text{TEOS-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$
- 3.3.2 Recubrimiento de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ con TiO_2 a partir del incremento de la

- cantidad de precursor metal alcóxido de titanio (*TTIP*) (Ruta 1)
- 3.3.3 Recubrimiento de $BaFe_{12}O_{19}/SiO_2$ con n-capas de TiO_2 (Ruta 2)
- 3.3.4 Recubrimientos de SiO_{2m}/TiO_2 sobre un sustrato de $BaFe_{12}O_{19}/SiO_2$ (Ruta 3)

En la Figura 3.2 se muestran de manera esquemática las rutas seguidas con la nomenclatura de los sistemas obtenidos.

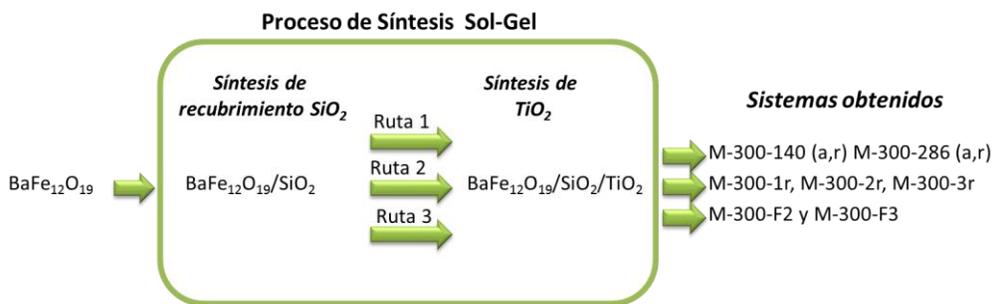


Figura 3.2 Esquema General del Proceso de síntesis de los Materiales Fotocatalizadores.

3.3.1 Recubrimientos de las partículas de $BaFe_{12}O_{19}$ con SiO_2 por el proceso Sol-Gel con variaciones en las relaciones molares $TEOS-NH_3-H_2O$

Basados en los trabajos reportados por Stöber y col. 1968 y Yasser y col. 2010 [45, 12] se siguió una versión modificada a las metodologías reportadas para el recubrimiento de las partículas de FB con SiO_2 . Las soluciones precursoras del gel de sílice tuvieron una variación en la concentración de *TEOS*, NH_3 y H_2O para observar el efecto sobre la morfología y grosor de la capa de sílice y determinarla composiciones molares que permitieran obtener un recubrimiento de SiO_2 con mayor espesor. La cantidad de FB fue 0.3 g para todas las muestras. Las relaciones molares y la nomenclatura empleada para cada uno de los recubrimientos obtenidos se muestran en la Tabla 3.2

Tabla 3.2. Composiciones y nomenclaturas empleadas para los recubrimientos de $BaFe_{12}O_{19}$ con SiO_2

| Muestras | TEOS mol/L | H ₂ O mol/L | NH ₃ mol/L | 2-PROPANOL mol/L | BaFe ₁₂ O ₁₉ mol/L | TEOS/BaFe ₁₂ O ₁₉ | H ₂ O/TEOS |
|----------|------------|------------------------|-----------------------|------------------|--|---|-----------------------|
| M-100-0* | 0.08 | 8.27 | 1.01 | 10.00 | 1.86 | 568.00 | 100.00 |
| M-150-0 | 0.05 | 8.27 | 1.01 | 10.00 | 1.86 | 379.00 | 150.00 |
| M-300-0 | 0.03 | 8.27 | 1.01 | 10.00 | 1.86 | 163.79 | 300.00 |

| | | | | | | | |
|--------|------|------|------|-------|------|--------|-------|
| M-50-0 | 0.02 | 1.10 | 0.01 | 13.00 | 1.49 | 163.79 | 50.00 |
|--------|------|------|------|-------|------|--------|-------|

-0* significa que no contiene TiO₂

Descripción de la metodología de síntesis

La ruta de síntesis que se siguió para obtener los recubrimientos de las partículas de FB con sílice fue el siguiente:

1. Se dispersaron los polvos de FB dentro de la solución precursora de sílice, integrada por *TEOS*-H₂O-NH₃-2-propanol.
2. La solución precursora fue agitada por tres horas a temperatura ambiente, tiempo en el que se llevaron a cabo las reacciones de hidrólisis y policondensación.
3. Las partículas de FB fueron recuperadas magnéticamente de la solución.
4. Posteriormente se dejaron secar durante 24 horas a 100°C, a fin de evaporar el propanol y el agua ocluida y posteriormente aplicar el recubrimiento de TiO₂.

3.3.2 Ruta 1.- Recubrimiento de TiO₂, a partir del incremento de la cantidad de (TTIP), sobre un sustrato BaFe₁₂O₁₉/SiO₂

Basados en las investigaciones de Li y col. 2009 y Ye y col. 2010, quienes reportaron que el grosor de la capa de titanía está directamente relacionado con el incremento en la concentración del metal alcóxido en la solución precursora [50, 63]. Se sintetizaron dos muestras en las que se variaron la cantidad de *TTIP* y el tipo de envejecimiento, en agitación o reposo, del gel de titanía. La Tabla 3.3 Indica las relaciones molares de *TEOS*/ BaFe₁₂O₁₉ y *TTIP*/ BaFe₁₂O₁₉ de cada una de las cuatro muestras que fueron preparadas.

Tabla 3.3. Relaciones molares y nomenclatura empleadas para la síntesis de los recubrimientos de TiO₂ a partir del incremento de la cantidad de precursor *TTIP* sobre el sistema BaFe₁₂O₁₉/SiO₂.

| Muestras | <i>TEOS</i> / BaFe ₁₂ O ₁₉ (mol/mol) | <i>TTIP</i> / BaFe ₁₂ O ₁₉ (mol/mol) | Envejecimiento |
|--------------|---|---|----------------|
| M-300-286r* | 163.79 | 286 | Reposo 12h |
| M-300-286a** | 163.79 | 286 | Agitación 12h |
| M-300-140r | 163.79 | 140 | Reposo 12h |
| M-300-140a | 163.79 | 140 | Agitación 12h |

r* envejecimiento del gel de TiO₂ en reposo, a** envejecimiento del gel de TiO₂ en agitación

CAPITULO III. METODOLOGÍA

Cada una de las muestras tienen diferente concentración de precursor de TiO_2 y las letras *a* ó *r* indican si el envejecimiento de la solución fue llevado en agitación ó en reposo.

Descripción de la metodología de síntesis

Para el recubrimiento del sustrato de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ con SiO_2 se hizo como ya se describió en la sección 3.3.1 Las relaciones molares empleadas en la solución precursora de sílice fueron las correspondientes a la muestra M-300-0 de la Tabla 3.4

Tabla 3.4. Composición y nomenclatura empleada para el recubrimiento de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ con SiO_2

| Muestra | TEOS [M] | H ₂ O [M] | NH ₃ [M] | 2-PROPANOL [M] | BaFe ₁₂ O ₁₉ [M] | TEOS/BaFe ₁₂ O ₁₉ | H ₂ O/TEOS |
|---------|----------|----------------------|---------------------|----------------|--|---|-----------------------|
| M-300-0 | 0.03 | 8.27 | 1.01 | 10.00 | 1.86 | 163.79 | 300.00 |

El recubrimiento de las partículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ con TiO_2 se hizo de la siguiente manera:

1. Las partículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ se dispersaron en una solución con los reactivos precursores del gel de titania: *TTIP*-H₂O-2propanol-HNO₃.
2. La solución se mantuvo en agitación vigorosa por 2 h a temperatura constante de 90°C, a fin de dar formación al gel de titania y la impregnación de las partículas de titania en la capa amorfa de sílice.
3. La solución con las partículas FB/Si/Ti inmersas en el sobrenadante, se dejó envejecer en agitación ó en reposo según correspondiera, durante 24 horas a temperatura ambiente
4. Las partículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ se recuperaron magnéticamente de la solución.
5. Se enjuagaron con EtOH y H₂O a fin de remover el exceso de líquido.
6. Las partículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ fueron secadas a una temperatura a 100°C para evaporar solventes y agua ocluida.

CAPITULO III. METODOLOGÍA

7. Posteriormente fueron tratadas térmicamente por una hora en un horno de altas temperaturas a 500°C, temperatura donde se forma la fase cristalina anatasa.

3.3.3 Ruta 2.-Recubrimiento de n-capas de TiO₂, sobre un sustrato de BaFe₁₂O₁₉/SiO₂

En esta sección se llevó a cabo la preparación de tres muestras con FB/SiO₂ en las que se les sintetizó a cada una, uno, dos y tres recubrimientos de TiO₂ respectivamente, para evaluar si había una mayor impregnación de titanía en fase anatasa conforme incrementaba el número de recubrimientos.

La Tabla 3.5 indica las relaciones molares y nomenclaturas empleadas para cada uno de las muestras obtenidas.

Tabla 3.5. Relaciones molares empleadas para la síntesis de los n-recubrimientos de TiO₂.

| Muestra | TEOS/BaFe ₁₂ O ₁₉ (mol/mol) | TTIP/BaFe ₁₂ O ₁₉ (mol/mol) | No. De recubrimientos |
|--------------|--|--|-----------------------|
| M-300-1rt* | 163.79 | 22 | 1 |
| M-300-2rt** | 163.79 | 44 | 2 |
| M-300-3rt*** | 163.79 | 66 | 3 |

-1rt* un recubrimiento de TiO₂ sobre el sistema BaFe₁₂O₁₉/SiO₂; -2rt** dos recubrimientos de TiO₂ sobre el sistema BaFe₁₂O₁₉/SiO₂; -3rt*** tres recubrimientos de TiO₂ sobre el sistema BaFe₁₂O₁₉/SiO₂

Descripción de la metodología de síntesis

El recubrimiento de las partículas de FB con SiO_2 se hizo como ya se describió en la sección 3.3.1 Las relaciones molares empleadas en la solución precursora de sílice fueron las correspondientes a la muestra M-300-0. Ver Tabla 3.4

El recubrimiento de las partículas de FB/ SiO_2 con TiO_2 se hizo de la siguiente manera:

1. Las partículas fueron dispersadas dentro de un vaso de precipitados en una solución de *TTIP*- H_2O - EtOH , reactivos precursores de la titania.
2. La hidrólisis del precursor de titania se llevó a cabo en agitación vigorosa y a una temperatura de 90°C .
3. Posteriormente se dejó envejecer la solución en reposo durante 24 h.
4. Las partículas se recuperaron magnéticamente de la solución.
5. Las partículas de FB/Si/Ti se secaron a una temperatura menor a 100°C por 48 h a fin de evaporar el solvente y agua.
6. Para el segundo y tercer recubrimiento de TiO_2 se repitieron los pasos del 1 al 5. Una vez concluido los tres recubrimientos de TiO_2 fueron tratadas térmicamente por 3 h en un horno de altas temperaturas a 900°C .

3.3.4 Ruta 3.- Recubrimiento de $\text{SiO}_{2m}/\text{TiO}_2$ sobre un sustrato de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_{2a}$

Buscando tener una mayor impregnación de TiO_2 en la matriz de sílice amorfa se probó recubrir a las partículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_{2a}$ con un recubrimiento extra de sílice mesoporosa (SiO_{2m}).

Cendrowski y col. (2011) reportaron que una capa de sílice mesoporosa sirve como un excelente soporte de nanocristales de óxido de titanio, debido a su alta área superficial y diámetro de poro grande [16]. Partiendo de esa investigación se realizó la síntesis de dos muestras, una con recubrimiento de sílice amorfa y sílice mesoporosa a la que se identificó como M-300-F2 y otra sólo con sílice amorfa identificada como M-300-F3, para evaluar el efecto de la presencia de la este recubrimiento extra de SiO_2 en la impregnación de TiO_2 .

CAPITULO III. METODOLOGÍA

En la Figura 3.2, se esquematiza las etapas seguidas en la síntesis de los sistemas $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_{2a}/\text{SiO}_{2m}/\text{TiO}_2$ y $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_{2a}/\text{TiO}_2$ respectivamente.

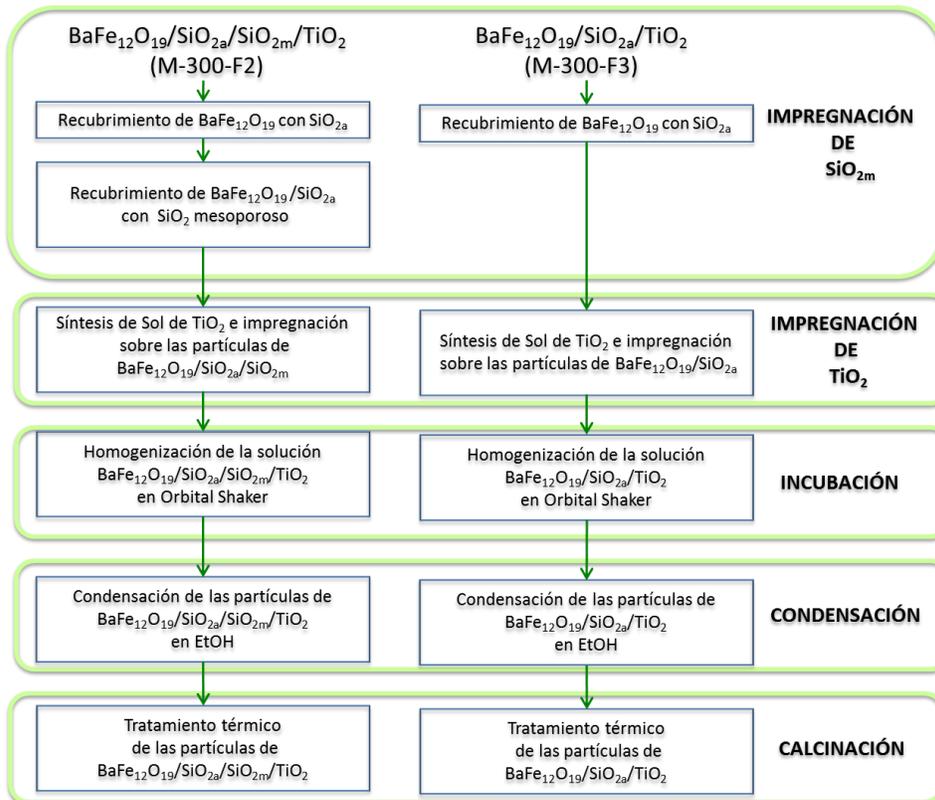


Figura 3.2. Diagrama de flujo para la obtención del fotocatalizador $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_{2a}/\text{SiO}_{2m}/\text{TiO}_2$ y $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_{2a}/\text{TiO}_2$

Las relaciones molares $TEOS/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ y $TBOT/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ son mostradas en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Relaciones molares seguidas para obtener los recubrimientos de TiO_2 para las muestras F2 y F3.

| Muestra | $TEOS/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (mol/mol) | Surfactante <i>CETAB</i> (mol) | $TBOT/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (mol/mol) |
|------------|---|--------------------------------------|---|
| M-300-F2* | 208.2 | 1.37×10^{-3} | 10.5 |
| M-300-F3** | 163.79 | - | 10.5 |

F2* muestra del sistema $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_{2a}/\text{SiO}_{2m}/\text{TiO}_2$ y F3** muestra del sistema $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_{2a}/\text{TiO}_2$

CAPITULO III. METODOLOGÍA

Descripción de la metodología de síntesis

El recubrimiento de las partículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ con SiO_2 amorfo se hizo como ya se describió en la sección 3.3.1 Las relaciones molares empleadas en la solución precursora de sílice fueron las correspondientes a la muestra M-300-0. Ver Tabla 3.4

Para el caso de la muestra M-300-F2, una vez que ya se tuvieron las partículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_{2a}$, se recubrieron con sílice mesoporosa bajo el siguiente procedimiento:

1. Las partículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_{2a}$ se redispersaron en una solución precursora de la sílice mesoporosa conteniendo: $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O-EtOH-TEOS}$.
2. Se añadió como agente surfactante (*CTAB*).
3. Se dejó la solución en agitación por 12 h.
4. Posteriormente las partículas $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_{2a}/\text{SiO}_{2m}$ fueron separadas magnéticamente de la solución
5. Lavadas con EtOH y H_2O
6. Recocidas a 600°C por 5 horas.

Como ya se mencionó en la muestra M-300-F3 no se hizo recubrimiento extra de sílice mesoporosa, sino directamente sobre el recubrimiento de sílice amorfa se hizo el recubrimiento de titanía.

El recubrimiento de TiO_2 tanto para las partículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_{2a}$ como $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_{2a}/\text{SiO}_{2m}$ se hizo de la siguiente manera:

1. Se homogenizaron en un baño ultrasónico por 30 minutos las partículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_{2a}$ y $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_{2a}/\text{SiO}_{2m}$ respectivamente en una solución conteniendo EtOH y *TBOT*,
2. Después se realizó la incubación de cada uno de los sistemas a temperatura ambiente manteniendo la solución en agitación por 12 h.

CAPITULO III. METODOLOGÍA

3. Posteriormente el precipitado de partículas fue separado de la solución para remover el exceso de titania.
4. Las partículas separadas fueron condensadas en una solución con EtOH y H₂O. Esta solución fue agitada por 2 h a temperatura ambiente.
5. Después se sometieron a un baño ultrasónico por 1 h.
6. Finalmente las partículas de los sistemas de BaFe₁₂O₁₉/SiO_{2n}/TiO₂ y BaFe₁₂O₁₉/SiO_{2n}/SiO_{2m}/TiO₂ obtenidos fueron separados de sus respectivas soluciones.
7. Secadas a una temperatura < 100° por 2 h.
8. Sometidas a un tratamiento térmico de 500°C por 2 h.

3.4 Técnicas de caracterización

La caracterización de las muestras de los diferentes fotocatalizadores obtenidos se realizó por medio de las siguientes técnicas analíticas:

3.4.1 Caracterización mineralógica o de fases

Para la caracterización mineralógica de los sistemas obtenidos se realizó primero por difracción de rayos-X (DRX). Con un equipo de DRX con un difractómetro SIEMENS-D5000 equipado con ánodo de cobre con radiación Cu K α y un monocromador de grafito del laboratorio de rayos-X, del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (IIM) UMSNH.

Los parámetros para la obtención de los difractogramas de rayos-X de las muestras fueron: barrido en el intervalo de 20 a 70°, en una escala de 2 θ y un tiempo de conteo de 0.6 s por paso de 0.02°.

Después la microscopía electrónica de transmisión (MET) fue empleada para la observación de los ordenamientos atómicos y contraste de fase por medio de un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución, *HRTEM* FEI TECNAI F30 STWIN G2. LINAN del IPICYT.

Operado a 300 keV y en los modos de operación *STEM*, *HAADF* y *HRTEM*.

3.4.2 Caracterización química

Para la caracterización química de los sistemas estudiados se utilizaron dos técnicas: espectroscopia de infrarrojo (*FT-IR*) y microanálisis *EDS*.

Para la identificación de grupos funcionales presentes se analizaron por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier. Se trabajó en un espectrofotómetro de infrarrojo marca Bruker Tensor 27 con una fuente de Mid-IR en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . Detector: Mercurio-Cadmio-Telurio (MCT), enfriador de nitrógeno, Resolución: 1 cm^{-1} . En el Laboratorio de Síntesis Química del IIM de la UMSNH.

Para el análisis elemental (*EDS*), se hizo a través de un microscopio electrónico de barrido, ESEM FEI QUANTA 200. Con un detector de rayos-X EDAX. LINAN del IPICYT. El análisis fue llevado a cabo en modo de operación en alto vacío a temperatura ambiente. Se operó en un intervalo de 20 a 25 keV.

3.4.3 Caracterización morfológica y estructural

Para obtener imágenes de la morfología y estructura de los sistemas obtenidos se analizaron por microscopia electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET).

Los aspectos morfológicos y de superficie se obtuvieron a través de tres diferentes microscopios electrónicos de barrido.

- Microscopio electrónico de barrido, ESEM FEI QUANTA 200. Con un detector de rayos-X EDAX. LINAN del IPICYT.
- Microscopio electrónico de barrido, JEOL modelo JSM-6400. Con un detector de rayos-X marca Bruker y un voltaje de aceleración de 133kV. IIM de la UMSNH.
- Microscopio electrónico de barrido de alta resolución, FIB DUAL BEAM FEI HELIOS 600 NANOLAB. LINAN del IPICYT.

CAPITULO III. METODOLOGÍA

El análisis fue llevado a cabo en modo de operación en alto vacío a temperatura ambiente. Se operó en un intervalo de 20 a 25 keV. Se trabajó con detector de electrones secundarios (*ETD*) y electrones retrodispersados (*BSD*).

Los aspectos estructurales se observaron a través de las micrografías obtenidas con el mismo microscopio electrónico de transmisión de la sección 3.4.1 operado en el modo

3.4.4 Medición de propiedades magnéticas

Para medir el cambio de las propiedades magnéticas de los diferentes sistemas obtenidos se analizaron las muestras en un equipo de Magnetometría de Fuerza Vibrante. Se empleó un MMV con una Sensibilidad $<10^{-6}$ emu con un segundo promedio. Laboratorio de propiedades magnéticas IPICYT.

Los ciclos de histéresis del material se realizaron con un sistema de medición de propiedades físicas (PPMS) en el modo de operación (MMV). Las condiciones de operación fueron: temperatura ambiente (300 °K), un campo magnético máximo aplicado de -20 kOe a 20 KOe.

3.4.5 Medición de área superficial

El área superficial se obtuvo a través de un equipo de área superficial Quantasorb Jr marca Quantachrome, con un mezclado de $N_2=4.09$ cm³/min con un flujo de He=15.91 cm³/min a una presión parcial de 0.2 atm.

3.4.6 Preparación de muestras

La preparación de las muestras para la caracterización de los materiales obtenidos inició una vez que se hubo concluido la síntesis de los recubrimientos sobre las partículas de FB.

Para el análisis mineralógico ó de fases con el equipo de difracción de rayos-X se fragmentó homogéneamente la muestra para obtener un polvo fino y evitar interferencia destructiva al momento del barrido. Para el análisis con microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, se tomó una pizca de la muestra finamente pulverizada y se colocó dentro de

CAPITULO III. METODOLOGÍA

un vial con aproximadamente 4 ml de 2-propanol. Se dispersó en baño ultrasónico por un intervalo de 5 a 15 minutos. Posteriormente se añadieron algunas gotas de la solución dispersada en una rejilla de cobre de película de carbono Lacey sin Formvar, agujeros completamente abiertos, malla 300, con tamaño del agujero aproximadamente de 63 μm y fue puesta a secar a temperatura ambiente a fin de que se evaporara el alcohol.

Para el análisis químico con espectroscopia de infrarrojo. La muestra se pulverizó finamente al ambiente se mezcló con bromuro de potasio con una relación de 0.3g de KBr por 0.03g de muestra y se obtuvieron las pastillas con un diámetro aproximado de 1 cm con un prensado de 2.5 Ton. La pastilla se fijó en el portamuestras del equipo para ser analizada.

Para el análisis morfológico y estructural por microscopia electrónica de barrido (MEB), la muestra se pulverizó finamente, se dispersó dentro del área de una cinta de carbono montada sobre un pin de acero inoxidable. Aquellas muestras que causaban un efecto de carga por su naturaleza se metalizaron con oro ó cobre previamente.

Finalmente para la medición de propiedades magnéticas realizada por MMV, se colocó aproximadamente 3.5×10^{-3} g de muestra en un tubo de plástico PVC propio del equipo y éste fue colocado dentro del sujetador en la barra vertical del equipo.

Capítulo IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

El análisis y discusión de los resultados se presentará en el orden en el que fue seguida la experimentación.

Como punto de partida en la sección 4.1 se muestran los resultados de la caracterización del material soporte $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ por: DRX, *FT-IR*, MEB, MET y la medición de sus propiedades magnéticas por MMV.

Después en la sección 4.2 se muestran y discuten los resultados obtenidos a través de DRX, *FT-IR*, MEB y MET de los recubrimientos de las partículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ con SiO_2 .

En la sección 4.3 se muestran y discuten los resultados obtenidos a través de las técnicas analíticas DRX, *FT-IR*, MEB, MET de los recubrimiento de TiO_2 sobre partículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ obtenidas por la ruta de síntesis 1.

En la sección 4.4 se muestran y discuten los resultados obtenidos a través de las técnicas analíticas DRX, *FT-IR*, MEB y MET de los recubrimientos de TiO_2 sobre partículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ a partir del incremento del número de recubrimiento (ruta 2) y la medición de las propiedades magnéticas por MMV de estos sistemas.

Y en la sección 4.5 se muestran y discuten los resultados obtenidos a través de las técnicas analíticas DRX, *FT-IR*, MEB y MET de los recubrimiento de TiO_2 sobre las partículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ con la introducción de una capa mesoporosa de SiO_2 (ruta 3) y la medición de las propiedades magnéticas por MMV de estos sistemas.

4.1 Caracterización del material soporte magnético BaFe₁₂O₁₉

Se caracterizó el material soporte de las partículas de FB con el objeto de conocer la fase, la composición química y la morfología que presentaba y poderlo comparar posteriormente con los cambios que tuvo al ser impregnado de los recubrimientos de SiO₂ y TiO₂. La Figura 4.1 esquematiza el orden en el que se llevó la caracterización del material.

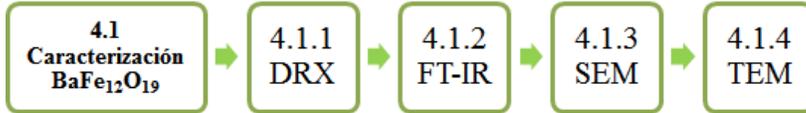


Figura 4.1 Técnicas de análisis empleadas para caracteriza la BaFe₁₂O₁₉.

Las especificaciones del material magnético soporte, adquirido a través de READE, se pueden observar en la Figura 4.2, en la cual se muestran los datos básicos del material, tamaño promedio de partícula y las impurezas en ppm que presenta.

Barium Ferrite (BaFe12O19) Nanopowder

Product Name: Barium Ferrite
 Product Number: 1430DX
 Form: Powder
 CAS Number: 11138-11-7
 Empirical Formula: BaFe12O19

Specifications

Average Particle Size: 60 nm
 Purity: 99.5%
 Typical Impurities (ppm):

| | | | | | |
|----|------|----|-----|----|----|
| Al | 300 | Cr | 45 | Ni | 80 |
| Ca | 2000 | Cu | 10 | Zn | 5 |
| Cd | 35 | Mg | 210 | | |
| Co | 20 | Mn | 800 | | |

Figura 4.2 Hoja técnica de la ferrita de bario READE Inc.

4.1.1 Difracción de rayos-X

Para la identificación de fase se inició por difracción de rayos-X de polvos. La Figura 4.3 muestra el espectro de difracción de rayos-X obtenido, los picos señalados con un asterisco están asociados al patrón de rayos-X de la ferrita de bario ($BaFe_{12}O_{19}$) con fase cristalina hexagonal. Presentando sus tres picos con mayor intensidad en los ángulos de reflexión $2\theta = 34.113^\circ$, 32.196° y 30.315° cuyos respectivos índices de Miller son (1 1 4), (1 0 7) y (1 1 0).

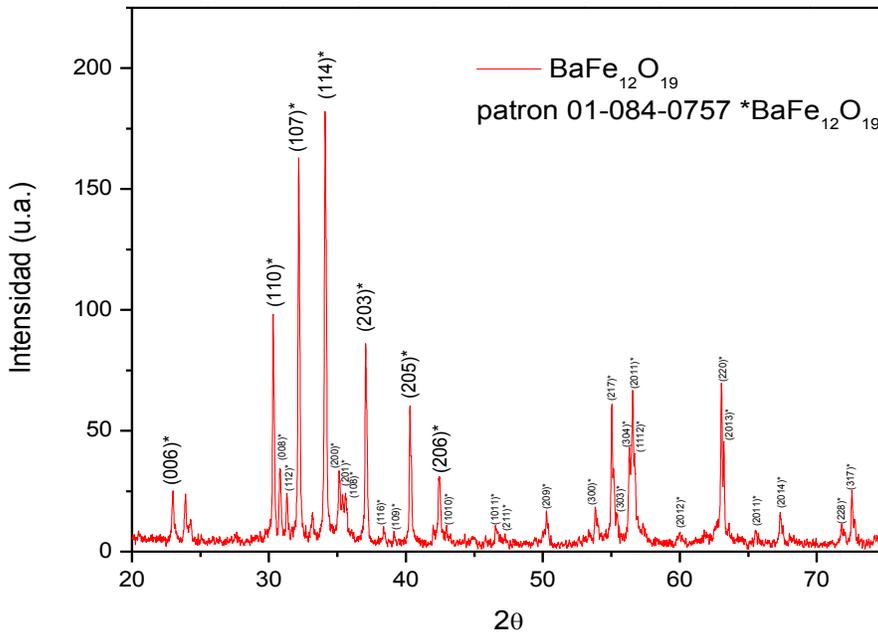


Figura 4.3 Difractograma de rayos-X de polvos de $BaFe_{12}O_{19}$.

