



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA

***“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
MATERIALES NANOCOMPUESTOS DE Fe Y Al
POR EL MÉTODO DE SOL-GEL”***

TESIS DE MAESTRÍA

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA MECÁNICA**

PRESENTA

I.Q. Nancy Nelly Zurita Méndez

Directores de Tesis

Doctor en ciencias de materiales Marco Antonio Espinosa Medina

Doctora en ciencias de materiales Georgina Carbajal de la Torre

Morelia, Michoacán; febrero de 2014.



Agradecimientos

En este documento les ofrezco mi gratitud y amistad a mis asesores de tesis: Dr. Marco Antonio Espinosa Medina y Dra. Georgina Carbajal de la Torre, por el tiempo, dedicación y apoyo otorgado en todo el desarrollo de este proyecto.

A los miembros de la mesa sinodal, por todas las aportaciones, sugerencias y observaciones realizadas, lo que enriqueció de forma significativa este trabajo.

Al Dr. Carlos Rubio Maya, a la Dra. Laura Alicia Ibarra Bracamontes, al Dr. Crisanto Mendoza Covarrubias y al Dr. J. Jesús Pacheco Ibarra, por ser parte fundamental en mi preparación en esta etapa de mi vida, ofreciendo sus conocimientos con una sincera sonrisa.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca de manutención otorgada, lo que coadyuvó a realizar este proyecto.

Al proyecto de la Red de Bioingeniería.

A PROMEP, con el Proyecto de Red Temática: Investigación de Materiales aplicables en Bioingeniería (**UMSNH-CA-190, UASLP-CA-9, y UMSNH-CA-141**).

Dedicatoria

A Dios

Por darme la fortaleza necesaria para continuar en el camino, dándome salud y amor a raudales, y de vez en cuando, tristezas, para mantener la humildad y reconocer que sin él es imposible lograr satisfacciones verdaderas.

A mi esposo Juan Carlos Coyotzi Mendoza

Porque desde que estoy a su lado he descubierto que el egoísmo desaparece cuando el amor es verdadero. Por su apoyo, sus palabras de aliento y por iluminar mis días con esa sonrisa que me atrapa y provoca que desee caminar a su lado toda la vida. ¡Gracias mi amor!

A mi hijo Carlos Adrián

Por su alegría, sus travesuras, sus besos y abrazos que me impulsan a mejorar día a día para educarlo con el ejemplo. ¡Te amo pequeño!

A mis padres, la Sra. Yolanda Méndez Chávez y el Sr. Trinidad Zurita Torres

Porque son y siempre serán ejemplo perfecto a seguir en todos los ámbitos; gracias por hacer de mí una mujer tenaz y consciente de mis capacidades. Los amo, admiro y respeto.

A mis hermanos y suegros

Ya que están al pendiente de nuestras necesidades, y siempre ofrecen un hombro para apoyarnos en lo que se precise. ¡Mil gracias!



Índice

Tema	Página
Glosario	1
Abreviaturas empleadas	5
Resumen	6
Abstract	7
Introducción	8
Planteamiento del problema	9
Justificación	10
Hipótesis	11
Objetivos	12
Metodología	13
Capítulo I. Antecedentes	15
I.1. Nanopartículas, nanociencia y nanotecnología	16
I.2. Óxidos metálicos	18
I.2.1. Óxidos de hierro	20
I.2.2. Hematita	21
I.2.3. Alúmina	23
I.3. Materiales intermetálicos	24
I.3.1. Intermetálico aluminuro de hierro	25



I.4. Métodos de síntesis de nanopartículas	26
I.4.1. Método sol-gel	27
I.4.2. Deposición química en fase de vapor (CVD)	28
I.4.3. Método hidrotermal	29
I.4.4. Método electroquímico	30
Capítulo II. Estado del arte	32
II.1. Síntesis de óxidos	32
II.2. Obtención de intermetálicos Fe-Al	35
Capítulo III. Marco Teórico	37
III.1. Métodos	37
III.1.1. Método sol-gel	37
III.2. Instrumentación	41
III.2.1. Síntesis del material nanoestructurado	41
III.3. Reactivos, mecanismos de reacción y metodología.	42
III.3.1. Óxidos metálicos Fe_2O_3 y Al_2O_3	42
a) Solvente: etanol, relación estequiométrica Fe:Al (1:1.7)	44
b) Solvente: etanol, relación estequiométrica Fe:Al (1:1)	45
c) Solvente: tetrahidrofurano (THF), relación estequiométrica Fe:Al (1:1)	45
d) Solvente: propanol, relación estequiométrica Fe:Al (1:1)	46
III.3.2. Reacción redox	46
III.4. Técnicas de caracterización	47
III.4.1. Análisis térmico diferencial y termogravimetría (DSC/TGA)	47
III.4.2. Difracción de rayos X (DRX)	48



III.4.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	49
III.4.4. Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)	49
Capítulo IV. Resultados y discusión	50
IV. 1. Resultados	50
IV.1.1. Solvente: etanol, relación estequiométrica Fe:Al (1:1.7)	50
IV.1.2. Solvente: etanol, relación estequiométrica: Fe:Al (1:1)	57
IV.1.3. Solvente: tetrahidrofurano (THF), relación estequiométrica: Fe:Al (1:1)	60
IV.1.4. Solvente: propanol, relación estequiométrica: Fe:Al (1:1)	64
IV.1.5. Reacción redox	67
IV. 2. Discusión	69
Capítulo V. Conclusiones	72
Capítulo VI. Posibles aplicaciones	75
VI.1. Biomateriales	75
VI.2. Nanomedicina	77
Referencias	79
Acciones de difusión	88
Trabajos futuros	88
Anexos	89
I. Artículo enviado para publicación	89



Índice de figuras

Figura	Descripción	Página
1	Metodología empleada en la síntesis sol-gel para la obtención de hematita y alúmina	14
2	Esquema de un material compuesto	16
3	Ejemplos de escalas dimensionales. Ilustración de la escala “nano”	16
4	Imágenes de TEM, acompañadas por las simulaciones representativas de algunas morfologías de nanoestructura	17
5	Materiales y estructuras inteligentes	19
6	Orden hexagonal de los cationes metálicos del cristal de la hematita	21
7	Células madre de hierro que se mueven con magnetos	22
8	Estructura del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	23
9	Prótesis dental con alúmina	24
10	Representación de los métodos para obtener nanopartículas metálicas	27
11	Versatilidad del método sol-gel	28
12	Dispositivo de recubrimiento CVD con calefacción de metal	29
13	Dispositivo para reacciones hidrotermales	30
14	Dispositivo del método electroquímico	31
15	Diagrama de flujo de las principales fases de un procesado sol-gel	37



16	Proceso sol-gel	39
17	Esquema del proceso realizado	40
18	Ilustraciones del equipo experimental	41
19	Espectro FTIR del sol obtenido a 10 horas de reacción química, solvente etanol, estequiometría 1:1.7	50
20	Espectro FTIR del sol obtenido a 37, 54 y 72 horas de reacción química, solvente etanol, estequiometría 1:1.7	51
21	Resultados DSC/TGA de la muestra sintetizada por el método sol-gel	52
22	Espectro de DRX de la muestra sintetizada por sol-gel durante: a) 10 y b) 37 horas respectivamente; solvente etanol, estequiometría 1:1.7 y sinterizadas a 400°C, 800°C y 1100°C	53
23	Espectro de DRX de la muestra sintetizada por sol-gel durante: a) 54 y b) 72 horas respectivamente; solvente etanol, estequiometría 1:1.7 y sinterizadas a 400°C, 800°C y 1100°C	54
24	Imágenes de MEB de la muestra sintetizada por sol-gel durante 10 horas, solvente etanol, estequiometría 1:1.7 y sinterizada a: a) 400°C, b) 800°C y c) 1100°C, c) cuantificación EDS de algunos puntos mostrados en la figura 22c	55
25	Imágenes de MEB de la muestra sintetizada por sol-gel durante 37 horas, solvente etanol, estequiometría 1:1.7 y sinterizada a: a) 400°C, b) 800°C, c) 1100°C, d) 1100°C con magnificación de 10000X. El mapeo de elementos presentes se muestra en e) y f)	56
26	Imágenes de MEB de la muestra sintetizada por sol-gel durante 54 horas, solvente etanol, estequiometría 1:1.7 y sinterizada a: a) 400°C, b) 800°C y c) 1100°C, d) cuantificación EDS de algunos puntos mostrados en la figura 24 c	57
27	Espectro FTIR del sol obtenido a 72 horas de reacción química, solvente etanol y estequiometría 1:1	58



28	Espectro de DRX de la muestra sintetizada por sol-gel durante 72 horas de reacción química, solvente etanol, estequiometría 1:1 y sinterizadas a 400°C, 800°C y 1100°C	59
29	Imágenes de MEB de la muestra sintetizada por sol-gel durante 72 horas de reacción química, solvente etanol, estequiometría 1:1 y sinterizadas a: a) 400°C, b) 800°C y c, d) 1100°C	60
30	Espectro FTIR del sol obtenido a 72 horas de reacción química, con solvente THF y estequiometría 1:1.	61
31	Espectro de D67RX de la muestra sintetizada por sol-gel durante 72 horas de reacción química, solvente THF, estequiometría 1:1 y sinterizadas a 400°C, 800°C y 1100°C	62
32	Imágenes de MEB de la muestra sintetizada por sol-gel durante 72 horas de reacción química, solvente THF, estequiometría 1:1 y sinterizadas a: a) 400°C, b) 800°C y c) 1100°C, d) cuantificación EDS general de la muestra	63
33	Espectro FTIR del sol obtenido a 72 horas de reacción química, solvente propanol y estequiometría 1:1	65
34	Difractograma de RX de la muestra sintetizada por sol-gel durante 72 horas de reacción química, solvente propanol, estequiometría 1:1 y sinterizadas a 400°C, 800°C y 1100°C	66
35	Imágenes de MEB de la muestra sintetizada por sol-gel durante 72 horas de reacción química, solvente propanol, estequiometría 1:1 y sinterizadas a: a) 400°C, b) 800°C y c, d) 1100°C	67
36	Difractograma de RX del compuesto obtenido mediante reacción redox	68
37	Imágenes de MEB de la muestra sintetizada por reacción redox durante 22 días: a) 15000X, b) 50000X, c) mapeo de los elementos presentes Al y Fe d) espectro químico de la muestra en ampliación a 15000X	69



Índice de tablas

Tabla	Descripción	Página
1	Equipo e instrumentación empleada para método sol-gel	42
2	Compuestos precursores de reacción sol-gel	42
3	Reactivos reacción redox	46
4	Resultados síntesis método sol-gel	70
5	Resultados síntesis redox	71
6	Aplicaciones en medicina de materiales sintéticos y materiales naturales modificados	76
7	Materiales utilizados frecuentemente para implantes óseos	77



Glosario

Aerosol: suspensión coloidal de partículas sólidas en un gas. Si las partículas dispersas son líquidas se le llama niebla, y si las partículas son sólidas se le llama humo.

Alcóxido metálico: también llamados alcoholatos ya que se obtienen a partir de los alcoholes a partir de su desprotonación. Son compuestos del tipo R-O-M donde R es un grupo alquilo, O un átomo de oxígeno y M un átomo metálico.

Aluminuro de hierro: compuestos formados por Al y Fe.

Alúmina: u óxido de aluminio. Junto con la sílice, es el componente más importante en la constitución de las arcillas y los esmaltes, confiriéndoles resistencia y aumentando su temperatura de maduración.

Apróticos: son disolventes polares que no tiene enlaces O-H o N-H. Este tipo de disolventes no dan ni aceptan protones. La acetona ($\text{CH}_3\text{-C(=O)-CH}_3$) y THF o Tetrahidrofurano son disolventes polares apróticos.

Biocompatibilidad: ausencia de reacciones alérgicas, inmunitarias, etc., en el contacto entre los tejidos del organismo y algunos materiales.

Biomateriales: materiales tolerados por el organismo, utilizados para prótesis y otros fines.

Catalizador: cuerpo capaz de producir la transformación catalítica.

Cerámico: sólidos, formados principalmente por un metal y un no metal, cuya unión entre átomos se da mediante enlaces iónicos o covalentes. Se forman calentando el compuesto químico y luego dejándolo enfriar.

CIC: estructura de Coordinación Iónica Cúbica, que presenta la fase FeAl.



Coalescencia: posibilidad de que dos materiales se unan en un solo cuerpo.

Cohesión: unión entre las moléculas de un cuerpo o sustancia.

Coloide: suspensión en el que la fase dispersa es tan pequeña (1-1000 nm) que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones entre las partículas son fuerzas muy pequeñas, como las de Van der Waals.

Composites: o materiales compuestos son materiales sintéticos de diferente fase (química o microestructural) que están mezclados heterogéneamente y que forman un material compuesto, como su nombre indica.

Condensación: transformación de un vapor en un líquido.

Corrosión: disolución anódica paulatina de los materiales por acción de agentes externos como el medio ambiente, tendiendo a tomar la condición original en la naturaleza.

Floculación: agregación de partículas sólidas en una dispersión coloidal, en general por la adición de algún agente.

Gelificación: obtención del estado que adopta la materia en dispersión coloidal cuando floclula o se coagula.

Hematita: el oligisto o hematita es un mineral compuesto de óxido férrico, cuya fórmula es Fe_2O_3 y constituye una importante mena de hierro ya que en estado puro contiene un 70% en volumen de este metal.

Híbrido: material compuesto en el que existen componentes orgánicos y componentes inorgánicos.

Hidrólisis: reacción que disocia el agua en H^+ y OH^- por la acción de sustancias que se combinan con una especie u otra.

Micrómetro: medida de longitud que equivale a la millonésima parte del metro (10^{-6}).

Nanómetro: medida de longitud que equivale a la milmillonésima del metro (10^{-9}).



Organometálico: compuesto en el que los átomos de carbono forman enlaces covalentes, es decir, comparten electrones, con un átomo metálico.

Oxidación: reacción química donde un metal o un no metal cede electrones.

Paramagnética: tendencia de los momentos magnéticos (espín u orbitales) a alinearse paralelamente a un campo magnético. Los materiales paramagnéticos sufren el mismo tipo de atracción y repulsión que los imanes normales, cuando están sujetos a un campo magnético. Sin embargo, al retirar el campo magnético, la entropía destruye el alineamiento magnético.

Polimerización: reacción química en la que dos o más moléculas se combinan para formar otra, en la que se repiten unidades estructurales de las primitivas y su misma composición porcentual cuando estas son iguales.

Precursor: sustancia que precede a las reacciones químicas.

Pulvimetalurgia: método de aleación metálica mediante el cual se incorporan polvos metálicos en otro metal.

Razón molar: cociente entre concentraciones molares.

Redox: toda reacción química en la que uno o más electrones se transfieren entre los reactivos, provocando un cambio en sus estados de oxidación.

Reducción: reacción química en la que una sustancia se reduce al combinarse con otra, de tal forma que gana electrones y disminuye su número de oxidación.

Síntesis química: proceso de obtención de un compuesto a partir de sustancias más sencillas.

Sol-gel: técnica química por vía húmeda ampliamente utilizada en ciencia de los materiales e ingeniería cerámica. Es una ruta química que inicia con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol), y la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel).



Sol: suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido.

Viscosidad: oposición de un fluido a las deformaciones tangenciales debida a las fuerzas de cohesión moleculares.



Abreviaturas empleadas

Abreviatura	Significado
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido, proveniente del inglés: Scanning Electronic Microscopy (SEM)
DRX	Difracción de Rayos X
FTIR	Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier, del inglés: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido, del inglés: Differential Scanning Calorimetry
TGA	Análisis termogravimétrico, proveniente del inglés: Thermal Gravimetric Analysis
MRI	Adquisición de Imagen mediante Resonancia Magnética, del inglés: Magnetic Resonance Imaging
LPC	Pulverización de Baja Presión, del inglés: Low Pressure Carburizing
EDS	Espectroscopía por Dispersión de Energía, proveniente del inglés: Energy Dispersion Spectroscopy
THF	Tetrahidrofurano
M	Molar
mL	Mililitros
nm	Nanómetros (1×10^{-9} metros)
μm	Micrómetros (1×10^{-6} metros)
Pa	Pascales
g	Gramos



Resumen

En este estudio se sintetizaron por el método sol-gel partículas de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) incrustados en una matriz de alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). El procesamiento tiene tres etapas: síntesis de sol, gelificación y calcinación.

Los precursores de la síntesis son cloruro férrico e isopropóxido de aluminio diluidos en diferentes solventes tales como etanol, propanol y tetrahidrofurano empleando ácido nítrico 6 M como catalizador. Se obtuvo el sol ensayándose diferentes tiempos de reacción: 10, 37, 54 y 72 horas, con agitación constante y con estequiometrias molares de 1:1 y 1:1.7, concluyéndose que desde 10 horas de reacción pueden producirse hematitas con una matriz porosa de alúmina.

Los productos obtenidos de la reacción se secaron a 60°C durante 24 horas, y fueron calcinados a temperaturas de 400°C, 800°C y 1100 °C por 4 horas cada uno.

Adicional a la síntesis vía sol-gel, se propuso una síntesis por reacción redox para la obtención de un intermetálico trialuminuro de hierro, FeAl_3 , el cuál tuvo un tiempo de reacción de 22 días y cuyos precursores fueron papel aluminio comercial y cloruro férrico; el solvente empleado fue una mezcla de tolueno/THF en proporción 75:25 y como catalizador, ácido clorhídrico concentrado. La reacción se secó a 60°C, y posteriormente se le dio un tratamiento térmico a 1100°C.

Para caracterizar y corroborar los productos obtenidos como resultado de las distintas síntesis, se utilizaron técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (FTIR), y microscopía electrónica de barrido (MEB).

Palabras claves: Nanopartículas, hematita, alúmina, sol-gel, aluminuro de hierro, composites



Abstract

In this study were synthesized by the sol-gel method, particles of hematite (α - Fe_2O_3) embedded in a matrix of alumina (α - Al_2O_3). The process has three stages: synthesis of sol, gelation and calcination.

The precursors of the synthesis are ferric chloride and aluminum isopropoxide diluted in different solvents such as ethanol, propanol and tetrahydrofuran, using 6 M nitric acid as a catalyst. The sol was obtained with constant stirring assayed at different reaction times: 10, 37, 54 and 72 hours, with molar stoichiometries of 1:1 and 1:1.7, concluding that for 10 hours of hematite reaction it can be obtained a porous alumina matrix.

The products obtained from the reaction were dried at 60 ° C for 24 hours, and were calcined at temperatures of 400°C, 800°C and 1100°C during 4 hours each.

In addition, to using sol-gel synthesis, a redox reaction synthesis for obtaining an iron trialuminide FeAl_3 intermetallic, was done. The precursors were aluminium foil, ferric chloride, as solvent employed a mixture of toluene/THF in proportion 75:25 and concentrated hydrochloric acid as catalyst. The time reaction was 22 days and then, it was dried at 60°C, and was subsequently given a heat treatment at 1100°C.

To characterize and confirm the products obtained as a result of different synthesis, x-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM) techniques were used.

Key words: Nanoparticles, hematite, alumina, sol-gel, iron aluminide, composites.



Introducción

El presente proyecto propone una síntesis química de materiales nanocompuestos de hierro (Fe) y aluminio (Al) por el método sol-gel, así como la obtención del intermetálico trialuminuro de hierro FeAl_3 mediante una reacción simple tipo redox.

El trabajo está dividido en seis capítulos. El primer capítulo indica los antecedentes considerados en la propuesta de esta investigación, los términos básicos del conocimiento y una breve descripción del método utilizado en la síntesis. El segundo capítulo es el estado del arte, es decir, las investigaciones relacionadas con el tema tratado hasta la fecha, y que sirvieron de soporte para la creación de este documento. El capítulo tres es el marco teórico en el que se tiene toda la información referente a los métodos, instrumentación, reactivos, mecanismos de reacción y metodologías empleadas en las síntesis propuestas, así como las técnicas de caracterización que se utilizaron para corroborar los productos obtenidos. En el capítulo cuatro se muestran los resultados de las síntesis por los métodos sol-gel y redox y la discusión respectiva a ellos, empleando las caracterizaciones de microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía infrarroja (FTIR) y difracción de rayos X (DRX); mientras que en el capítulo cinco se facilitan las conclusiones obtenidas y cerrando con el capítulo seis en el que se indican las posibles aplicaciones que se pudiesen considerar para los materiales producidos.