El tamaño promedio estimado de cristal de la ferrita de bario fue de 82.27 nm, obtenido a partir del valor *FWHM* del pico más intenso (114) del difractograma de la muestra, igual a 0.202, y la ecuación de Scherrer.

4.1.2 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

Para la identificación de grupos funcionales del material soporte, se empleó la técnica *FT-IR*. En la Figura 4.4 se muestra el conjunto de mediciones de IR en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .

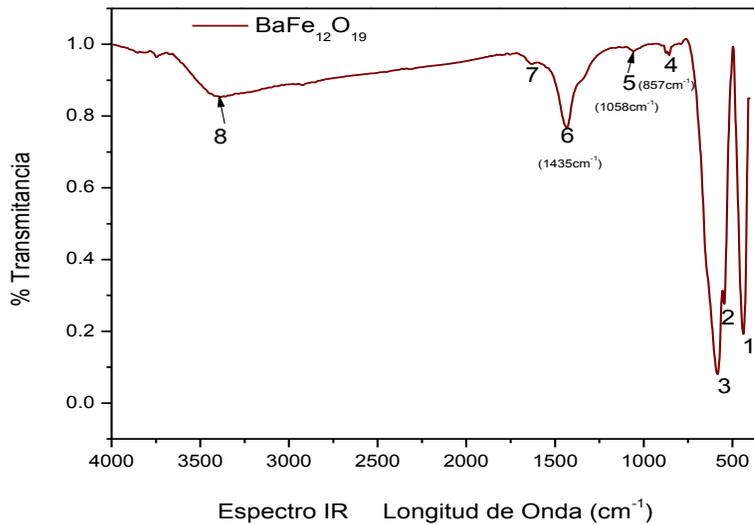


Figura 4.4 Espectro *FT-IR* de polvos de BaFe₁₂O₁₉ en el intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .

Las bandas de transmisión etiquetadas con los números del 1 al 8 de derecha a izquierda, tienen el siguiente origen: bandas 1, 2 y 3 (alrededor de 430, 544 y 588 cm^{-1}) corresponden a la vibración de estiramiento del enlace Fe-O [63,64, 65,68] y son los picos característicos que indican la presencia de ferrita de bario. La banda etiquetada con el numero 4 alrededor de 857 cm^{-1} es atribuida a modo de flexión de enlaces Fe-O-H, mientras que la banda etiquetada con el numero 5 alrededor de 1058 cm^{-1} es asociada al modo de estiramiento de Fe-OH-Fe, la banda en 1435 cm^{-1} etiquetada con el número 6 se debe a las vibraciones de Fe-OH-Fe en donde cada grupo OH está unido a sus vecinos iones (Fe (III)) [66], la presencia de estos grupos OH favorece al anclaje con otros compuestos o materiales en el proceso de síntesis[50]. El modo de flexión del enlace del H₂O se aprecia alrededor de 1620 cm^{-1} y el modo de vibración de grupo OH se aprecia alrededor de 3416 cm^{-1} (banda 8)[60, 67].

4.1.3 Microscopía electrónica de barrido de alta resolución

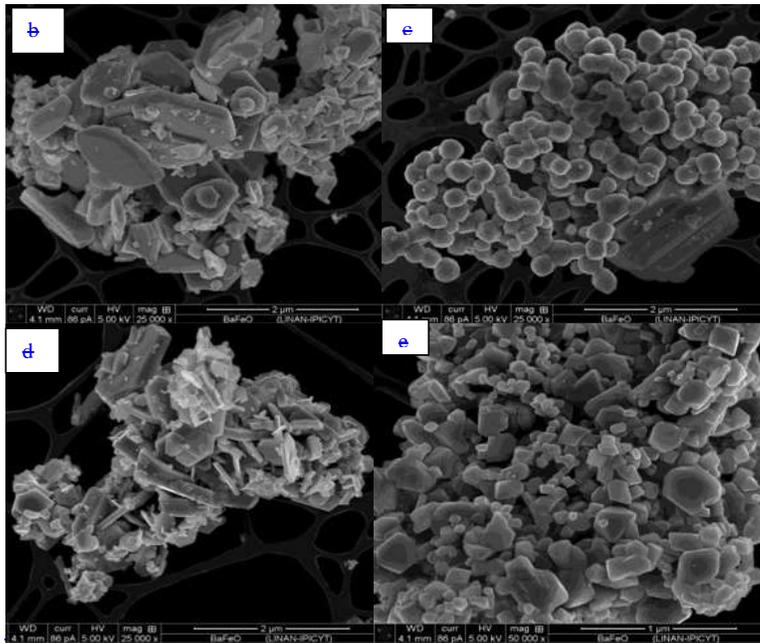
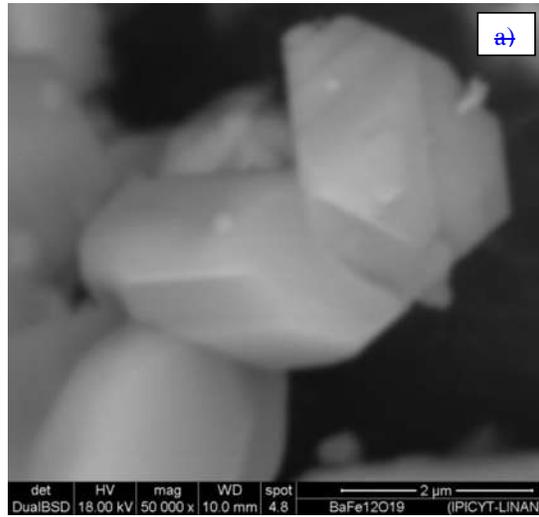
La morfología y superficie de las partículas de ferrita de bario tomadas a través de un microscopio electrónico de barrido de alta resolución pueden ser apreciadas a través del conjunto de micrografías de la Figura 4.5.

En la Figura 4.5 a) se aprecia la micrografía BSD a 50 000X, de algunas partículas de ferrita de bario con formas de poliedros y aspecto liso. En la Figura 4.5 b), la micrografía a una magnificación de 25 000X, se observa que principalmente predominan las formas de plaquetas hexagonales con variados tamaños que van desde los 150 hasta los 500 nm. Encontrando también formas de poliedros octogonales de tamaños alrededor de 200 nm, como se observa en la micrografía de la Figura 4.5c) y una amplia distribución de tamaños como se ve en la figura 4.5 d). Las partículas pequeñas tienen tamaños aproximados a 60 nm mientras que las partículas grandes alcanzan inclusive tamaños cercanos a una 800 nm.

Es notable que hay algunas placas mucho más grandes que el tamaño promedio reportado por el fabricante (60 nm), como se aprecia en la micrografía de la Figura 4.5 b), esto es debido a los mecanismos termodinámicos de difusión de masa resultado de las altas temperaturas del proceso de síntesis de las partículas [48]; sin embargo con lo observado en el conjunto de micrografías este tipo de partículas prevalece en menor proporción a lo largo de todo el material (Figura 4.5 e).

Algo que se pudo apreciar en todas las micrografías obtenidas es que las partículas se encontraron siempre formando cúmulos de pequeños aglomerados, esto último inherente a su naturaleza magnética.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES



CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Con formato: Fuente: Times, 10 pts

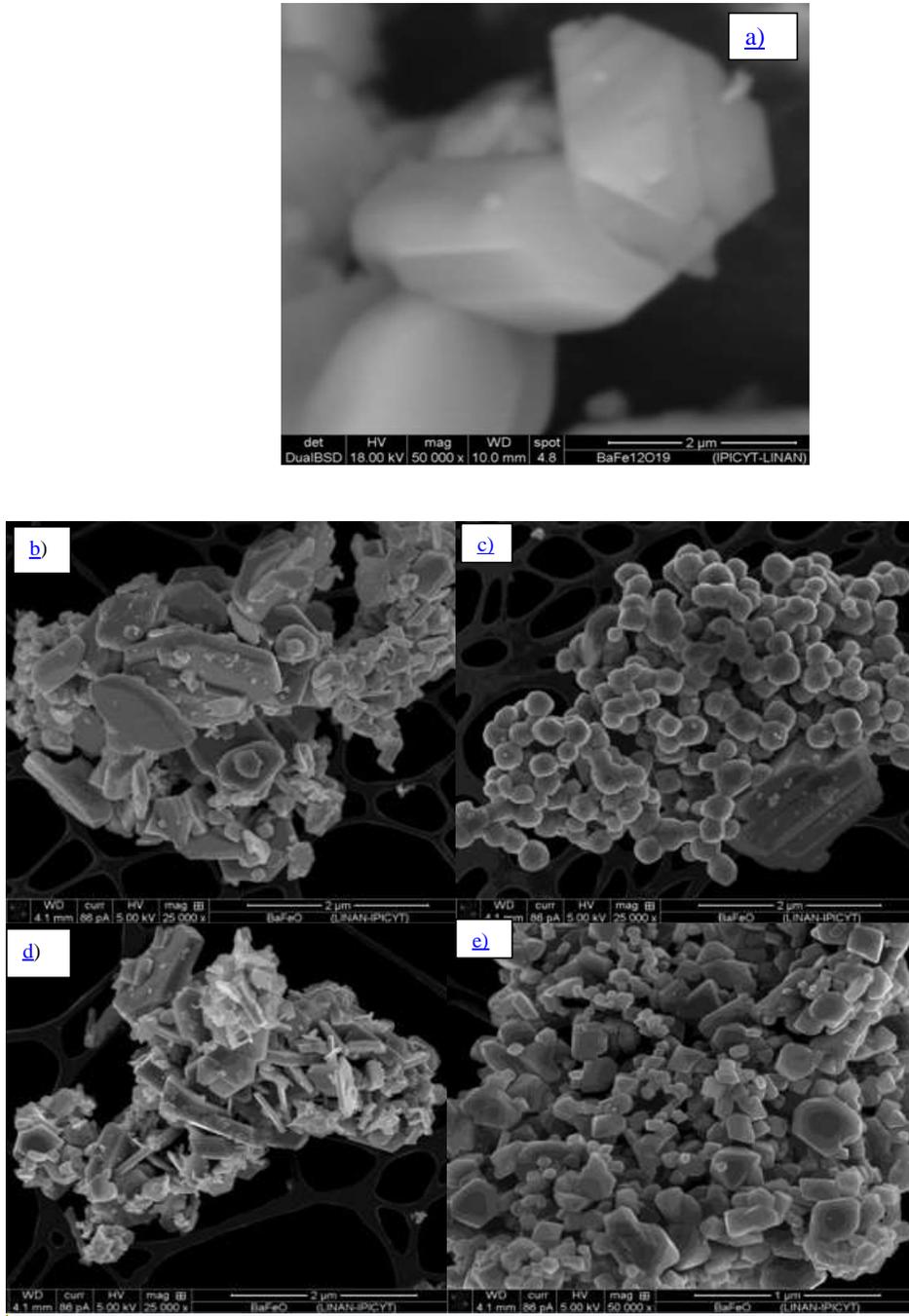


Figura 4.5 a) Micrografía MEB de partículas de BaFe₁₂O₁₉ sin recubrimientos a 50 000X, b), c) y d) Micrografías MEBAR de partículas de BaFe₁₂O₁₉ sin recubrimientos a 25 000X.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

Al observarse las partículas de ferrita de bario por medio del microscopio electrónico de transmisión, también se encontró, que el arreglo, tamaño y morfología era heterogéneo. Se tomaron diferentes imágenes de las partículas en el modo de operación contraste Z campo oscuro (*HAADF*), en las cuales se pudieron apreciar sus formas en un orden de tamaño inferior a 150 nm como lo muestra la Figura 4.6.

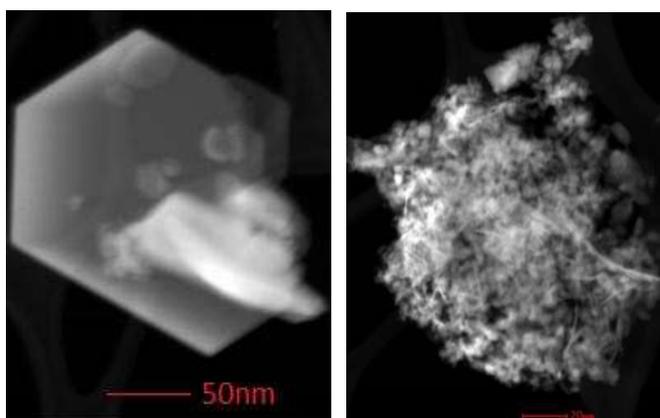


Figura 4.6. Imágenes *HAADF-HRTEM* de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

La Figura 4.7 muestra la micrografía de campo oscuro de algunas partículas de ferrita de bario, cuyos tamaños también son inferiores a los 100 nm y la forma es de octaedros regulares. Se tomó una traza a lo largo de algunas de ellas para hacer un microanálisis *STEM-EDX* y poder identificar el espectro de los elementos que las componen en el intervalo de 0 a 40 keV. Los elementos químicos que se hallaron presentes fueron: Oxígeno, Hierro y Bario, sin haber la presencia de algún otro, a excepción del cobre, elemento del que están hechas las rejillas para soportar la muestra a analizar.

Por la intensidad del haz de electrones, en este microanálisis a diferencia del obtenido por MEB, se pudieron observar las líneas del bario $K_{\alpha}=32.194$ KeV y $K_{\beta}=36.468$ KeV, mismas que posteriormente fueron de gran utilidad para distinguir la presencia de este elemento en el sistema $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

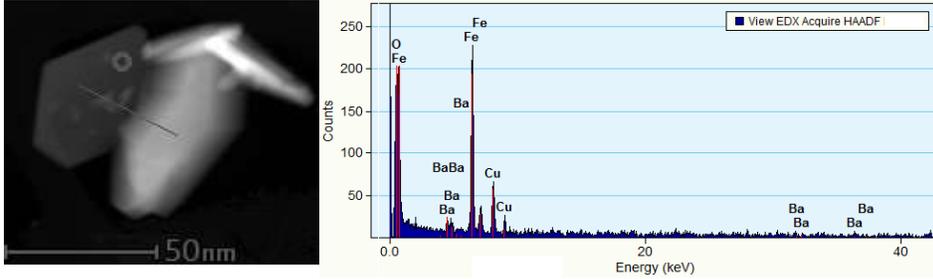


Figura 4.7 Imágenes HAADF-HRTEM de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ y el microanálisis elemental de una traza de partículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

4.1.5 Magnetometría de Muestra Vibrante

Con la aplicación de un campo magnético externo, se pudo medir la magnetización de saturación mediante MMV. La Figura 4.8 muestra el ciclo de histéresis magnética de una muestra de 3.6×10^{-3} g de partículas de ferrita de bario antes de ser recubiertas por SiO_2 y TiO_2 . La muestra se sometió a un campo magnético de 20 hasta -20 kOe. Los resultados obtenidos fueron: magnetización de saturación inicial aproximadamente de 52 emu/g, magnetización remanente 18.3 emu/g y coercitividad de 1.04 kOe.

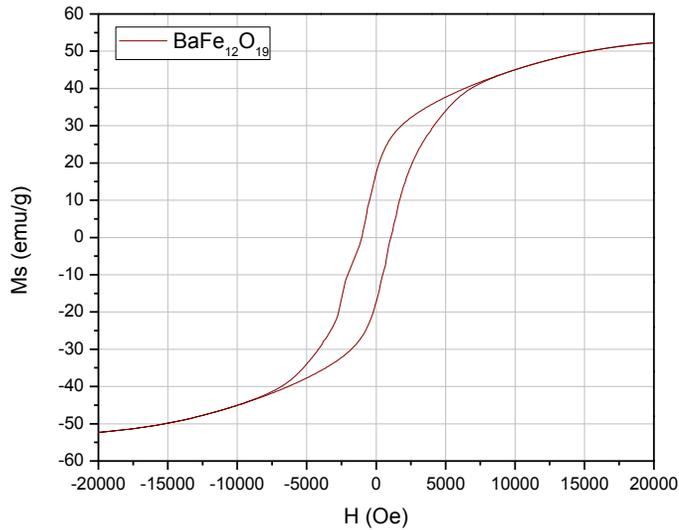


Figura 4.8 Ciclo de histéresis magnética de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.2 Caracterización de los recubrimientos de las partículas de ferrita de bario con SiO_2 por el proceso Sol-Gel con variaciones en las relaciones molares $\text{TEOS-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Los cuatro sistemas $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ obtenidos con las variaciones en las relaciones molares $\text{TEOS-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$, fueron analizados con las técnicas DRX, FT-IR , MEB, EDS y MET. La Figura 4.9 esquematiza las técnicas empleadas para la caracterización del sistema $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$.

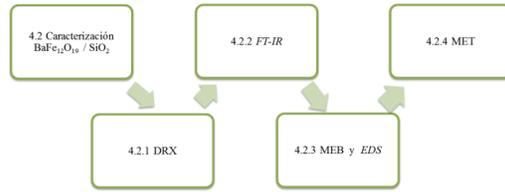


Figura 4.9 Secuencia de las caracterizaciones realizadas al sistema $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$.

4.2.1 Difracción de rayos-X

Después del proceso de recubrimiento de las partículas magnéticas con SiO_2 , en el difractograma de la Figura 4.10, se observó que la estructura cristalina de la FB no sufrió cambio de fase, al identificarse los planos característicos que la definen.

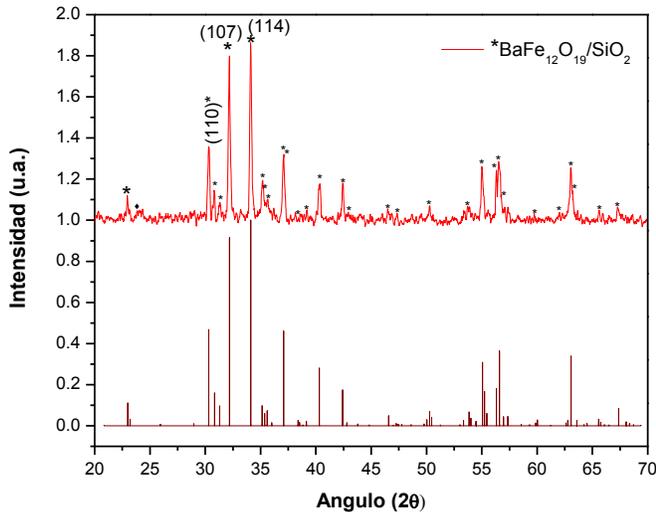


Figura 4.10 Difractograma de rayos-X del sistema $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$.

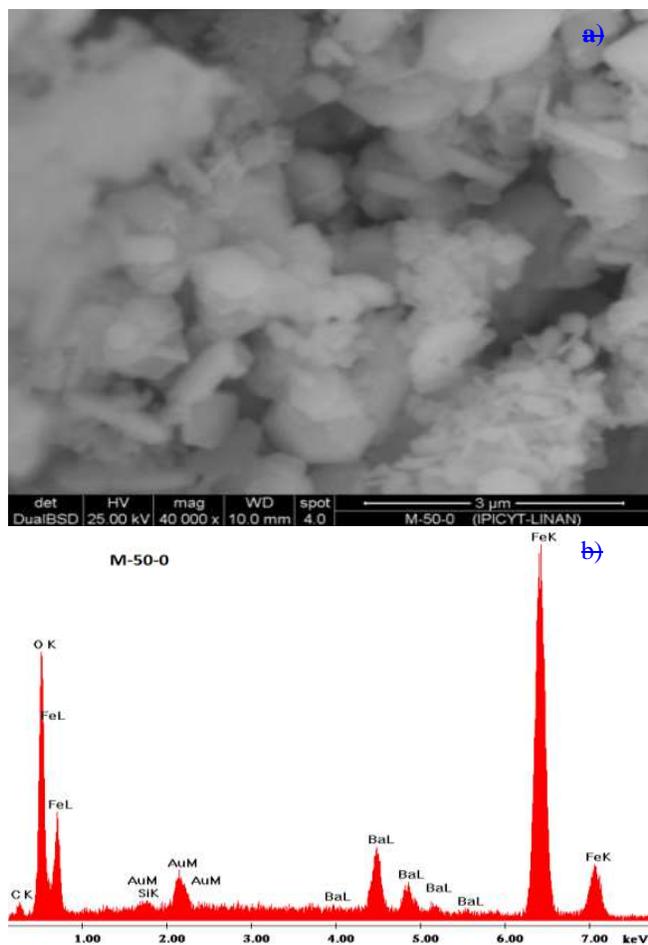
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La ausencia de los picos principales de las fases cristalinas del SiO_2 alrededor de $2\theta=25^\circ$ evidencia que el recubrimiento de sílice es amorfo; así mismo, la ausencia de la loma ancha centrada alrededor de este ángulo es atribuido a la baja relación que hay de este compuesto en el sistema.

4.2.2 Microscopía de barrido

Después de los resultados de las caracterizaciones hechas al material magnético soporte que fue el punto de partida y de referencia, se analizó la morfología de las partículas de FB después de la impregnación con sílice. Las micrografías y microanálisis *EDS* se muestran en las Figuras 4.11 y 4.12

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES



CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

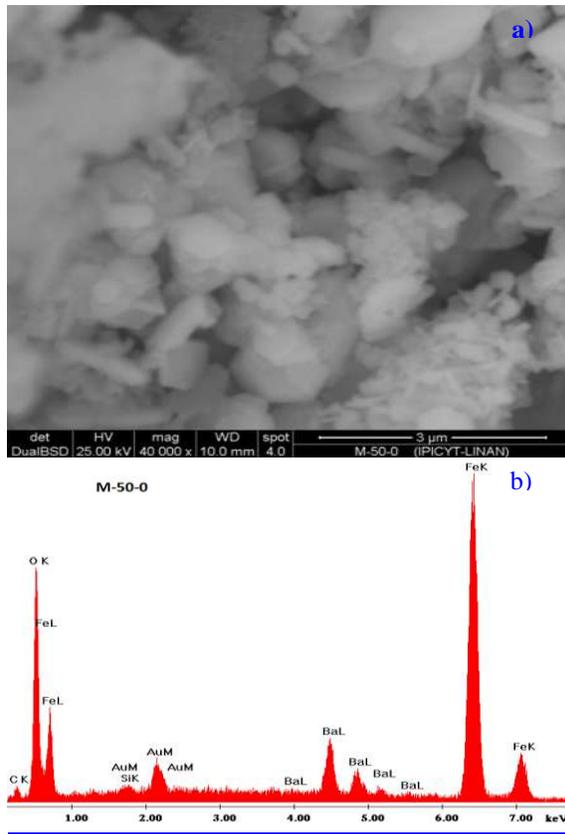
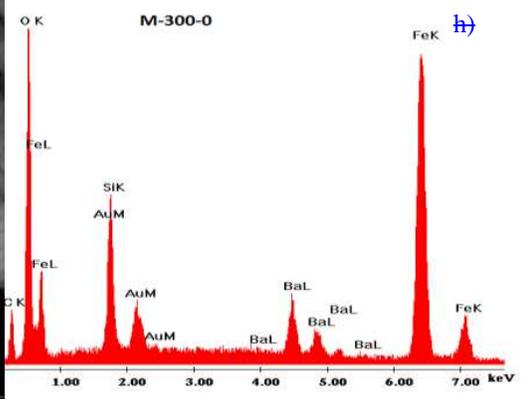
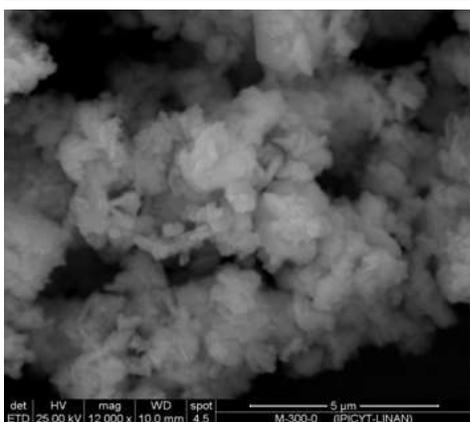
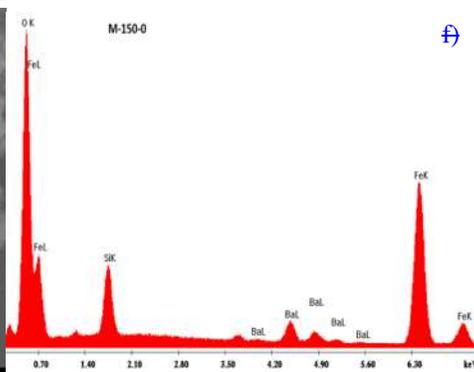
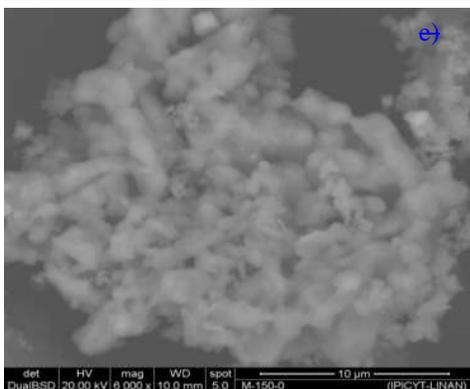
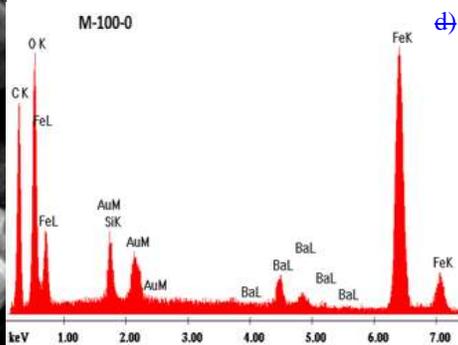
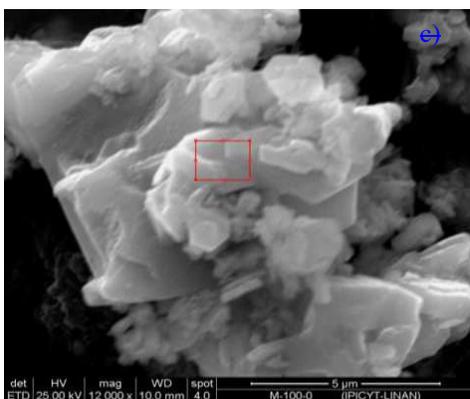


Figura 4.11 (a) Imagen *BSD*-MEB de BaFe₁₂O₁₉/SiO₂ muestra M-50-0, (b) Espectro *EDS* muestra M-50-0.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES



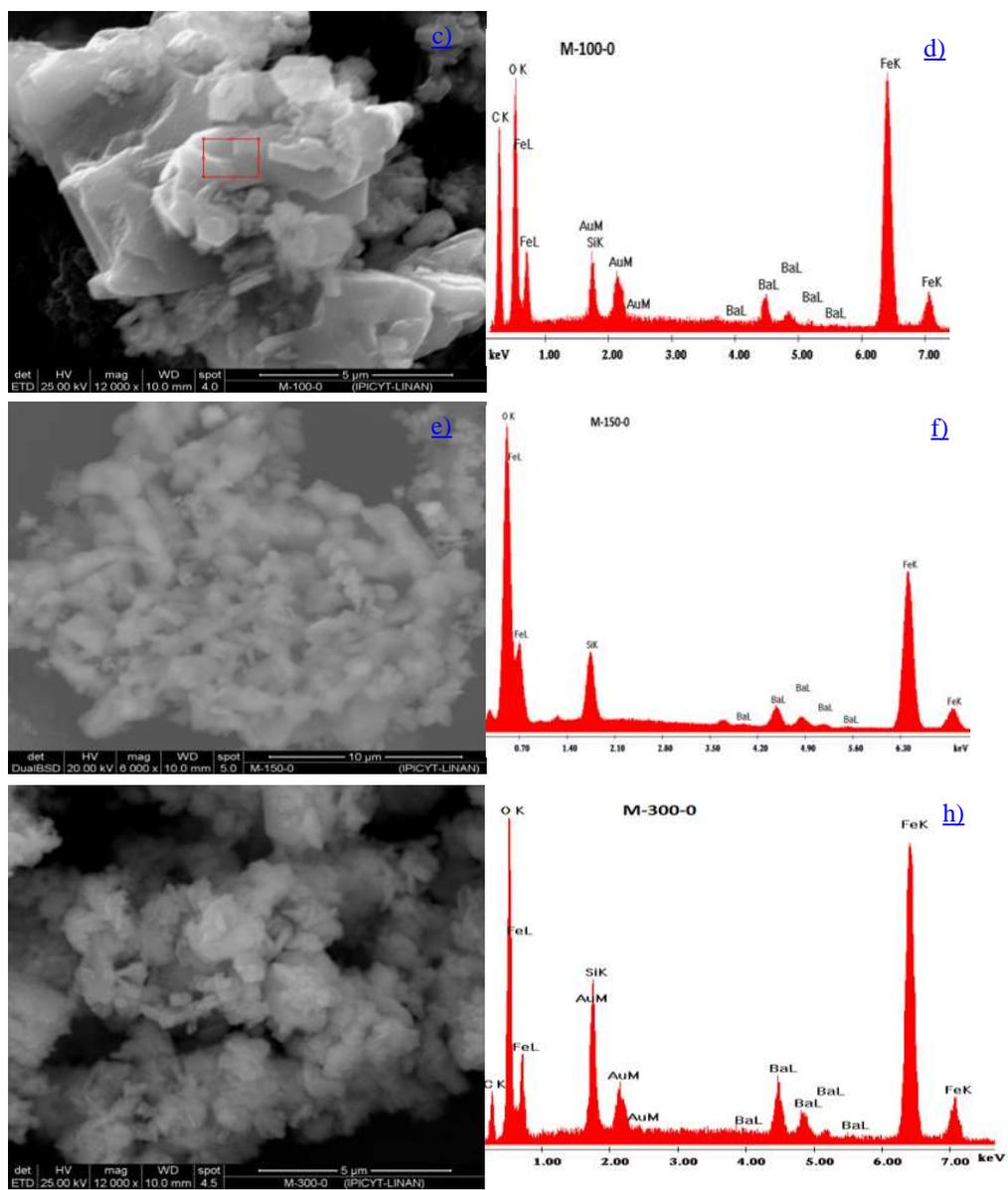


Figura 4.12 (c) Imagen *ETD*-MEB de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ a 12000X, (d) Espectro *EDS* muestra M-100-0 sistema $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ (e) Imagen *BSD*-MEB de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ muestra M-150-0, (f) espectro *EDS* muestra M-150-0, (g) Imagen *ETD*-MEB de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ muestra M-300-0, (h) espectro *EDS* muestra M-300-0.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la micrografía, Figura 4.11 (a) se puede observar como cambió la textura de las partículas una vez que fueron recubiertas, si se compara con la micrografía de la FB sin recubrimientos, Figura 4.5(a).

De igual forma en las micrografías de la Figura 4.12, para los tres diferentes recubrimientos de silicio, M-100-0, M-150-0 y M-300-0, impregnado en las partículas de ferrita de bario, se pudo apreciar como cambió la textura de las partículas si se les compara con la micrografía de la ferrita de bario natural, como se aprecia en la Figura 4.5 (a).

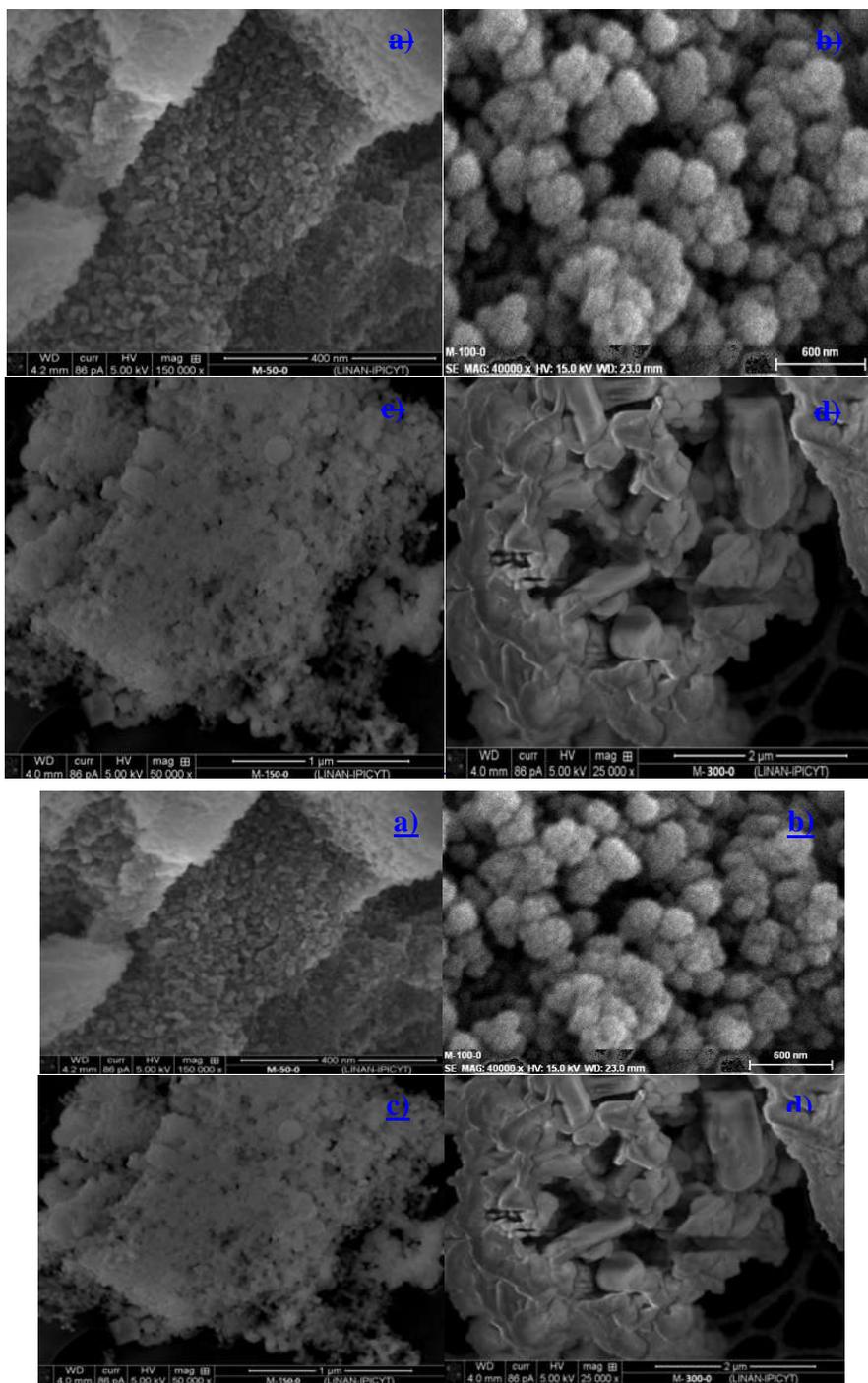
Comparando los microanálisis EDS de estos tres recubrimientos, se observó que hubo un mayor contenido de silicio y oxígeno para la muestra M-300-0, obtenida a partir de una relación molar TEOS:H₂O:HN₃ igual a 0.03:8.27:1.01 respectivamente.

De las cuatro muestras de ferrita de bario que se impregnaron con sílice, Figuras 4.11 y 4.12, el %W de silicio fue el que tuvo variaciones significativas entre cada una de las muestras, hallándose el menor porcentaje en peso para la muestra M-50-0 y el mayor porcentaje en peso en la muestra M-300-0. De los otros elementos: Fe, O y Ba se mantuvieron relativamente las mismas relaciones porcentuales.

A través del microscopio electrónico de barrido de alta resolución, se apreció la morfología de los recubrimientos de silicio de cada una de las muestras, como se muestra en la Figura 4.13. Estas micrografías no son comparables entre si, dado que se tomaron a diferentes magnificaciones, condiciones de operación y microscopios de barrido, por lo que solo puede ser comparadas cualitativamente con la micrografía de la Figura 4.5, para observar los cambios de la morfología de la superficie de la ferrita de bario antes y después de ser recubierta con sílice.

Como se observó en las micrografías de la Figura 4.5, la superficie de las partículas FB antes de ser recubiertas de SiO₂ es lisa y los bordes de cada plaqueta se aprecian fácilmente a diferencia de las partículas que ya han sido recubiertas, las cuales se aprecian aglutinadas entre sí formando pequeños aglomerados y los bordes y esquinas entre una y otra partícula no son distinguibles, lo que demuestra que están bien recubiertas.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES



CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Figura 4.13(a) Imagen *BSD-SEM* a 150,000X de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ muestra M-50-0, (b) Imagen *BSD-MEB* a 40,000X de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ muestra M-100-0, (c) Imagen *ETD-MEB* a 50,000X de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ muestra M-150-0, (d) Imagen *BSD-MEB* a 25,000X de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ muestra M-300-0.

En particular la micrografía ME_BAR de la muestra M-50-0, Figura 4.14(a), permite ver los agregados del recubrimiento de SiO_2 que se formaron en la superficie de la FB al llevar la síntesis de la sílice con la estequiometría $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}=50$ y una molaridad de 0.01 de NH_4OH .

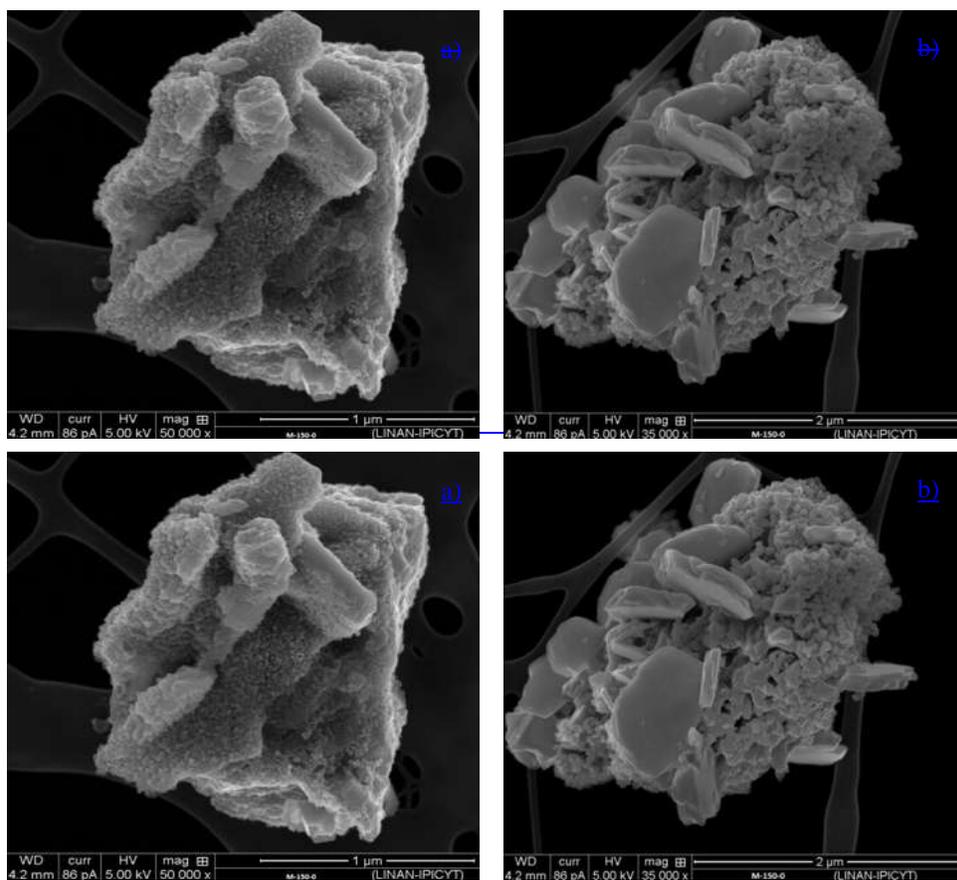


Figura 4.14(a) y (b) Imágenes de ME_BAR del sistema $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ (muestra M-50-0).

El recubrimiento parece uniforme y envolvente; sin embargo en otra región de la misma muestra se apreció que no lo es, Figura 4.14 (b), lo que sugiere que solo en ciertas áreas se había formado y en otras no.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Mediante el microanálisis *EDS* se tuvo los porcentajes en peso de la composición elemental de cada una de las cuatro muestras. La Tabla 4.1 contiene el resumen de los estadísticos obtenidos. Estos promedios fueron estimados en base a diez diferentes puntos de análisis dentro de cada una de las muestras.

Tabla 4.1. Wt% de los elementos que conforman la muestra para los diferentes recubrimientos de SiO₂.

| Elementos | M-50 | | M-300 | | M-150 | | M-100 | |
|-----------|-------|-----------|-------------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|
| | PROM | DES. EST. | PROM | DES. EST. | PROM | DES. EST. | PROM | DES. EST. |
| O K | 32.11 | 4.45 | 40.49 | 6.05 | 40.24 | 3.14 | 44.06 | 9.66 |
| SiK | 0.66 | 0.24 | 5.02 | 2.02 | 5.64 | 1.17 | 6.09 | 1.22 |
| BaL | 13.27 | 1.19 | 8.57 | 1.78 | 8.78 | 2.32 | 15.74 | 19.23 |
| FeK | 53.97 | 4.07 | 45.92 | 4.58 | 45.34 | 1.98 | 34.11 | 15.19 |

Los valores de la Tabla 4.1 indican claramente que las cantidades obtenida de Silicio y Oxígeno en cada una de las muestras incrementaron de manera directa con el aumento en la concentración de *TEOS* en la solución precursora del recubrimiento de SiO₂.

El cambio con mayor significancia estuvo para la muestra M-50-0 cuyo porcentaje en peso de sílice fue 0.66% a diferencia de la muestra M-100-0 cuyo porcentaje en peso fue de 6.09%. En apariencia los valores obtenidos para el recubrimiento de la muestra M-50-0 tuvieron menos variación entre los diferentes puntos donde se hizo el microanálisis; sin embargo su bajo porcentaje en peso de silicio, inclusive por debajo del límite de detección de equipo (1.5 Wt%), y la no uniformidad del recubrimiento que se vio en la micrografía Fig. 4.14, fueron elementos para considerar que no es un recubrimiento suficiente para la impregnación posterior de titanía, por lo que se descartaron las relaciones químicas correspondiente a esta muestra.

En los resultados obtenidos por los microanálisis *EDS* de las muestras con los tres diferentes recubrimientos de sílice, M-100-0, M-150-0 y M-300-0, se halló una ligera variación en el contenido promedio de silicio y oxígeno entre cada una de ellas, producto del incremento en la cantidad de *TEOS* en la solución precursora. Sin embargo la muestra M-300-0, se consideró tener las relaciones químicas adecuadas, H₂O/TEOS=300 y NH₄OH =1.01mol/L, para obtener el sistema BaFe₁₂O₁₉/SiO₂, dado que no existe un cambio significativo en los promedios de porcentajes en peso de silicio y oxígeno obtenidos con respecto a las otras dos otras muestras.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En base a lo anterior y a fin de ir delimitando la investigación, se seleccionó la estequiometría de la muestra M-300-0 como base para los posteriores recubrimientos de TiO_2 .

Se realizaron entonces sobre este sistema de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$, las caracterizaciones por *FT-IR*, MET y MMV.

4.2.3 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

De las relaciones molares seleccionadas como las óptimas para obtener el recubrimiento de sílice sobre la ferrita de bario, representado como la muestra M-300-0, se realizó el análisis químico para identificar los grupos funcionales presentes en el material bajo estudio. El espectro IR obtenido se muestra en la Figura 4.15

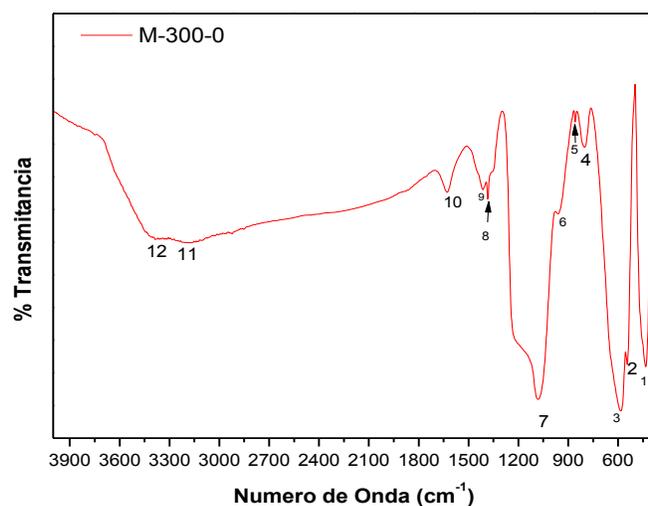


Figura 4.15 Espectro IR de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$.

El origen de las bandas de transmitancia del espectro de la Figura 4.15, estuvo de la siguiente manera: en la región, de 400 a 900 cm^{-1} se identificaron las bandas 1, 2 y 3 (alrededor de 430, 541 y 584 cm^{-1}) corresponden a la vibración de estiramiento del enlace Fe-O [63,64, 65,

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

68]. La banda etiquetada con el numero 5 alrededor de 857 cm^{-1} es atribuida a modo de flexión de enlaces Fe-O-H [66].

Por otro lado las bandas 4, 6 y 7 son asociadas con vibraciones de unidades estructurales del dióxido de silicio. La banda 4, alrededor de 800 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico del enlace Si-O-Si [62, 68], la banda 6 en 960 cm^{-1} corresponde al enlace Si-O [67], la banda 7 alrededor de 1074 cm^{-1} es asociada al modo de estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si [62, 68].

La banda alrededor de 1380 cm^{-1} identificada con el número 8 es asociada a la vibración de flexión C-H; la presencia de estos grupos funcionales puede tener su origen debido a los radicales alquílicos de los precursores de la titania y la sílice que no reaccionaron completamente durante el proceso de síntesis. La banda 9 en 1412 cm^{-1} y la banda 11 en 3150 cm^{-1} pueden resultar de modos vibracionales del tipo flexión y tensión características de enlaces N-H, originados por el catalizador de amonía utilizado. La banda etiquetada con el numero 10 alrededor de 1620 cm^{-1} corresponde al modo de flexión del H_2O [69] y la banda 12 en 3383 cm^{-1} corresponden a los estiramientos del enlace O-H [60,67]

4.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

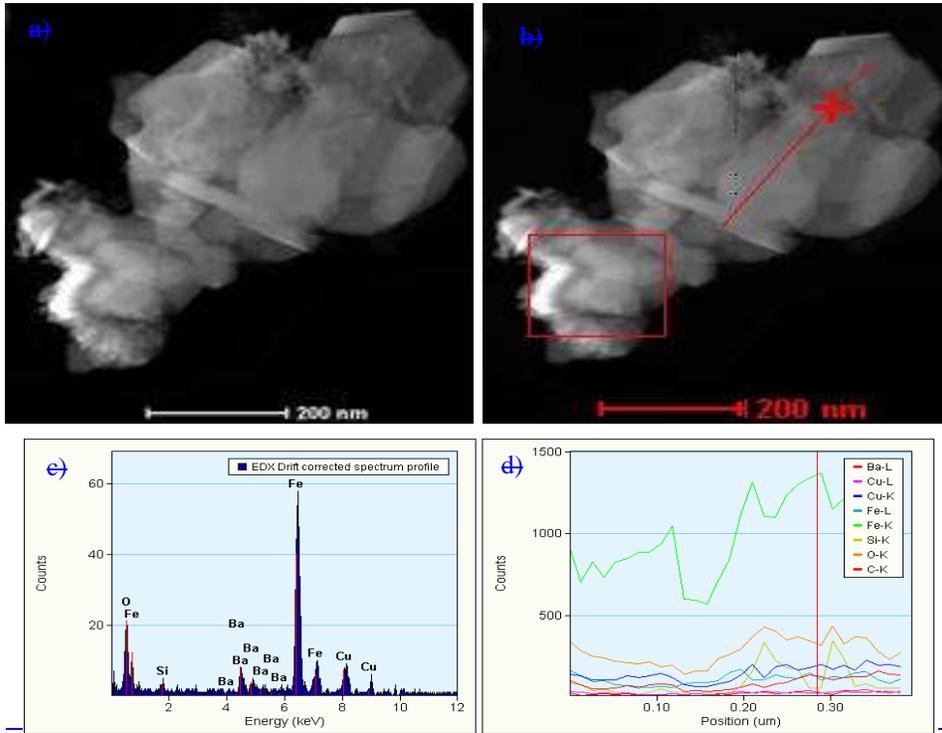
La estructura del sistema $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ a una resolución menor a los 500 nm pudo ser apreciada en las micrografías *HAADF-STEM* de la Figura 4.16 a). Como se aprecia las partículas estan en pequeños aglomerados, como ya e había aprecia en las micrografías de MEB de la Figura 4.14 (b).

En la figura 4.16(c), es posible apreciar el espectro *EDS* que se obtuvo a lo largo de los puntos de la línea roja de la Figura 4.16(b) que atraviesa la superficie de varios aglomerados de partículas de FB. El espectro obtenido mostró las líneas $K\alpha=6.405$ y $L\alpha=0.705$ del hierro (Fe), la línea $K\alpha=1.74$ del silicio (Si), la línea $K\alpha=0.525$ del oxígeno (O) y el conjunto de líneas características del bario (ba) $L\alpha=4.466$, $L\beta=5.155$, $L\gamma_1=5.529$ y $L\gamma_2=5.795$. Asi mismo se puede observar en la figura 4.16(d), la distribución relativamente uniforme a lo largo de esa línea de

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

cada uno de los elementos químicos identificados a excepción del Fe, siendo éste último el que está en mayor contenido de la muestra.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES



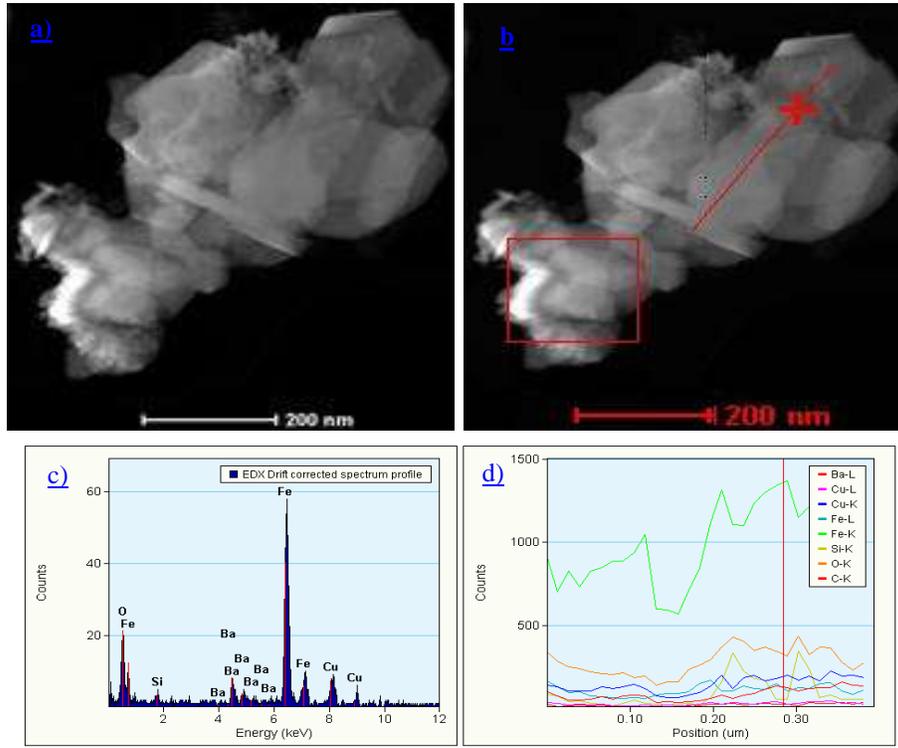


Figura 4.16 (a) Micrografía HAADF-STEM de la muestra M-300-0, (b) microanálisis EDX (c) Micrografía largo de la línea escaneada (d) distribución de los elemento químicos presentes a lo largo de la traza escaneada.

En la micrografía METAR de la Figura 4.17(a), se puede observar una partícula de FB rodeada por una masa amorfa que se asocia al recubrimiento de sílice.

En la Figura 4.17 (b) se tienen varias partículas de FB en forma de placas hexagonales apiladas con tamaños menores a 50 nm. Estas partículas se observaron estar embebidas a una parte que está asociada a la matriz de sílice amorfa. Las áreas indicadas con la letra *a* señalan los conjuntos de posiciones atómicas de los planos (104) con una distancia interplanar $d=3.82$ nm, estimada a partir del perfil de distancias de la figura 4.17(c); mientras que el punto marcado con la letra *b* señala el conjunto de posiciones atómicas correspondientes a la familia de planos (006) con una distancia interplanar $d=3.86$ nm, estimada a partir del perfil de distancias de la figura 4.17 (d). La determinación de los planos fue a partir de la asociación de las distancias medidas con las reportadas en el patrón de difracción de rayos-X No. 84-0757 de la FB.

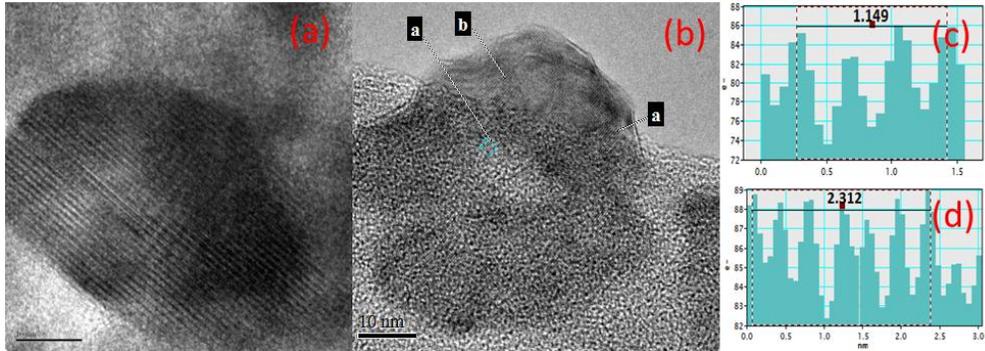


Figura 4.17 (a) y (b) Micrografías METAR sistema BaFe₁₂O₁₉/SiO₂ muestra M-300-0.

4.2.5 Magnetometría de Muestra Vibrante

La caracterización a través del MMV, permitió obtener el ciclo de histéresis, Figura 4.18, de 3.5x10⁻³g de partículas de FB de la muestra M-300-0, al ser sometida a un campo magnético de -20 hasta 20 kOe. La magnetización de saturación fue aproximadamente de 45.23 emu/g, mientras su magnetización remanente y coercitividad fueron aproximadamente de 15.04 emu/g y 1.07 kOe respectivamente.

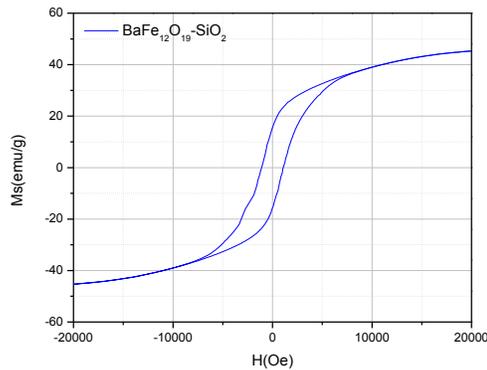


Figura 4.18 Ciclo de histéresis magnética sistema BaFe₁₂O₁₉/SiO₂muestra M-300-0.

La magnetización de saturación de las partículas de FB de la muestra M-300-0 disminuyó aproximadamente 7 emu/g con respecto a la FB antes de haber sido sometida al proceso de

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

recubrimiento de SiO_2 , lo que indica la presencia de esta nueva fase cambió las propiedades magnéticas iniciales.

4.3 Caracterización del sistema $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ a partir del incremento en la cantidad de precursor (TTIP).