Los alcances que posee este proyecto son amplios, ya que se ofrece una alternativa económica, sencilla y de fácil adquisición de equipos, para la obtención de materiales nanocompuestos de Fe y Al.



Planteamiento del problema

Formar un material híbrido nanoestructurado de óxidos metálicos por medio de síntesis química por sol-gel mediante alcóxidos precursores.

En términos generales, el material híbrido nanoestructurado, estará formado por una matriz de alúmina con adiciones de partículas cerámicas de hematita de escala nanométrica.

El aspecto importante en el diseño y desarrollo de un material híbrido nanoestructurado, recaerá en la funcionalidad para lo cual se diseñe, y en este sentido, la incorporación de la fase inorgánica tendrá un efecto muy importante. En esta propuesta se contempla incorporar una fase cerámica, la cual presenta un alto desempeño ante la corrosión, lo cual minimiza la liberación de iones metálicos al medio que lo contenga. En forma particular, los intermetálicos de base FeAl, han presentado una excelente respuesta de resistencia a la corrosión, principalmente a altas temperaturas, sin embargo el uso de estos materiales se ha limitado por sus bajas propiedades mecánicas a temperatura ambiente, resultando principalmente en fragilización al hidrógeno y baja coalescencia entre granos. Afortunadamente se han obtenido mejoramientos en las propiedades mecánicas mediante la modificación del tamaño de grano, así como la cantidad de aluminio en la aleación como una dependencia directa, la cual impacta también en las propiedades de la resistencia a la corrosión [1].

De acuerdo a lo anterior, en este proyecto se plantea realizar la investigación básica sobre la síntesis de una fase híbrida cerámica, mediante la síntesis por el método sol-gel a base de alcóxidos metálicos; así como propone una síntesis de un intermetálico base FeAl, por medio de una reacción química redox; buscando obtener un mejoramiento sustancial en las propiedades fisicoquímicas de los materiales nanoestructurados. Los materiales desarrollados serán caracterizados mediante el análisis microestructural y fisicoquímico empleando las técnicas correspondientes.



Justificación

Las nanopartículas de óxidos metálicos presentan mejores propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas, químicas y físicas en relación a las de sus homólogas de tamaño volumétrico. Dichas propiedades dependen de manera directa de los cambios estructurales que experimentan las partículas cuando se acercan a la escala nanométrica. Esta disminución de tamaño genera una mayor disponibilidad de átomos superficiales, un incremento en volumen del límite de los granos y la formación de niveles discretos de energía [2].

Las nanopartículas magnéticas de óxido de hierro constituyen en la actualidad uno de los sistemas más prometedores dentro del campo de la biomedicina [3]. La hematita (Fe_2O_3), muestra una alta resistencia a la corrosión utilizándose también en fluidos magnéticos [4,5]. La utilización de las nanopartículas magnéticas como agentes de contraste en MRI (Adquisición de imágenes mediante Resonancia Magnética), es posible, debido a la propiedad que tienen de acortar el tiempo de relajación longitudinal y transversal de los protones del agua que están a su alrededor al aplicarles un campo magnético estático y uniforme. Mediante esta técnica, es posible diagnosticar el cáncer de hígado, bazo o nódulos linfáticos [6-10]. Además, el uso de las nanopartículas magnéticas permite calentar directamente las células cancerígenas mediante el uso de campos magnéticos alternos permitiendo un tratamiento más localizado. El tumor se destruye porque el tratamiento con un fármaco determinado, es más efectivo si se alcanzan los 42°C durante un periodo mínimo de 30 minutos [11,12].

Por otro lado, los materiales de óxidos nanoporosos han sido estudiados debido a que sus propiedades estructurales se utilizan para diferentes propósitos y en ocasiones se han manipulado como soportes para medios catalíticos y fotocatalíticos. Tales materiales pueden ampliar sus expectativas de aplicabilidad al introducir dentro de los poros algún material que pueda alterar las propiedades iniciales. Se han empleado como recursos biológicos para reproducir materiales biocompatibles y como portadores biológicos [13].



El intermetálico Fe-Al, presenta características necesarias de biocompatibilidad, aunque en la actualidad debido al método de obtención que emplea altas temperaturas, favoreciendo rupturas intercristalinas que modifican su estructura no sea adecuado su empleo para el rubro de ósteoprótesis como un elemento estructural. Siendo por esto la necesidad de acudir a la ciencia de los nanomateriales para hacer la síntesis adecuada del intermetálico Fe-Al que provea las características deseadas sin los defectos microestructurales.

Cabe señalar además de que los aluminuros de hierro pueden sustituir con facilidad a los aceros inoxidable, siendo estos mucho más económicos, con una alta resistencia mecánica y densidad menor en comparación con los otros materiales a base de hierro.

Es por lo anterior que en este trabajo se pretende sintetizar nanopartículas magnéticas de hematita, encapsuladas dentro de una matriz porosa de alúmina que podrá servir en la liberación controlada de fármacos, con una posible utilización en aplicaciones biomédicas. Al mismo tiempo, se ofrece una vía simple de síntesis de nanopartículas de intermetálico base FeAl para probable uso en el rubro de ósteoprótesis.

Hipótesis

- 1. Es posible producir mediante síntesis química por sol-gel, un material nanoestructurado que incorpore metales (Al, Fe) en forma de óxidos; para obtener propiedades fisicoquímicas deseables en aplicaciones biomédicas, y así mismo mediante una reacción redox simple, es posible obtener un material intermetálico de base FeAl de tamaño de partícula nanométrica.*



Objetivos

Objetivo general

Desarrollar mediante síntesis química, por la ruta de sol-gel, materiales compuestos nanoestructurados cerámicos, como una alternativa en aplicaciones biomédicas y por medio de una reacción redox simple, obtener un material intermetálico de base FeAl.

Objetivos específicos

- Determinar el mecanismo de reacción química que describa el proceso para la formación de óxidos metálicos a partir del isopropóxido de aluminio y el tricloruro de hierro.
- Realizar la síntesis del material nanoestructurado metálico de base hematita-alúmina a través de la síntesis vía sol-gel.
- Realizar las caracterizaciones adecuadas que permitan observar la microestructura y las propiedades de los óxidos metálicos obtenidos, mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido y espectroscopías de análisis químico.
- Desarrollar un mecanismo de reacción para la síntesis química de un material intermetálico base FeAl.
- Realizar una síntesis redox que permita obtener un intermetálico de base FeAl.
- Realizar las caracterizaciones adecuadas para observar la microestructura y las propiedades del aluminuro de hierro obtenido.



Metodología

Los óxidos metálicos hematita-alúmina, se obtendrán por el método de síntesis química de sol-gel, realizando las caracterizaciones de identificación con las técnicas correspondientes. La metodología empleada (figura 1), se describe a continuación:

1. Revisión bibliográfica, estado del arte. Identificación de rutas de síntesis por vía húmeda de producción de los óxidos de hierro y de aluminio.
2. Diseño experimental. Determinación del número de experimentos o evaluaciones, así como la identificación de los parámetros relevantes en la síntesis, la caracterización, y la evaluación de los materiales compuestos.
3. Síntesis de materiales nanoestructurados metálicos de base hematita-alúmina, a través de la síntesis vía sol-gel mediante alcóxidos metálicos.
4. Caracterización de los óxidos metálicos mediante espectroscopías, microscopías y análisis térmico. Caracterización de la morfología, composición y tamaño de las partículas metálicas mediante MEB y DRX; de la composición y fases empleando DRX y FTIR.
6. Análisis y discusión de resultados.
7. Conclusiones y recomendaciones.

El intermetálico aluminuro de hierro, se obtendrá mediante una reacción básica redox, usando ácido clorhídrico como iniciador de la misma, para posteriormente hacer la caracterización pertinente mediante espectroscopías y microscopías.



Figura 1. Metodología empleada en la síntesis sol-gel para la obtención de hematita y alúmina.



Capítulo I. Antecedentes

La historia de la humanidad ha estado estrechamente ligada al tipo de materiales que cada sociedad ha desarrollado. Es por esto que se conocen varias etapas históricas en este sentido, sin que necesariamente exista una fecha exacta, o incluso, dándose en diferentes momentos en las diferentes sociedades humanas. Es así como encontramos en la historia a la “Edad de Piedra”, “La Edad de Bronce” y nuestra Era Actual, la cuál ha sido nombrada como la “Era de los Polímeros y la Electrónica”.

En la actualidad, el permanente desafío tecnológico requiere materiales cada vez más sofisticados y especializados, desarrollándose una gran cantidad de materiales de propiedades muy particulares.

No obstante, tanto la historia como el desarrollo de materiales, no se detiene. Actualmente se imponen los materiales compuestos, o composites [14]. En este tipo de materiales compuestos (figura 2) se utiliza una matriz dúctil (polimérica en la mayoría de los casos) y una fase resistente con la dureza promovida por fibras o partículas, lo cual puede ocasionar las mejoras de una o más de las propiedades siguientes: resistencia, dureza, reducción del peso, respuesta a temperaturas extremas, conducción o aislamiento térmico, respuesta química o comportamiento químico inerte, aislamiento o conducción electromagnética, resistencia a fractura, costo y fabricación [15].

Las nanopartículas inorgánicas son particularmente atractivas como piezas de construcción, debido a sus propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas únicas [16-21]. La síntesis y el ensamblado modular de nanopartículas permiten explotar sus propiedades únicas, lo que puede llevar a nuevas aplicaciones en diversas áreas de la salud y la tecnología.

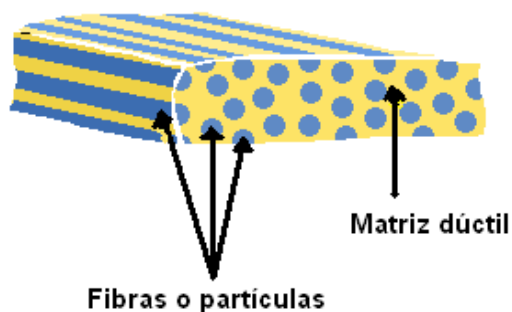


Figura 2. Esquema de un material compuesto

1.1. Nanopartículas, nanociencia y nanotecnología

El término “nanopartícula” se utiliza para describir una partícula en el intervalo de tamaño de 1 a 100 nm, en al menos una de las tres dimensiones posibles (figura 3). En este rango, las características físicas, químicas y propiedades biológicas de las nanopartículas cambian de manera fundamental respecto a las propiedades de los átomos y/o moléculas individuales y de la masa del material correspondiente.

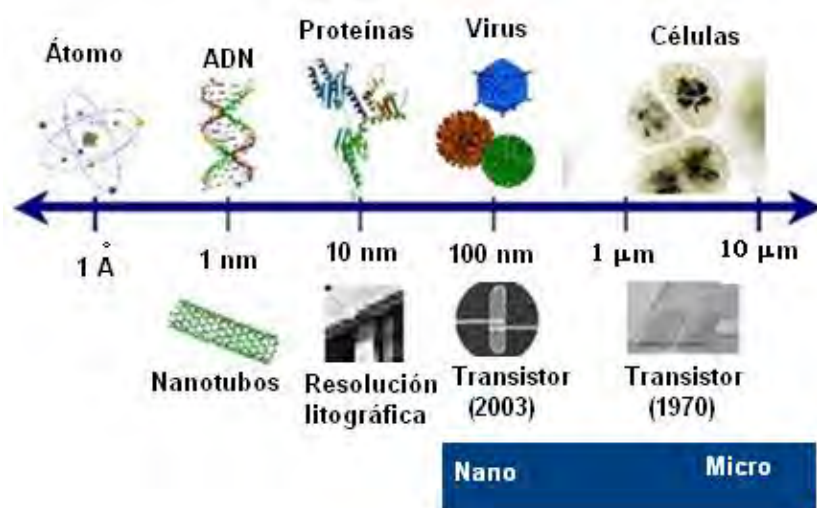


Figura 3. Ejemplos de escalas dimensionales. Ilustración de la escala “nano” [22].

Las nanopartículas pueden ser de materiales de diversa naturaleza química, como lo son metales, óxidos metálicos, silicatos, cerámicos, polímeros, sustancias orgánicas, carbono y biomoléculas. Las nanopartículas existen con morfologías diferentes, tales como esferas, cilindros, plaquetas, tubos, etc., (figura 4). Generalmente, se diseñan con modificaciones de superficie para satisfacer las necesidades de aplicaciones específicas [23].

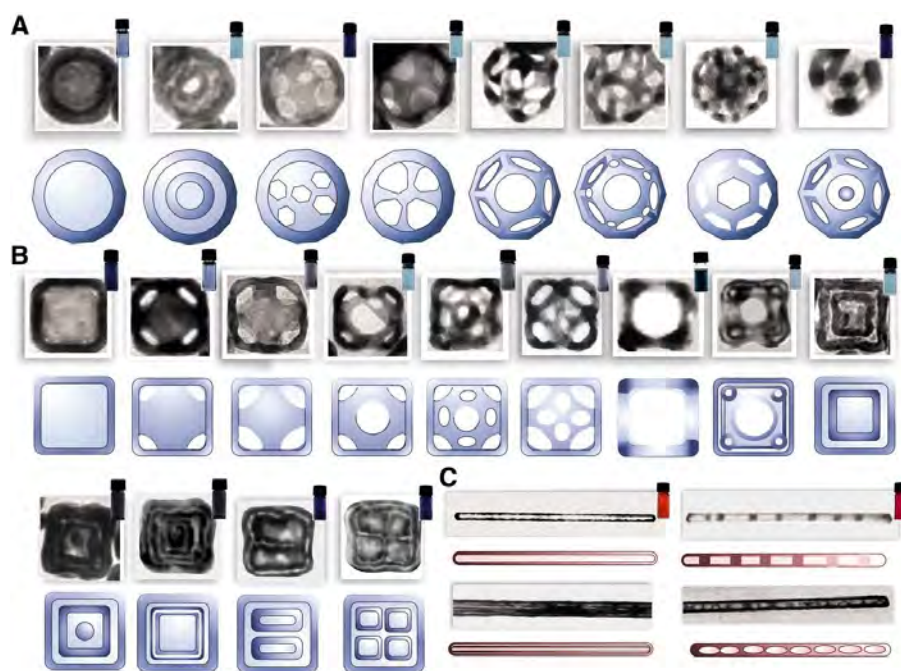


Figura 4. Imágenes de TEM, acompañadas por las simulaciones representativas de algunas morfologías de nanoestructura. Esféricas (A), cúbicas (B) y cilíndricas (C) [24].

La investigación sobre los nanomateriales ha evidenciado un gran interés en los últimos años debido a las nuevas oportunidades que se presentan en nanocompuestos, catálisis, remediación ambiental y sensores [25-29].

La naturaleza química y el tamaño de la nanopartícula controla el potencial iónico o la afinidad electrónica y por lo tanto las propiedades relacionadas con el transporte de



electrones. Para los metales, al disminuir el tamaño de las nanopartículas, las temperaturas de sinterización y fusión disminuyen, así como las propiedades fisicoquímicas de la interfase superficial, pudiendo incorporarse en una matriz sólida para proporcionar, por ejemplo, una mejor conducción térmica. Para algunos metales y óxidos metálicos, la disminución del tamaño de partícula mejora su comportamiento magnético [23].

La nanociencia y nanotecnología son dos de las áreas más promisorias en la actualidad. Estas áreas de investigación involucran a las ciencias: química, física, biología, medicina, ciencia de materiales, ingeniería, entre otras. El término nanociencia se define generalmente como el estudio científico de los fenómenos en la escala de 1 a 100 nm, que al ser escalado a niveles ingenieriles (macroestructurales) promueve un mejoramiento sustancial en las propiedades fisicoquímicas de los materiales.

Cuando el enfoque comienza desde la ciencia básica a las aplicaciones, el término común es el de nanotecnología. La nanotecnología es el estudio, diseño, desarrollo, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nivel manométrico, así como la explotación de fenómenos y propiedades de la dicha materia [22].

1.2. Óxidos metálicos

Los óxidos son las moléculas más comunes en nuestro planeta y se forman por la reacción de uno o más átomos de oxígeno con una gran variedad de elementos con los que se puede combinar en distintos grados de oxidación en función de sus estados de valencia.

A escala nanométrica estos compuestos generan un gran interés ya que su estructura se basa en cationes con distintos grados de valencia y vacantes de oxígeno que pueden ser ajustables, lo que hace que sus propiedades físicas, eléctricas, químicas e incluso ópticas a esta escala puedan ser conformadas durante su fabricación y por lo tanto presenten una

enorme utilidad como materiales “inteligentes” (figura 5), es decir materiales que presentan la capacidad de presentar diferentes propiedades en respuesta a distintas alteraciones del medio en que se encuentran.

Una de las características fundamentales de los óxidos semiconductores de tamaño de partícula nanométrica, es que presentan una área superficial muy grande con respecto a su volumen, lo que hace que además de poder presentar una alteración en las propiedades fisicoquímicas de la interfase, respecto al mismo óxido a escala macroscópica, presenten una alta sensibilidad a los cambios del entorno, lo que los hace idóneos como sensores, y que actualmente se pueden encontrar en diversas aplicaciones como las descritas en la figura 5.

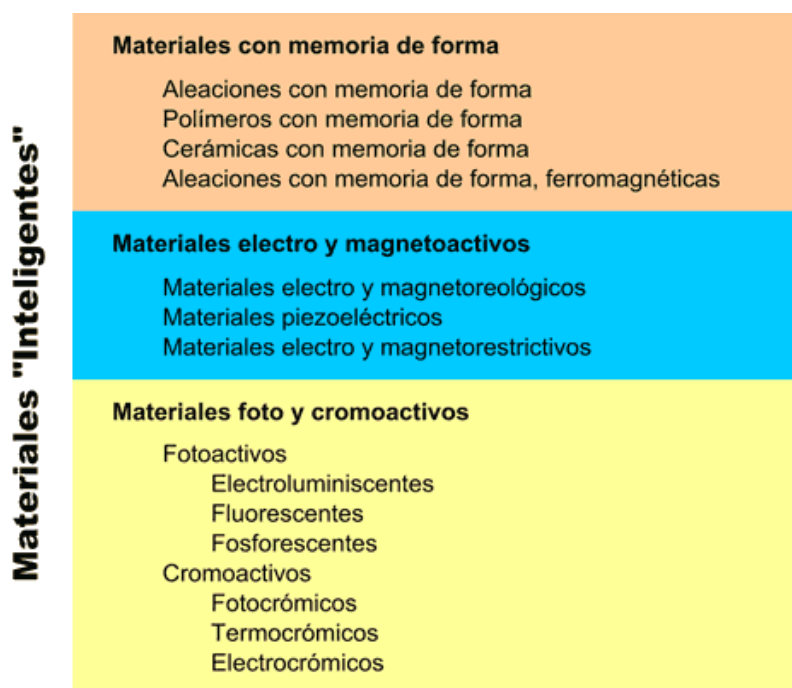


Figura 5. Materiales y estructuras inteligentes [30].

Los óxidos semiconductores nanoestructurados se relacionan como el futuro en el campo de los sensores de contaminantes ya que:



1. Se componen de materiales relativamente fáciles de obtener, y su fabricación presenta un costo mucho menor que el de los analizadores tradicionales.
2. Presentan una alta sensibilidad fisicoquímica y son capaces de detectar concentraciones muy bajas de contaminantes.
3. Necesitan de menor potencia eléctrica para su funcionamiento, del orden de miliwatios.
4. Tienen un tamaño y un peso mucho más reducido que los analizadores actuales, lo que unido a su bajo consumo eléctrico permiten incrementar su autonomía y portabilidad.
5. Presentan una larga durabilidad, lo que permite una reducción considerable en los costos de mantenimiento.

La comprensión y el control de todas estas propiedades exóticas constituyen en la actualidad un desafío y un camino prometedor para el estudio de otros fenómenos físicos y su aplicación en las nuevas tecnologías [31,32].