Las partículas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ fueron sometidas a un proceso Sol-Gel para impregnar partículas de titanía en el recubrimiento de sílice amorfa, variando la concentración de precursor (TTIP) de titanía y manejando durante el proceso de síntesis diferentes condiciones de envejecimiento. Las muestras obtenidas las he referido como: 300-140a, M-300-140r, M-300-286a y M-300-286r. Los resultados de las caracterizaciones hechas se muestran en seguida:

4.3.1 Difracción de rayos-X

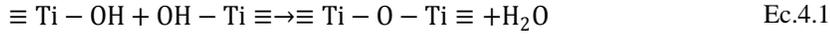
Como se ha venido mostrando en este capítulo, la primer técnica empleada para la identificación de fase, es DRX, la Figura 4.19. muestra el difractograma obtenido para cada una de las muestras estudiadas en esta sección. Como se puede apreciar las cuatro muestras conservaron sin modificación la estructura hexagonal de la ferrita de bario; sin embargo presentaron variaciones en la formación de óxido de titanio en fase anatasa entre cada una ellas.

Para las muestras M-300-286a y M-300-286r se pudo apreciar la presencia de dióxido de titanio en fase anatasa, siendo identificada por su pico principal en $2\theta = 25.65^\circ$ y $2\theta = 25.41^\circ$ en el plano (101) de acuerdo al patrón de difracción de rayos-X 00-002-0406 y 01-070-6826 respectivamente.

La muestra M-300-286a con diferente condición de envejecimiento con respecto a la muestra M-300-286r mostró tener una mayor formación de fase anatasa. Esto puede ser explicado de acuerdo a los resultados obtenidos por Lim y col. (2008), quienes obtuvieron la impregnación de un recubrimiento de partículas de TiO_2 más uniforme y de mayor espesor sobre esferas de sílice probando diferentes tiempos de incubación y diferentes mecanismos de agitación durante el envejecimiento de las partículas de sílice en la solución de titanía. Durante el proceso de condensación, la agitación tuvo un efecto favorable, pues promovió una mayor formación de

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

grupos Ti-O-Ti; debido a que hubo una mayor interacción de los grupos tilanoles al estar en agitación constante [70], originando la policondensación de aquellos grupos hidroxilos que no terminaron de reaccionar durante la gelación, para formarse las redes de Ti-O-Ti, tal como lo ilustra la reacción de la Ecuación 4.1



Reacción de condensación de grupos tilanoles dentro del gel de titania. Brinker 1990. Capítulo 6. [38]

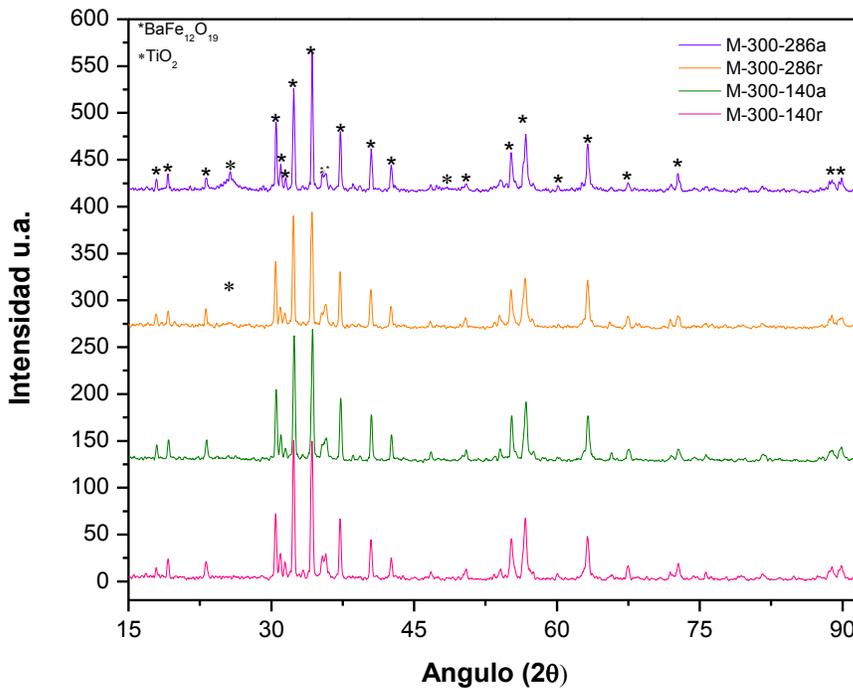


Figura 4.19. Difractograma de rayos-X de las muestras de BaFe₁₂O₁₉/SiO₂/TiO₂ a diferentes concentraciones de TTPI y diferentes condiciones de envejecimiento del gel.

Incrementar la cantidad de TTPI en las soluciones precursoras de TiO₂ y mantener las mismas condiciones de incubación, es decir en agitación, generó un efecto directo en relación a la cantidad de fase anatasa formada. Esto pudo ser apreciado comparando los difractogramas de

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

rayos-X de las muestras M-300-286a y M-300-140a, Figura 4.19; La muestra sintetizada con una mayor cantidad de precursor de isopropóxido de titanio tuvo una mayor cantidad de fase anatasa formada con respecto a la muestra que fue sintetizada con menor cantidad de precursor *TTIP*, la cual presentó una substancial formación de la fase.

Tomando los datos de los difractogramas de rayos-X de la Figura 4.19, se hizo el cálculo para la estimación de tamaño de cristal de ambas fases, empleando la ecuación de Scherrer. Los resultados obtenidos se aprecian en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Tamaño de cristal de TiO₂-anatasa y FB estimado por la ecuación de Scherrer.

| Muestra | TiO ₂ anatasa | | | BaFe ₁₂ O ₁₉ hexagonal | | |
|------------|--------------------------|--------------|-------------------|--|--------------|-------------------|
| | FWHM | Pico Max. 2θ | Tamaño de cristal | FWHM | Pico Max. 2θ | Tamaño de cristal |
| M-300-286a | 0.232° | 25.685° | 7.91nm | 0.201° | 34.277° | 82.72 nm |
| M-300-286r | 0.147° | 25.490° | 8.16nm | 0.225° | 34.289° | 73.89 nm |
| M-300-140a | / | / | / | 0.175° | 34.299° | 94.99 nm |
| M-300-140r | / | / | / | 0.188° | 34.231° | 88.43 nm |

Los tamaños de cristal estimados para las partículas de titania y ferrita de bario, se muestran en la Tabla 4.2. Se observó que el tamaño de cristal de la titania en fase anatasa, fue menor en la muestra M-300-286a misma que presentó una mejor definición de la fase respecto a la M-300-286r, característica que altamente favorable para un sistema fotocatalizador, porque a través de este valor podemos tener una idea de que a menor tamaño de partícula posee una mayor área superficial.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.3.2 Microscopía electrónica de barrido y EDS

La morfología de la muestra M-300-286a puede verse en la Figura 4.20(a). Las partículas de BaFe₁₂O₁₉/SiO₂/TiO₂ se encontraron en pequeños aglomerados.

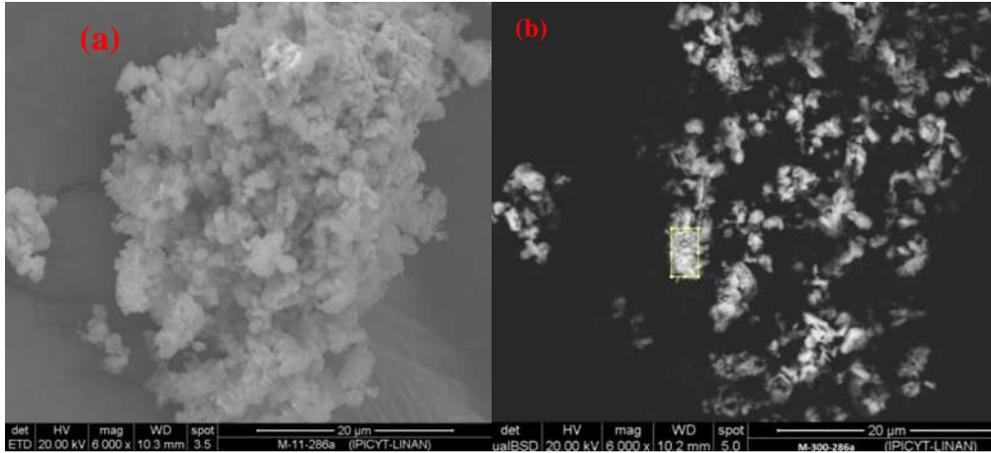


Figura 4.20 (a) Imagen ETD de M-300-286a y (b) Imagen BSD de M-300-286a.

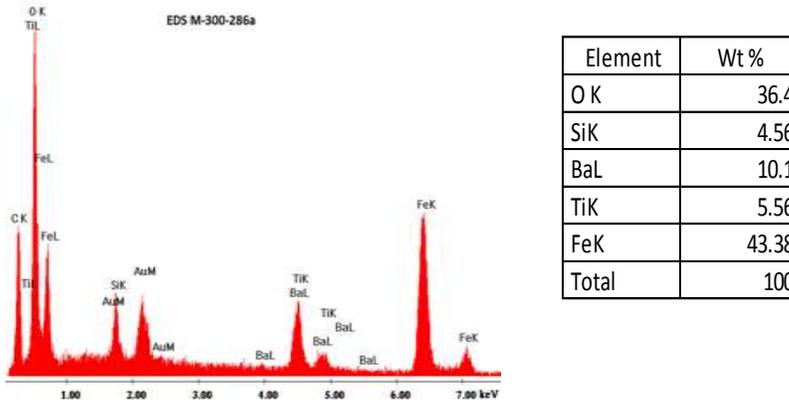


Figura 4.21. Espectro EDS de M-300-286a y resumen porcentual en peso de elementos.

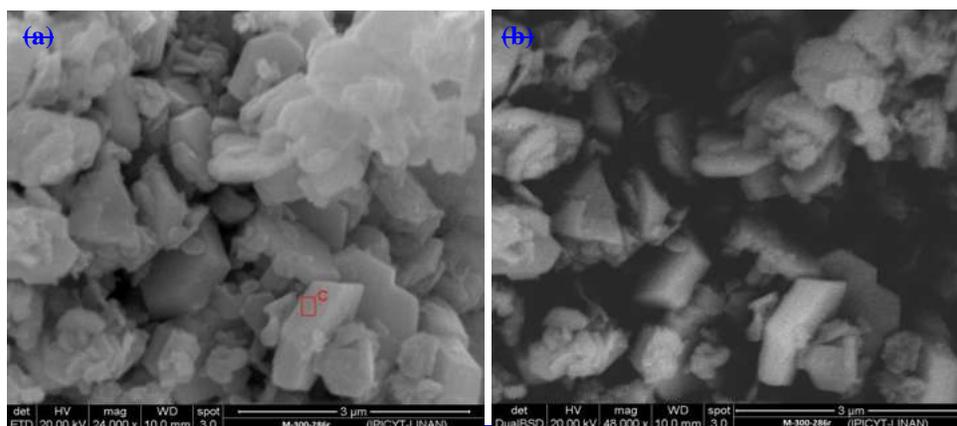
En la micrografía BSD, Figura 4.20 (b), se obtuvo la imagen con contraste de fases. Se seleccionó un área de mayor contraste, región de recuadro amarillo, y se hizo un microanálisis EDS y se obtuvo entonces el espectro, Figura 4.21, en dicho espectro se puede apreciar la línea $L\alpha=0.452$ del Ti, que confirma bien la presencia de este elemento, debido a que sus otras líneas

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

$K\alpha=4.512$ y $K\beta=4.930$ tiene un empalme con las líneas $L\alpha=4.466$ y $L\beta=4.829$ del Ba por su relativa proximidad y causan cierta confusión.

Mientras la cuantificación porcentual en peso indica que la muestra contiene aproximadamente un 5% en peso de Ti, porcentaje que se mantuvo relativamente constante en varios microanálisis *EDS* que se hicieron en diferentes puntos de la misma muestra.

A través de la micrografía *ETD*, Figura 4.22(a), se pudo observar la morfología, y por la micrografía *BSD*, Figura 4.22 (b), el cambio de fases de la muestra M-300-286r.



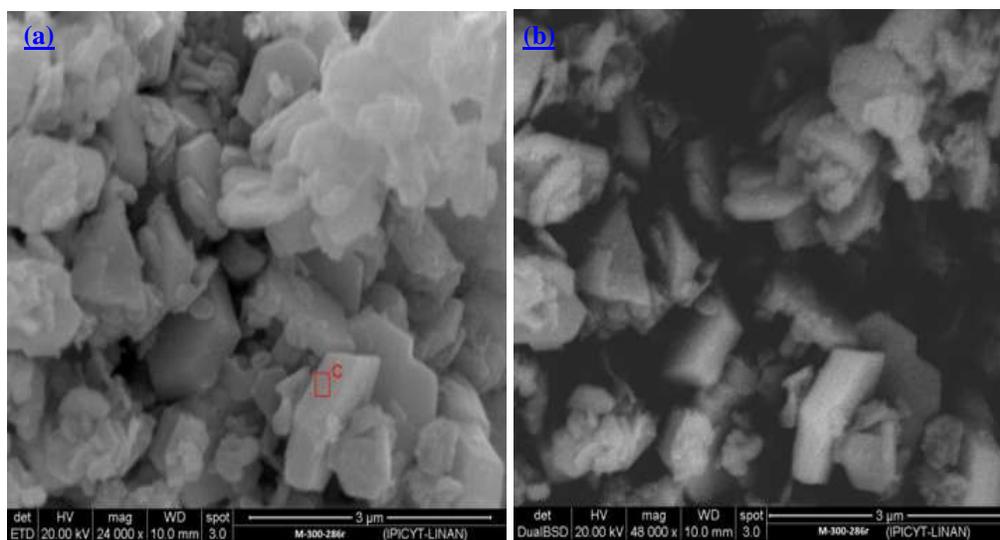
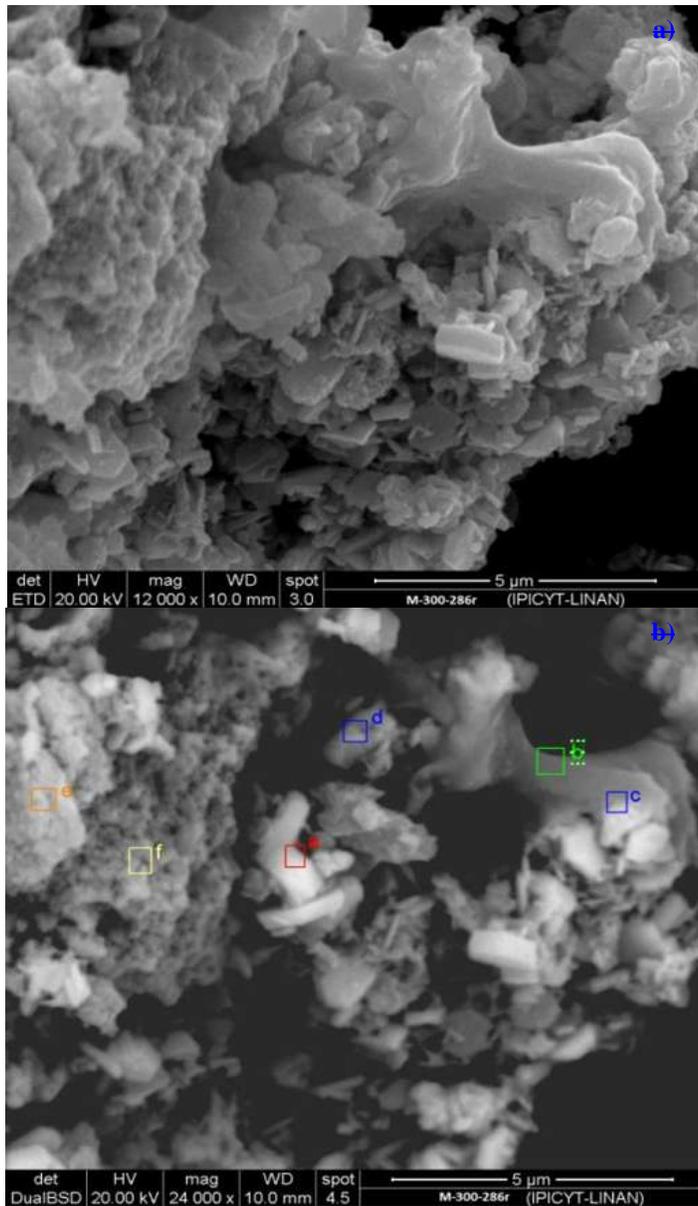


Figura 4.22 (a) Imagen *ETD* de M-300-286r y (b) Imagen *BSD* de M-300-286r.

En la micrografía *BSD* a 24 000x, Figura 4.23 (b), se observó que hay un contraste de fases no regular en el sistema. Para observar como es la distribución de dichas fases se hicieron microanálisis *EDS* en seis regiones diferentes de la misma muestra a una magnificación de 12 000x Figura 4.24 (b), a fin de obtener la distribución de elementos en cada área analizada.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES



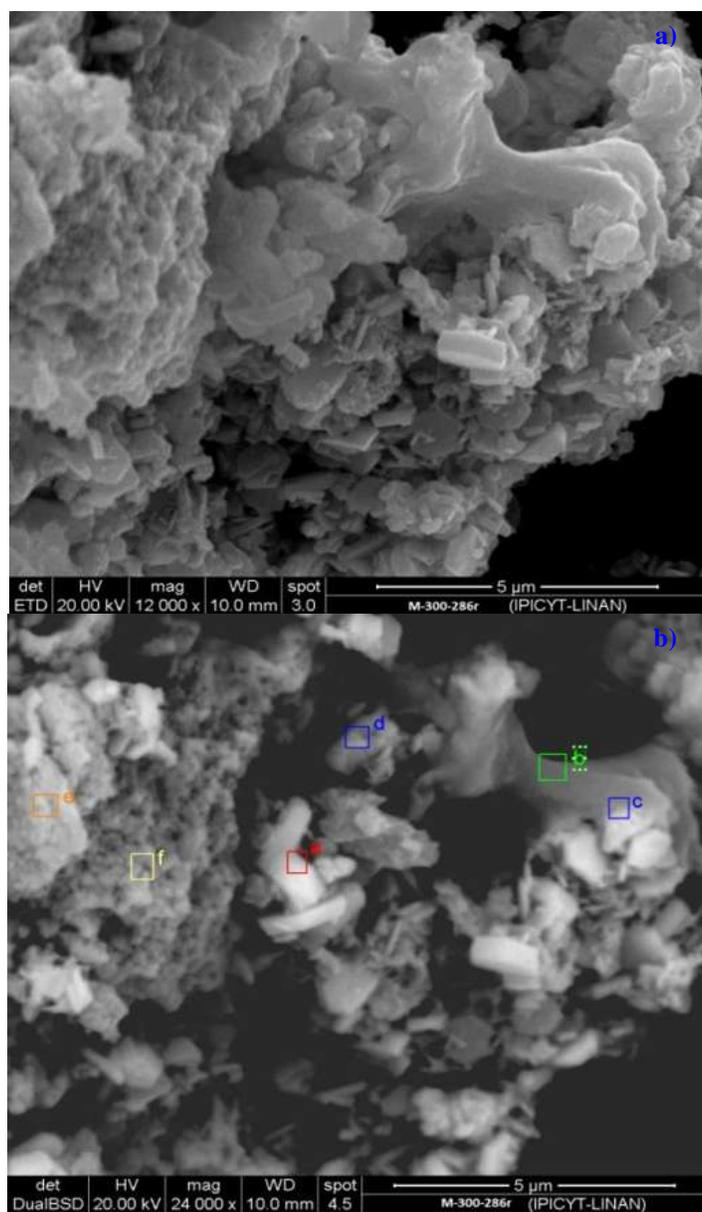


Figura 4.23 (a) Imagen ETD de M-300-286r y (b) Imagen BSD de M-300-286r.

Como se observa en la micrografía BSD, el área *a* (cuadro rojo Figura 4.23b) se trata de una región de partículas de FB con alto contraste. En el análisis químico composicional, hecho en dicha área, se observó la presencia de los elementos O, Fe, Si y Ba Figura 4.24,. La relación de

Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental Página 115

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

porcentaje en peso de Fe-Ba es 1:4 mientras que el Wt% de silicio es el esperado de acuerdo a la composición química que se optó para el recubrimiento de SiO₂

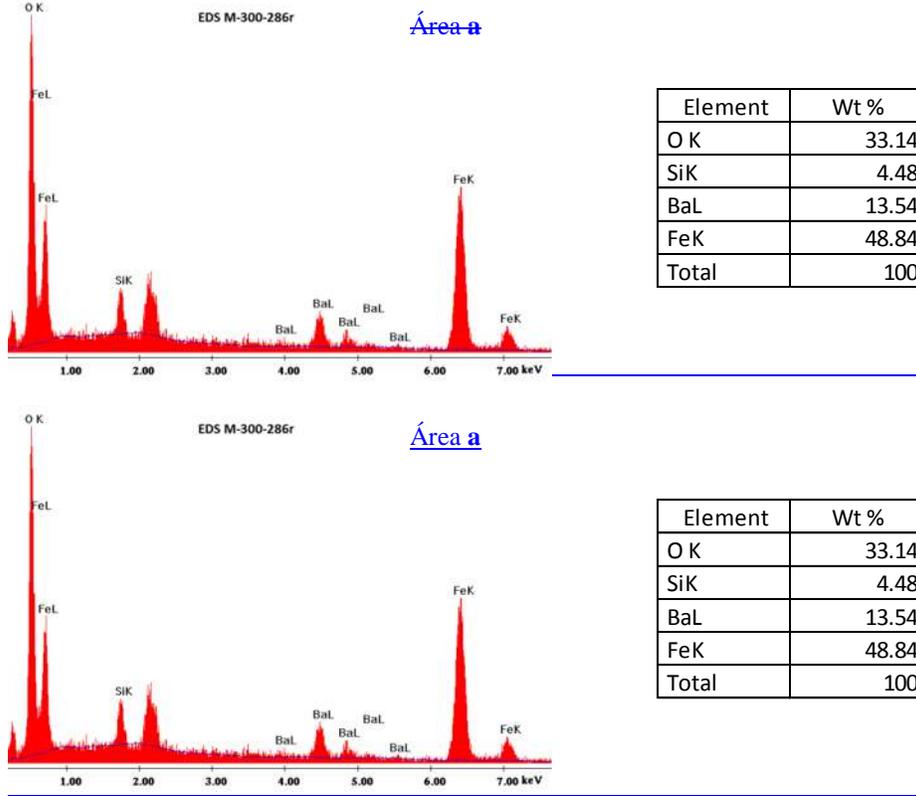


Figura 4.24. Microanálisis EDS del área a de la micrografía BSD muestra M-300-286r Figura 4.23 (b).

Mientras que el en microanálisis EDS del *área b* (cuadro verde Figura 4.23b) se obtuvieron los elementos O, Si, Ti y Fe (Figura 4.25). En la cuantificación elemental se obtuvo un alto Wt% de O, Ti y Fe en relación al Si. La ausencia del Ba y el alto Wt% de Ti están directamente relacionadas con la opacidad de esta región. Probablemente la ausencia del Ba esté directamente relacionada con la relación porcentual que guarda con el Fe, de tal forma que su valor está por debajo del límite de detección del equipo.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

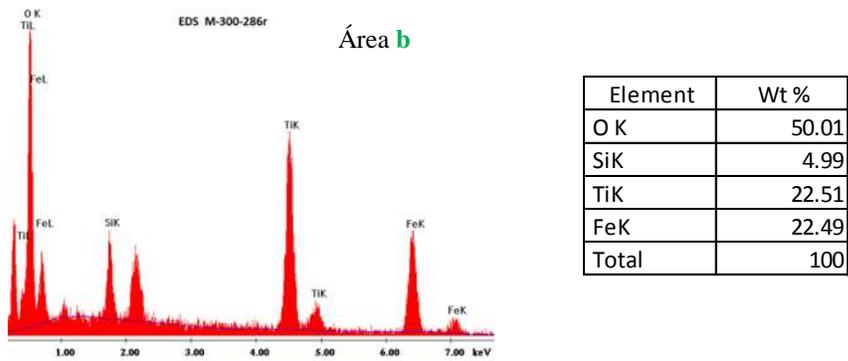
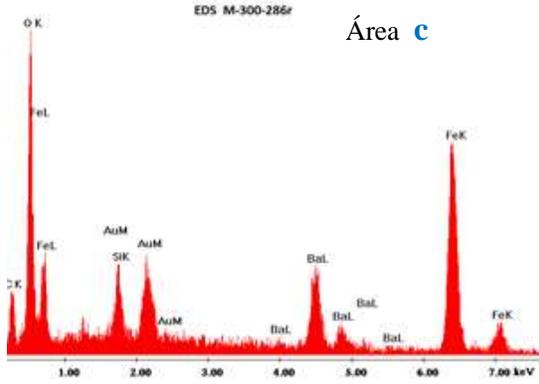


Figura 4.25. Microanálisis EDS del área b de la micrografía BSD muestra M-300-286r Figura 4.23(b).

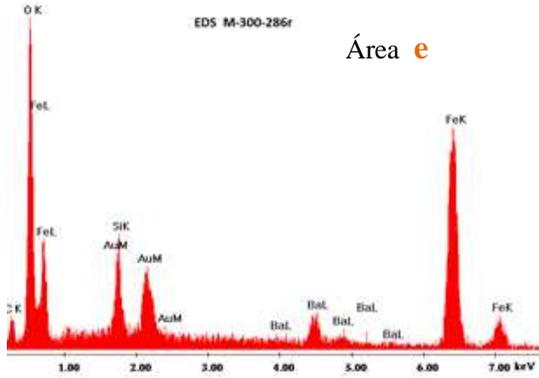
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES



Área c

a)

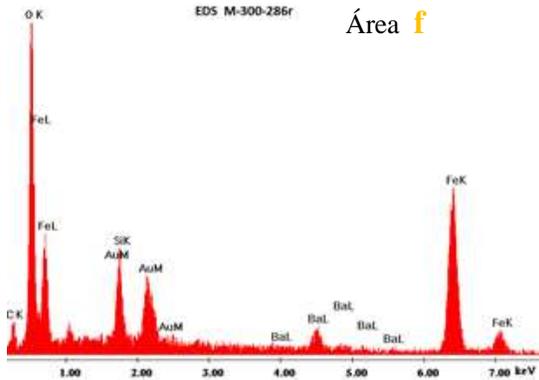
| Element | Wt % |
|---------|-------|
| O K | 24.39 |
| SiK | 5.1 |
| BaL | 24.19 |
| FeK | 46.33 |
| Total | 100 |



Área e

b)

| Element | Wt % |
|---------|-------|
| O K | 28.06 |
| SiK | 6.74 |
| BaL | 9.69 |
| FeK | 55.52 |
| Total | 100 |



Área f

c)

| Element | Wt % |
|---------|-------|
| O K | 34.49 |
| SiK | 8.09 |
| BaL | 8.66 |
| FeK | 48.76 |
| Total | 100 |

Figura 4.26 (a)Microanálisis EDS y resumen de Wt% del área c de la micrografía BSD de la Figura 4.23(b); Microanálisis EDS y resumen de Wt% del área e de la micrografía BSD de la Figura 4.23(b); Microanálisis EDS y resumen de Wt% del área f de la micrografía BSD de la Figura 4.23(b).

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Mientras tanto para el caso de las áreas *c*, *e* y *f*, Figura 4.27, tuvieron un mayor contraste que el área *b*. Las cantidades de O, Fe, Si y Ba variaron relativamente; sin embargo en ninguna de las tres áreas examinadas se detectó la presencia de Ti.

En el área *d*, Figura 4.23, se observó la presencia de Ti y los elementos O, Si, Fe y Ba, como se aprecia en el EDS de la Figura 4.27, mismos que guardaron relativamente las relaciones que habían venido teniendo en las otras áreas examinadas. A diferencia de los otros puntos examinados, el contenido de titanio cuantificado es menor y relativamente guarda una relación proporcional con respecto a los otros puntos, sugiere que no se trata de una masa de titanio aglomerada sobre la ferrita de bario y se trató de un área que tuvo un buen recubrimiento.

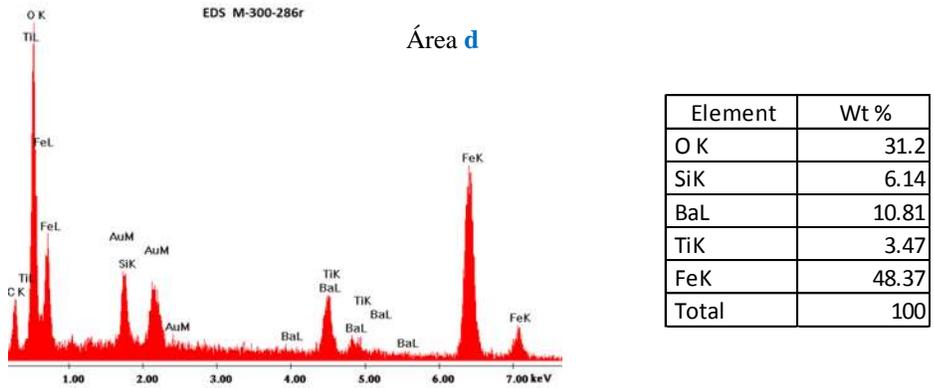


Figura 4.27. Microanálisis EDS del área d de la micrografía BSD de la figura 4.23(b).