1.2.1. Óxidos de hierro

El hierro, como el metal de transición que es, tiene la capacidad de formar diversos compuestos oxidados, algunos de los cuales han sido usados por la humanidad desde tiempos muy lejanos como los pigmentos utilizados en las pinturas rupestres de un alero de la Puna de Jujuy [33].

Estos compuestos presentan una variada gama de colores que va desde el mineral prácticamente blanco (akaganeíta), hasta el negro intenso (magnetita), pasando por diversas tonalidades naranjas (lepidocrocita), rojos (hematita), marrones (goethita) y verdes (wustita). Se presentan como óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos, con o sin agua de hidratación y en estado ferroso o férrico, con propiedades físicas también bastante variadas, como aislantes, semiconductores y conductores; antiferromagnéticas, paramagnéticas o ferromagnéticas [34].

1.2.2. Hematita

La hematita, conocida también como óxido de hierro (III), especularita u oligisto [34], cuya fórmula química es $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tiene una masa de 70 % Fe y 30 % O; es hexagonal, del tipo del Al_2O_3 , con parámetros de red $a_0 = 5,038 \text{ \AA}$ y $c_0 = 13,74 \text{ \AA}$ (figura 6). Es paramagnética y aislante eléctrica, y las partículas tienen forma de plaquetas hexagonales u octogonales, variando su color de marrón rojizo (rojo sangre) a negra [35].

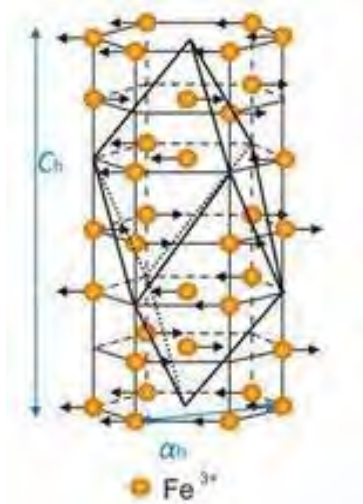


Figura 6. Orden hexagonal de los cationes metálicos del cristal de la hematita [36].

El uso de la hematita como pigmento en pinturas y barnices se encuentra muy extendido, debido a su buena resistencia ante la acción de ácidos y bases. Es un buen protector para interiores, exteriores y piezas metálicas. Resiste la acción del calor y los rayos ultravioleta y tiene la ventaja de los bajos costos en la obtención de la materia prima y de su procesamiento. La hematita también se usa ampliamente en cosmética, donde se prefiere en la forma sintética, ya que así se evita la presencia de trazas de arsénico que podrían producir daños en personas y animales. Igualmente, tiene uso como catalizador en diferentes procesos químicos; entre otros, se utiliza en la licuefacción de carbones bituminosos, en la deshidrogenación del etilbenceno, para la oxidación de alquilpiridinas y en la descomposición de peróxido de hidrógeno, habiéndose encontrado que las

condiciones en las que se obtiene la hematita determinan los parámetros de la subestructura y la composición de sus fases, lo que se relaciona con su acción catalítica.

A este compuesto se le atribuye un buen comportamiento como adsorbente lo que se aprovecha para la fabricación de sensores.

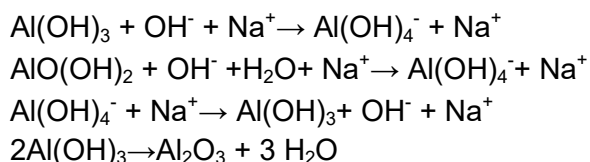
En el campo de la biotecnología, la hematita se ha utilizado para el tratamiento de aguas residuales y se han probado en animales tres suplementos alimenticios preparados con hematita, concluyendo que no presentan efectos cancerígenos [35]. Además se ha estudiado una nueva técnica que emplea magnetos, para darles dirección a las células para regenerar tejidos alimentando a las células madre con pequeñas partículas de óxido de hierro magnético de 15 nm de ancho, cubiertas de polietilenglicol para proteger a la célula de los daños; una vez dentro del cuerpo por la inyección intravenosa, se mueven con magnetos a un lugar particular en el cuerpo siguiendo su trayectoria con tinta fluorescente [37] (figura 7).



Figura 7. Células madre de hierro que se mueven con magnetos [37].

1.2.3. Alúmina

La alúmina es una materia prima sintética fabricada a partir de la bauxita por medio del proceso Bayer, cuyo contenido de Al_2O_3 es generalmente superior al 99%. Se pueden definir cuatro tipos distintos de alúmina: hidrargilita $\text{Al}(\text{OH})_3$, boehmita AlOOH , alúminas de transición (calcinadas a bajas temperaturas, 1000°C , con una estructura cristalográfica intermedia entre los hidratos y la alfa alúmina), y la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (calcinada a altas temperaturas mayores a 1100°C). De acuerdo a las siguientes reacciones del proceso Bayer [38]:



El óxido de aluminio presenta diversas formas polimórficas siendo todas ellas meta estables, a excepción de su fase de alta temperatura ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). El $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, o corindón, es la única fase estable termodinámicamente hablando, del óxido de aluminio. Esta fase presenta una elevada dureza, siendo el mineral más duro existente después del diamante [39]. La $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cristaliza en el sistema hexagonal-romboédrico (figura 8).

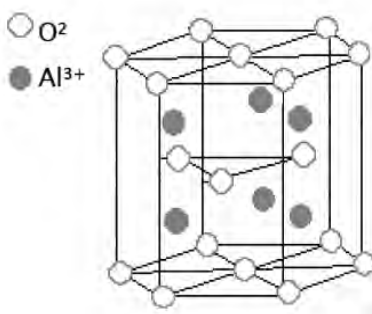


Figura 8. Estructura del $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [40].

La alúmina es un material cerámico con excelentes propiedades fisicoquímicas y tiene amplias aplicaciones tanto funcionales como estructurales. Las propiedades de la alúmina

dependen en gran medida de la síntesis y procesamiento; sus propiedades mecánicas están en función de la microestructura, tipo y forma de refuerzo, entre otras [41].

La alúmina tiene usos importantes como catalizador y portador de catalizadores, como abrasivo, y para preparar materiales refractarios, la alúmina activada es empleada para la remoción de fluoruros en el agua [42], y por su excepcional dureza es usado en el área médica en prótesis dentales de apariencia real (figura 9), siendo por lo tanto, un material biodegradable y bien tolerado por el entorno biológico [43].



Figura 9. Prótesis dental con alúmina [44].

1.3. Materiales intermetálicos

Por muchos años el desarrollo de las aleaciones para servicio a alta temperatura en términos de resistencia mecánica y resistencia a la oxidación se ha basado en los metales hierro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co) y titanio (Ti), pero a pesar de los avances realizados en las tecnologías de fabricación y control microestructural de los materiales, no ha sido posible un aumento efectivo de la temperatura de operación de estas aleaciones. Esta necesidad ha estado impulsando la investigación y desarrollo de materiales alternativos, con mayor resistencia y ligereza, además de una temperatura de operación mayor comparada con las aleaciones existentes.

Uno de los materiales considerados para cubrir esta demanda son los materiales intermetálicos, motivo de estudio durante los últimos 30 años [45-49]. Estos presentan una variedad de combinación de propiedades que los hace interesantes y prometedores para cubrir estas necesidades.



1.3.1. Intermetálico aluminuro de hierro

El estudio de los aluminuros de hierro comenzó en la década de 1980, cuando se observó que los intermetálicos Fe_3Al y FeAl presentaban buena resistencia mecánica en operaciones con elevadas temperaturas, suscitándose por ellos un gran interés en la industria aeroespacial. El desarrollo de este intermetálico se debe a sus buenas propiedades de resistencia a la corrosión, densidad, resistividad eléctrica, amplio intervalo de fusión (entre 1200°C - 1400°C) y nula toxicidad.

Las aplicaciones más importantes de los aluminuros de hierro provienen de su alta resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas y en ambientes agresivos, en los que las aleaciones Fe-Cr-Ni y otras; sufren importantes procesos de degradación a altas temperaturas. Los aluminuros de hierro son resistentes a la carburización, sulfidación, oxidación y en medios de sales fundidas [50].

Dentro de los compuestos intermetálicos, el FeAl presenta algunas ventajas sobre algunos otros compuestos intermetálicos. Algunas de estas son: el ahorro de materiales estratégicos, atractiva resistencia mecánica a temperaturas elevadas, una baja densidad combinada con un elevado punto de fusión. Sin embargo, su pobre ductilidad y fragilización por el medio ambiente ha frenado la aplicación potencial de este tipo de materiales.

El desarrollo exitoso de nuevos materiales basados en los compuestos intermetálicos depende fuertemente del mejoramiento de la ductilidad y tenacidad. Los esfuerzos encaminados a lograr estas mejoras se realizan actualmente por varias rutas: adiciones de elementos en solución sólida, modificación de la estructura cristalina, reforzamiento de los límites de grano por microaleación, refinamiento del tamaño de grano y aproximación a un monocristal. Se ha demostrado que la fragilidad de estos compuestos no se debe a propiedades intrínsecas del material, por lo que se hace necesario profundizar en los mecanismos de deformación y fragilización que se presentan en este tipo de materiales. Su posible ductilización permitiría su aplicación en usos estructurales, con los beneficios



económicos inherentes a la sustitución de materiales por otros más baratos y de menor densidad manteniendo las propiedades mecánicas y la resistencia a la oxidación.

Amils et al., y Morris et al., han demostrado que el tamaño de partícula de los aluminuros de hierro es significativa y que se encuentra ligada con propiedades de ductilidad y resistencia [51, 52]. Por lo que puede conjeturarse que al reducir el tamaño de partícula al régimen nanométrico la resistencia del material se incrementará como lo define el efecto Hall-Petch [52] (ecuación 1) y que ha sido observado en sistemas metálicos e intermetálicos como el cobre (Cu), hierro (Fe), cromo (Cr), aluminuro de níquel (NiAl) y trialuminuro de niobio (NbAl₃) [53-57].

$$\sigma_0 = \sigma_i + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad \text{Ecuación (1)}$$

Dónde:

σ_0 es el esfuerzo de cedencia

d es el diámetro promedio de la partícula

1.4. Métodos de síntesis de nanopartículas

Los principales métodos de laboratorio empleados en la preparación de nanopartículas son: condensación controlada por evaporación laser (LVCC), descarga de arco, y pulvimetalurgia [58-62], sin embargo, ninguno de estos métodos ofrece la facilidad de producirlos a una gran escala para aplicaciones funcionales y estructurales.

Existen diversos métodos para la síntesis de nanopartículas y estructuras, pero es importante hacer una diferenciación entre aquellos métodos que son químicos (en los que la producción de nanoestructuras se deben principalmente a reacciones químicas en condiciones especiales de presión, acidez, temperatura, etc.) y aquellos que son físicos (es decir, la producción de nanopartículas se debe mayormente a fenómenos físicos). En la figura 10 se muestran los métodos para la obtención de nanopartículas metálicas.

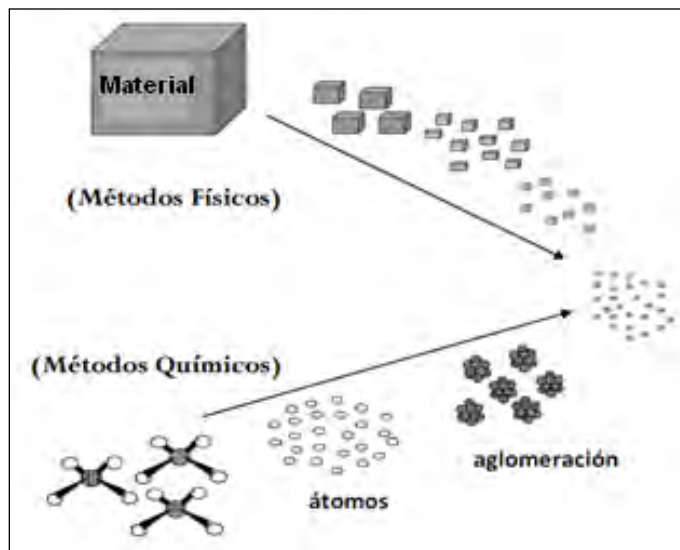


Figura 10. Representación de los métodos para obtener nanopartículas metálicas [60].

Entre los métodos de producción químicos los más frecuentemente utilizados son: el método sol-gel, por deposición química en fase de vapor (CVD), el método hidrotermal y el método electroquímico [63-67]. Ahora, entre los llamados métodos físicos se pueden incluir los de: sputtering, de descarga de arco, por condensación controlada por evaporación laser (LVCC), ablación por haz de electrones y el método de condensación en gas inerte [58-62].

1.4.1. Método sol-gel

El proceso sol-gel implica la hidrólisis, condensación y descomposición térmica de alcóxidos metálicos o precursores metálicos en solución [67]. En este proceso, los precursores forman una solución estable con todos los reactivos necesarios, el cual se conoce como el sol. Posteriormente, el sol se somete a hidrólisis y condensación para formar una estructura de red (gel), lo que resulta en un incremento en la viscosidad. Para controlar la cinética de las reacciones se puede utilizar agua, alcohol, ácido o base.

Mediante el cambio de los valores de la concentración, la temperatura y el pH de los precursores puede ajustarse el tamaño de las partículas. Después de la formación de gel, se requiere una etapa de envejecimiento para permitir la formación de una masa sólida. La etapa de envejecimiento puede llevar varios días en los que se expulsa el disolvente. Por último, el gel se somete a un tratamiento térmico para descomponer los precursores orgánicos y eliminar los reactivos volátiles y así producir las nanopartículas deseadas [68].

En la figura 11, se observa la versatilidad que presenta la técnica sol-gel al ser un método que permite la obtención de coloides, polímeros, partículas, recubrimientos, fibras y bloques.

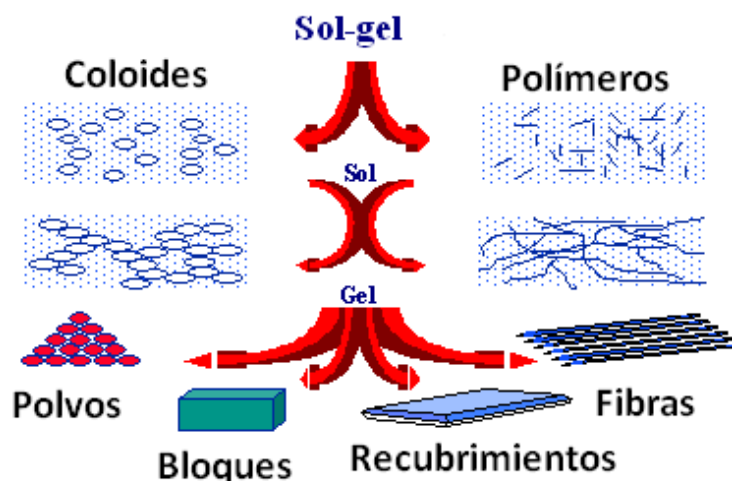


Figura 11. Versatilidad del método sol-gel [69].

1.4.2. Deposición química en fase de vapor (CVD)

El método CVD se utiliza para formar partes estructurales densas o recubrimientos usando la descomposición de gases de presiones de vapor relativamente altas. Los componentes gaseosos a ser depositados, son transportados hacia la superficie del

sustrato donde ocurre la reacción química/deposición activada térmicamente. El dispositivo de recubrimiento CVD con calefacción de metal se observa en la figura 12.

Las etapas en las que consiste este método son las siguientes:

1. Los gases se introducen en la cámara de reacción
2. Las especies gaseosas se mueven hacia el sustrato
3. Los reactantes se absorben por el sustrato
4. Ocurren las reacciones químicas de formación de película
5. Deabsorción y remoción de gases [70].

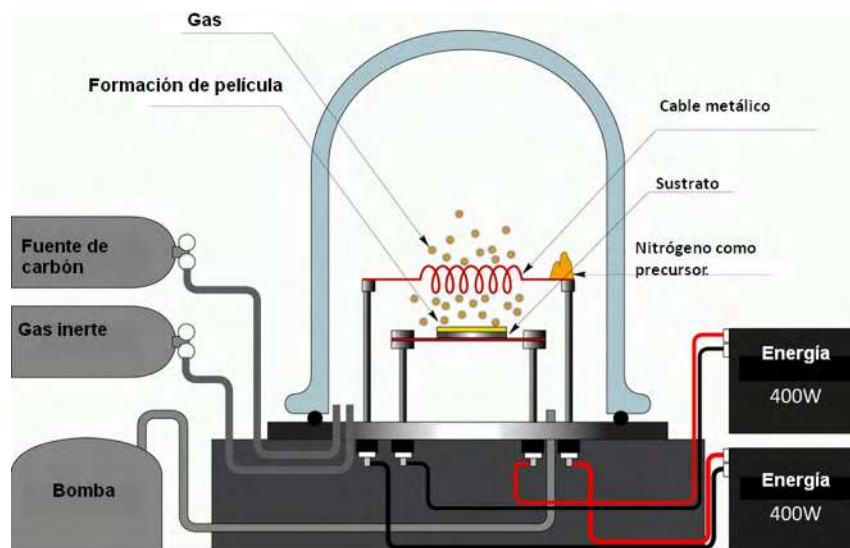


Figura 12. Dispositivo de recubrimiento CVD con calefacción de metal [70].

1.4.3. Método hidrotermal

Proceso mediante el cual una disolución es introducida en un recipiente cerrado y calentado por encima de su punto de ebullición, lo que hace generar una presión superior a la atmosférica [71]. Su principal ventaja es que consigue sintetizar partículas en la forma

física y química deseada. Sus principales desventajas son que requiere una elevada presión, un elevado tiempo de reacción y que es difícil sintetizar compuestos multicomponentes.

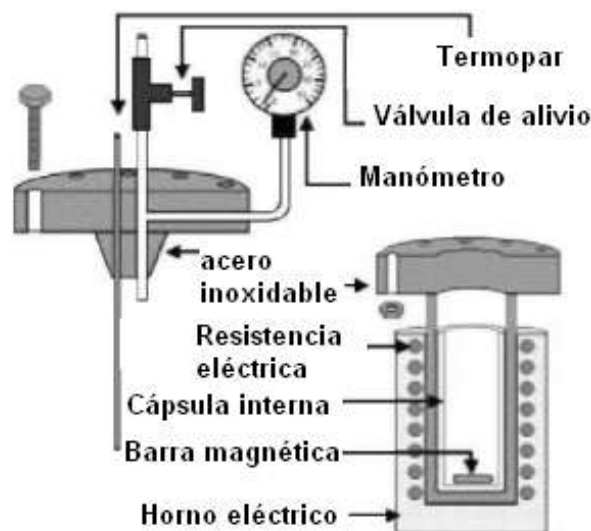


Figura 13. Dispositivo para reacciones hidrotermales [72].

1.4.4. Método electroquímico

Según lo indicado por Reetz y Helbig [73], en su investigación, la síntesis de las nanopartículas consistió en oxidar el ánodo para generar los cationes del metal, los cuales migran al cátodo donde son reducidos nuevamente a su estado de oxidación cero, generándose los adátomos, es decir, átomos metálicos adsorbidos sobre la superficie. Luego se forman los agregados metálicos fuera de la capa interna de Helmholtz donde son estabilizados. En general en las síntesis reportadas por ellos se utiliza un sistema con dos electrodos sumergidos en una solución de electrolito, teniendo un cátodo de platino y un ánodo de sacrificio constituido por el metal, a partir del cual se van a generar las nanopartículas.

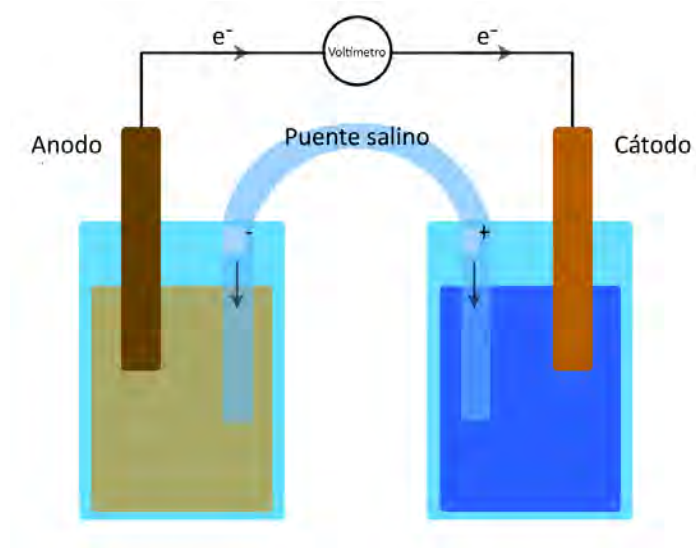


Figura 14. Dispositivo del método electroquímico.