Finalmente los microanálisis anteriores permitieron ver como de un área a otra de las diferentes zonas que se examinaron, hay una variación poco significativa en las relaciones porcentuales en peso de Si, Fe y Ba, pero si de manera significativa en el porcentaje en peso de Ti; no hay heterogeneidad en el sistema, es decir, no tenemos una distribución regular de los elementos que componen a la muestra a lo largo de todo el material

Respecto a las muestras M-300-140a y M-300-140r su morfología se puede apreciar en la Figura 4.28 (a) y (b) respectivamente. La distribución de los porcentajes en pesos de los elementos presentes, fue relativamente uniforme en los diferentes puntos donde se hicieron los microanálisis.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En ambas muestras con relación $TTIP/BaFe_{12}O_{19}=140$, tanto para la condensación llevada a cabo en reposo ó en agitación se obtuvo un bajo porcentaje en peso de Ti, inclusive por debajo del límite de detección del equipo. Lo que se confirmó con la usencia de alguna fase cristalina del TiO_2 en los difractogramas de rayos-X correspondientes a dichas muestras, Figura 4.28.

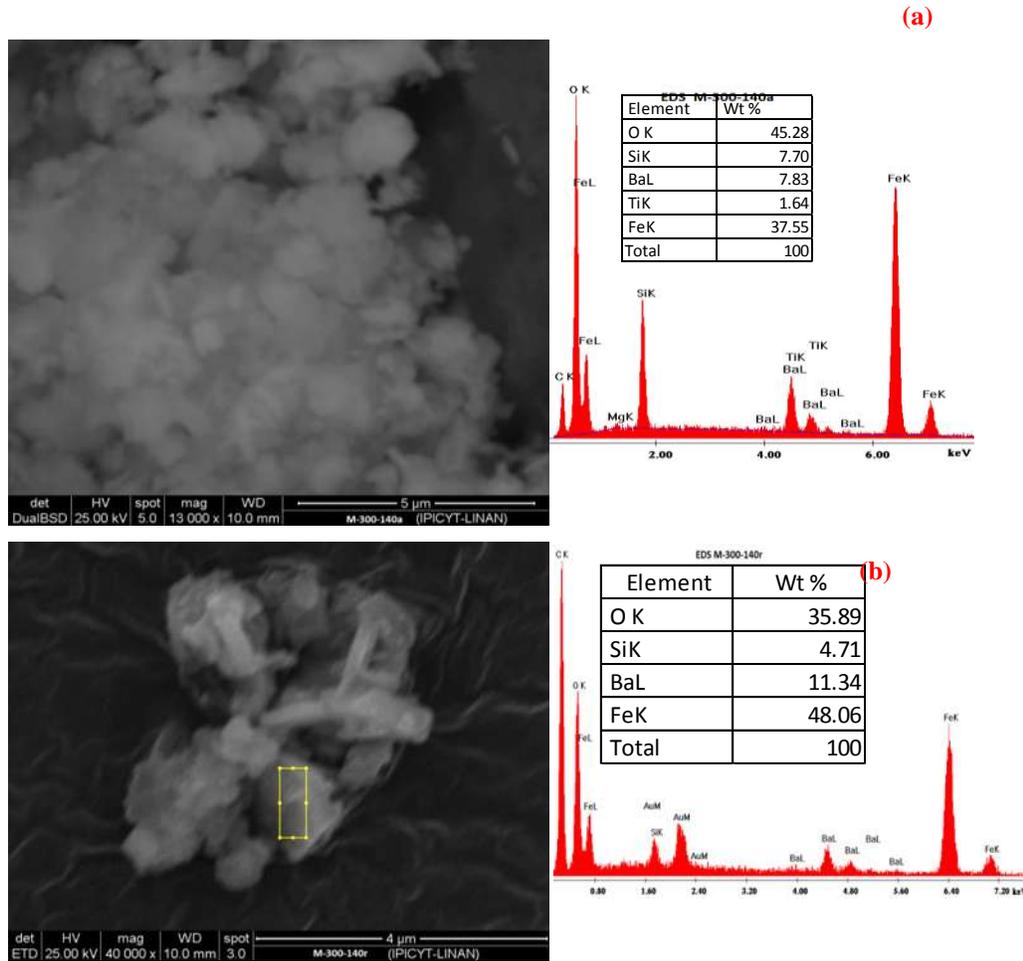


Figura 4.28. (a) Micrografía *BSD* y microanálisis *EDS* muestra M-300-140a
y (b) Micrografía *BSD* y microanálisis *EDS* muestra M-300-140r.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La Tabla 4.3 muestra el resumen de los promedios de porcentajes en peso elemental estimados a partir de cinco microanálisis EDS hechos en diferentes zonas para cada una de las muestras.

Tabla 4.3. Resumen porcentual de microanálisis EDS muestras M-300-286 a y r y M-300-140 a y r.

| elemento | M-300-286a | | M-300-286r | | M-300-140a | | M-300-140r | |
|----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | PROM. | DESV. EST. |
| O K | 38.64 | 9.82 | 30.87 | 3.61 | 36.10 | 10.79 | 21.06 | 13.96 |
| SiK | 3.09 | 1.20 | 6.05 | 1.80 | 17.91 | 7.49 | 3.81 | 1.03 |
| BaL | 5.90 | 3.79 | 12.80 | 5.12 | 9.76 | 5.39 | 15.05 | 3.26 |
| TiK | 16.68 | 8.74 | 0.39 | 1.16 | 1.17 | 2.00 | 0.00 | 0.00 |
| FeK | 35.69 | 12.20 | 49.90 | 2.73 | 35.06 | 13.45 | 60.08 | 11.66 |

4.3.3 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

Los grupos funcionales presentes, se determinaron por espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier. Los espectros obtenidos para las muestras M-300-140a y M-300-286a, se ilustran en la Figura 4.29 y 4.30.

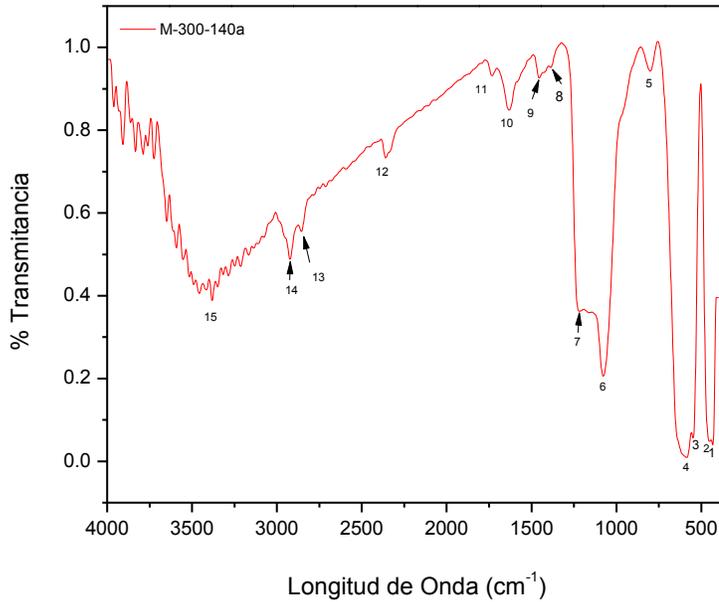


Figura 4.29 Espectro IR de la muestra M-300-140a.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las bandas de transmisión que se observan en el espectro IR de la Figura 4.29 tienen sus orígenes de la siguiente manera: las señaladas con los números 1, 3 y 4 son asociadas con vibraciones de unidades estructurales del enlace Fe-O. Estas bandas tienen una posición aproximada a 440, 546 y 586 cm^{-1} respectivamente [63,64, 65, 68]. La banda señalada con el número 2, alrededor de 452 cm^{-1} se asocia al enlace Ti-O [69]. Mientras las bandas 5 y 6 son asociadas con vibraciones de unidades estructurales del dióxido de silicio. La banda 5 alrededor de 800 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico del enlace Si-O-Si [62,68], la banda 6 alrededor de 1081 cm^{-1} es asociada al modo de estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si [62,68].

Posteriormente las bandas 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14 y 15 en el intervalo de 1200 a 3000 cm^{-1} están asociadas a los grupos funcionales con C. La identificada con el número 7, en 1220 cm^{-1} es una banda de estiramiento correspondiente al grupo C-H [67]. La banda número 8 alrededor de 1380 cm^{-1} está asociada al grupo isopropílico de flexión asimétrica C-H [67], La banda número 9 es el estiramiento del doble enlace C=C en 1460 cm^{-1} . La banda 11 alrededor de 1735 cm^{-1} corresponde al estiramiento asimétrico del enlace C=O, por último la banda 12 alrededor de 2360 cm^{-1} corresponde al CO_2 adsorbido con un catión metálico en la superficie. Las bandas 13 y 14 en 2857 y 2923 cm^{-1} corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico respectivamente del grupo metileno C-H de la familia de los hidrocarburos alifáticos [67]. Estos grupos funcionales tienen su origen como residuo de los grupos alquílicos de los precursores de la titania y sílice, que no interactuaron en el proceso de síntesis.

Por otro lado el grupo de bandas asociadas a los enlaces del grupo O-H son: 10 y 15 correspondiendo a los siguientes modos de vibración: La banda de flexión más intensa del agua adsorbida en la superficie de la muestra, que caracteriza al enlace del agua H-O-H, es la número 10 en 1633 cm^{-1} [69]. La acentuada banda 15 compuesta de varias pequeñas bandas (alrededor de 3280, 3416, 3490 y 3920 cm^{-1}) corresponden a los estiramientos del enlace O-H [60, 67].

Las bandas de transmisión que corresponden a la muestra M-300-286a, señaladas en el espectro IR de la Figura 4.30, tienen sus orígenes de la siguiente manera:

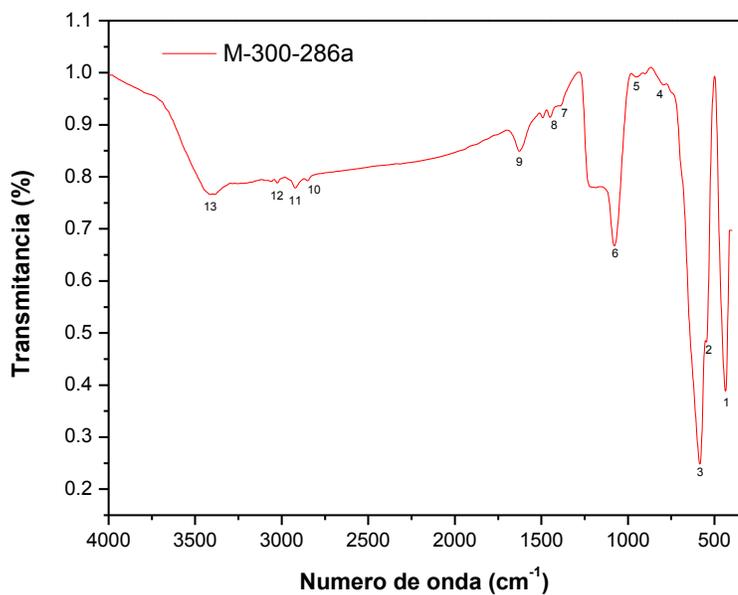


Figura 4.30 Espectro IR de la muestra M-300-286a.

Las bandas señaladas con los números 1, 2 y 3 están asociadas con vibraciones de unidades estructurales del enlace Fe-O. Estas bandas tienen una posición aproximada en 440,544 y 586 cm^{-1} respectivamente [63,64, 65, 68].

Por otro lado las bandas 4, 5 y 6 están asociadas con vibraciones de unidades estructurales del dióxido de silicio. La banda 4, alrededor de 797 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico del enlace SiO_4 . La banda 5 alrededor del intervalo de 940-960 cm^{-1} corresponde al enlace Ti-O-Si [62]. La banda 6 alrededor de 1081 cm^{-1} es asociada al modo de estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si [62, 68].

Enseguida las bandas en el intervalo de 1200 a 3000 cm^{-1} están asociadas a los grupos funcionales con C. La identificada con el número 7, en 1385 cm^{-1} corresponde a la flexión asimétrica del enlace C-H del grupo metilo. La banda número 8 alrededor de 1460 cm^{-1} asociada al estiramiento del doble enlace C=C. Las bandas 10 y 11 en 2852 y 2922 cm^{-1} corresponden al

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

estiramiento simétrico y asimétrico respectivamente del grupo metileno C-H de la familia de los hidrocarburos alifáticos [67]. Y por último en esta categoría la bandas 12 en 3026 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlaces =C-H perteneciente al grupo de compuestos aromáticos [67].

Finalmente el grupo de bandas asociadas a los enlaces del grupo O-H son: 9 y 13 correspondiendo a los siguientes modos de vibración: La banda de flexión (número 9) más intensa del agua adsorbida en la superficie de la muestra, que caracteriza al enlace del agua H-O-H, está en 1633 cm^{-1} [69]. La banda 13 (alrededor de 3416 cm^{-1}) corresponde al estiramiento del enlace O-H [60, 67]

En base a los resultados obtenidos por microanálisis *EDS*, *DRX* e *FT-IR* de las muestras M-300-140a y M-300-140r, y debido a la ausencia de la formación de la fase anatasa del TiO_2 se decidió descartar ambas muestras para los siguientes análisis de MET y MMV. Por lo tanto solo las muestras M-300-286a y M-300-286r fueron analizadas por estas dos últimas técnicas.

4.3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

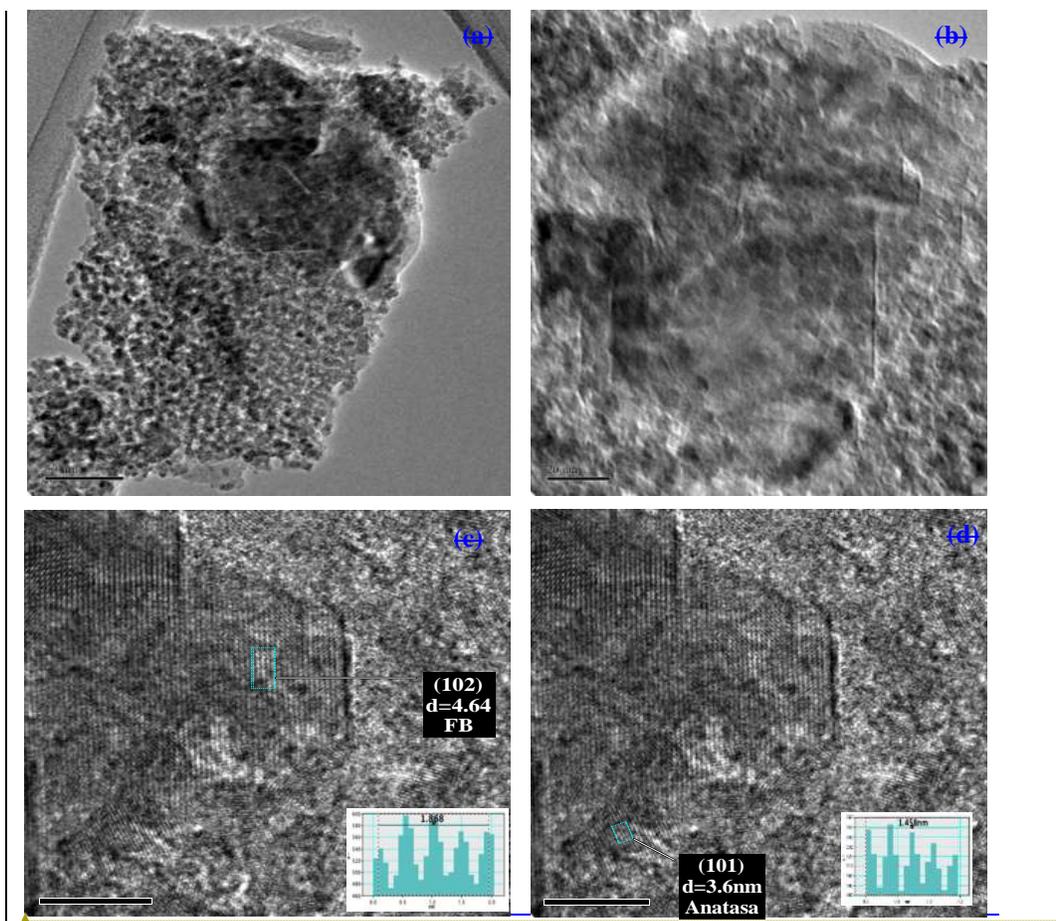
Imágenes de alta resolución tomadas con un microscopio electrónico de transmisión, sirvieron para observar a una escala inferior a los 50 nm la morfología, distribución y ordenamiento de las partículas de FB y titania dentro de la matriz de sílice, Figuras 4.32 (a) y (b).

En la micrografía METAR de la muestra M-300-286a, Figura 4.31(a), se distingue un aglomerado de partículas con una región en la parte superior donde se distinguen algunas placas de FB rodeadas por una masa amorfa. A una mayor magnificación, Figura 4.31 (b), se puede observar el contorno de las partículas de FB. En la Figura 4.31 (c) a mayores aumentos y enfocando sobre el grupo de placas, se midió la distancia interplanar del conjunto de posiciones atómicas del área seleccionada, marcado sobre la imagen con un recuadro azul cian, Figura 4.31 (c). La distancia medida es de 4.67 \AA se aproximó y asoció a la distancia reportada igual 4.65 \AA que corresponde a los planos (102) de la FB reportadas en el patrón de difracción 02-8452.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Así mismo se apreció como alrededor de esa placa de FB, hay una masa amorfa con partículas cristalinas, Figura 4.31(d), para averiguar si correspondían a algunas otras partículas de FB o a otra estructura cristalina, se midieron las distancias interplanares de sus arreglos atómicos.

La distancia promedio medida en el perfil de distancias interplanares fue de 3.56 Å, Figura 4.32 (b), misma que se asoció con las reportadas en el patrón de difracción 76-8999, encontrándose que corresponden a los planos (101) en $2\theta=24.9498^\circ$ siendo el pico más intenso y característico del dióxido de titanio en fase anatasa.



Con formato: Fuente: Negrita, Color de fuente: Rojo

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

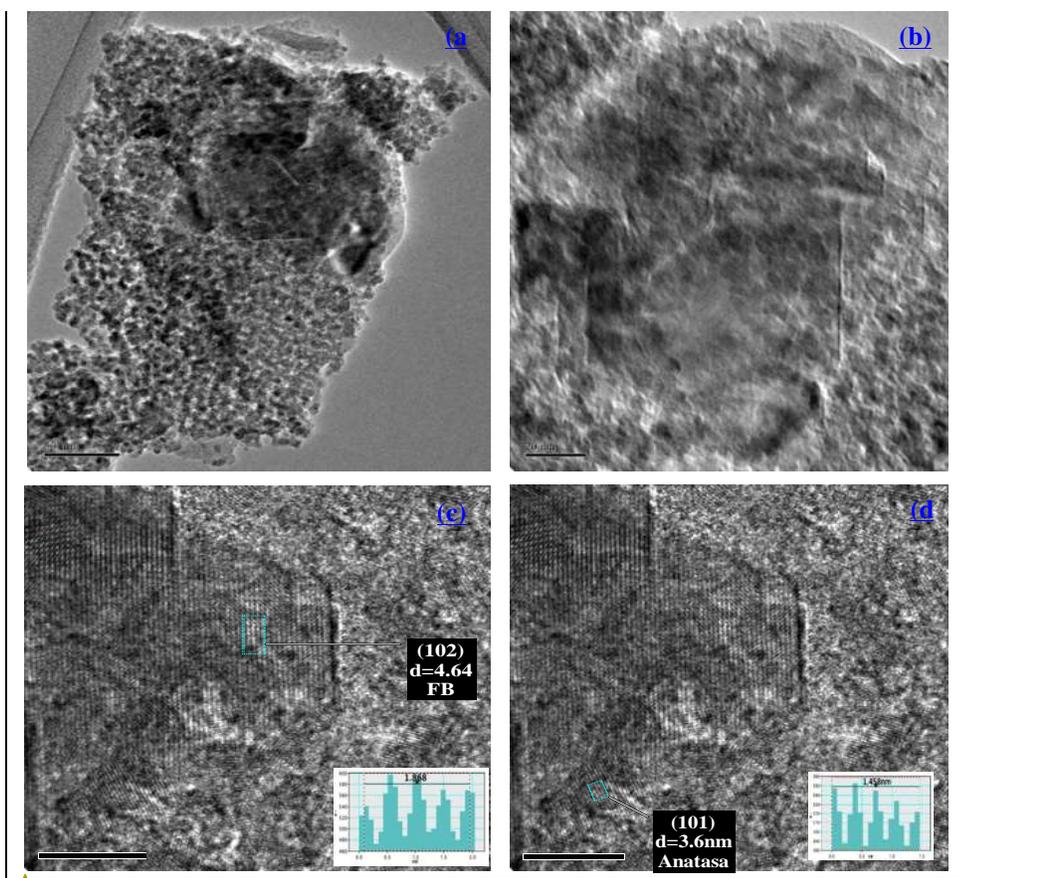


Figura 4.31 Imágenes de METAR de la muestra M-300286a.

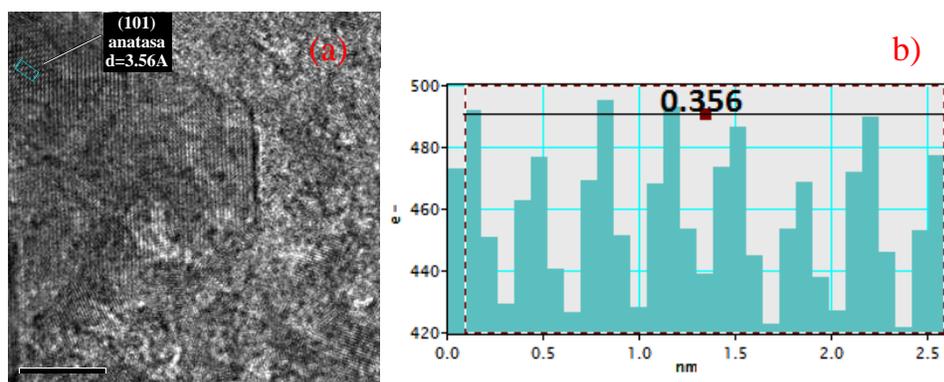


Figura 4.32 (a) Imágen de METAR de la muestra M-300-286a y (b) perfil de distancias interplanares de la región medida de la muestra M-300-286a.

Con formato: Fuente: Negrita, Color de fuente: Rojo

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la Figura 4.33 se puede apreciar la micrografía de METAR obtenida. Como se aprecia se ven un conjunto de partículas de FB rodeadas por una masa amorfa en su contorno.

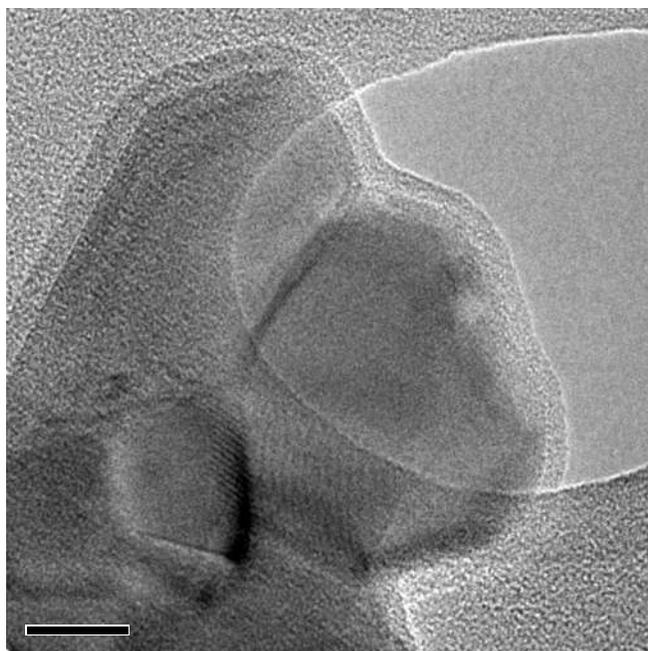


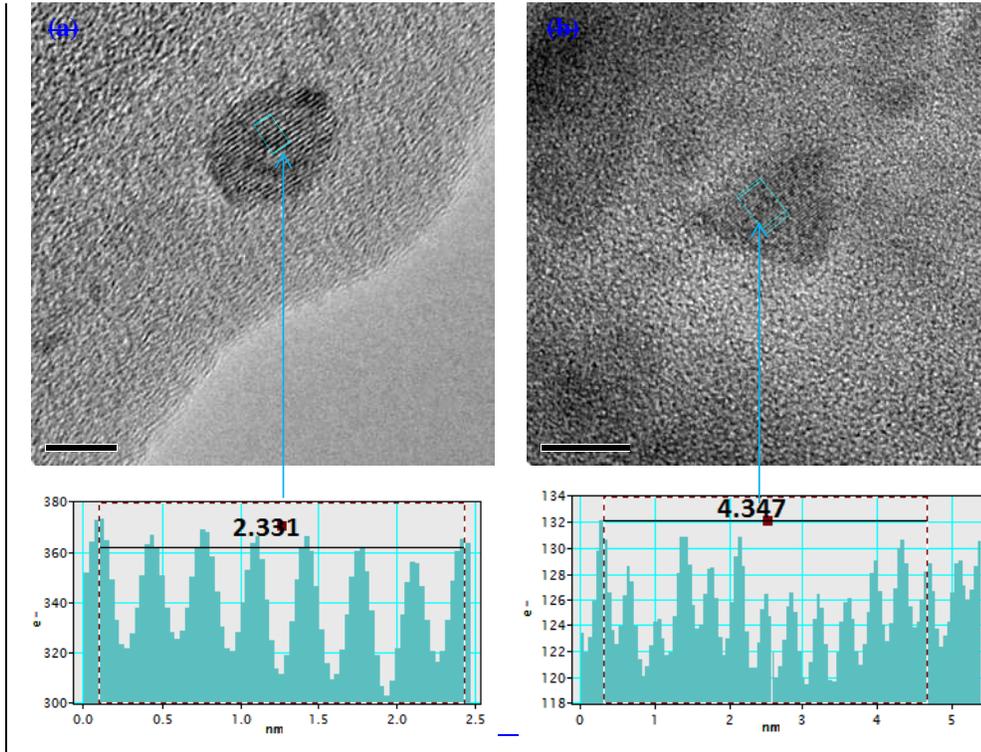
Figura 4.33 Imágenes de METAR de la muestra M-300-286r.

Un acercamiento sobre una región de la Figura 4.33 y la medición del conjunto de arreglos atómicos sobre un área de partícula cristalina embebida en la masa amorfa (Figura 4.34(a), permitió identificar que se trataba de una partícula de FB al asociar la distancia medida igual a 3.33 Å con la distancia más próxima reportada igual a 3.42 Å del patrón de difracción 02-8452 de la FB, correspondiendo al plano (104) con $2\theta=26.05^\circ$. Tales partículas se pueden ver claramente rodeada por un contorno de masa amorfa de un grosor aproximado de 9 nm que podría atribuirse a la sílice

Mientras en otra región, cercana a las partículas de FB de la Figura 4.34, se identificaron algunas partículas embebidas en la masa amorfa. Una medición sobre el conjunto de posiciones atómicas permitió identificar que también se hallaban partículas de TiO_2 en fase anatasa. Lo

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

anterior al asociar la distancia obtenida igual a 3.6 Å con la distancia más próxima reportada igual a 3.56 Å del patrón de DRX 76-8999 del TiO₂.