Capítulo II. Estado del arte

En los tiempos recientes, se han presentado varios trabajos y estudios relacionados con los óxidos metálicos como la hematita (Fe_2O_3) y la alúmina (Al_2O_3), así como relacionadas con la obtención de intermetálicos base Fe-Al, y las posibles aplicaciones en las áreas de la ciencia y la tecnología.

A continuación se describe una breve reseña de los trabajos que anteceden el trabajo de investigación de esta tesis.

II.1. Síntesis de óxidos

En el año de 1998, Ennas et al., [74] desarrollaron un compuesto de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ mediante un método de gelificación usando nitrato de tetraetoxisilano y hierro (III) como material precursor. El gel seco se trató a temperaturas crecientes, y las muestras se caracterizaron por DRX, TEM, y espectroscopía Mössbauer. Obteniendo partículas de óxido de hierro amorfo de tamaño nanométrico (de 3 a 4 nm). El calentamiento de las muestras a temperaturas más elevadas ($T > 700^\circ\text{C}$) dio lugar a un pequeño aumento del tamaño de partícula. Las caracterizaciones por XRD y TEM mostraron la formación de partículas cristalinas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. El aumento de la temperatura dio lugar a la formación de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

En el año 2002, Raming et. al., [75]; sintetizaron partículas nanométricas de hematita mediante disolución de sales férricas en ácido hidroc্লórico y calentando a 100°C , mediante reacciones de hidrólisis. Se obtuvieron nanopartículas de hematita superparamagnética, con morfología definida y tamaño aproximado de 41 nm de diámetro. En el mismo año, Moreno et. al., [76] publicaron la preparación de nanocompuestos de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ utilizando un procedimiento de sol-gel, a partir de nitrato de hierro y trietilortosilicato. La adición de ácidos a los soles resultó en una manera de aumentar el tamaño de partícula, de mantener una concentración de hierro baja, y para



la correcta distribución del tamaño de partícula de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en el material compuesto de vidrio.

En el año 2003; Clappsadle et. al., [77] describieron la síntesis de materiales nanocompuestos de óxido mixto de Fe-Si en los que el óxido de hierro (III) fue el componente principal. En una síntesis típica, el cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) precursor de óxido de hierro, se mezcló con un precursor de sílice, tetrametil-o tetraetilortosilicato, en etanol y se gelificó empleando un epóxido orgánico. Los materiales resultantes mostraron una composición de partículas de óxido/sílice de hierro (III) con tamaño de 5 a 20 nm dependiendo del epóxido utilizado para la gelificación.

Posteriormente, en el año 2004, Akbara et. al., [78] sintetizaron químicamente nanopartículas de hematita (Fe_2O_3) de tamaños desde 22 a 56 nm de diámetro empleando un método sol-gel. Los precursores fueron nitrato de hierro nonahidratado $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y ácido cítrico monohidratado. El tratamiento térmico que se le dio a estas nanopartículas fue de 180 a 400°C. En el mismo año, Prakash et. al., [79] emplearon reacciones sol-gel en la fase de aerosol usando una sal de hierro (III) con un epóxido, en un disolvente volátil (etanol), para generar nanopartículas de óxidos nanoporosos. La porosidad de las partículas dependió de la naturaleza de la química de sol-gel aplicado. Las partículas de óxidos obtenidos a partir del experimento aero-sol-gel están en un intervalo de tamaño de 100 a 250 nm. El óxido de hierro obtenido por aero-sol-gel también fue mezclado con nano-aluminio y se realizaron pruebas preliminares de ignición para mostrar la eficacia de las partículas de oxidante.

En el año 2005, Parket. al., [80] prepararon nanopartículas de óxido de aluminio mediante la hidrólisis de alcóxidos de óxido de aluminio seguido de calcinación, en presencia de agentes estabilizadores de superficie. El tamaño de los precursores de alúmina (bohemia) fue de 20 a 30 nm, produciendo partículas de óxido de aluminio con un tamaño promedio de 80 nm después de la calcinación a 1200 °C. La forma de las nanopartículas de α -alúmina fue principalmente esférica y la alta temperatura inhibió la formación de los cristales hexagonales.



En el año 2006, Sánchez et.al., [81] llevaron a cabo un tratamiento mecánico químico de polvo de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) en aire y en un líquido dispersante (etanol), utilizando un molino planetario de bolas, revelando una transformación parcial de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) para tiempos prolongados de molienda en aire, mientras que solamente la fase de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fue obtenida para la molienda en etanol.

Corredor-Acuña y Echeverría-Echeverría [82] (2007), sintetizaron óxidos de hierro nanométricos puros y en presencia de cerio. Se sintetizaron magnetitas empleando la técnica de codeposición y mediante un procedimiento sol-gel. Se obtuvieron hematita, akaganeita y magnetitas puras de tamaños de 6 a 8 nm, akaganeitas puras de 40 nm y hematitas mezcladas con óxido de cerio (IV) con una fracción del 37% de hematita superparamagnetica (tamaño menor de 40 nm).

Mohapatra y Anand [83] (2010), publicaron un resumen de síntesis y aplicaciones de óxidos e hidróxidos de hierro nanoestructurados, detallando en donde se mencionan los métodos de sol gel y las aplicaciones en la biomedicina.

En el 2011, Rebolledo-Velasco [84], de la Universidad Complutense de Madrid, en su tesis titulada “Preparación, caracterización y respuesta magnética de nanoferritas embebidas en matrices particuladas” presentó el estudio de sistemas de nanoferritas en la matriz particulada. Evaluó las propiedades magnéticas de nanoferritas dispersas en matrices diamagnéticas de diferentes texturas (no porosas y porosas con diferente tamaño de poro) y composición química (sílice, carbón y polímeros) que pueden ser utilizables en separación magnética.

En el año 2013, Kang et.al., [85] fabricaron nanoestructuras de hematita mediante síntesis hidrotermal, a partir de una solución acuosa conteniendo hexahidrato de cloruro férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.15 M y nitrato de sodio (NaNO_3) 1 M. El posible uso de este óxido obtenido es como fotoánodo para separación de agua mediante electroquímica solar.



II.2. Obtención de intermetálicos FeAl

En relación a los intermetálicos, se observaron los siguientes estudios para la realización de este proyecto.

En el año 2003, Godlewska et. al., [86] reportaron la obtención de materiales FeAl con una concentración de aluminio del 40%. Estas muestras fueron preparadas a partir de polvos intermetálicos, obtenidos mediante molienda y cribado de los productos de una síntesis de auto-propagación a alta temperatura (SHS), con muy poca cantidad de polvos elementales. Se encontró que las propiedades de los cuerpos densos estaban fuertemente relacionadas con el tamaño de grano de los polvos intermetálicos precursores. En el año 2004, Pithawalla y Deevi [87] realizaron una síntesis química de nanopulvos de aluminuro de hierro [FeAl] y carburo de hierro aluminio [Fe₃AlC_{0.5}]. Este proceso de dos etapas consistió en la reducción de cloruro de hierro [FeCl₃] con hidruro de litio y aluminio [LiAlH₄]. El LiAlH₄ fue aplicado como agente reductor y fuente de aluminio en la formación de los aluminuros. El proceso consistió en una etapa de reducción en solución de una mezcla coloidal, que al aplicarle un tratamiento térmico a temperaturas superiores a 550°C ocurren reacciones en estado sólido para formar los aluminuros de hierro. Los análisis de SEM y TEM mostraron nanopartículas formadas de FeAl y Fe₃AlC_{0.5} incrustadas dentro de una matriz de óxido de aluminio. El tamaño medio de partícula de las nanopartículas FeAl obtenidas por este método fue de 4 a 8 nm.

Posteriormente, en el año 2006; Glaspell et al., [88] presentaron ejemplos de la síntesis en fase vapor de nanopartículas y nanocables intermetálicos y aleaciones. Las nanopartículas FeAl y NiAl fueron sintetizadas mediante condensación controlada por vaporización láser (LVCC) a partir de sus polvos a granel. Las nanopartículas FeAl presentaron propiedades ferromagnéticas a temperatura ambiente. En una ruta similar, Gao et.al., [89] el año 2009, fabricaron intermetálicos porosos FeAl, mediante una síntesis de reacción elemental entre polvos de Fe y Al. Estudiaron sistemáticamente el proceso de síntesis reactiva y la microestructura de los compuestos intermetálicos FeAl, así como los



parámetros estructurales de la porosidad como una función de la temperatura de sinterización.

Así mismo, Maev et al., [90] en 2011, utilizaron el método de Baja Presión de Pulverización en frío (LPC) y sinterizado posterior con la finalidad de mejorar la ductilidad de revestimiento y la estructura. La sinterización se aplicó para promover reacciones en estado sólido entre las partículas y obtener un compuesto intermetálico complejo. Las microestructuras y propiedades de los recubrimientos se caracterizaron por SEM, EDX y pruebas de difusividad térmica para definir los mecanismos de formación de la estructura.



Capítulo III. Marco Teórico

III.1. Métodos

III.1.1. Método sol-gel

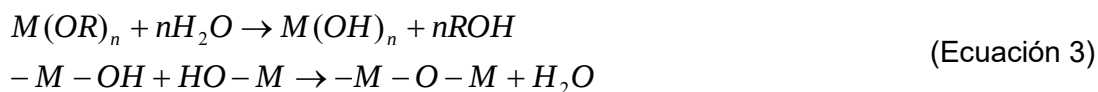
El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades [55]. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de producción de los materiales. Este proceso presenta muchas variaciones pero básicamente supone las etapas esquematizadas en la figura 15. Según las etapas implicadas en la formación de un gel, estos se pueden clasificar en geles físicos y geles químicos [91]. Los geles químicos se obtienen, en general, por polimerización de unidades multifuncionales e intervienen enlaces químicos que aseguran la cohesión del sistema. La transición sol-gel ya no es reversible, puesto que una vez formados los enlaces son difíciles de romper.



Figura 15. Diagrama de flujo de las principales fases de un procesado sol-gel [91].



Los geles óxidos poliméricos se sintetizan casi exclusivamente a partir de alcóxidos metálicos. Estos compuestos responden a la fórmula general $M(OR)_n$, donde M es un catión metálico y R un grupo alquilo. Con la adición de agua los alcóxidos se hidrolizan y controlando adecuadamente las reacciones de hidrólisis y condensación, se pueden obtener redes de óxidos polimerizados. Las reacciones que permiten obtener estos geles son, por tanto, reacciones de hidrólisis y de polimerización-condensación (Reacciones de hidrólisis y polimerización en síntesis sol-gel, ecuación 3):



Los factores que van a determinar el tipo de polímero que se formará son las cantidades de agua y alcóxido, el catalizador, la concentración, etc. Así, por ajustes apropiados de la relación H_2O /alcóxido, concentración de catalizador y dilución, pueden formarse polímeros lineales o agregados poliméricos con uniones entrecruzadas débilmente.

El estado gel químico se puede alcanzar de dos maneras:

1. Por eliminación del disolvente, ya que en este caso, las fuerzas de interacción van disminuyendo y las especies poliméricas están más próximas, aumentando la probabilidad de uniones entrecruzadas. Cuando se alcanza un número suficiente de uniones entrecruzadas, la viscosidad de la disolución aumenta rápidamente y se alcanza la gelificación.
2. Por envejecimiento de la disolución, lo que facilita las reacciones de hidrólisis y deshidratación, formándose especies poliméricas cuando colisionan aleatoriamente especies monómeras en la disolución (figura 16).

Uno de los factores que más influyen en la obtención de geles es el control adecuado de las velocidades relativas de hidrólisis y condensación. Si la reacción de hidrólisis es lenta comparada con la de polimerización, se favorece la formación de estructuras lineales poliméricas. Con el fin de asegurar un ajuste entre las velocidades de hidrólisis y condensación, hay que tener en cuenta los siguientes parámetros a la hora de abordar la síntesis del gel: precursores, razón molar agua/alcóxido, selección adecuada del

disolvente, catalizador, temperatura. Desde finales de 1984, la síntesis sol-gel se ha utilizado para preparar óxidos cristalinos y no cristalinos en más de 50 sistemas químicos.

Las ventajas de este método son: control de la pureza de los reactivos, del grado de homogeneidad de la mezcla de precursores y de la microestructura (uniformidad y distribución de tamaños de partículas), la posibilidad de fabricación de formas útiles no tradicionales (fibras, películas delgadas, burbujas, elementos ópticos, etc.) con propiedades muy controladas y posibilidad de preparar a temperaturas bajas, materiales muy puros con alto grado de homogeneidad, que no siempre pueden obtenerse con métodos tradicionales [68].

Las aplicaciones de los materiales obtenidos por el método sol-gel son diversas y se pueden encontrar en las áreas de óptica (sensores, semiconductores, aislantes), catálisis (ambiental e industrial), aeronáutica (recubrimientos para altas temperaturas y evitar la corrosión), medicina (prótesis y encapsulamiento de fármacos), etc. [92].

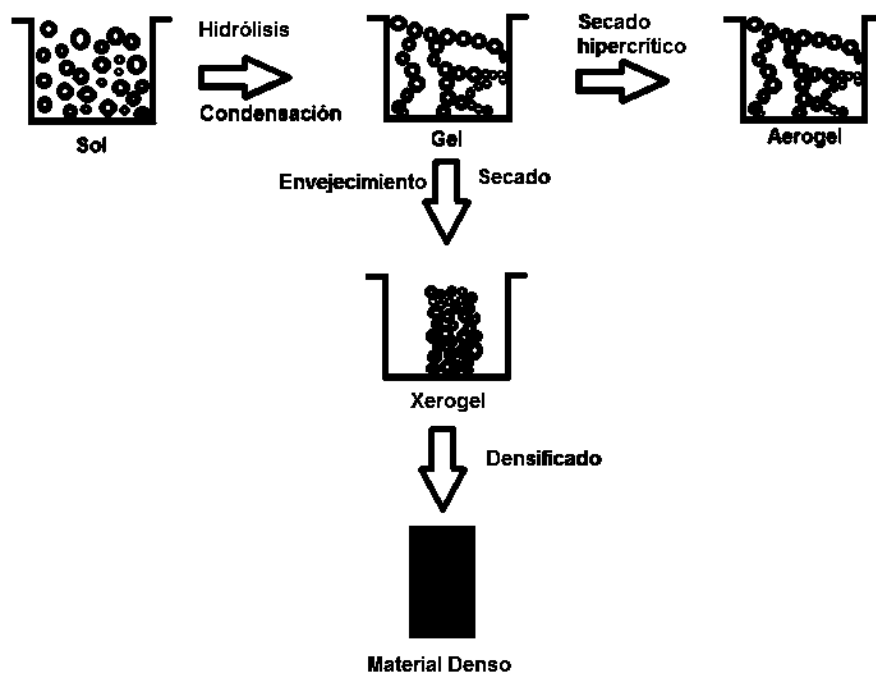


Figura 16. Proceso sol-gel [68].

Se ha seguido un proceso sol-gel consistente en la hidrólisis y condensación de un alcóxido de aluminio y una sal de hierro para producir un material cristalino a temperatura ambiente. El sol gel es una ruta química que comienza con la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol) y la hidrólisis y polimerización o policondensación de este sol para formar una red tridimensional llena de solvente (gel). El gel se envejece durante un tiempo en un horno en el cual el solvente y el agua residual son evaporados. El esquema del proceso realizado se muestra en la figura 17.

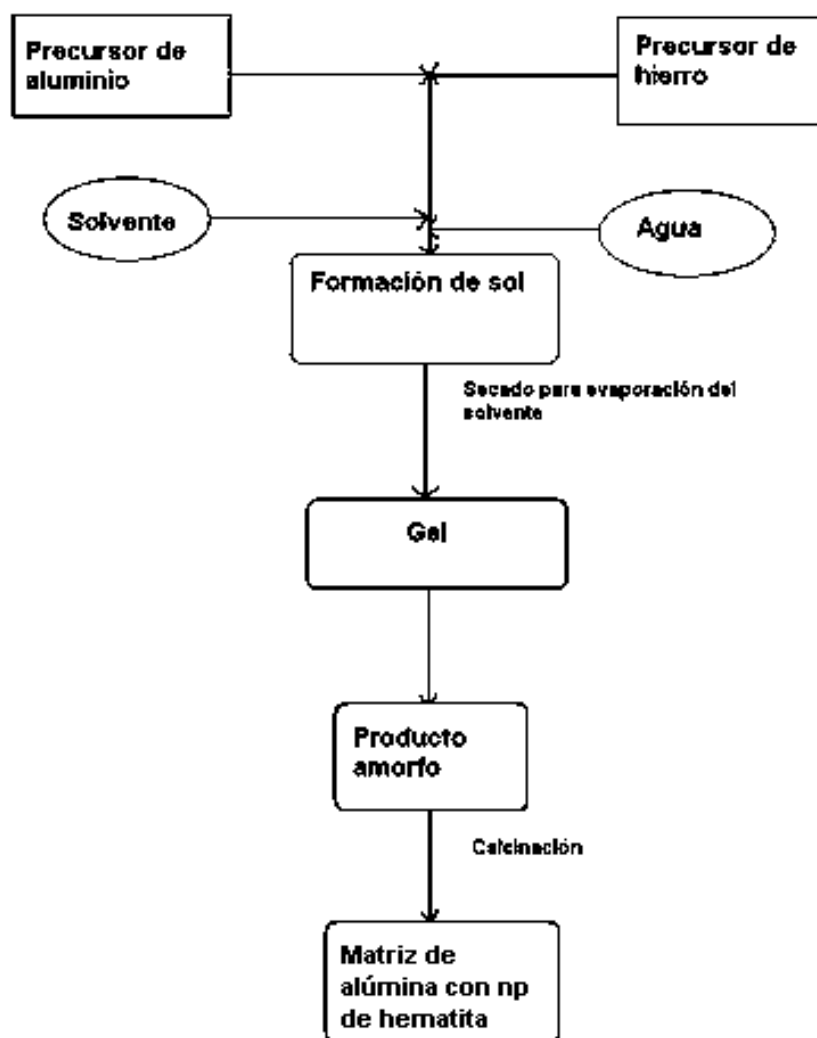


Figura 17. Esquema del proceso realizado.

III.2. Instrumentación

III.2.1. Síntesis del material nanoestructurado

El equipo e instrumentación requerida para la síntesis de los óxidos de hierro (hematita) y de aluminio (alúmina), en se describen en la figura 18 y en la tabla 1.

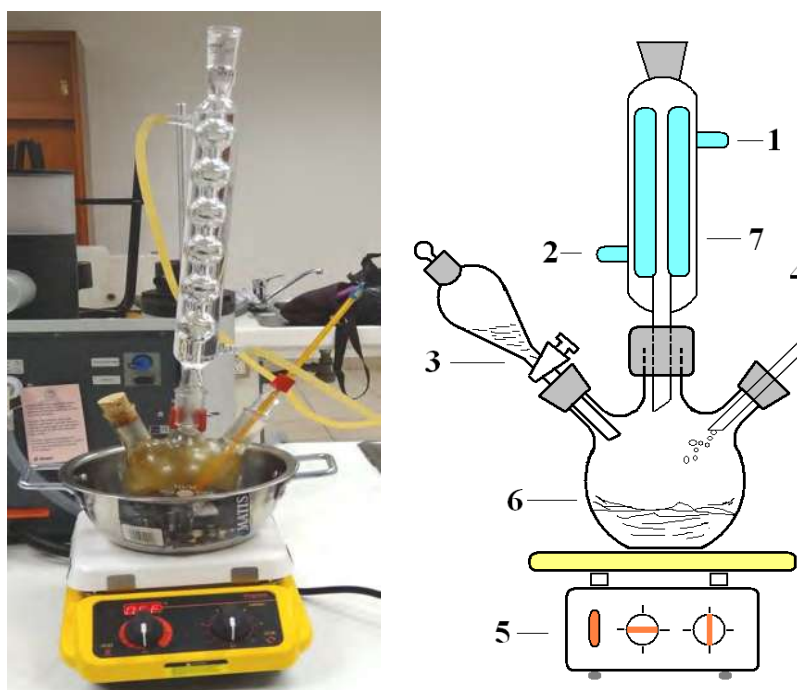


Figura 18. Ilustraciones del equipo experimental. La imagen a la izquierda es la fotografía del equipo empleado en la síntesis química, y el esquema de la derecha muestra: 1 salida de agua, 2 entrada de agua, 3 entrada para dosificación de reactivos, 4 termómetro, 5 parrilla de calentamiento con agitación, 6 agitador magnético y 7 refrigerante.