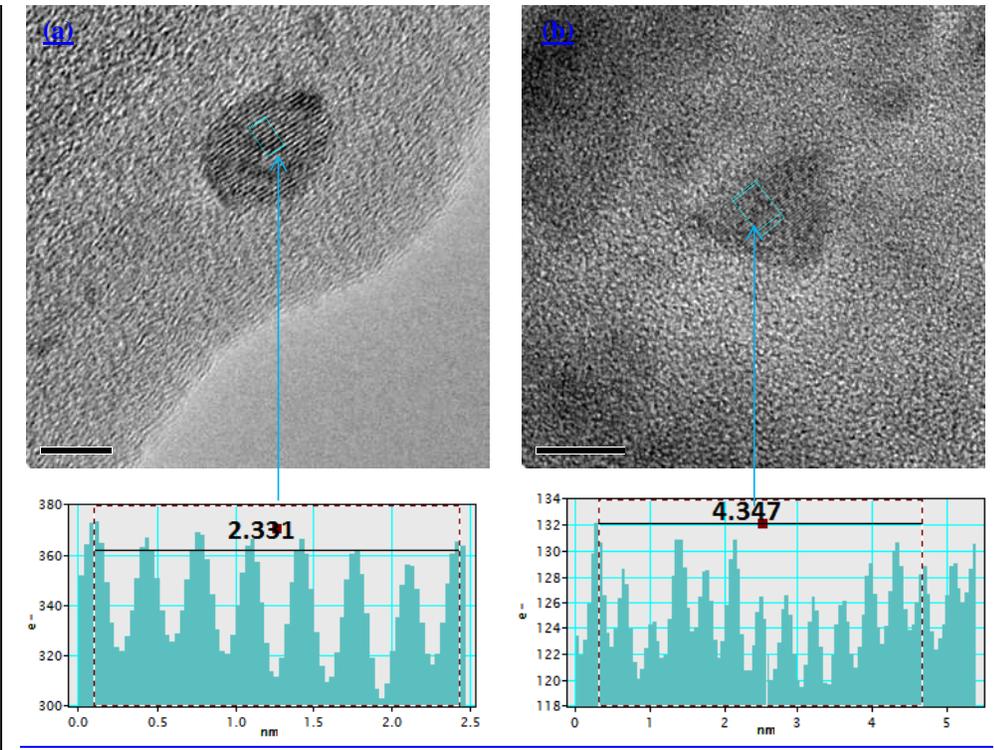


Figura 4.34. Imágenes de METAR y perfiles de distancias de la muestra M-300-286r.

4.3.5 Magnetometría de Muestra Vibrante

Se evaluó el cambio de la magnetización de saturación de las partículas magnéticas después de los procesos de recubrimientos de sílice y titania, tomando como referencia a la muestra M-300-286a, que reunía las características apropiadas para su potencial uso como material fotocatalizador, y así observar si había habido perdida significativa del soporte magnético durante el proceso de recubrimiento de TiO₂. Las curvas de histéresis del material son mostradas en la Figura 4.35.

Tabla 4.4. Muestras analizadas a través de magnetometría de muestra vibrante.

| Nombre de la Muestra | Tratamiento |
|--|--|
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | Muestra de ferrita de bario pura |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ -SiO ₂ | Muestra de ferrita de bario recubierta de sílice |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ -SiO ₂ -TiO ₂ | Muestra de ferrita de bario recubierta de sílice y titania |

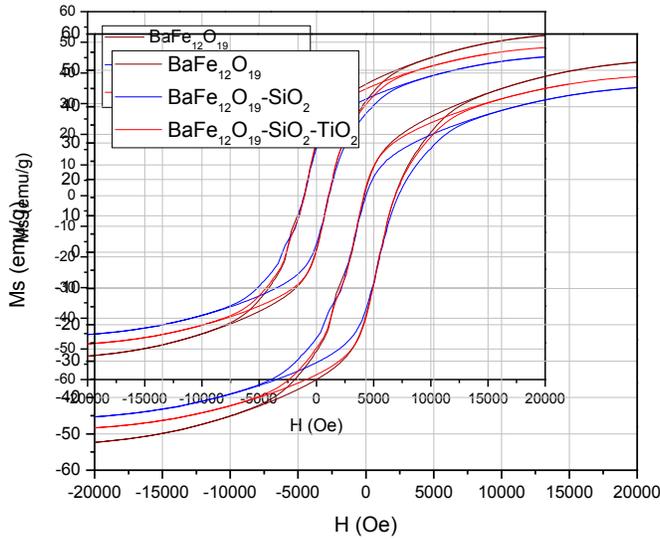


Figura 4.35 Ciclo de histéresis magnética BaFe₁₂O₁₉, BaFe₁₂O₁₉/SiO₂ (M-300-0), BaFe₁₂O₁₉/SiO₂/TiO₂ (M-300-286).

Como se ilustra en el ciclo de histéresis de la Figura 4.35, la FB antes de ser recubierta tuvo una magnetización de saturación medida de 52 emu/g y una coercitividad de 1.04 kOe. Una vez que fue sometida al proceso de síntesis del recubrimiento de sílice, la magnetización de saturación tuvo un decremento a 45 emu/g e incrementó ligeramente el campo coercitivo a 1.08 KOe. Después de ser recubierta con titanía tuvo un incremento nuevamente la saturación de magnetización a 48 emu/g conservando relativamente el mismo campo coercitivo en 1.06 KOe, lo que sugiere que después del proceso de síntesis de los recubrimientos hubo un pequeño decremento en el tamaño de la partícula de la FB (Tabla 4.2) mismo que se estimó a partir de los DRX. El resumen de los cambios de la magnetización de saturación y campo coercitivo se muestran en la tabla 4.5.

4.3.6. Área superficial

Para la muestra M-300-286a, que tuvo la mejor definición de la fase activa de la titanía de acuerdo a la caracterización hecha, se le midió el área superficial, empleando un peso de

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

muestra de 0.4614 g y se tuvo que el área superficial total fue de 4.597 m² a obteniendo que para un gramo de material tenemos un área superficial de 9.964 m²/g.

Tabla 4.5. Resultados de los análisis de magnetometría de muestra vibrante.

| Muestra | <i>BaFe₁₂O₁₉</i> | <i>BaFe₁₂O₁₉-SiO₂</i> | <i>BaFe₁₂O₁₉-SiO₂-TiO₂</i> |
|------------|--|--|--|
| Masa | 0.0036g | 0.0035g | 0.0058g |
| Ms (emu/g) | 52 | 45.00 | 48 |
| Hc (KOe) | 1.04 | 1.08 | 1.06 |

Por lo tanto en base al conjunto de resultados obtenidos de la muestra M-300-286a, se consideró que la estequiometría y las condiciones de envejecimiento que se manejaron son lo más óptimos con respecto a los otros por esta ruta de síntesis para obtener un potencial fotocatalizador.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.4 Caracterización del sistema BaFe₁₂O₁₉/SiO₂/TiO₂ con n-capas de TiO₂

4.4.1 Difracción de rayos-X

Como primera técnica para caracterizar, las tres muestras que fueron preparadas con uno, dos y tres recubrimientos de titania respectivamente y calcinadas a la misma temperatura y tiempo, 900°C x 3 h, fue a través de difracción de rayos-X. Los difractogramas obtenidos de las tres muestras se ilustran en la Figura 4.36.

Para las partículas de BaFe₁₂O₁₉/SiO₂ con un recubrimiento de titania, identificada como la muestra M-300-1rt, Figura 4.36, se apreció la formación de un pico muy pequeño e inclusive despreciable alrededor de $2\theta = 25.4^\circ$ el cual de acuerdo al patrón de difracción 70-6826 corresponde al pico principal de la fase anatasa con $2\theta = 25.4^\circ$ plano (101); sin embargo por su intensidad podría confundirse con el ruido del difractograma y por lo cual evaluarlo a través de otra técnica para su confirmación.

Se observó también que la estructura hexagonal de la FB no sufrió algún cambio de fase después de haber sido calcinada a 900°C y sus picos característicos correspondieron a los reportados en el patrón de difracción 78-0133. Se observó también estar presente los picos característicos de la hematita, de acuerdo a la carta de [DRX-difracción de rayos-X No. 96-900-0140](#), mostrando su pico principal en $2\theta = 33.11^\circ$ plano (104), lo que sugiere que posiblemente algunos grupos Fe-O, precursores de la FB no reaccionaron durante la formación de ésta.

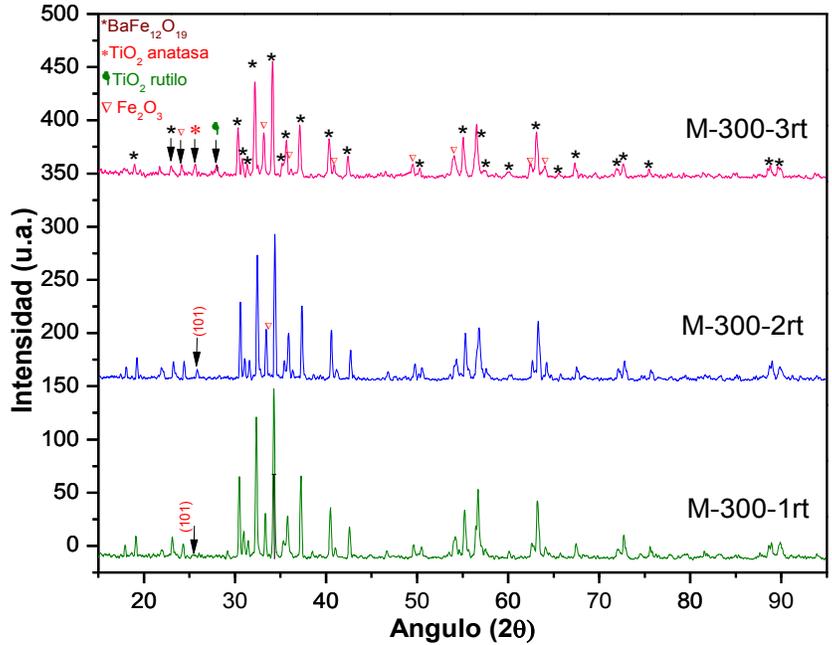


Figura 4.36. Difractograma de rayos-X de las muestras de BaFe₁₂O₁₉/SiO₂/TiO₂ con n-recubrimientos de TiO₂.

Para las partículas con dos recubrimientos de titania, M-300-2rt, no se observaron cambios en el difractograma obtenido, Figura 4.36, se tuvieron los mismos parámetros de estructura tanto para la ferrita de bario, la titania y la hematita que los obtenidos en el difractograma de rayos-X de la muestra M-300-1rt.

Con formato: Fuente: 12 pto, Sin Resaltar

Finalmente después de haber hecho tres recubrimientos de titania sobre las partículas de FB, muestra M-300-3rt, se pudo observar en el difractograma de rayos-X, Figura 4.37, como hubo una mayor formación de óxido de titanio en fase anatasa en comparación con los difractogramas de uno y dos recubrimientos,. En dicho difractograma pudo verse el pico principal de anatasa en $2\theta=25.6^\circ$ identificado en el patrón de DRX 75-1537 y los tres picos característicos de la FB en $2\theta=34.268^\circ$, 32.32° y 30.45° de acuerdo al patrón 78-0133. Pero a diferencia de los

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

primeros dos recubrimientos donde hubo ausencia de la formación de alguna otra fase del TiO_2 , en esta muestra también se formó rutilo, observado por la presencia del pico característico de esta fase en $2\theta=27.8^\circ$ y los picos correspondientes a la hematita que desde la fase inicial de la FB ya habían sido identificados y solo sufrieron una mayor definición de su estructura, pues su picos fueron más definidos y grandes.

El tamaño de partícula de anatasa y FB, fue estimado por la ecuación de Scherrer. Los resultados se muestran en la Tabla 4.6. El tamaño de cristal después de tres recubrimientos de TiO_2 se redujo un 20% con respecto al tamaño de la muestra M-300-2rt, lo que sugiere que el decremento del tamaño de partícula de titania fue producto del decremento en los enlaces Si-O-Ti, que en la interface del recubrimiento de sílice-titania, son efectivos en la reducción del tamaño de cristal y hubo una definición de los enlaces Ti-O-Ti sobre el recubrimiento de SiO_2 .

Con formato: Sangría: Primera línea: 1.25 cm, No agregar espacio entre párrafos del mismo estilo

Con formato: Fuente: 12 pto, Sin Resaltar

Con formato: Fuente: 12 pto, Sin Resaltar

Tabla 4.6. Estimación de tamaño de cristal para muestras con varios recubrimientos.

| Muestra | Tamaño de cristal TiO_2 anatasa | Tamaño de cristal Ferrita de bario |
|-----------|-----------------------------------|------------------------------------|
| M-300-1rt | / | 76.36 nm |
| M-300-2rt | 61.80 nm | 76.38 nm |
| M-300-3rt | 49.03 nm | 69.06 nm |

4.4.2 Microscopía electrónica de Barrido

Para observar la morfología de cada una de estas muestras con diferentes recubrimientos de óxido de titanio, se analizaron por microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de barrido de alta resolución. Las micrografías y espectros obtenidos pueden ser observados en la Figura 4.37.

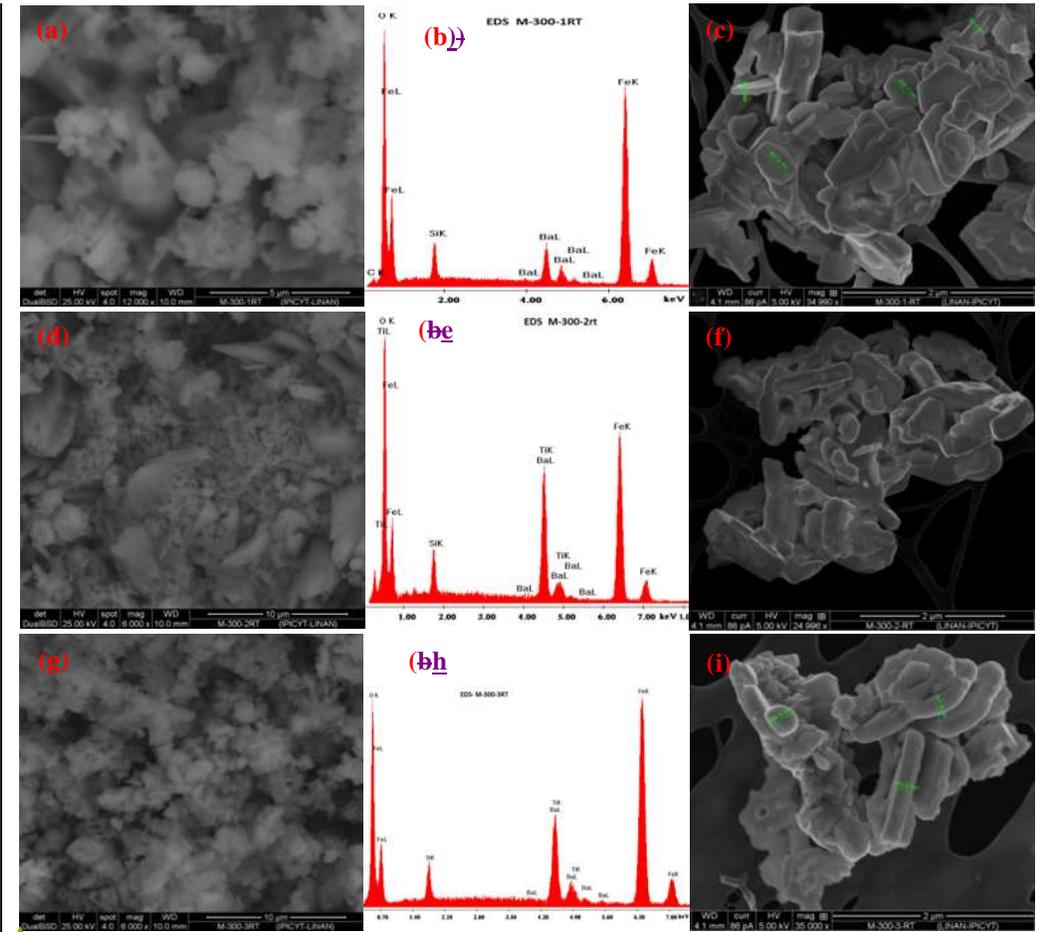


Figura 4.37 (a) Imagen MEB- BSD a 12 000X y microanálisis EDS de M-300-1rt (b) Micrografía METAR a 34 999X de M-300-1rt. (c) Imagen MEB- BSD a 8 000X y microanálisis EDS de M-300-2rt (d) Micrografía METAR a 24 996X de M-300-2rt, (e) Imagen MEB- BSD a 6 000X y microanálisis EDS de M-300-3rt, (f) Micrografía METAR a 35 000X de M-300-3rt.

Con formato: Fuente: Negrita

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las Figuras 4.37 (a) y (c), corresponden a las micrografías MEB y MEBAR respectivamente de la muestra M-300-1rt. , así como su respectivo espectro EDS de la Figura 4.37(b). De igual forma las imágenes de las Figuras 4.37 (d),(e),(f),(g),(h) e (i) corresponden a las micrografía MEB, los espectros EDS y las micrografías MEBAR de las muestras M-300-2rt y M-300-3rt respectivamente.

De las micrografías MEBAR, Figuras 4.37 (c), (f) e (i) se puede apreciar el recubrimiento envolvente que aglomera al conjunto de cluster de partículas de FB para los tres sistemas trabajados. Después de hacerles un microanálisis se obtuvieron sus respectivos espectros, para identificarlas en composición elemental.

En el espectro EDS de la muestra M-300-1rt, Figura 4.37(b), se identificaron los elementos químicos O, Fe, Si y Ba no se hallaron las líneas del Ti, lo que confirma la ausencia de éste elemento en el sistema, junto con el resultado del difractograma de rayos-X (Figura 4.36).

Por otro lado el espectro EDS de la figura 4.37 (e) que corresponde a la muestra M-300-2rt se identificaron los elementos Ti, O, Fe, Si y Ba. En tanto que en el espectro EDS de la muestra M-300-3rt, Figura 4.37 (g), se identificaron los elementos Ti, O, Fe, Si y Ba.

Para observar la morfología de cada una de estas muestras con diferentes recubrimientos de óxido de titanio, se analizaron por microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de barrido de alta resolución. Las Figuras 4.37 (a) y (e), corresponden a las micrografías MEB y METAR respectivamente de la muestra M 300 1rt. , así como su respectivo espectro EDS Figura 4.37(b). De igual forma las figuras 4.37 (d),(e),(f),(g),(h) e (i) corresponden a las micrografía MEB, el espectro

En el espectro EDS de la muestra M 300 1rt, Figura 4.37(a), se identificaron los elementos que la componen, siendo estos: O, Fe, Si y Ba no se hallaron las líneas del Ti, lo que confirma la ausencia de éste elemento en el sistema, junto con el resultado del difractograma de rayos X (Figura 4.36). Por otro lado el espectro EDS de la figura 4.38 (b) que corresponde a la muestra M 300 2rt se identificaron los elementos Ti, O, Fe, Si y Ba. En tanto que en el espectro EDS de la muestra M-300-3rt, se identificaron los elementos Ti, O, Fe, Si y Ba.

Con formato: Fuente: Sin Negrita

Con formato: Sangría: Primera línea: 1.25 cm

4.4.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

En el espectro de la Figura 4.38, las bandas señaladas con los números 1 y 2 están asociadas con vibraciones de unidades estructurales del enlace Fe-O [63,64, 65, 68]. Estas bandas tienen una posición aproximada en 440 y 586 cm^{-1} respectivamente. Por otro lado las bandas 3 y 4 están asociadas con vibraciones de unidades estructurales del dióxido de silicio. La banda 3, alrededor de 797 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico del enlace SiO_4 , la banda 4 alrededor de 1081 cm^{-1} es asociada al modo de estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si [62, 68].

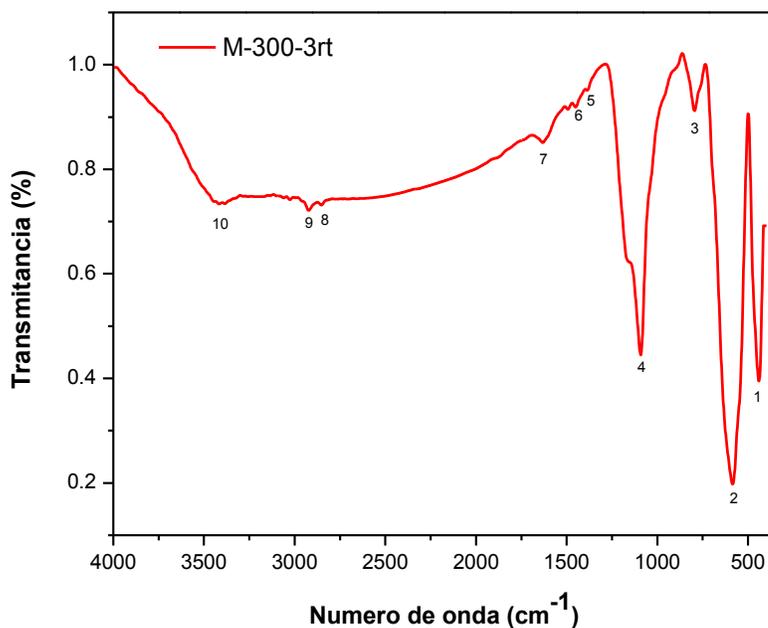


Figura 4.38. Espectro IR de la muestra M-300-3rt.

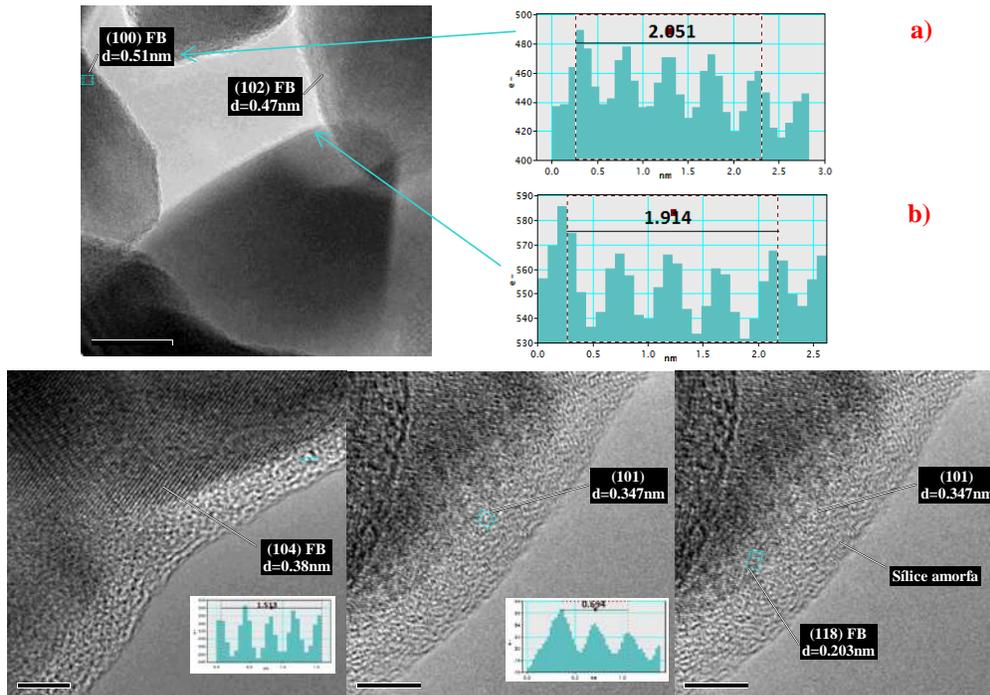
Enseguida las bandas en el intervalo de 1200 a 3000 cm^{-1} están asociadas a los grupos funcionales con C. La identificada con el número 5, en 1385 cm^{-1} corresponde a la flexión asimétrica del enlace C-H del grupo metilo. La banda número 6 alrededor de 1460 cm^{-1} asociada al estiramiento del doble enlace C=C.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Las bandas 8 y 9 en 2853 y 2922 cm^{-1} corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico respectivamente del grupo metileno C-H de la familia de los hidrocarburos alifáticos [67], como ya se mencionó anteriormente la presencia de enlaces C-C y C-H pueden deberse a los precursores de la sílice y la titania que no reaccionaron durante la síntesis. Finalmente el grupo de bandas asociadas a los enlaces del grupo O-H son las 7 y 10 correspondiendo al agua adsorbida en la superficie de la muestra (la banda 7), que caracteriza al enlace H-O-H, está en 1633 cm^{-1} [69]. La banda 10 (alrededor de 3416 cm^{-1}) corresponde al enlace O-H [60, 67]

4.4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión

Para observar la morfología que tuvieron cada una de las muestras con diferentes recubrimientos de óxido de titanio a una escala menor a 50 nm , se analizaron los polvos por METAR



CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

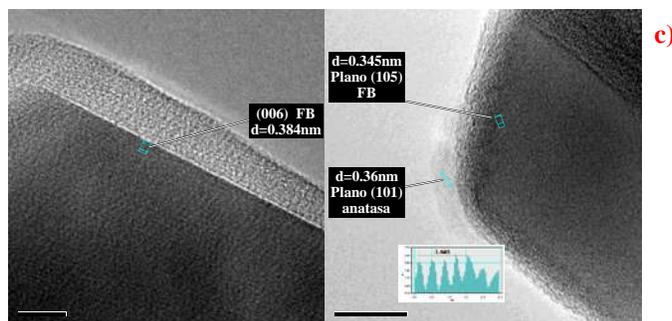


Figura 4.39 (a) Imagen METAR y perfiles de distancias interplanares de la muestra M-300-1rt, (b) Imágenes METAR de la muestra M-300-2rt y (c) Imágenes METAR de la muestra M-300-3rt.

De las micrografías de la Figura 4.39 (a), se pudo apreciar el tamaño promedio aproximado de las partículas de ferrita de bario (90 nm) y seleccionando áreas de conjuntos de planos se hizo la mediciones de las distancias interplanares, para la identificación de fases cristalinas. En ambas Figuras 4.39 (a) y (b) se obtuvieron las distancias interplanares de los perfiles de los arreglos atómicos, las cuales correspondieron a los planos (100) y (102) de la ferrita de bario.

Por otro lado en las micrografías de la Figura 4.39(c), se pudo apreciar el recubrimiento amorfo de sílice con un espesor promedio de 10 nm sobre las partículas de ferrita de bario. La distancia de las posiciones atómicas igual a 0.345 nm correspondían a partículas de ferrita de bario para el plano (105) mientras por otro lado la distancia de 0.36 nm correspondió a cristales de titanio en fase anatasa de acuerdo al patrón DRX-89-4921.

4.4.5 Área superficial

El área superficial total medida a una muestra de 0.2465g fue de 1.015 m², teniendo entonces un área superficial específica de 4.118 m²/g. La significativa pérdida de área superficial del material puede estar directamente correlacionado con la temperatura de calcinación de la muestra, que de hecho es la más alta, 900°C, lo que hace evidente que hay un crecimiento en el tamaño de la partícula y un decremento en el área superficial del material.

4.5 Caracterización del sistema BaFe₁₂O₁₉/SiO_{2a}/TiO₂ con la introducción de una capa mesoporosa de SiO₂.

4.5.1 Difracción de rayos-X

Los difractogramas de rayos-X obtenidos de las muestras M-300-F2 y M-300-F3 para la identificación de fases, se pueden observar en la Figura 4.40.

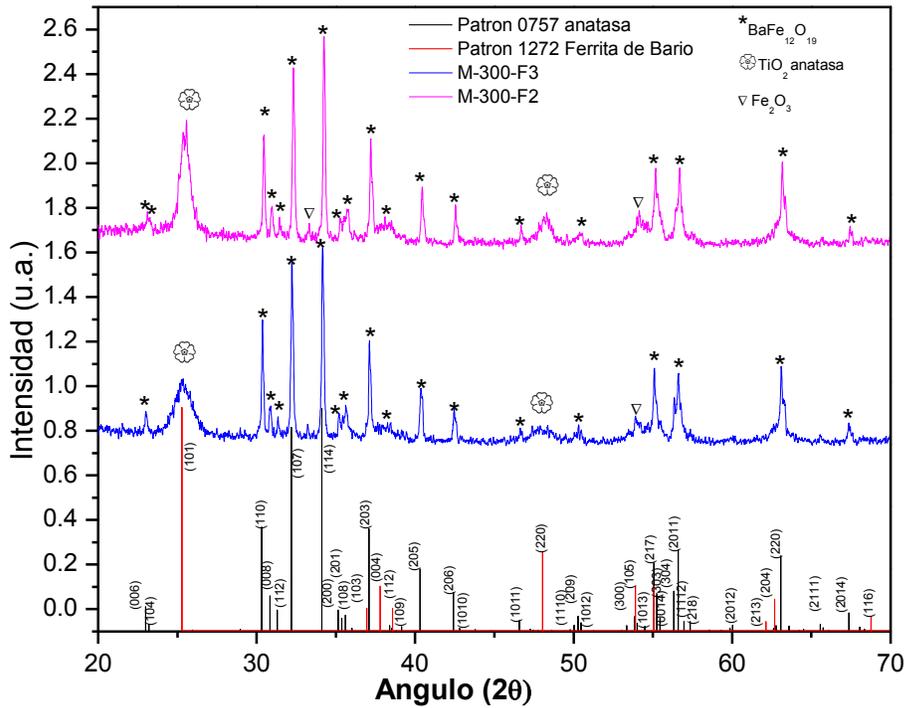


Figura 4.40 Difractograma de rayos-X de muestras de M-300-F3 (sin sílice mesoporosa) y M-300-F2 (con sílice mesoporosa).