Tabla1. Equipo e instrumentación empleada para método sol-gel.

Equipo e instrumentación empleada en la síntesis del material nanoestructurado	
Balanza analítica	Termopozos
Pipeta graduada 1, 5, 10 mL	pH-metro
Matraces Erlenmeyer	Termómetro
Vasos de precipitados	Crisoles
Parrilla magnética	Mortero y pistilo
Agitadores magnéticos	Propipetas
Matraz de tres bocas	Mufla
Refrigerante de rosario	Equipo de ultrasonido
Mangueras látex	

III.3. Reactivos, mecanismos de reacción y metodología.

III.3.1. Óxidos metálicos Fe_2O_3 y Al_2O_3

Para la realización de la síntesis de los óxidos de aluminio y hierro, por la vía sol gel, se emplearon los siguientes compuestos como precursores de la misma (tabla 2):

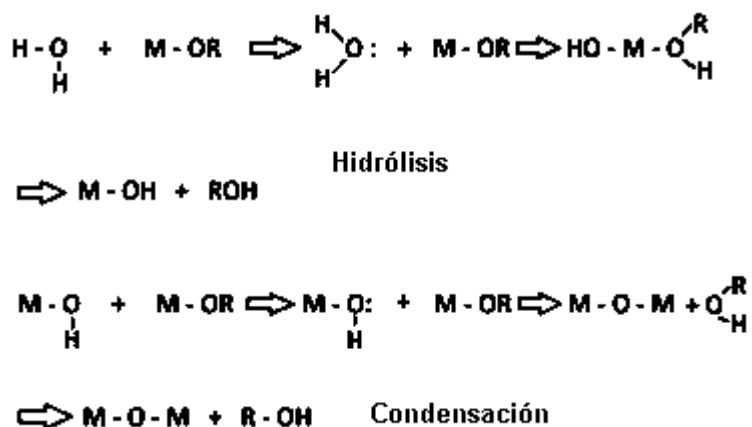
Tabla 2. Compuestos precursores de reacción sol-gel.

Compuesto	Fórmula química	Masa molecular g/mol	Número CAS	Empresa
Cloruro férrico anhidro	$FeCl_3$	162.20	7705-08-0	Sigma-Aldrich, grado reactivo, 97%
Isopropóxido de aluminio	$Al(OC_3H_7)_3$	204.25	555-31-7	Aldrich Chemical Company, Inc., grado reactivo, 98%
Etanol desnaturalizado	$(C_2H_5)OH$	46.01	64-17-5	Macron Chemicals

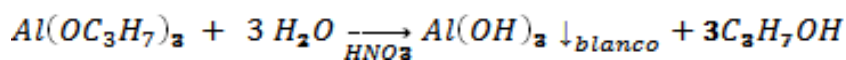
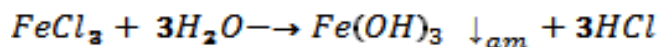


Propanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	60.10	71-23-8	Meyer
Tetrahidrofurano anhidro	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	72.11	109-99-9	Reactivos analíticos Ay t. 99%
Agua bidestilada	H_2O	17.99	7732-18-5	
Ácido nítrico 6M	HNO_3	63.01	9601-02	J.T. Baker
Glicerina pura	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	92.09	56-81-5	Meyer

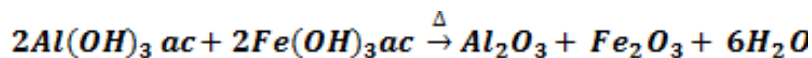
De acuerdo al mecanismo general de la reacción del método sol-gel (la ecuación 4 presenta los mecanismos de hidrólisis y condensación por el método de síntesis química de sol-gel), se estableció el mecanismo de reacción para la obtención de la hematita y la alúmina, empleando como precursores el cloruro férrico y el isopropóxido de aluminio. La ecuación 5 muestra el mecanismo de reacción establecido para obtención de los óxidos hematita y alúmina por el método sol-gel.



(Ecuación 4)



(a) Hidrólisis



(b) Condensación

(Ecuación 5)



La reproductibilidad en la síntesis es un problema habitual en la producción de nuevos materiales. En el presente capítulo se describen los procedimientos experimentales para la obtención de los óxidos metálicos de hierro y aluminio (hematita y alúmina respectivamente) mediante el proceso de reacción sol-gel.

La experimentación se realizó empleando el método sol-gel, empleando tres solventes diferentes (etanol, propanol y tetrahidrofurano), estequiometrias molares de 1:1.7 y 1:1, y tiempos de 10, 34, 54 y 72 horas de reacción. Dichas muestras se caracterizaron por Espectrofotometría Infrarroja (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Los precursores empleados en la síntesis son: el cloruro férrico (FeCl_3) y el isopropóxido de aluminio $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ en todas las experimentaciones.

a) Solvente: etanol, relación estequiométrica Fe:Al (1:1.7)

Metodología:

1. Agregar lentamente 9.13 g de FeCl_3 en 11.5 mL de etanol, agitando durante 15 minutos. (Solución 1).
2. Disolver cuidadosamente 20.4 g de isopropóxido de aluminio $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ en 50 mL de etanol previo calentamiento a 50°C , con agitación constante, para evitar formación de grumos. (Solución 2).
3. En un matraz de tres bocas previamente conectado como lo muestra el diagrama del equipo experimental (Ver figura 18), agregar la solución 1 y la solución 2, manteniendo la agitación constante.
4. Agregar lentamente 3.0 mL de ácido nítrico HNO_3 6M y posteriormente 20 mL de agua al sistema.
5. La temperatura de reflujo se contabilizó de 75°C .
6. Toma de muestras del sol formado a las 10, 37, 54 y 72 horas de reacción.
7. Llevar los soles obtenidos a caracterización por FTIR.



8. Secar las muestras a 60°C, durante 24 horas en una mufla convencional Felisa.
9. Realizar un análisis DSC/TGA, para revisar las temperaturas a las que habrán de realizarse los tratamientos térmicos.
10. Una vez realizados los tratamientos térmicos a 400°C, 800°C y 1100°C, durante 4 horas; pulverizar los polvos obtenidos finamente y posteriormente caracterizar mediante DRX y MEB.

b) Solvente: etanol, relación estequiométrica Fe:Al (1:1)

Misma metodología que (a), pero cambiando la estequiometría de los reactivos en una relación 1:1. Se modificaron las cantidades de los precursores a 8.1 g de cloruro férrico (FeCl_3) y 10.2 g de isopropóxido de aluminio $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$.

c) Solvente: tetrahidrofurano (THF), relación estequiométrica Fe:Al (1:1)

Metodología:

1. Agregar lentamente 8.1 g de FeCl_3 en 11.5 mL de THF, agitando durante 15 minutos. En este punto, se observó la formación de una sustancia densa. (Solución 3).
2. Disolver cuidadosamente 10.2 g de isopropóxido de aluminio $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ en 50 mL de THF previo calentamiento a 50°C, cuidando de mantener agitación constante, para evitar formación de grumos. (Solución 4).
3. En un matraz de tres bocas previamente conectado como lo muestra el diagrama del equipo experimental (ver figura 18), agregar la solución 3 y la solución 4, manteniendo la agitación constante.
4. Agregar lentamente 3.0 mL de ácido nítrico HNO_3 6M y posteriormente 30 mL de agua al sistema.
5. La temperatura de reflujo se contabilizó de 70°C.
6. Se tomó muestra del sol formado a las 72 horas de reacción.
7. Se llevó el sol obtenido a caracterización por FTIR.



8. La muestra se secó a 60°C, durante 24 horas en una mufla convencional Felisa.
9. Una vez realizados los tratamientos térmicos a 400°C, 800°C y 1100°C, durante 4 horas; los polvos obtenidos se pulverizan finamente y se caracterizan mediante DRX y MEB.

d) Solvente: propanol, relación estequiométrica Fe:Al (1:1)

El procedimiento anteriormente descrito se repitió en cantidades y método, cambiando únicamente la naturaleza del solvente empleado, utilizando propanol (C₃H₇OH), en lugar del tetrahidrofurano (THF).

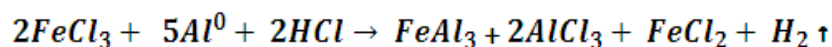
III.3.2. Reacción redox

Para la realización de la síntesis de los óxidos de aluminio e intermetálico FeAl₃, por la vía redox, se emplearon los siguientes compuestos como precursores (tabla 3):

Tabla 3. Reactivos reacción redox

Compuesto	Fórmula química	Masa molecular g/mol	Número CAS	Empresa
Cloruro férrico anhidro	FeCl ₃	162.20	7705-08-0	Sigma-Aldrich, grado reactivo, 97%
Tetrahidrofurano anhidro	C ₄ H ₈ O	72.11	109-99-9	Reactivos analíticos Ay t. 99%
Tolueno anhidro	C ₇ H ₈	92.138	108-88-3	Sigma-Aldrich, grado reactivo, 99.8%
Ácido clorhídrico	HCl	36.46	7647-01-0	Merck
Papel aluminio	Al			Tipo rollo comercial

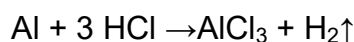
Para esta síntesis se estableció la siguiente reacción:





Metodología:

1. Se pesan 10 g de papel aluminio y se trocean finamente.
2. Se pesan 6 g de cloruro férrico (FeCl_3) y se disuelven en una solución de tolueno/THF en una relación 75:25 en volumen.
3. Se calienta la solución de FeCl_3 agitando a 70°C durante 1 hora.
4. Se agregan a la solución los trozos de papel aluminio.
5. Se agregan gota a gota 5 mL de HCl, observándose el desprendimiento de H_2 según la reacción:



6. Se dejó reaccionar durante 22 días para posteriormente secarlo en horno a 60°C por dos horas y posteriormente darle tratamiento térmico a 1100°C , con la finalidad de que se descomponga el AlCl_3 y el FeCl_2 , presumiblemente formado.
7. Los polvos obtenidos se pulverizan finamente y se caracterizan mediante DRX y MEB.

III.4. Técnicas de Caracterización

Los diferentes sistemas de muestras que componen esta tesis se sometieron a un exhaustivo estudio empleando diversas técnicas de análisis y medida. A continuación se exponen el conjunto de técnicas utilizadas y en aquellas más relevantes una breve descripción de las mismas.

III.4.1. Análisis térmico diferencial y termogravimetría (DSC/TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) y el análisis térmico diferencial (DSC) son dos métodos de análisis térmicos basados en la medida de la relación dinámica entre la



temperatura y la masa de un sistema determinado. En la TGA, se evalúa en forma continua los cambios de masa de una muestra colocada sobre una microbalanza a medida que aumenta la temperatura en forma lineal. El DSC detecta el calor absorbido o emitido por la muestra que se está analizando. Este calor se obtiene midiendo la diferencia de temperatura entre la muestra y un compuesto inerte de referencia (generalmente es alúmina pura) a medida que la temperatura de ambos aumenta con velocidad constante.

Los análisis DSC/TGA permitieron evaluar la temperatura a la que se produce la combustión del carbono en las muestras obtenidas por sol gel. En esta técnica se pudo determinar el intervalo de temperaturas al que se produce la eliminación de los solventes precursores así como seguir las transformaciones cristalinas de los óxidos con la temperatura. En base a estos análisis se escogieron las temperaturas de calcinación de las distintas fracciones de polvos. Para todos los sistemas se midió la evolución desde los 0°C hasta los 1000 °C, aplicando una velocidad de calentamiento 10 °C/min.

III.4.2. Difracción de rayos X (DRX)

La identificación de las fases cristalinas y la determinación de la cristalinidad de polvos calcinados y muestras sinterizadas se realizaron por difracción de rayos X. Para ello se utilizó un difractómetro perteneciente al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Para el análisis de las muestras sinterizadas no se precisó de una preparación previa de la muestra.

Las medidas se realizaron utilizando la radiación $\text{CuK}\alpha 1$ (longitud de onda 1,54056 Å), empleando como condiciones de trabajo 40 mA y 45 kV y barriéndose un intervalo angular 2θ entre 10° y 90°.



III.4.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las mezclas de polvos así como las muestras sinterizadas se observaron por microscopía electrónica de barrido, ubicado en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, un microscopio HITACHI modelo S-3000N que posee como fuente de excitación un filamento de W que permite trabajar con voltajes de aceleración de entre 0.3 y 30 kV. Este equipo está dotado además con un espectrofotómetro de dispersión de energías (X-EDS) que permite realizar análisis cualitativos y semicuantitativos de la composición química de los materiales.

III.4.4. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

Para un mejor conocimiento de los materiales obtenidos se realizaron medidas de absorción óptica. En absorción óptica se compara la intensidad de luz incidente sobre la muestra con la que la atraviesa. De estas medidas se obtiene el espectro de absorción del material. Los picos de absorción obtenidos en el espectro, en función de su posición y anchura, se pueden relacionar en muchos casos con la presencia de cierto tipo de defectos o impurezas. La caracterización óptica se realizó través de medidas de absorción óptica en las regiones del infrarrojo, empleando un espectrofotómetro de infrarrojo medio FT-IR (Bruker, modelo Tensor 27) y midiéndose a temperatura ambiente en el intervalo de energías de 4000 a 400 cm^{-1} , una resolución de 4 cm^{-1} y un tiempo de escaneo de muestra de 32 scans. Se emplearon los accesorios Reflexión Atenuada Total (ATR) y accesorio de % transmitancia (%T).

Capítulo IV. Resultados y discusión

IV.1. Resultados

IV.1.1. Solvente: etanol, relación estequiométrica Fe:Al (1:1.7)

La caracterización por FTIR del primer sol obtenido (tiempo de reacción 10 horas), se observa en la figura 19. Las bandas mostradas en el espectro infrarrojo están asociadas a la presencia de alcoholes en el espectro de banda de $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, que es representativa de los enlaces O-H, el espectro ubicado en la banda 1650 cm^{-1} , representa el agua contenida en la muestra; el pico de 950 cm^{-1} indica la existencia del ácido clorhídrico presumiblemente formado a partir del cloruro férrico empleado, mientras que los picos 1090 , 1045 , 880 y 810 cm^{-1} indican la formación de $\text{Fe}_2^{3+}\text{OH}$, Fe^{3+} , $\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$, y Al_2OH , como precursores de la formación de los óxidos metálicos hematita y alúmina. Lo mismo se muestra en las bandas del espectro infrarrojo de la figura 20, en donde se aprecian los precursores mencionados para las síntesis de 37, 54 y 72 horas.

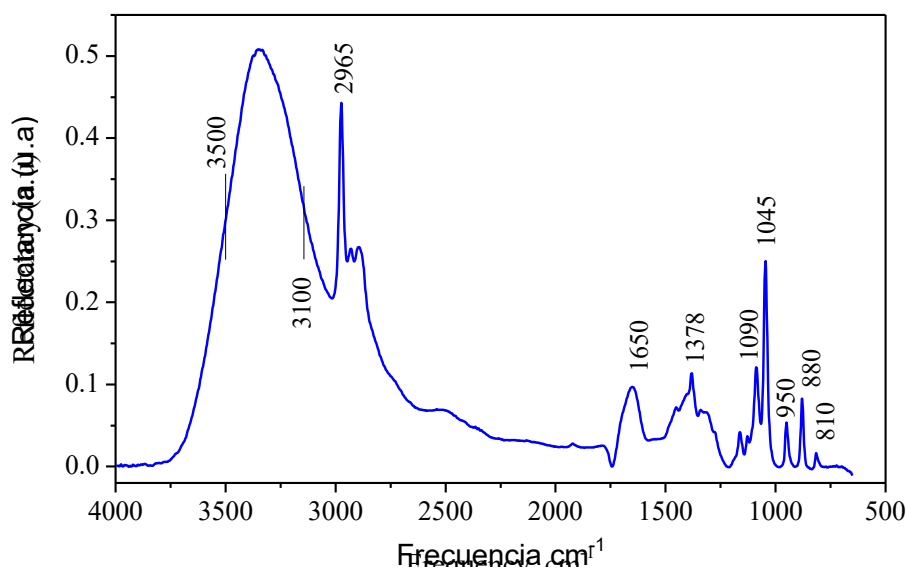


Figura 19. Espectro FTIR del sol obtenido a 10 horas de reacción química, solvente etanol, estequiometría 1:1.7

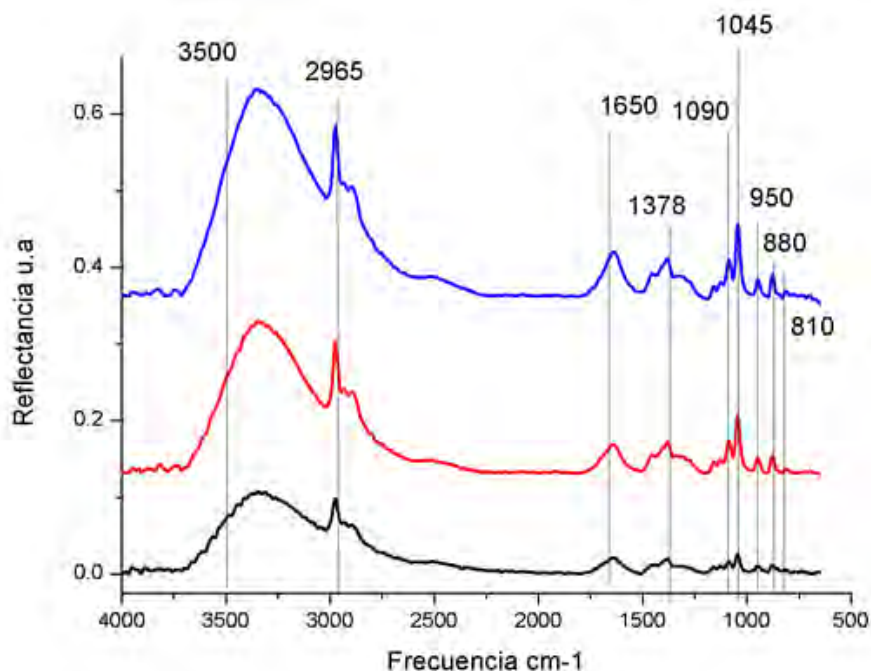


Figura 20. Espectro FTIR del sol obtenido a 37, 54 y 72 horas de reacción química, solvente etanol, estequiometría 1:1.7

Después de realizar la caracterización por espectroscopía infrarroja (FTIR), se llevó la muestra a DRX, sin embargo no pudo identificarse el compuesto obtenido ya que se observa un material amorfo, por lo que se hizo necesario realizar un tratamiento térmico para poder cristalizar las muestras y observar de forma definida y clara los compuestos que se sintetizaron. Para poder tener una idea de las temperaturas a las que habrían de llevarse a cabo los tratamientos térmicos se realizó un estudio de DSC/TGA (análisis termogravimétrico/ análisis térmico diferencial). La figura 21 muestra los resultados de las mediciones DSC/TGA de la muestra de gel en gas N_2 . En ella se puede apreciar la pérdida gravimétrica del gel en relación con la temperatura desde los 40 hasta los 800°C durante los primeros 20 a 30 minutos de tratamiento, lo que hace suponer que se perdió la humedad del cerámico obtenido llegando a una semiestabilidad a los 800°C.