Como se aprecia en ambos materiales se observa la formación de dos fases cristalinas, ferrita de bario hexagonal y óxido de titania anatasa.

Para la muestra M-300-F2, se identificó la formación de un pico estrecho alrededor de $2\theta=25.6^\circ$ que corresponde a la fase cristalina anatasa del óxido de titanio, identificado en el

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

patrón de difracción de rayos-X No. 70-6826. La fase cristalina hexagonal de la FB también identificada, no sufrió ningún cambio de fase después de los proceso síntesis de los recubrimientos de SiO₂ y TiO₂. Los tres picos principales de esta fase correspondientes a los planos (114), (107) y (110) fueron asociados con los reportados en el patrón de difracción de rayos-X No.78-0133.

Para la muestra M-300-F3, se identificó la formación de un pico más ancho pero menos intenso alrededor de $2\theta=25.38^\circ$ que corresponde a la fase cristalina anatasa del óxido de titanio, identificado en el patrón de DRX 89-4921. También se pudo observar que la fase cristalina hexagonal de la FB no sufrió ningún cambio de fase después del proceso químico de recubrimientos con SiO₂ y TiO₂, pudiendo asociar sus tres picos principales correspondientes a los planos (114), (107) y (110) con los reportados en el patrón difracción de rayos-X No.74-1121.

Así mismo se pudo identificar en este difractograma para ambas muestras la presencia de Fe₂O₃ con su pico principal en $2\theta=31.1^\circ$ de acuerdo al patrón de difracción de rayos-X No. 96-900-0140.

De la información de los difractograma de rayos-X de cada muestra se hizo la estimación del tamaño de cristal empleando la ecuación de Scherrer. Los valores estimados para los cristales de dióxido de titanio anatasa y FB se indican en la tabla 4.7.

El tamaño de cristal de la muestra M-300-F2 es mayor que el de la muestra M-300-F3 posiblemente asociado a una cantidad menor de los enlaces fuertes Si-O-Ti en la interface del recubrimiento de la sílice y la titania, que permitió un mayor crecimiento de la partícula de titania durante el tratamiento térmico del material [72].

Tabla 4.7. Estimación de tamaño de cristal para de F3 sin sílice mesoporosa y F2 con sílice mesoporosa.

| Muestra | Descripción | Tamaño de cristal TiO₂ anatasa | Tamaño de cristal Ferrita de bario |
|-----------------|-----------------------------------|--|---|
| M-300-F3 | FB/Si/Ti | 14.35nm | 103.60nm |
| M-300-F2 | FB/Si /Si_{mes}/Ti | 21.54nm | 96.72nm |

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.5.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología a escala micrométrica de la muestra M-300-F2 se aprecia en las imágenes MEB-ETD Figura 4.41.

En la micrografía de la muestra M-300-F2 con sílice mesoporosa, se observa como quedaron inmersas en algunas áreas y en otras recubiertas las placas de FB. Se aprecia que hay cúmulos más gruesos de sílice si se compara con el recubrimiento de la muestra F3, Figuras 4.42 y 4.43. En el microanálisis EDS hecho a la muestra M-300-F2, se tuvo que los elementos presentes son: Ti, O, Fe, Si, y Ba.

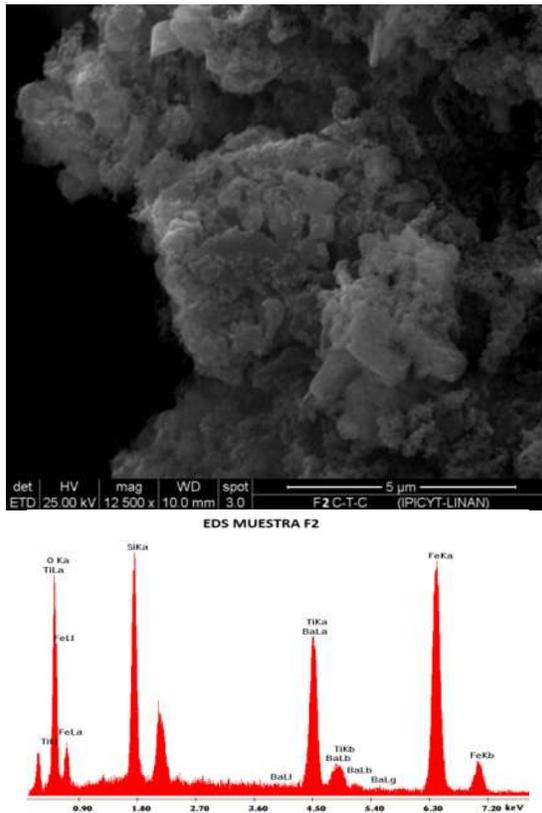


Figura 4.41 Micrografía ETD-MEB y espectro EDS de M-300-F2 (con sílice mesoporosa).

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Para la muestra M-300-F3, Figura 4.42, las placas de FB se encontraron en pequeños aglomerados, las partículas de FB eran más distinguibles entre si a diferencia de la muestra M-300-F2, Figura 4.41. La diferencia después del recubrimiento es notable por la textura y el grosor que presentan sí se compara con las micrografías de la Figura 4.5 antes de ser recubiertas. Los recubrimientos aglutinan a las partículas en clúster, donde no son tan apreciables sus bordes o esquinas entre ellas

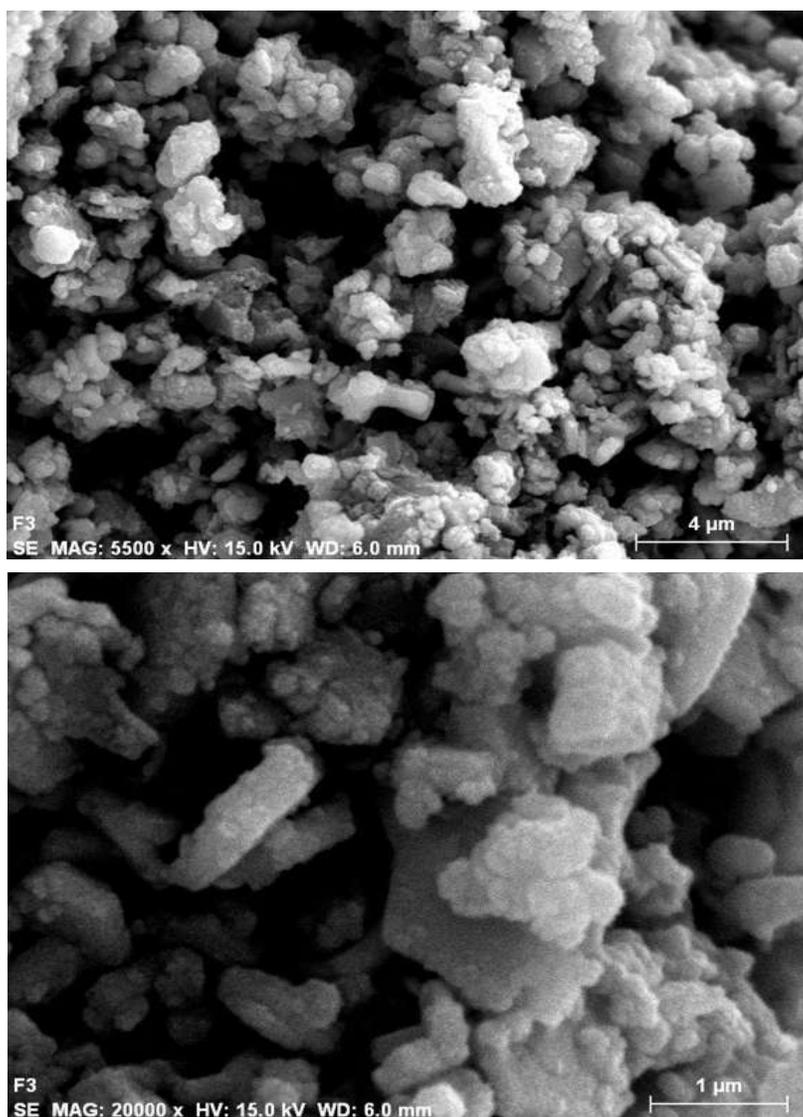


Figura 4.42 Micrografías *ETD-MEB* a 5 500X y 20 000X de M-300-F3 (sin sílice mesoporosa).

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Dos microanálisis *EDS* hechos a la muestra M-300-F3, Figura 4.44, permitieron confirmar que los elementos presentes en la muestra son: Ti, O, Fe, Si, y Ba. Comparando los microanálisis *EDS* hechos a las muestras M-300-F2 y M-300-F3, se observó que la proporción de porcentaje en peso de fierro y bario, de 4 a 1, se mantuvo relativamente constante para ambas muestras.

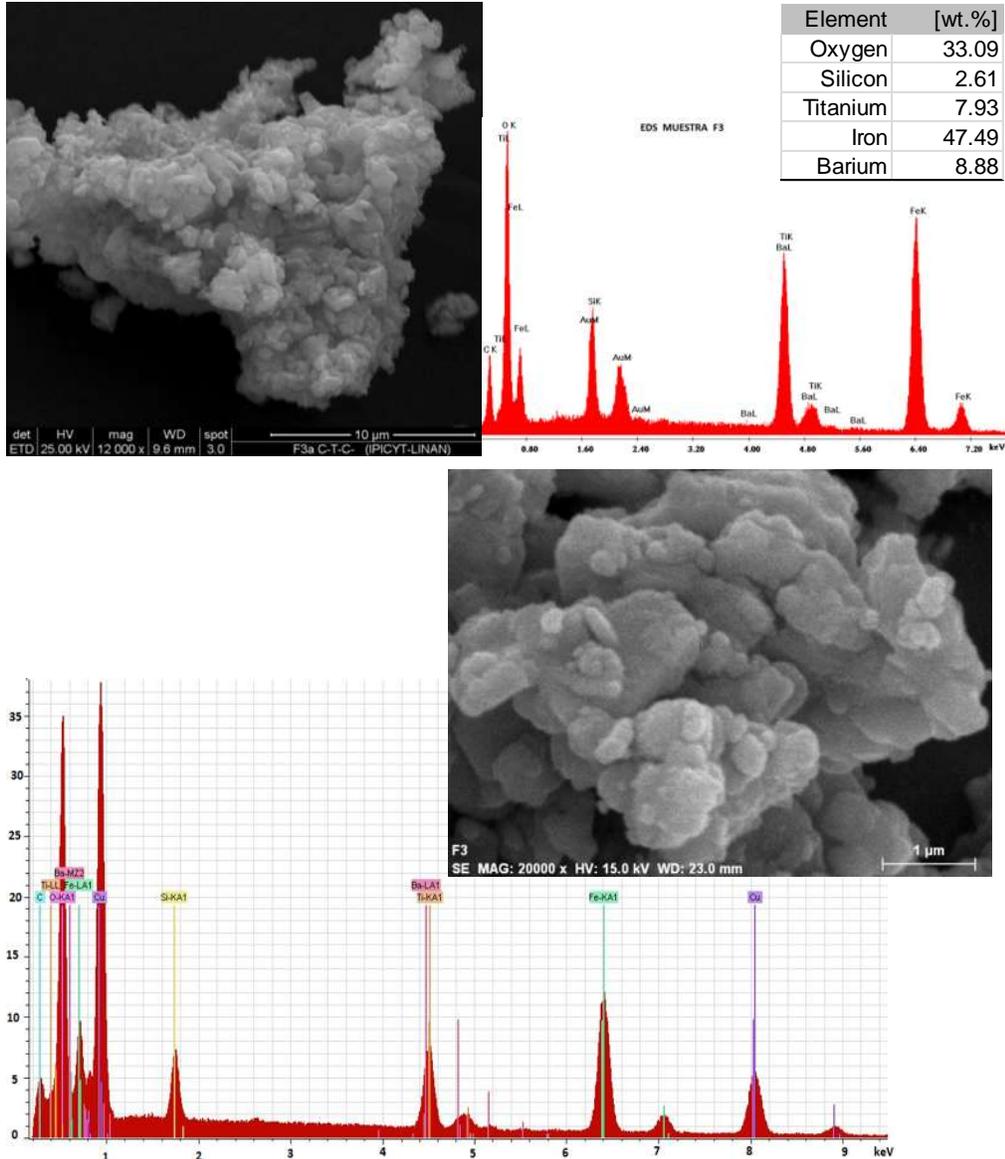


Figura 4.43 Micrografías *ETD-SEM* de F3 (sin sílice mesoporosa) y espectros *EDS*.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En el resumen de los microanálisis se halló un mayor porcentaje en peso de silicio en la muestra M-300-F2, como era de esperarse; sin embargo el porcentaje en peso de titanio fue ligeramente menor que el de la muestra M-300-F3, donde se hubiere esperado que fuera mayor, de acuerdo a lo que se apreció en el difractograma de rayos-X, Figura 4.41. Esto puede deberse a que el análisis *EDS* es puntual mientras que el análisis de rayos-X es hecho sobre un porcentaje significativo de la muestra. Además de que el valor promedio obtenido tiene una desviación estándar significativa lo que lo hace poder estar siendo relativamente el mismo que el de la muestra M-300-F3.

La Tabla 4.8, muestra el resumen del promedio de % en peso elemental y desviación estándar de 10 microanálisis *EDS* hechos en diferentes zonas de cada una de las muestras.

Tabla 4.8. Resumen de microanálisis *EDS* muestras M-300-F2 y M-300-F3.

| Elementos | % en peso y desv. Est. | |
|-----------|------------------------|-----------------|
| | F2 | F3 |
| Oxígeno | 41.76 +/- 6.75 | 35.19 +/-14.74 |
| Silicio | 21.20 +/- 5.96 | 9.18 +/-6.09 |
| Bario | 5.69 +/- 2.54 | 7.60 +/- 3.11 |
| Titanio | 10.46 +/- 5.44 | 13.04 +/- 6.48 |
| Fierro | 20.87 +/- 12.58 | 34.97 +/- 16.87 |

4.5.3 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

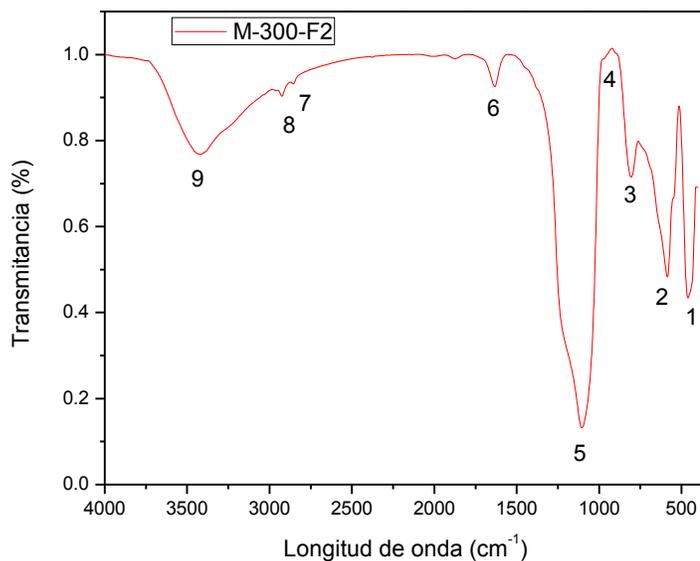


Figura 4.44 Espectro IR muestra M-300-F2.

La asociación de los elementos obtenidos anteriormente por microanálisis *EDS*, se pudo conocer a través de la información de la estructura molecular obtenida al analizar las muestras por *FT-IR*. Los espectros obtenidos para las muestras M-300-F2 y M-300-F3, se ilustran en la Figura 4.44 y 4.45.

En el espectro *IR* de la muestra M-300-F2, Figura 4.44, las bandas señaladas con los números 1 y 2 están asociadas con vibraciones de unidades estructurales del enlace Fe-O. Estas bandas tienen una posición aproximada en 440 y 586 cm^{-1} respectivamente [63,64, 65, 68, 71]..

Por otro lado las bandas 3, 4 y 5 están asociadas con vibraciones de unidades estructurales del dióxido de silicio. La banda 3, alrededor de 800 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico del enlace Si-O-Si [62, 69] la banda 5 corresponde al enlace Si-O-Ti [62] y la banda 4 en 1104 cm^{-1} corresponde al estiramiento asimétrico de Si-O-Si [68].

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Enseguida las bandas en el intervalo de 1200 a 3000 cm^{-1} están asociadas a los grupos funcionales con C. Las bandas 6 y 7 en 2855 y 2927 cm^{-1} corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico respectivamente del grupo metileno C-H de la familia de los hidrocarburos alifáticos [67].

Finalmente el grupo de bandas asociadas a los enlaces del grupo O-H son: 5 y 8 correspondiendo a los siguientes modos de vibración: La banda de flexión más intensa (número 5), corresponde al agua adsorbida en la superficie de la muestra, que caracteriza al enlace H-O-H, está en 1634 cm^{-1} [69]. La banda 8 (alrededor 3416 cm^{-1}) corresponde al estiramientos del enlace O-H [60, 67].

En el espectro *IR* de la muestra F3, Figura 4.45, las bandas señaladas con los números 1 y 2 están asociadas con vibraciones de unidades estructurales del enlace Fe-O. Estas bandas tienen una posición alrededor de 440 y 586 cm^{-1} respectivamente [64, 71].

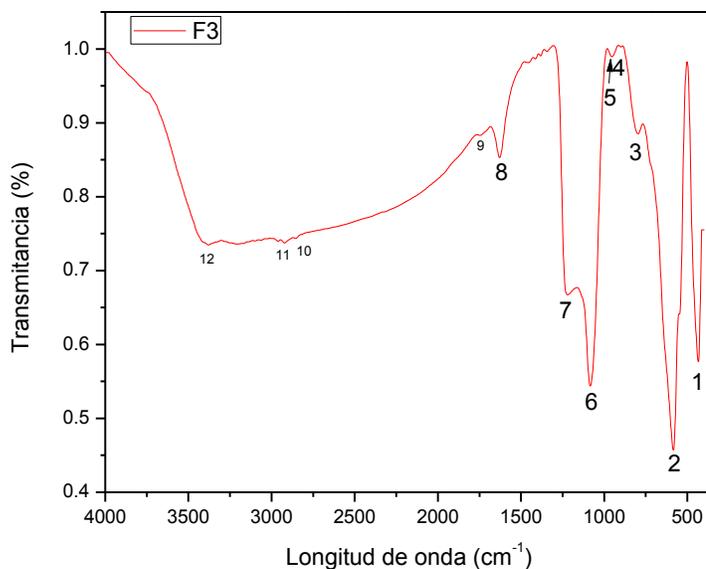


Figura 4.45 Espectro *IR* muestra F3.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Por otro lado las bandas 3, 5 y 6 están asociadas con vibraciones de unidades estructurales del dióxido de silicio. La banda 3, alrededor de 800 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico del enlace Si-O-Si [62, 68], la banda 5 alrededor de 954 cm^{-1} es asociada al intervalo donde esta reportado el enlace Si-O-Ti [62] y la banda 6 en 1084 cm^{-1} corresponde al estiramiento asimétrico de Si-O-Si [62, 68]. Mientras la leve banda 4 en 900 cm^{-1} se ubica en el intervalo de 500 a 900 cm^{-1} identificado para el enlace Ti-O-Ti [62].

Enseguida las bandas 7, 9, 10 y 11 ubicadas el intervalo de 1200 a 3000 cm^{-1} están asociadas a los grupos funcionales con C. La banda número 7 en 1220 cm^{-1} corresponde a la flexión del enlace C-H, La banda 9 en 1746 cm^{-1} está ubicada dentro del intervalo de 1740-1780 cm^{-1} que corresponde a la región del estiramiento del C=O. Las bandas 10 y 11 en 2855 y 2923 cm^{-1} corresponden al estiramiento simétrico y asimétrico respectivamente del grupo metileno C-H de la familia de los hidrocarburos alifáticos [67].

Finalmente el grupo de bandas asociadas a los enlaces del grupo OH son: 8 y 12 correspondiendo a los siguientes modos de vibración: La banda de flexión más intensa (número 8), corresponde al agua adsorbida en la superficie de la muestra, que caracteriza al enlace H-O-H, está alrededor de 1634 cm^{-1} [69]. La banda No. 12 en 3383 cm^{-1} está directamente relacionada con el estiramiento del enlace Si-OH cuyas compuestos vibran en la región de $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$.

4.5.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

La distribución y morfología de las muestras M-300-F2 y M-300-F3 pudo ser observada a una escala nanométrica, por medio de micrografías MET en campo oscuro, Figura 4.46 y 4.47.

Dos microanálisis *EDS* se hicieron en dos puntos diferentes de la muestra, se observó que en ambos puntos estaban presentes los mismos elementos que la componen. Gráficamente pudo apreciarse la distribución de esos elementos a lo largo de la Figura 4.49(a) y 4.49 (b).

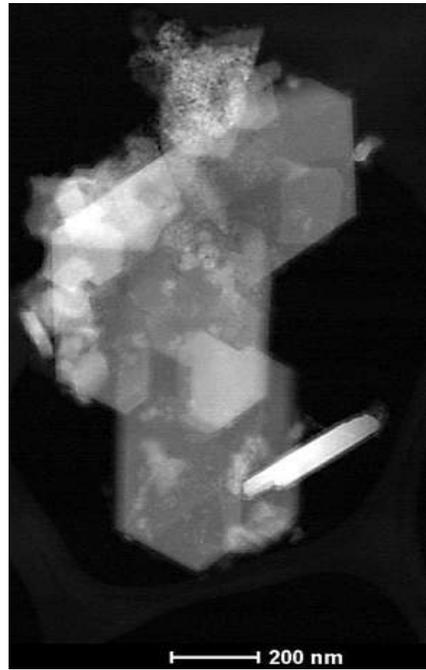


Figura 4.46. Micrografía HAADF-STEM F2 (con sílice mesoporosa).

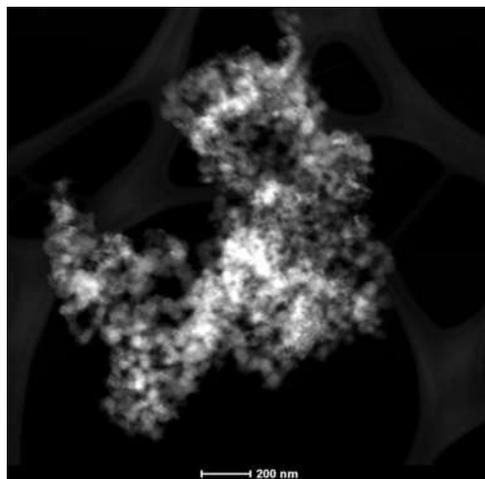


Figura 4.47. Micrografía HAADF-STEM muestra F3.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

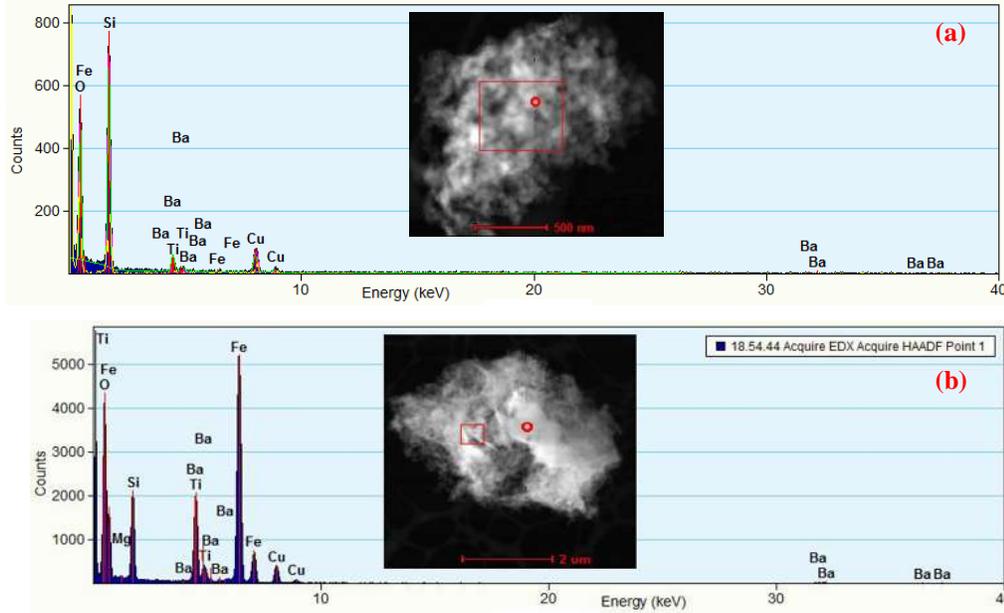


Figura 4.48 (a) Micrografía HAADF-STEM y espectro EDS muestra M-300-F2 y (b) Micrografía HAADF-STEM y espectro EDS muestra M-300-F3.

Para la muestra M-300-F3 mediante un análisis de imágenes de alta resolución tomadas en MET, sirvió para observar a una escala inferior a los 10 nm la morfología y distribución de las partículas de FB y titania dentro de la matriz de sílice, Figura 4.49. Se logró identificar las partículas cristalinas rodeadas por sílice amorfa.

Se seleccionaron dos áreas de conjuntos de planos para hacer la medición de la distancia interplanar. Del primer conjunto de posiciones atómicas, la distancia interplanar medida fue de 0.35 nm, en base a las distancias reportadas en el patrón de DRX 89-4921 se asoció que la distancia medida se aproximó a la distancia 3.50 Å que corresponde al plano (101) de la estructura cristalina del dióxido de titanio anatasa.

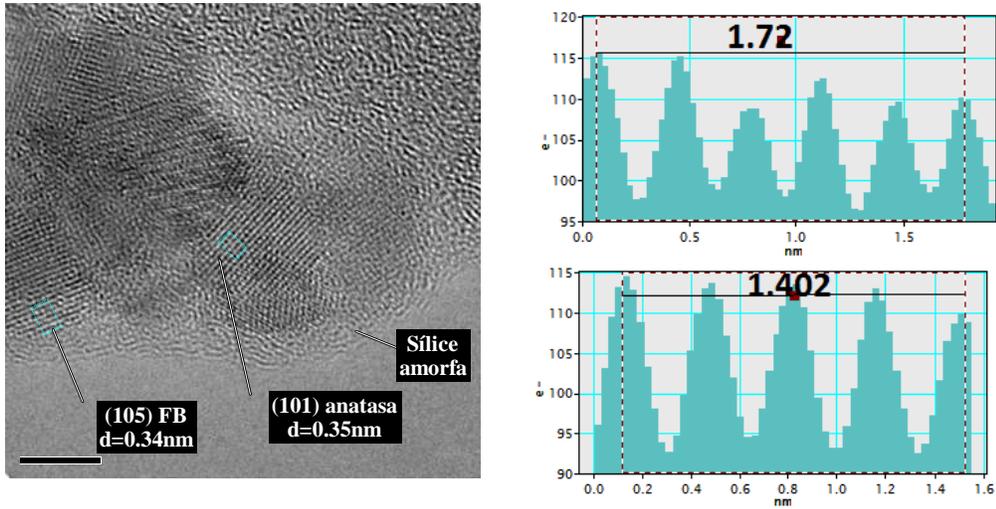


Figura 4.49. Micrografía HAADF-STEM y espectro EDS muestraM-300-F3.

Del segundo conjunto de posiciones atómicas, la distancia interplanar medida fue de 0.34 nm, con base a las distancias reportadas en el patrón de difracción de rayos-X No. 74-1121 correspondiente a la fase hexagonal de la FB se relacionó que la distancia medida se aproximó a la distancia 3.43 Å que corresponde al plano (105).

4.5.5 Magnetometría de Muestra Vibrante

Finalmente se hizo un análisis de histéresis magnética por MMV para ambas muestras. Se aplicó un campo magnético externo de -20 a 20 kOe. El ciclo de histéresis magnética puede verse en la Figura 4.51.