En la línea presentada de flujo de calor (línea roja), se observa que alrededor de los 200°C, la muestra presenta una reacción endotérmica, lo que presupone un cambio de fase, para posteriormente presentar una solidificación (reacción exotérmica) hasta los

600°C y después absorber energía a partir de los 800°C. Después de este análisis se determinó realizar los tratamientos térmicos de 400, 800 y 1100°C por tiempos de 4 horas.

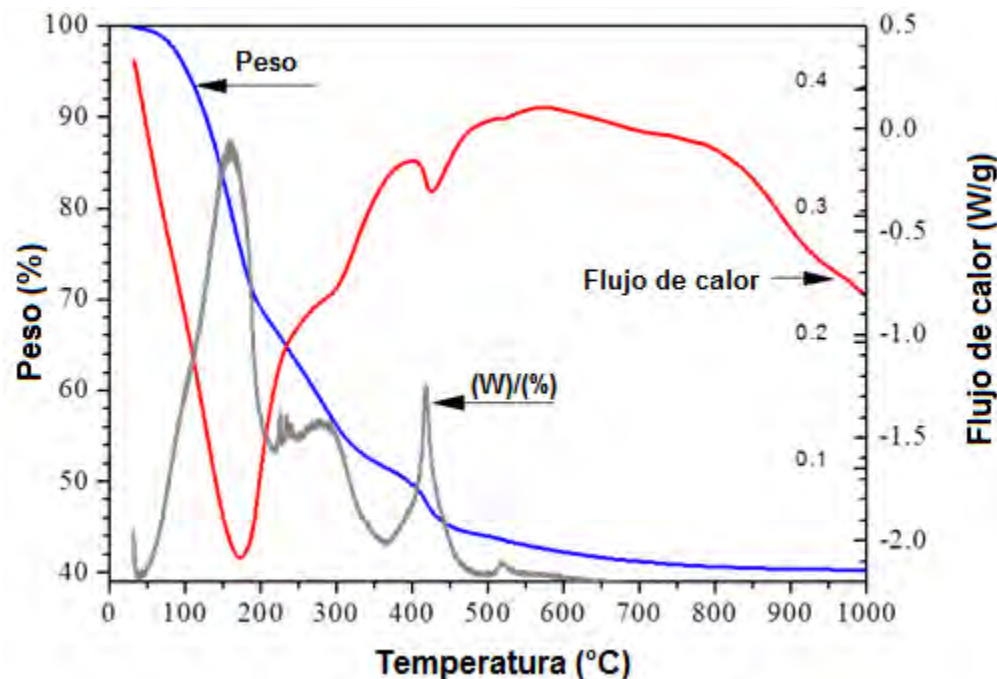


Figura 21. Resultados DSC/TGA de la muestra sintetizada por el método sol-gel.

Una vez calcinadas las muestras durante un periodo de cuatro horas a las temperaturas previamente establecidas (400, 800 y 1100°C), las muestras se caracterizaron mediante la técnica de DRX. En esta parte, se observó que en los tiempos de reacción de 10 y 37 horas, se obtienen como compuestos principales, los óxidos hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), (figura 22). Sin embargo; en el tiempo de reacción de 54 y 72 horas, bajo tratamiento térmico de 800°C y 1100°C se observa también la formación del intermetálico $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (figura 23). Las tarjetas empleadas para identificar por DRX a los compuestos obtenidos son: 01-089-0596 (A) Hematite, syn (Fe_2O_3), 01-073-2661 Aluminium (Al), y 01-071-3630 Corundum (Al_2O_3), y 00-050-0797 (I) Aluminium Iron ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$).

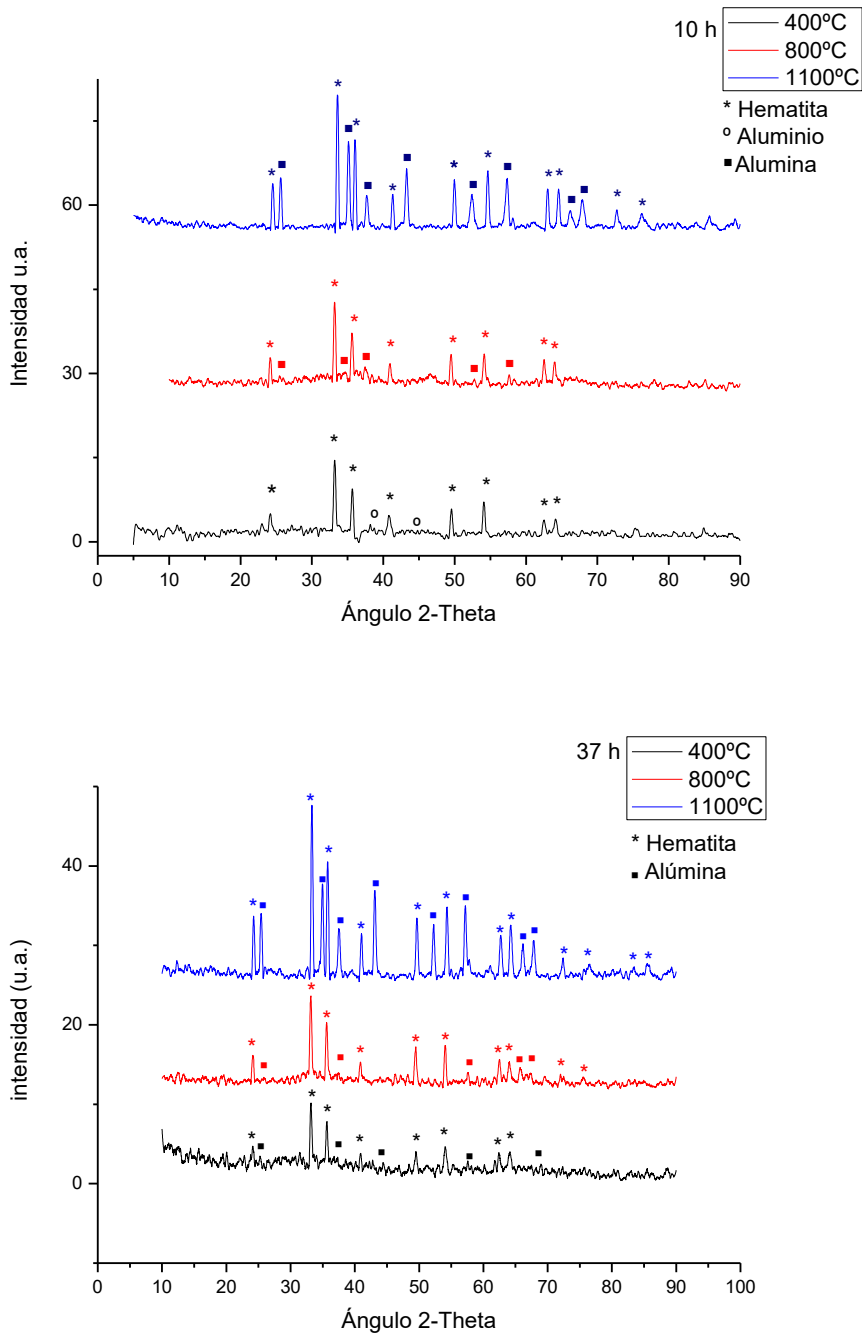


Figura 22. Espectro de DRX de la muestra sintetizada por sol-gel durante: a) 10 y b) 37 horas respectivamente; solvente etanol, estequiometría 1:1.7 y sinterizadas a 400°C, 800°C y 1100°C.

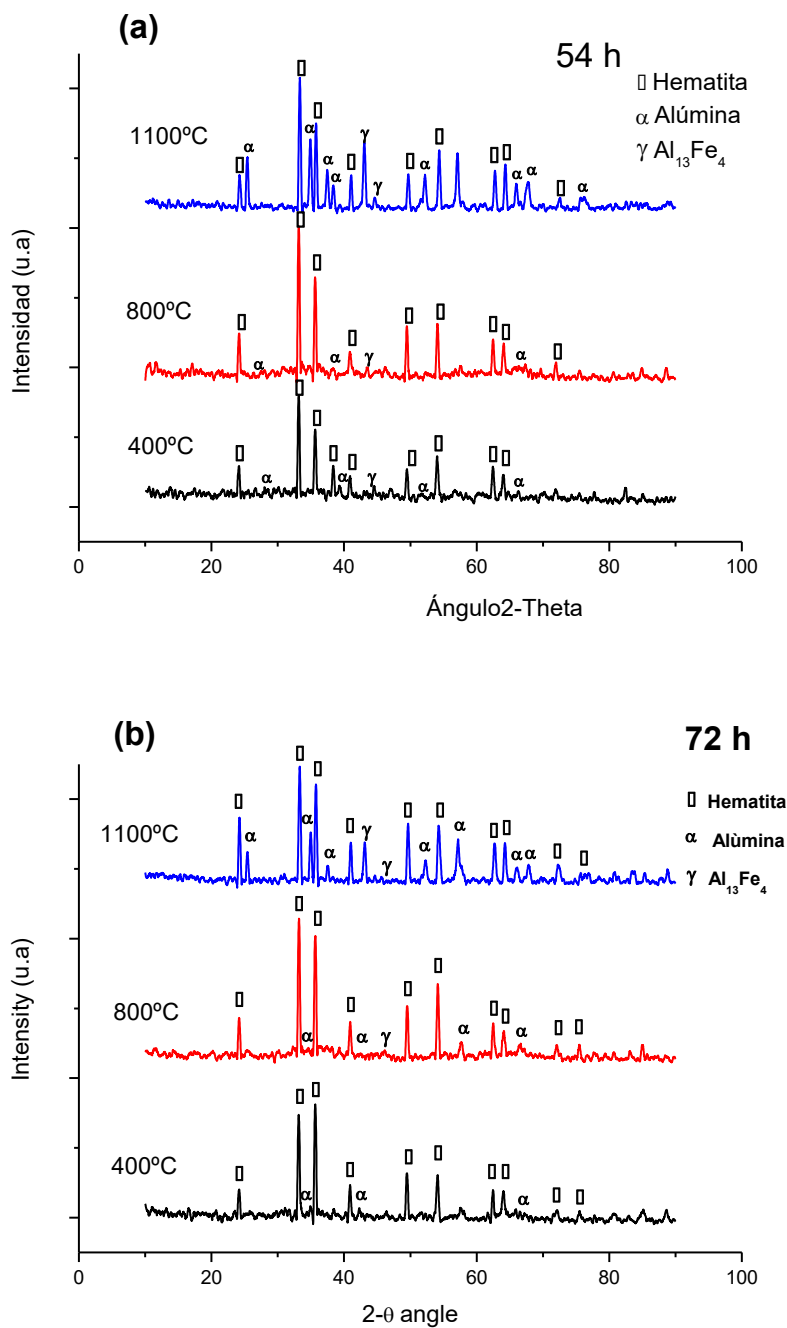


Figura 23. Espectro de DRX de la muestra sintetizada por sol-gel durante: a) 54 y b) 72 horas respectivamente; solvente etanol, estequiometría 1:1.7 y sinterizadas a 400°C, 800°C y 1100°C.

Para observar la morfología de las muestras obtenidas se recurrió al uso del MEB (Microscopio Electrónico de Barrido), mostrándose algunas microfotografías y análisis químicos de los polvos sintetizados.

En las figuras 24, 25 y 26, puede observarse que los polvos bajo un tratamiento térmico de 1100°C, la matriz de alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) forma una microestructura porosa, que puede fácilmente ser aprovechada en diversos ámbitos tales como portadora de catalizadores o sostén de algún agente activo. Derivado de la cuantificación EDS de algunos puntos de la muestra observados en la figura 24, se puede deducir la presencia del cerámico $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

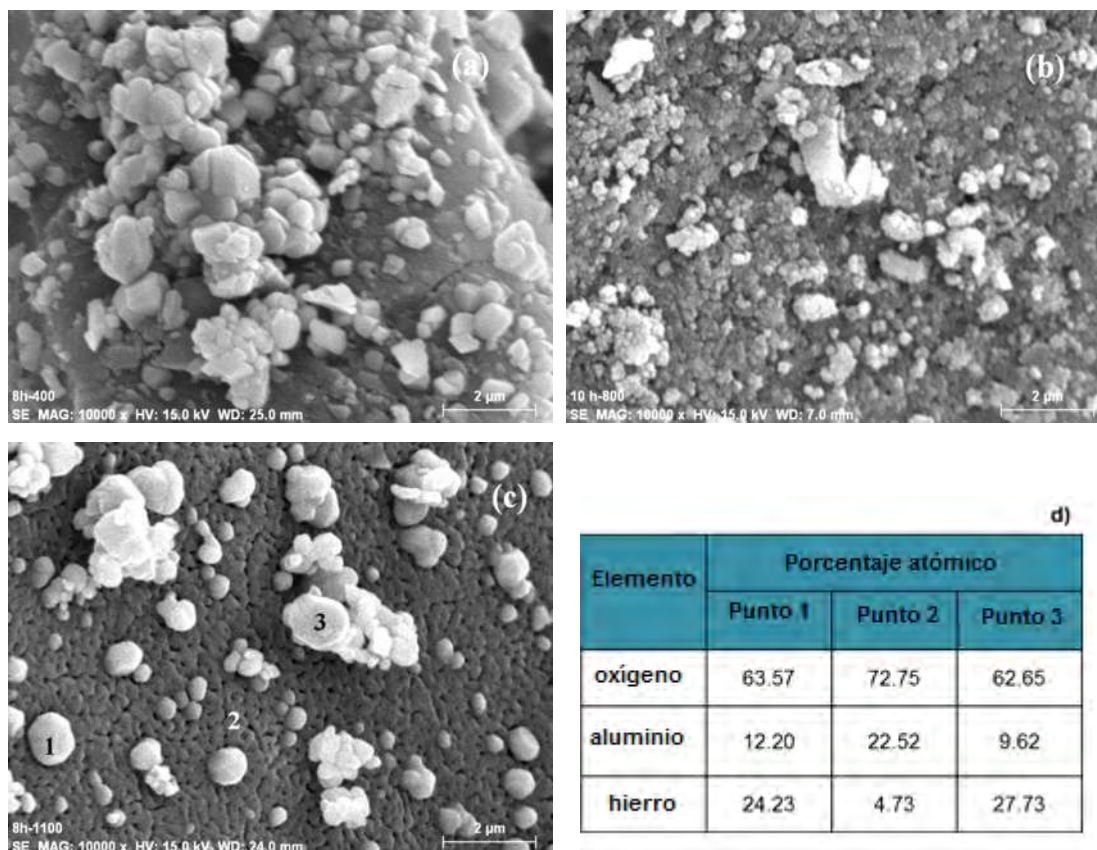


Figura 24. Imágenes de MEB de la muestra sintetizada por sol-gel durante 10 horas, solvente etanol, estequiometría 1:1.7 y sinterizada a: a) 400°C, b) 800°C y c) 1100°C, c) cuantificación EDS de algunos puntos mostrados en la figura 22c.

En la figura 25 e) y f), se observa el mapeo realizado a la muestra sintetizada por 37 horas con un tratamiento térmico a 1100°C, en ella se determina que las partículas de hematita se encuentran sobre la fase porosa de alúmina.

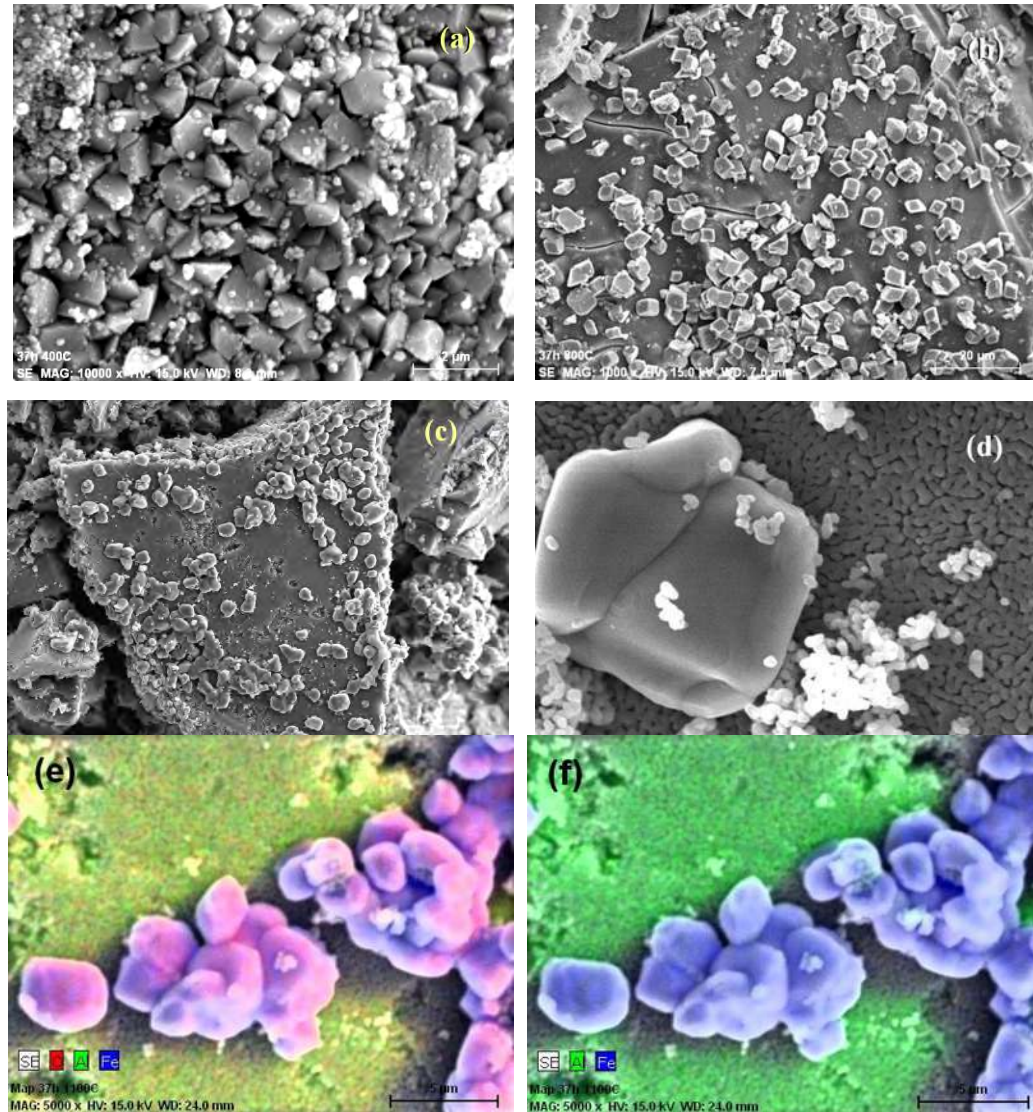
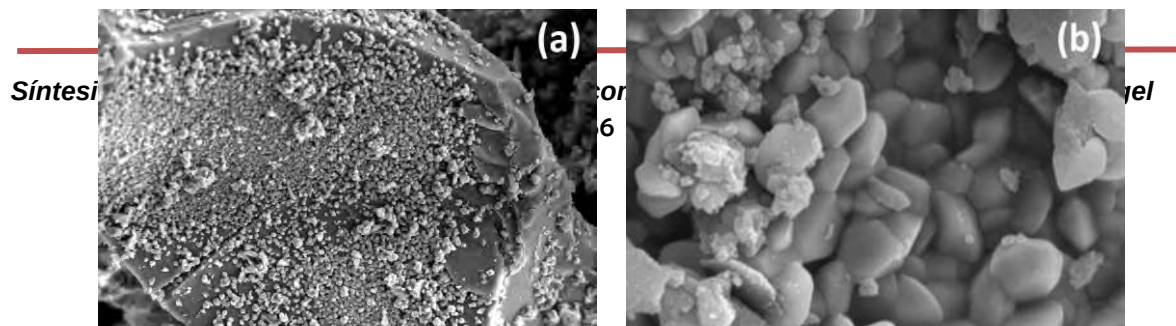


Figura 25. Imágenes de MEB de la muestra sintetizada por sol-gel durante 37 horas, solvente etanol, estequiometría 1:1.7 y sinterizada a: a) 400°C, b) 800°C, c) 1100°C, d) 1100°C con magnificación de 10000X. El mapeo de elementos presentes se muestra en e) y f).