Comparando los valores obtenidos de magnetización de saturación igual a 52 emu/g, coercitividad igual a 1.03 kOe y la magnetización remanente de 18 emu/g de la FB antes de los procesos de recubrimientos de SiO₂ y TiO₂ con los valores medidos después del proceso de recubrimiento M-300-F3 y M-300-F2. Se halló que hubo un decremento principalmente en la magnetización de saturación debido al contenido no magnético de sílice y titanía [73] lo que confirma la presencia de otras fases con diferente comportamiento magnético [46, 47].

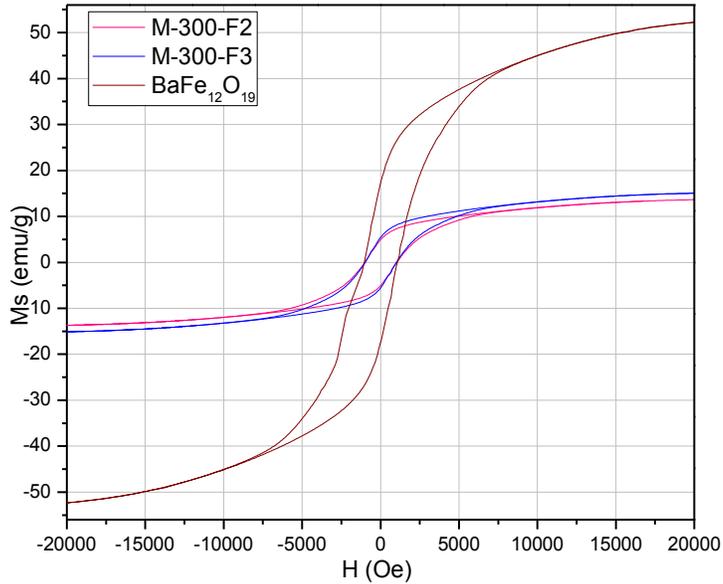


Figura 4.51 Ciclo de histéresis magnética muestras M-300-F2, M-300-F3 y $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sin recubrimientos.

Para la muestra M-300-F3, el valor de magnetización de saturación fue de 15 emu/g, y para la muestra M-300-F2 el valor de magnetización de saturación fue de 13 emu/g, lo que hace evidente la presencia de otras fases. Sincronizando esta información con los difractogramas de rayos-X, se confirma que se trata de presencia de dióxido de titanio en fase anatasa en el material, lo que influyó en el estrechamiento del ciclo de histéresis del material magnético base. La coercitividad y magnetización remanente decrecieron ligeramente a 0.9 kOe y 5 emu/g para la muestra F3 y 1 kOe y 4.8 emu/g para la muestra F2.

Estos cambios se deben a un crecimiento en el tamaño de partícula de la FB [47] y a una incremento en la relación $\text{TiO}_2/\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Li y col. 2009), donde el contenido de partículas magnéticas de FB decreció durante el proceso. Sin embargo en ninguno de los dos fotocatalizadores, M-300-F2 y M-300-F3, la magnetización de saturación estuvo muy por debajo

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIONES

de los 5emu/g, lo cual hace posible que las partículas puedan ser recuperadas bajo la aplicación de un campo magnético externo después del proceso fotocatalítico, 4.5.6 Área superficial

4.5.6 Área superficial

El área superficial específica medida para cada una de las muestras M-300-F3 y M-300-F2 fueron de 47.135 y 44.629 m²/g respectivamente, la mayor área superficial específica la tuvo la muestra M-300-F3; sin embargo el área superficial entre ambas muestras no fue un valor muy diferente, lo que sugirió que la impregnación del recubrimiento de sílice mesoporosa sobre un sustrato ya recubierto con sílice amorfa no le confirió una mayor área superficial.

CONCLUSIONES

Una vez estudiado las características de los sistemas $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} / \text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ obtenidos siguiendo las tres diferentes rutas de síntesis propuestas fue posible lograr el objetivo general planteado y concluir que la ruta de síntesis más factible para la obtención de recubrimientos de $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ sobre partículas de ferrita de bario, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, es siguiendo la metodología de la ruta de síntesis 3, esto es, sin la impregnación de un recubrimiento extra de sílice mesoporosa, bajo las mismas condiciones de síntesis para la impregnación del recubrimiento de óxido de titanio. A través de esta metodología se pudo obtener un sistema con una buena definición de la fase más activa del dióxido de titanio, la anatasa. Con un tamaño estimado de partícula, igual a 14.7 nm. Los resultados de espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier, permitieron confirmar que la muestra M-300-F3, reúne una buena característica como material fotocatalizador, dado que se observó tener una banda más pronunciada en la región de los grupos funcionales O-H, alrededor de los 3500 cm^{-1} , grupos altamente favorables durante el proceso de fotocatalisis. Por MEB se observó un recubrimiento uniforme y homogéneo y finalmente a través de la medición de sus ciclo de histéresis y área superficial el material no mostro tener una pérdida de la magnetización de saturación por debajo del valor límite necesario, (5 emu/g), para poder ser recuperado magnéticamente después de un proceso fotocatalítico y tuvo un área superficial específica aproximada a $47.135 \text{ m}^2/\text{g}$, área superior a la reportada en los trabajos previos con la impregnación de un sustrato magnético.

El estudio por DRX del material magnético soporte, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, identificó su mineralogía como ferrita de bario hexagonal, con un tamaño promedio de partícula de 80 nm. Por MEB se apreciaron una variedad de tamaños menores a 800nm, y por MMV se midió una magnetización de saturación aproximadamente de 52 emu/g, valor que estuvo por debajo del valor típico (65 emu/g) reportado en la literatura; sin embargo con los valores que se hallaron en las técnicas bajo las que se caracterizó en el material, se encontró que reunía las propiedades adecuadas para ser empleado como soporte magnético.

En el estudio de las mejores condiciones para la impregnación del recubrimiento de sílice amorfo, se encontraron que las relaciones químicas óptimas de este recubrimiento son $H_2O/TEOS=300$ y una molaridad de 1.01 de amonía bajo el proceso Sol-Gel. Por medio de espectroscopia infrarroja se obtuvo que bajo estas relaciones estequiometrias hubo formación de grupos funcionales Si-O-Si que definen la presencia de la sílice en el material, se pudieron apreciar por MET los recubrimientos de sílice con un grosor aproximado a 10 nm sobre las partículas de FB y por medio de la medición de magnetización de saturación del material pudo apreciarse que el recubrimiento de SiO_2 no disminuyó las propiedades magnéticas a las partículas de ferrita de bario.

Del estudio y caracterización de los recubrimientos de TiO_2 sobre el sistema $BaFe_{12}O_{19}/SiO_2$, se encontró que siguiendo la metodología de la ruta de síntesis 1, es decir, a partir del incremento de la cantidad de precursor metal alcóxido de titanio (*TTIP*), no se logró obtener una significativa impregnación del TiO_2 sobre el sustrato, al menos por arriba del límite de detección de los equipos de DRX y microscopio electrónico de barrido. Posteriormente al haber sido caracterizados los materiales obtenidos bajo esta ruta de síntesis y en base a los resultados obtenidos y la baja área superficial, se descartó esta vía de obtención del recubrimiento del material fotocatalizador sobre el sustrato magnético.

Por otro lado del estudio y caracterización de los recubrimientos de TiO_2 sobre el sistema ($BaFe_{12}O_{19}/SiO_2$) bajo la ruta de síntesis 2, es decir, con el incremento en el número de recubrimientos de TiO_2 , a fin de obtener un recubrimiento de TiO_2 de mayor espesor, se obtuvo una mayor impregnación de titania sobre el sistema $BaFe_{12}O_{19}/SiO_2$ a medida que el número de recubrimientos de TiO_2 incrementaba; sin embargo se observó que al llegar a tres recubrimientos de TiO_2 empezó haber una sustancial formación de rutilo además de la fase anatasa, lo que se debió a un decremento en los enlaces Si-O-Ti, que en la interface del recubrimiento de sílice-titania, son efectivos en la reducción del tamaño de cristal, el tamaño de cristal de anatasa durante el tratamiento térmico a $900^\circ C$ rebasó el punto crítico reportado en la literatura alrededor de 30 nm, comenzó haber también una formación de la fase rutilo y una disminución significativa en el área superficial del material. Las propiedades magnéticas del soporte magnéticas no cambiaron

de manera significativa ni aun con el máximo número de recubrimientos que se le dio al sustrato magnético

Finalmente del estudio y caracterización de los recubrimientos de TiO_2 en el sistema $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$, bajo la ruta de síntesis 3, evaluando la introducción de una capa extra de sílice mesoporosa por la acción de un agente surfactante CTAB, se obtuvo que el sistema $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_{2a}/\text{SiO}_{2m}/\text{TiO}_2$ tuvo la impregnación de partículas de mayor tamaño de óxido de titanio (21.54 nm) a diferencia del sistema $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_{2a}/\text{TiO}_2$ con un tamaño aproximado a 14.35 nm. Los tamaño de partícula de TiO_2 de ambos fotocatalizadores se consideran adecuados para un material fotocatalizador, puesto que ambos están por debajo del valor crítico que es alrededor de los 30 nm y sugiere tener una mayor área superficial y por lo tanto un número mayor de sitios activos, lo anterior se vio confirmado con el área superficial específica de ambos materiales, (47.13 m^2/g y 44.62 m^2/g respectivamente), que fue relativamente próxima y al mismo tiempo mayor que la reportada en trabajos previos.

De acuerdo a las caracterizaciones y mediciones de las propiedades de los materiales $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_{2a}/\text{SiO}_{2m}/\text{TiO}_2$ y $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_{2a}/\text{TiO}_2$, se consideró que el sustrato magnético recubierto de sílice amorfa es la mejor opción para el uso como material fotocatalizador. Sin embargo considero que la medición de la fotoactividad de ambos materiales en la degradación de algún compuesto recalcitrante de interés, como un colorante o compuesto organometálico sería la mejor alternativa para evaluar su desempeño como materiales fotocatalizadores y completaría este estudio.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 **Susmozas T. Ana Isabel, 2010.** “Reducción Fotocatalítica de Mercurio Orgánico en
disolución acuosa”, Tesis presentada para obtener el grado de Ingeniero Químico en la
Universidad Rey Juan Carlos, Madrid, España. 18-19.
- 2 **DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACION(Segunda Sección) Viernes 2 de octubre
de 2009.** “Decreto por el que se Aprueba el Programa Nacional para la Prevención y
Gestión Integral de los Residuos 2009-2012”.
- 3 **Castro Díaz José, 2011.** “Informe sobre el Mercado de Mercurio en México” Comisión
para la Cooperación Ambiental, Montreal Quebec Canadá, 1-98.
- 4 **Berglund M., Birger L., Ask B. K. Palm B., Einarsson Ö. y Marie Vahter, 2005.**
“Inter-Individual Variations of Human Mercury Exposure Biomarkers: a Cross-
Sectional Assessment”, Journal Environmental Health: A global Access Science
Source, 4:20, 1–11.
- 5 **Kim J.H., Seo Y.Ch., Pudasainne D., Lee S.H., Cho S.J., Jang H.N., Park Y.M.,
Song G.J. y Kyu-Shik Park, 2009.**“Efforts to Develops Regulations in Korea Similar
to the US Maximum Achievable Control Technology (MACT) Regulations for
Hazardous Waste Incinerators”, Journ. Mater Cycles Waste Manag, 11, 183–190.
- 6 **DIARIO OFICIAL DE LA FEDERACIÓN, 6 DE Enero de 1997.**NOM-001-
SEMARNAT-1996. Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de
aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- 7 **Yarto R.M., Gavilán G. A. y José C.D. 2004.** “La Contaminación por Mercurio en
México”, Jour. Gaceta Ecológica INE SEMARNAT, 72, 21–34.
- 8 **Pitoniak, E., Wu, Ch., Londeree, D. Mazyck, D., Bonzongo, J.C., Powers, K. y
Sigmund Wolfgang, 2003.** “Nanostructures Silica-gel Doped with TiO₂ for Mercury
Vapor Control”, Jour. of Nanoparticle Research, 5, 281-292.
- 9 **Li S-K., Huang F-Z., Wang Y., Shen Y-H., Qiu L-G, Xie A-J y Shou-Jiao Xu, 2011.**
“Magnetic Fe₃O₄@C@Cu₂O composites with bean-like core/shell nanostructures:
Synthesis, properties and application in recyclable photocatalytic degradation of dye
pollutants”. J. Mater. Chem., 21, 7459-7466.
- 10 **Li Y., Zhang M., Guo M. y Wang Xidong, 2009.** “Preparation and properties of a nano

- TiO₂/Fe₂O₃ composite superparamagnetic photocatalyst”. *Rare metals*, 5, 423-427.
- 11 **Madras G. y R. Vinus, 2010.** “Reviews Enviromental Remediation by Photocatalysis”,
12 Jour. Indian Institute of Science, 90:2, 189–229.
- Yasser Ochoa*, Yamileth Ortégón y Jorge Enrique Rodríguez Páez, 2010.** “Síntesis
13 de TiO₂, Fase Anatasa, por el Método Sol-Gel: Estudio del Efecto de la Presencia de
14 AcacH en el Sistema”. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 52, 29-40.
- Beydoun D. y Rose Amal, 2000.** “Novel Photocatalyst: Titania-Coated Magnetite.
15 Activity and Photodissolution”, *J. Phys. Chem. B.*, 104, 4387-4396.
- Chiang Yet-Ming, 1997.** “Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and
16 Engineering”, John Wiley & Sons Inc. United State of America, Capítulo 2, 102–152.
- Qiu J. y Mingyuan G., 2005.** “Magnetic Nanocomposite thin Film of BaFe₁₂O₁₉ and
17 TiO₂ prepared by Sol-Gel Method”, *Applied Surface Science*, 252, 888-892.
- Cendrowski K., Chen X., Zielinska B., Kalenczuk R.J., Rummeli M.H., Büchner
18 B., Klingeler R. y E. Borowiak-Palen, 2011.** “Synthesis, characterization, and
19 photocatalytic properties of core/shell mesoporous silica nanospheres supporting
20 nanocrystalline titania”. *J. Nanorpart Res.*
- Kunst S.R., Matos F.J., Korb A.M. y Célia F. Malfati, 2011.** “Obtención y
21 Caracterización de Revestimientos Protectores a base de Silanos para la Protección de
Aceros Galvanizados”, *Inf. Tec.*, 22, 67-76.
- Lee, S., Drwiega, J., Mazyck, D., Wu, Ch. y Sigmund Wolfgang, 2005.** “Synthesis and
22 Characterization of Hard Magnetic Composite Photocatalyst–Barium
Ferrite/Silica/Titania”, *Materials Chemistry and Physics*, 96, 483-488.
- Metcalf & Eddy, 1997.** “Ingeniería de Aguas residuales, Tratamiento, vertido y
23 Reutilización”, Traducción de J.D. Trillo M., 3era Edición México: Mc. Graw Hill, 1,
144–147.
- Kim Y., Lee B. y Jongheop Yi, 2004.** “Effect of Framework and Textural Porosity of
24 Functionalized Mesoporous Silica on Metal Ion Adsorption Capacities”, *Separation
Science and Technology*, 39:6, 1427-1442.
- Valux M., Cheung W.H. y McKay G. 2009.** “Sulfur Fixation on Bagasse Activated
25 Carbon by Chemical Treatment and its Effect on Acid Dye Adsorption”, *Jour.
Adsorption*. 15, 453–459.

- 22 **Perez, Q., Del Hierro, I., Fajardo, M. e I. Sierra, 2005.**“Preparation of 2-Mercaptobenzothiazole-Derivatized Mesoporous Silica and Removal of Hg(II) from Aqueous Solution”, *Jour. of Environmental Monitoring*. 8, 214-222.
- 23 **Gebremedhin, H.T., Olguín, M. T. y R. M. Solache, 2003.** “Removal of Mercury Ions from Mixed Aqueous Metal Solutions by Natural and Modified Zeoliticminerals”, *Jour. Water, Air, and Soil Pollution*, 148, 179–200.
- 24 **Hutchison A.R. y David A. Atwood, 2003.** “Mercury Pollution and Remediation: The Chemist’s Response to a Global Crisis”, *Jour. Of chemical Crystallography*. 9, 631–645.
- 25 **López B.C., Coimbra J., Otero M., Pereira E. Y Armando C. Duarte, 2008.**“Uptake of Hg^{2+} from Aqueus Solutions by Microporous Titano and Zircono Silicates”, *Jour. Quimica Nova*, 31, 322–325.
- 26 **Huang Ch–Ch., Chen M–W., Hsieh J–L., Lin W–H., Chen P–Ch. y Lee–Feng Chien, 2006.** “Expresion of Mercuric Reductase from *Bacillus Megaterium* MB1 in Eukaryotic Microalga *Chlorella* sp. DT: an Approach for Mercury Phitorremediation”, *Jour Springer–Verlag*, 72, 197–105.
- 27 **Pasaye A.L. 2010.** “Biorremediación de un suelo agrícola impactado con aceite residual automotriz” Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Ambiental, UMSNH
- 28 **Londeree Danielle J., 2002.** “Silica–Titania Composites for Water Treatment”, Tesis presentada Para obtener el grado de Maestría en Ingeniería en la Universidad de Florida U.S.A., 4-5.
- 29 **Miranda C., Yañez J., Contreras D., García R., Jardim W.F. y Héctor D. Mansilla, 2009.** “Photocalytic removal of methylmercury assisted by U-VA irradiation”, *Applied Catalysis B:environmental*, 90, 115-119.
- 30 **Marin M.J., Navío J.A., Ríos L.A. y Gloria Rastrepo, 2008.** “Soporte de Nuevas Películas de TiO_2 y TiO_2/SiO_2 sobre Gránulos de Poliéster para Aplicación en Fotocatálisis”, *Información Tecnológica*, 19, 9-20.
- 31 **Ševčík P., Čík G., Vlna T. Y Tomáš Mackuřak, 2009.**“Preparation and Properties of a New Composite Photocatalyst based on Nanosized Titanium Dioxide”, *Jour. Chemical papers*, 63, 249–254.
- 32 **Lee S.W., Drwiega J., Wu Ch-Y., Mazyck D., y Wolfgang M. Sigmund, 2004.**

- “Anatase TiO₂ Nanoparticle Coating on Barium Ferrite Using Titanium Bis-Ammonium Lactato Dihydroxide and Its Use as a Magnetic photocatalyst” Chem. Mater, 16, 1160-1164.
- 33 **Lee J.W., Hong K., Kim W.S. y Jinsoo Kim, 2004.** “Effect of HPC Concentration and Ultrasonic Dispersion on the Morphology of Titania Coated Silica Particles”. J. Ind. Eng. Chem., 11, 609-614.
- 34 **Abramson S., Srithammavanh L., Siaugue J-M., Horner O., Xu X. y Aalérie Cabuil.** “Nanometric core-shell-shell γ -Fe-Fe₂O₃/SiO₂/TiO₂ particles” J. Nanopart Res., 11, 459-465.
- 35 **Hench L. Larry and Jon K. West, 1990,** “The Sol-Gel Process”, Jour. Chem. rev. 90, 33-72.
- 36 **González H.J., Pérez R.J.F., Ruiz F. y J.R Martínez, 2000.** “Vidrios SiO₂ nanocompuestos preparados por Sol-Gel Revision”, Superficies y Vacíos, 011, 1-16
- 37 **Mazyck W.D., Byrne H.E., Koster IV W.L. y Jennifer M. Stooke, 2009.** “Characterization of HF-Catalyzed Silica Gels Doped with Degussa P25 Titanium Dioxide”. Jour.Of Non-Crystalline Solids. 355, 525-530.
- 38 **Brinker C. Jeffrey y George W. Scherer, 1990.** “Sol Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing”. Academic Press Inc.United Stated of America, Capítulo 1, 2-11.
- 39 **Pottier A., Cassaignon S., Chanéac C., Villain F., Tronc E. y Jean-Pierre Jolivet, 2003.**”Size tailoring of TiO₂ anatasa nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy” J. of Material Chemistry, 13, 877-882.
- 40 **Casbeer E.,Sharma V.K. y Xiang-Zhong Li, 2012.** “Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review”. Separation and Purification Technology 87, 1-14.
- 41 **Landmann M., Rauls E., W.G. Schmidt, 2012.**“The Electronic Structure and Optical Response of Rutile, Anatasa and Brookite TiO₂” Journal of Physics: Condensed Matter, 24, 195503.
- 42 **Gopal M., Moberly Chan W.J. y L. C. de Jonghe, 1997.** “Room Temperature Synthesis of Crystalline Metal Oxides”, Jour. Material Science, 32, 6001-6008.

- 43 **Albella J.M., Cintas A.M., Miranda T. y J.M. Serratosa, 1993.** “Introducción a la
Ciencia de los Materiales” SCIS, Madrid.
- Peña D.J., Cardona E.M. Marín M.J. y Luis A. Ríos, 2009.** “Producción de Sílice
44 Mesoporosa Empleando de Glicerol como Porógeno Oleoquímico”, Información
Tecnológica, 6, 67-74.
- 45 **Stöber W., Fink A. y Ernest Bohn, 1968.** “Controlled Growth of Monodisperse Silica
Spheres in the Micron Size Range”, Jour. Of colloid and Interface Science, 26, 62–69.
- Berbenni V, Marini A, Welham N.J., Galinneto P y Mozatti M.C., 2002.** “The Effect
46 the Mechanical Milling on the Solid State Reactions in the Barium Oxalate-Iron(III)
Oxide System”, Journal Of the European Ceramic Society, 23, 179-187.
- Yu J., Shaolong., T Lin Z., Yangguang S. y Youwei Du, 2009.** “Synthesis and
47 Magnetic Properties of Single –Crystalline BaFe₁₂O₁₉ Nanoparticles”, Physica B. 4, 404,
4253-4256.
- Mallick K.K., Shepherd P. y Robert J. Green, 2006.** “Dielectric properties of M-type
48 barium hexaferrite prepared by coprecipitation”.Journal of European Ceramic Society,
27, 2045-2052.
- Smirnov S.IÇ y Komogortsev, 2007.** Magnetization curves of randomly oriented
49 ferromagnetic single-domain nanoparticles with combined symmetry of magnetic
anisotropy. Jour.Of magnetism and magnetic materials No. 320 pp. 1123-1127.
- Li Xiutao, Liu Y, Xu Z y Hushengan Yan, 2011.** “Preparation of Magnetic
50 Microspheres with Thiol Containig Polymer Brushes and Immobilization of Gold
Nanoparticles in the Brush Layer”, Jour. European Polymer, 1-8.
- Nowosielski R., Babilas R., Dercz G., Pajak L.y J. Wrona, 2007.**“Structure and
51 Properties of Barium Ferrite Powders Prepared by Milling and Annealing”, Archives of
Materials Science and Enginnering, 28, 235-742.
- 52 **Valenzuela Raul, 2012.** “Review: Novel Applications of Ferrites” Physics Research
International.12, Article ID 591839, 9 pages.
- Peelamedu R., Roy R., Hurtt L. Agrawal D., Friflet A., Lewis III D. y Ralph W.
53 Bruce, 2004.** “Phase formation and decrystallization effects on BaCO₃ + 4Fe₃O₄
mixtures; a comparision of 83 GHz, multimode millimeter-wave and 2.45 GHz single
mode microwave H-field processing”, Materials, Chemistry and Physics, 88, 119-129.

- 54 **Smith F. William, 1998.**“Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de los Materiales”
1era edición. Mac Graw Hill.
- 55 **Fujishima A., Hashimoto K. y Toshiya Watanabe, 1999.**“TiO₂ Photocatalysis
Fundamentals and Applications”, BKc Inc., Printed in Japan, Capítulo 1, 19–21.
- 56 **Reddy P. N., Pena–M. E.M. y Josef Havel, 2009.**“Gold and Nanogold in Medicine:
Overview, Toxicology and Perspectives”, Jour.Of applied Biomedicine. 2, 75–91.
- 57 **Reinaud Luis y Raúl E. Carbonio, 2004.** “Determinación de Estructuras Cristalinas a
Partir de Datos de Difracción de Polvos y el Método de Rietveld” Sociedad Mexicana de
Cristalografía.
- 58 **Ramón García Maria Luisa 2007.** “Determinación del tamaño de cristal utilizando el
software Jade 6.5” Centro de Investigación en Energía UNAM.
- 59 **Garnica R.Ma. G., 2003.** “Preparación y Caracterización de Materiales Base Sílice con
la Incorporación de Plata Preparados por Sol-Gel”, Tesis de Doctorado en Ingeniería.
Universidad Autónoma de Querétaro.
- 59 **San Juan F.R., 2008.** “ Síntesis, Caracterización Estructural y Propiedades Magnéticas
de Imidiazolatos de Hierro poliméricos Conteniendo Ligantes tipo Bipyridina” Tesis de
Maestría en Ciencias de los Materiales, Universidad Autónoma del Estado de México.
- 60 **Mistry B.D., 2009.** ”A handbook of Spectroscopy Data Chemistry (UV, IR, PMR,
CNMR and Mass Spectroscopy)”, Oxford Book Company.Edición 2009, Printed Delhi
India, 26.
- 61 **Yocamán José M. y Reyes G. José, 1995.** “Microscopía Electrónica Una Visión del
Microcosmo”, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Fondo de Cultura
Económica. México, Capítulo 1, 27.
- 62 **Ye M., Q. Zhang, Y. Hu, J. Ge, Z. Lu, L.He, Z. Chen y Yadong Yin, 2010.**
“Magnetically Recoverable Core Shell Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic
Activity”, Chemical European Journal, Wiley InterScience, 16, 6243-6250.
- 63 **Singh S., Barick K.C. y D. Bahadur, 2011.** “Surface engineered magnetic
nanoparticles for removal toxic metal ions and bacterial pathogens”, Jour.Of hazardous
materials, 192, 1539-1547.
- 64 **Ohlan A., Singh K., Chandra A. y Sundeep K. Dhawan, 2010.** “Microwave
Absorption Behavior of Core-Shell Structured Poly (3,4-Ethylenedioxy Thiopene)-

- Barium Ferrite Nanocomposite” Applied Materials Interfaces, 2, 927-933.
- Xu P., Han X. y Majou Wang, 2007.** “Synthesis and Magnetic Properties of
65 BaFe₁₂O₁₉ Hexaferrite Nanoparticles by a Reverse Microemulsion Technique”, J.
Physis Chem. C., 16, 5866-5870.
- Sudakar C., Subbanna G.N. y T.R.N. Kutty, 2001.** “Nanoparticles of Barium Ferrite
66 by to Gel to crystallite Conversion and their Magnetic Properties” Journal of
Electroceramic, 6, 123-134.
- Stuart H. Barbara, 2004.** “Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications”,
67 University of Technology, Sidney, Australia: John Wileys & Sons, 224p. Ltd ISBN 0-
470-85427-6.
- Zhang X-L., Niu H-Y., Li W-H, Shi Y-L. and Ya Qi-Cai, 2011.** “ A core shell
68 magnetic mesoporous silica sorbent for targets with extraction performance and anti-
interference ability” Chem Comm, 47, 4454-4456.
- Thazhe L., Sheeref A., Shukla S., Reshmi Ch.P., Varma M.R. Suresh K.G., Patil K.
69 y Krishna Gopakumar Warriar, 2010.** “Magnetic Dye Adsorbent Catalyst:
Processing, Characterization and Application”, 93, 3642-3650.
- Lim H.S., Phonthammachai N., Pramana S.S. y T.J. White, 2008.** “Simple route to
70 monodispersed Silica-Titania Core-Shell Photocatalysts”.Langmuir, 24, 6226-6231.
- Lee J.W., Othman M.R., Eom Y. Lee T.G. Kim W.S. y J. Kim, 2008.** “The Effects of
72 Sonification and TiO₂ Deposition on the Micro-Characteristics of the Thermally Treated
SiO₂/TiO₂ Spherical Core-Shell Particles for Photo-Catalysis of Methyl Orange”,
Microporous and Mesoporous Materials, 116, 561-568.
- Jiang W., Zhang X., Gong X., Yan F. y Zhong Zhang, 2010.** “Sonochemical
73 Synthesis and characterization of magnetic separable Fe₃O₄-TiO₂ nanocomposite and
their catalytic properties” . International Journal of smart and nanomaterials, 4,1, 278-
287.
- Balachandran K., Venckastesh R. y Rajashwari Sivaraj, 2010.** “Synthesis of Nano
74 TiO₂-SiO₂ Composite using Sol-Gel Method: Effect on Size, Surface Morphology and
Thermal Stability”, International Journal of engineering Science and Technology, 2(8),
3695-3700.