(d)

Figura 26. Imágenes de MEB de la muestra sintetizada por sol-gel durante 54 horas, solvente etanol, estequiometría 1:1.7 y sinterizada a: a) 400°C, b) 800°C y c) 1100°C, d) cuantificación EDS de algunos puntos mostrados en la figura 24 c.

Puede observarse en la figura 26, que los polvos obtenidos se aglomeran en microestructuras de formas irregulares de tamaños micrométricos.

IV.1.2. Solvente: etanol, relación estequiométrica Fe:Al (1:1)

Una vez analizados los resultados anteriores se decide modificar la relación estequiométrica molar Fe:Al de 1:1.7 a 1:1, lo anterior con la finalidad de observar si el intermetálico de hierro aluminio ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$) presuntamente formado en pequeñas cantidades, incrementaba su volumen o bien se favorecía la formación del intermetálico FeAl, observándose los resultados siguientes en las caracterizaciones correspondientes. El tiempo de reacción únicamente considerado fue de 72 horas.

La caracterización por FTIR del tercer sol obtenido (figura 27), se observa similar al obtenido con el de estequiometría (1:1.7), figura 20. Las bandas mostradas en el espectro infrarrojo están asociadas a la presencia de alcoholes en el espectro de banda de 3500-3200 cm^{-1} , que es representativa de los enlaces O-H, el espectro ubicado en la banda 1650 cm^{-1} , representa el agua contenida en la muestra; el pico de 950 cm^{-1} indica la existencia del ácido clorhídrico presumiblemente formado a partir del cloruro férrico empleado, mientras que los picos 1090, 1045, 880 y 810 cm^{-1} indican la formación de $\text{Fe}_2^{3+}\text{OH}$, Fe^{3+} , $\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$, y Al_2OH , como precursores de la formación de los óxidos metálicos hematita y alúmina.

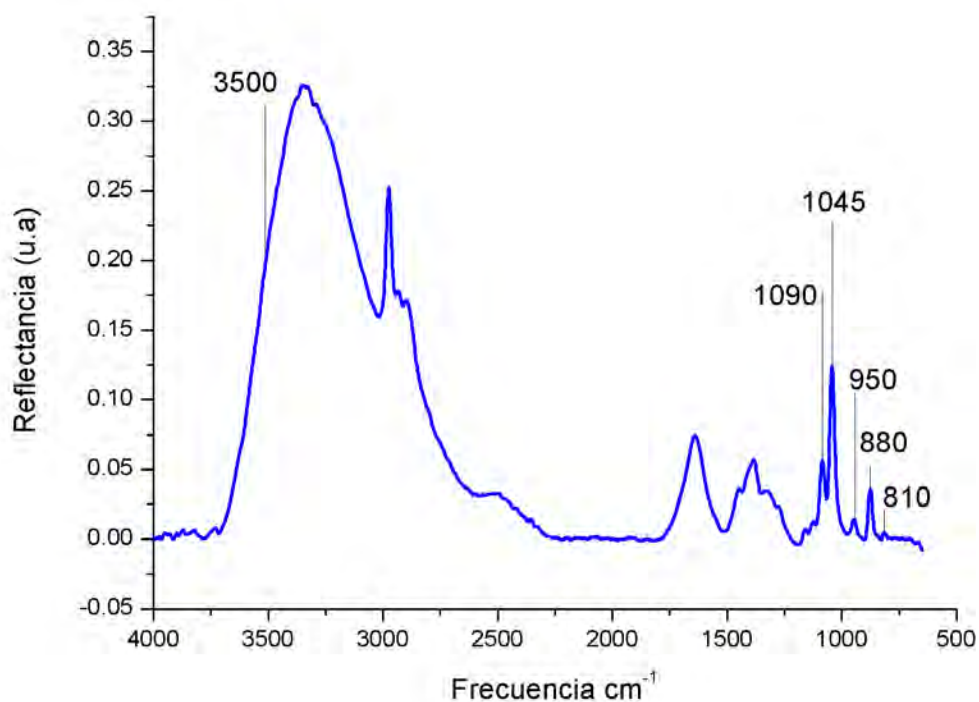


Fig. 27. Espectro FTIR del sol obtenido a 72 horas de reacción química, solvente etanol y estequiometría 1:1.

De la misma forma, el difractograma de rayos X, (figura 28); se obtuvo idéntico al de la figura 23, es decir; los compuestos formados mediante la síntesis sol-gel son hematita (Fe_2O_3), alúmina (Al_2O_3) y un presunto intermetálico $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$.

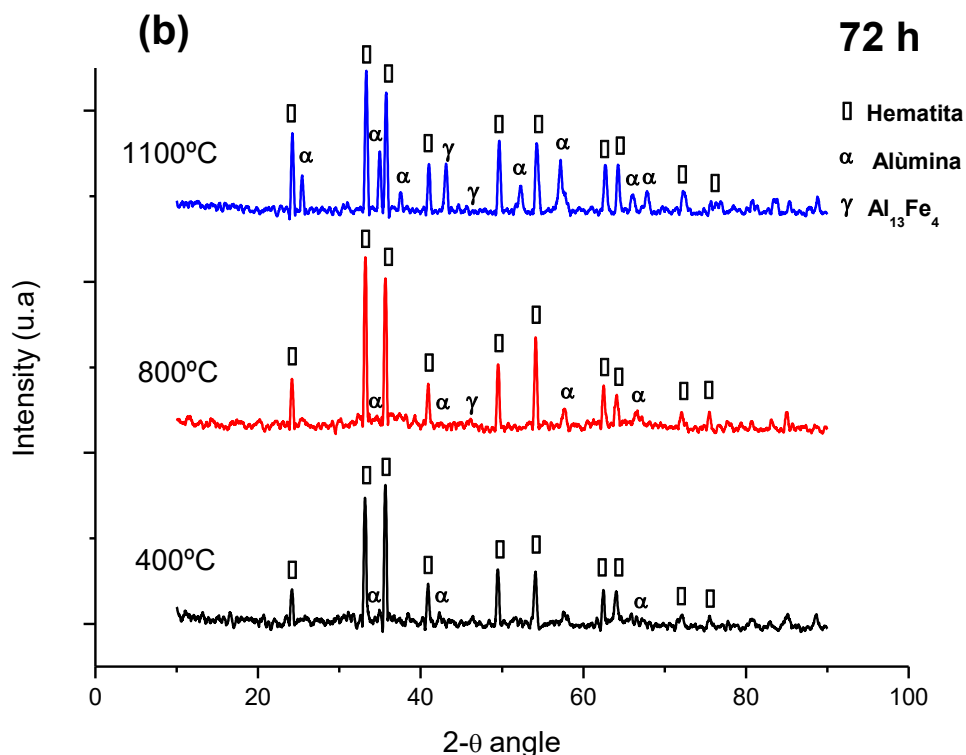


Figura 28. Espectro de DRX de la muestra sintetizada por sol-gel durante 72 horas de reacción química, solvente etanol, estequiometría 1:1 y sinterizadas a 400°C, 800°C y 1100°C.

En las microfotografías por MEB, (figura 29), se puede observar que la hematita se obtuvo con morfología diferente (semiesférica) (figura 29 b) y que el tamaño de partícula se redujo de manera considerable respecto a la estequiometría anterior, Fe:Al (1:1.7). La matriz de alúmina, se sigue formando con porosidad a los 800°C y 1100°C de tratamiento térmico como se observa en la figura 29 c y d.

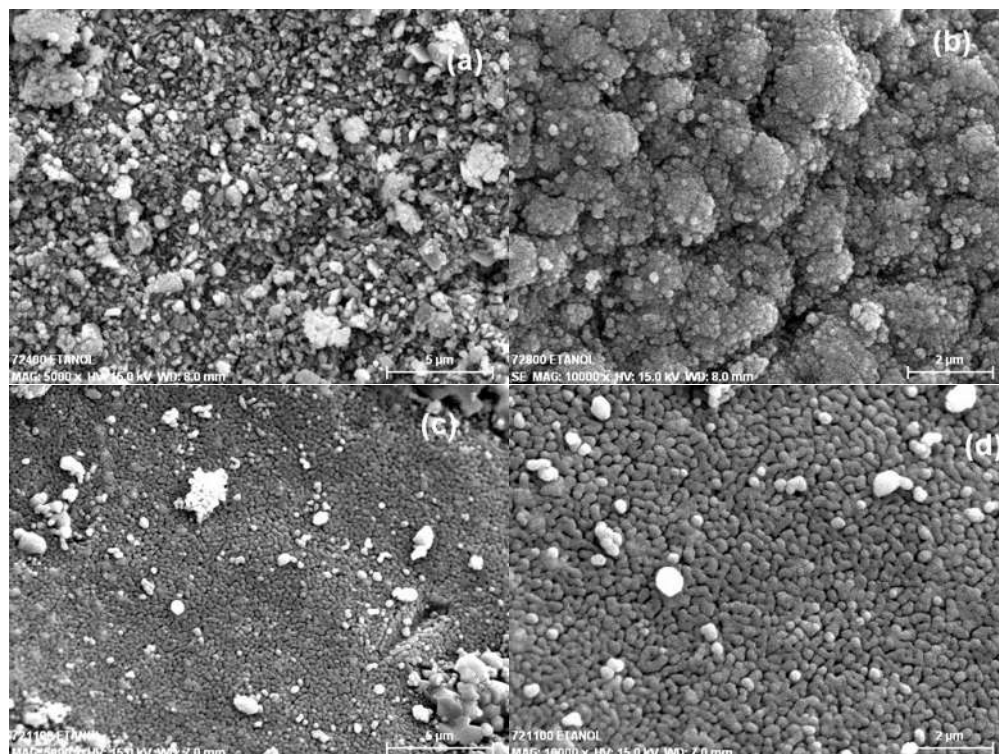


Figura 29. Imágenes de MEB de la muestra sintetizada por sol-gel durante 72 horas de reacción química, solvente etanol, estequiometría 1:1 y sinterizadas a: a) 400°C, b) 800°C y c, d) 1100°C.

IV.1.3. Solvente: THF, relación estequiométrica Fe:Al (1:1)

Después de obtenidos los resultados previos, se decide cambiar dos de los parámetros principales como lo son, el solvente utilizado y la relación estequiométrica, con la intención de evitar a lo máximo la obtención de óxidos y obtener un intermetálico FeAl. Es por esto que se utilizó un solvente polar aprótico, en este caso; el tetrahidrofurano (THF), el cuál es ampliamente usado en reacciones organometálicas. Por otra parte, para evitar la disparidad de la relación estequiométrica entre el hierro y el aluminio, se pusieron cantidades molares homogéneas de ambos precursores.

La descripción de la metodología empleada, puede encontrarse en el capítulo anterior.

Derivado también de los resultados de las síntesis anteriores, únicamente se realizó síntesis química de 72 horas de reacción, ya que se consideró el tiempo de reacción con

Síntesis y caracterización de materiales nanocompuestos de Fe y Al por el método sol-gel



mejores resultados. La caracterización se realizó con las mismas técnicas. (Figuras 30, 31 y 32).

En el espectro de FTIR, (figura 30), se pueden observar los picos a la frecuencia de 1300-1000 cm^{-1} correspondientes a la presencia de los enlaces C-O, provenientes del solvente empleado, sin embargo también se presentan picos en el rango de 1030-1020 característicos de la hematita con orientación (1120), el pico 1641 corresponde a un ciclobuteno sustituido, lo que sugiere un ligero cambio en la naturaleza del solvente; mientras que el pico ancho de 3500 a 3200 cm^{-1} demuestra la presencia de los radicales OH, precursores de la hematita y la alúmina. El pico en 1380 cm^{-1} es representativo de los enlaces C-C, lo que refuerza la naturaleza del solvente empleado.

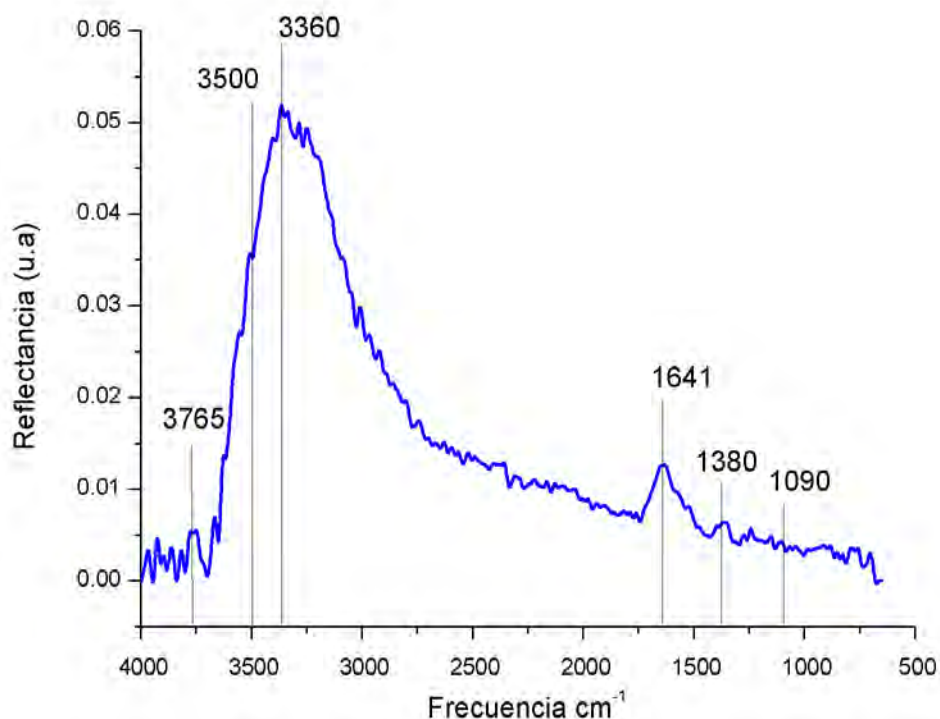


Figura 30. Espectro FTIR del sol obtenido a 72 horas de reacción química, con solvente THF y estequiometría 1:1.

En el espectro DRX mostrado a continuación (figura 31), se observa la formación de alúmina y hematita cuando se da el tratamiento térmico a 1100°C, mientras que en los

tratamientos de 800°C y 400°C, únicamente se distingue la hematita, lo que hace suponer que la fase alúmina aún no se encuentra cristalizada.

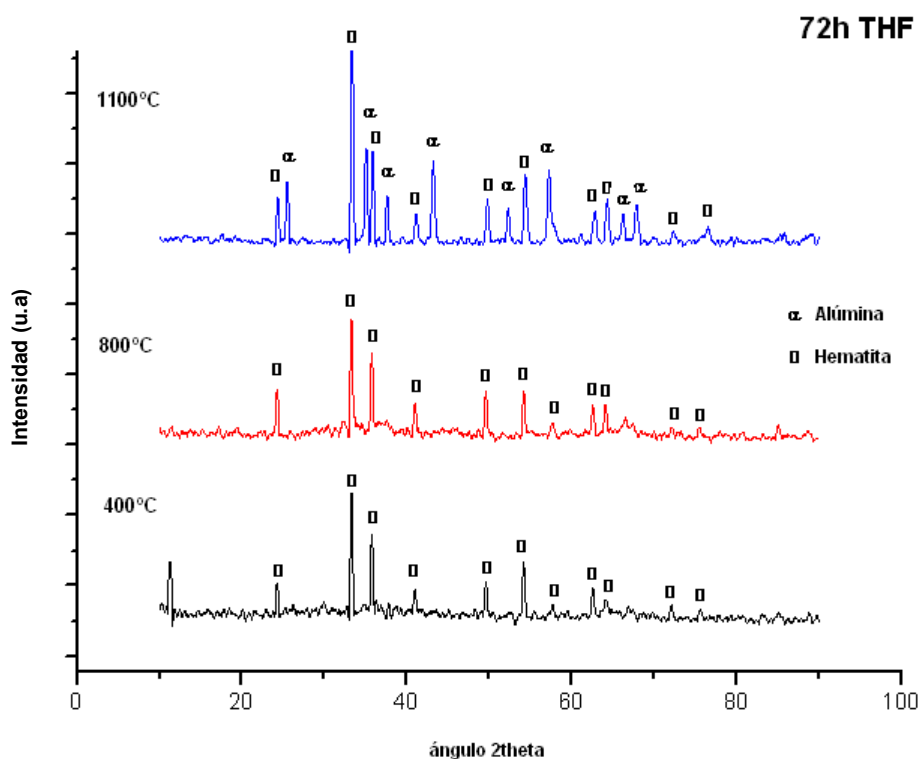


Figura 31. Espectro de DRX de la muestra sintetizada por sol-gel durante 72 horas de reacción química, solvente THF, estequiometría 1:1 y sinterizadas a 400°C, 800°C y 1100°C.

En las microfotografías observadas por MEB (figura 32), se puede observar que el solvente THF, contribuyó a que la formación de la matriz de alúmina no presentara la morfología porosa como la que presenta la de los alcoholes y que el tamaño de partícula es menor y mejor distribuida que en las síntesis anteriores.

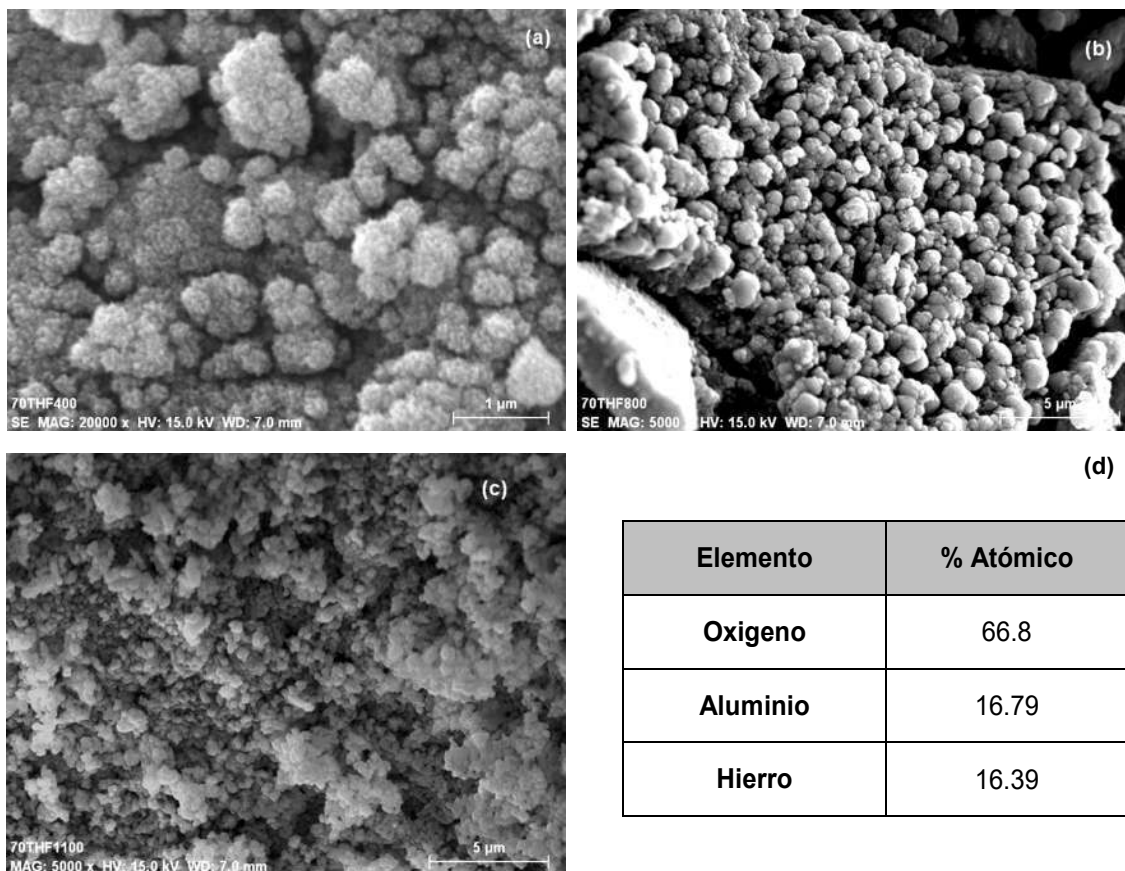


Figura 32. Imágenes de MEB de la muestra sintetizada por sol-gel durante 72 horas de reacción química, solvente THF, estequiometría 1:1 y sinterizadas a: a) 400°C, b) 800°C y c) 1100°C, d) cuantificación EDS general de la muestra.

Sin embargo, contrariamente a la hipótesis realizada, el intermetálico de hierro-aluminio, no se observó en las caracterizaciones de DRX o MEB, por lo que se continuó con experimentaciones para observar posibles reacciones que condujeran a la obtención del intermetálico deseado.



IV.1.4. Solvente: propanol, relación estequiométrica Fe:Al (1:1)

Una vez analizados los resultados anteriores se decide utilizar un solvente diferente, pensando en la miscibilidad del isopropóxido de aluminio, decidiendo utilizar propanol como solvente principal, la relación estequiométrica molar se mantuvo 1:1, por lo que el procedimiento anteriormente descrito se repitió en cantidades y método, observándose los resultados siguientes en las caracterizaciones correspondientes (figuras 33-35). El tiempo de reacción considerado fue de 72 horas empleando la metodología previamente descrita en el capítulo anterior.

En el espectro de FTIR presentado en la figura 33, nuevamente se observa la presencia del grupo funcional O-H, el cual está representado en el rango de $3500-3200\text{ cm}^{-1}$, mientras que en el rango de $1300\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$ se encuentran comprendidos los enlaces característicos de C-O, mismos que expresan la naturaleza del propanol empleado como solvente. El espectro ubicado en la banda 1650 cm^{-1} , representa el agua contenida en la muestra; el pico de 962 cm^{-1} indica la existencia del ácido clorhídrico presumiblemente formado a partir del cloruro férrico empleado, mientras que los picos 1090 , 1045 y 860 cm^{-1} indican la formación de $\text{Fe}_2^{3+}\text{OH}$, Fe^{3+} , y $\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$, como precursores de la formación de los óxidos metálicos hematita y alúmina.

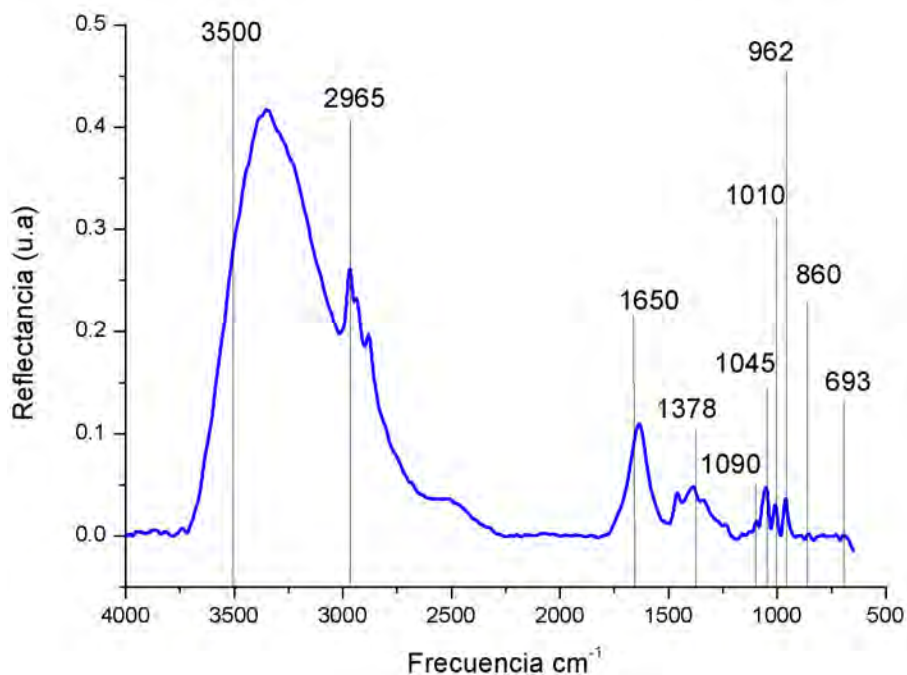


Figura 33. Espectro FTIR del sol obtenido a 72 horas de reacción química, solvente propanol y estequiometría 1:1.

En el espectro mostrado en la figura 34, puede observarse la formación de óxidos de hierro y de aluminio, lo que comprobó que este solvente también es efectivo como formador de la hematita y la alúmina.

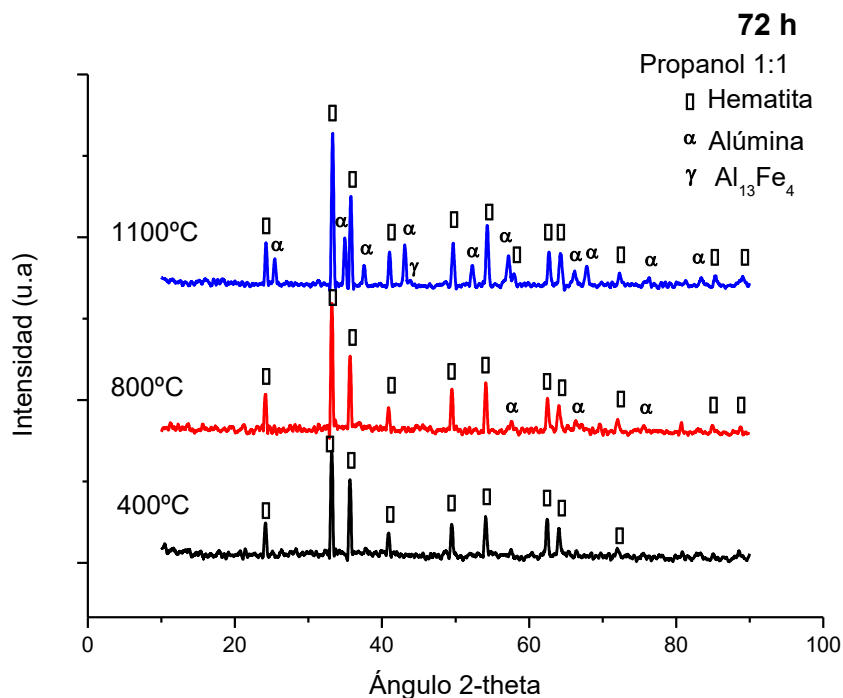


Figura 34. Difractograma de RX de la muestra sintetizada por sol-gel durante 72 horas de reacción química, solvente propanol, estequiometría 1:1 y sinterizadas a 400°C, 800°C y 1100°C.

El uso de propanol como solvente, contrario a la hipótesis planteada respecto a la naturaleza del solvente y a la relación estequiométrica no propició la formación del intermetálico FeAl, sin embargo, pudieron observarse pequeñas trazas del intermetálico $Al_{13}Fe_4$ amorfo al dar un tratamiento térmico de 1100°C

Respecto a la morfología de las partículas es notorio que como solvente, el propanol ofrece la ventaja de reducir el tamaño de las partículas de hematita, así como el de la porosidad de la matriz de alúmina de manera significativa (figura 35).

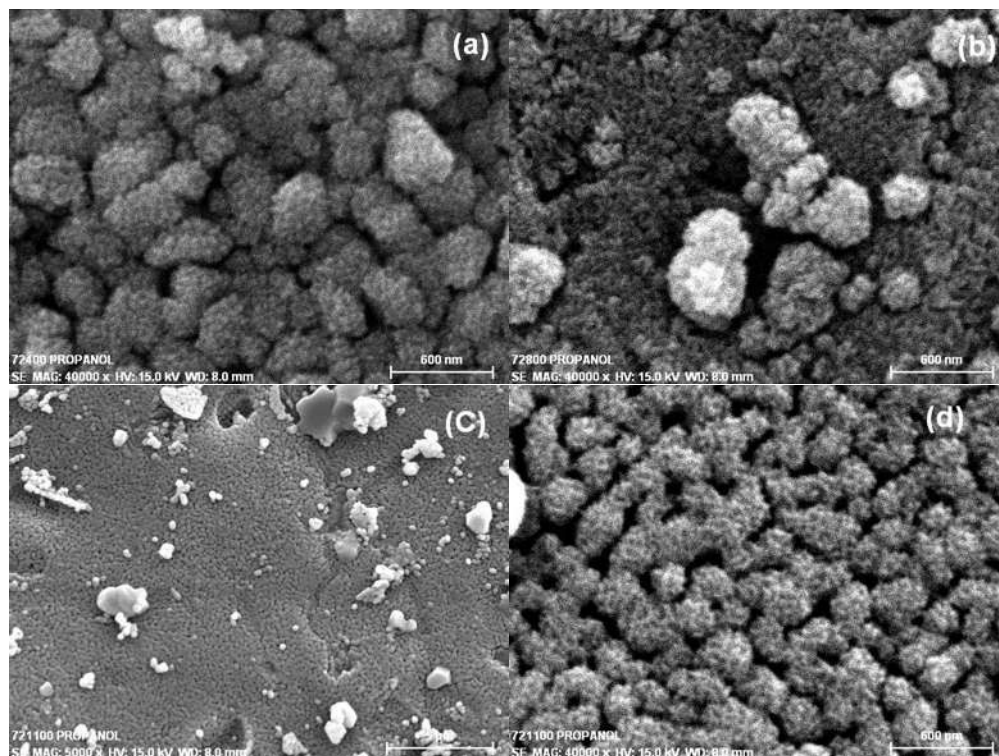


Figura 35. Imágenes de MEB de la muestra sintetizada por sol-gel durante 72 horas de reacción química, solvente propanol, estequiometría 1:1 y sinterizadas a: a) 400°C, b) 800°C y c, d) 1100°C.

IV.1.5. Reacción redox

Por medio de un análisis simple de una reacción de óxido reducción, se planteó una síntesis del intermetálico aluminuro de hierro, la cual por su simpleza y facilidad de adquisición de materiales precursores (ver tabla 3), se realizó de manera conjunta a las síntesis de sol-gel, encontrando los resultados siguientes:

Al ser ésta una reacción en la cual no se produce una solución, no se realizó la caracterización por FTIR, sin embargo, al realizar la caracterización por DRX, se pudo observar en el difractograma la formación de alúmina (Al_2O_3), un óxido de hierro aluminio ($\text{Fe}_{0.53}\text{Al}_{0.47}\text{O}_3$) y el intermetálico aluminuro de hierro (FeAl_3).

Los picos correspondientes al intermetálico FeAl_3 se observan en 21.94° , 24.42° , 26.84° , 27.5° , 39.8° , 43.62° , 44.8° y 64.12° respectivamente.

En esta reacción, no fue posible identificar la formación de partículas de hematita.

Los números de las tarjetas empleadas para la identificación respectiva son: 00-001-1296 (D) Corundum Al_2O_3 , 00-001-1265 (D) Iron Aluminium FeAl_3 , y 0-014-0084 (D) Iron Aluminium Oxide $(\text{Fe}_{0.53}\text{Al}_{0.47})_2\text{O}_3$.

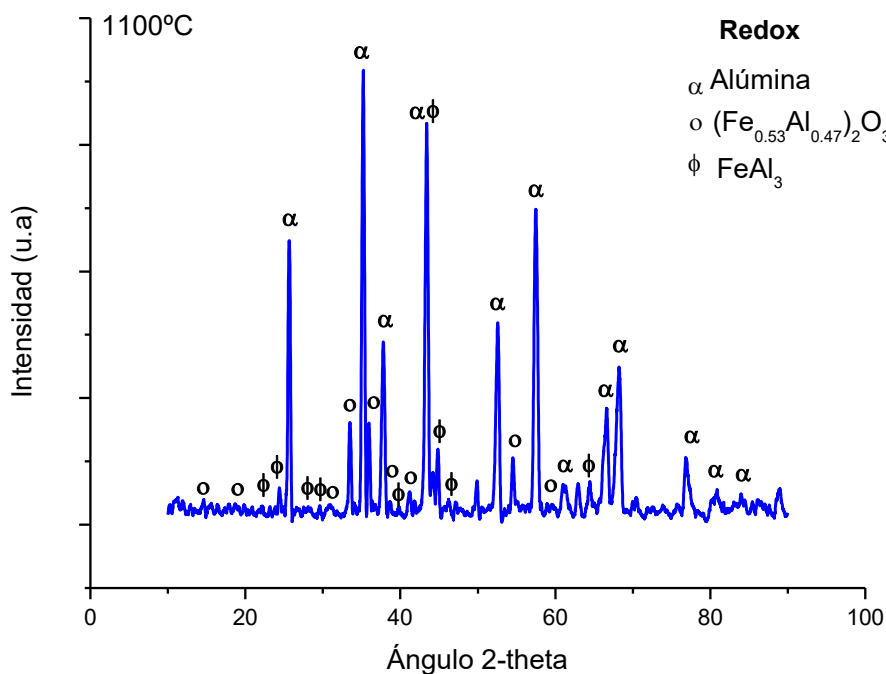


Figura 36. Difractograma de RX del compuesto obtenido mediante reacción redox.

Respecto a la morfología y distribución de las partículas sintetizadas, las microfotografías tomadas por MEB demuestran un tamaño nanométrico de las partículas de alúmina (figura 37 b), mientras que en el mapeo de elementos presentes es notoria la presencia del intermetálico obtenido (figura 37 c).

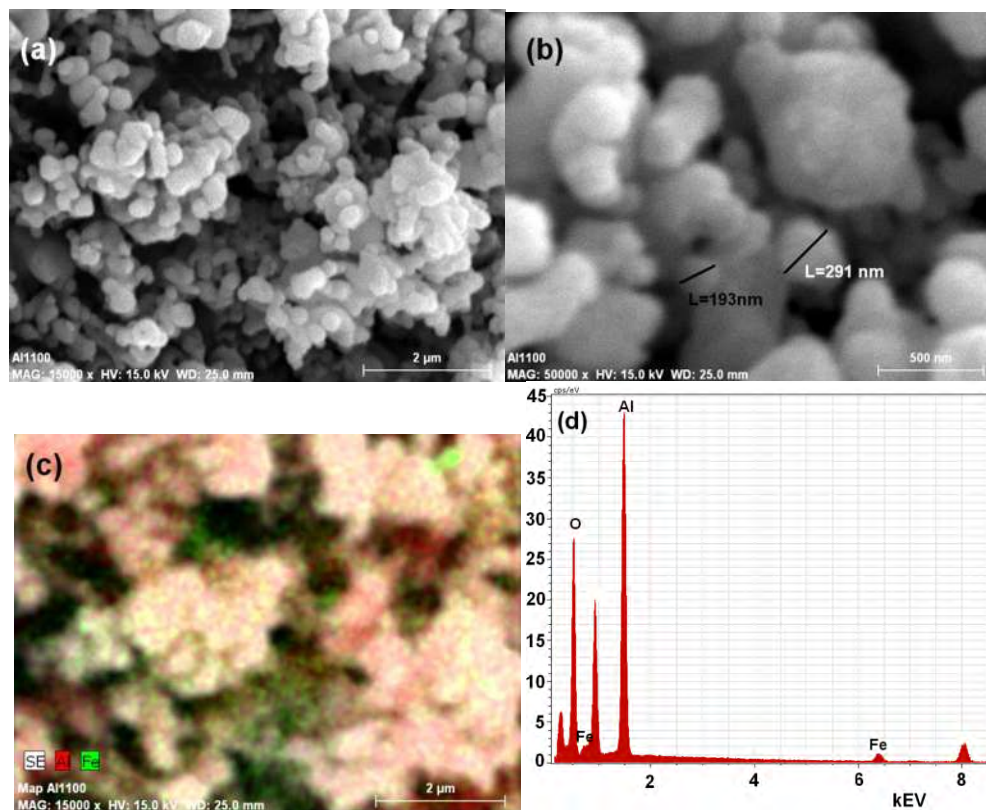


Figura 37. Imágenes de MEB de la muestra sintetizada por reacción redox durante 22 días: a) 15000X, b) 50000X, c) mapeo de los elementos presentes Al y Fe d) espectro químico de la muestra en ampliación a 15000X.

IV. 2. Discusión

En este apartado se hará un breve resumen de los resultados obtenidos en las síntesis y caracterizaciones de materiales nanoestructurados por el método sol gel (tabla 4) y método REDOX (tabla 5), para posteriormente comparar los resultados con algunas referencias encontradas en el estado del arte.



Tabla 4. Resultados de las síntesis realizadas por el método sol-gel.

Solvente	Estequiometría molar Fe:Al	Tiempo de reacción (h)	Obtención de hematita Fe_2O_3	Obtención de alúmina Al_2O_3	Obtención de intermetálico $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	Obtención de óxido de hierro aluminio $\text{Al}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
Etanol	1:1.7	10	Morfología amorfa, aglomeración de partículas	Matriz porosa a 1100°C		
Etanol	1:1.7	37	Morfología cúbica aglomeración de partículas	Matriz porosa a 1100°C		
Etanol	1:1.7	54	Morfología cúbica aglomeración de partículas	Matriz porosa a 1100°C	A 1100°C de tratamiento térmico	
Etanol	1:1.7	72	Morfología cúbica aglomeración de partículas	Matriz porosa a 1100°C	A 1100°C de tratamiento térmico	A 1100°C de tratamiento térmico
Etanol	1:1	72	Morfología esférica aglomeración de partículas	Matriz porosa a 1100°C	A 1100°C de tratamiento térmico	
THF	1:1	72	Morfología esférica aglomeración de partículas	Sin porosidad		
Propanol	1:1	72	Morfología esférica, tamaño nanométrico aglomeración de partículas	Matriz porosa a 1100°C	A 1100°C de tratamiento térmico	



Tabla 5. Resultados de la síntesis por el método redox.

Estequiometría molar Fe:Al	Tiempo de reacción	Nanocompuestos obtenidos
2:5	22 días	Nanopartículas de alúmina Al_2O_3 Tri-aluminuro de hierro FeAl_3 Óxido de hierro aluminio $(\text{Fe}_{0.53}\text{Al}_{0.47})_2\text{O}_3$.

En congruencia con lo reportado por S. A Khorrami et al., [93], quienes sintetizaron nanocristales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante un proceso de autocombustión por sol gel, se encuentra una tendencia a la aglomeración parcial de partículas en los composites que incrementan su contenido de alúmina aún cuando se dio un baño de ultrasonido para la dispersión de partículas, por lo que se comprueba que la naturaleza de la síntesis por sol gel propiciará aglomeraciones.

En la síntesis de hematita vía aero-sol-gel realizada por A. Prakash et al., [79], se observa que es necesario controlar la concentración, ya que a concentraciones menores de 0.05 M del precursor de hierro no gelifica la reacción, además de que proyectan como trabajo futuro incluir partículas de aluminio a la matriz porosa de hematita, lo que puede resultar a la inversa siendo más viable la síntesis propuesta en este trabajo.

Cómo lo sustenta J.L Marulanda-Arevalo et al., [94], el trialuminuro de hierro FeAl_3 como recubrimientos puede proteger la superficie del algún sustrato contra el desgaste, corrosión y regulación térmica, y debido a la facilidad de obtención propuesta por el método redox, se recomienda realizar más experimentaciones de ésta índole.

D.L. Joslin et al., [95], realizaron una reacción de síntesis de varias aleaciones de Fe Al en un tubo de cuarzo evacuado a un vacío de 10^{-4} Pa obteniendo la presencia de grandes cantidades de FeAl_3 . Por lo que se presume un trabajo más elaborado que el aquí presentado para la obtención del intermetálico descrito.



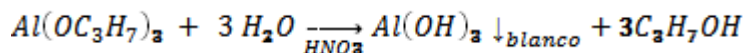
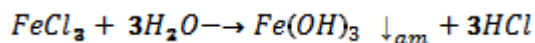
Capítulo V. Conclusiones

En el presente documento se examinó la síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados (hematita, alúmina, aluminuros de hierro $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$) por el método sol-gel así como la síntesis y caracterización del intermetálico FeAl_3 empleando una sencilla reacción de óxido-reducción (redox).

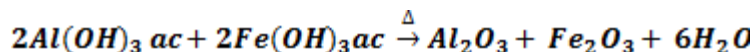
El método sol-gel, es un método sencillo y económico, el cuál se realizó a temperatura ambiente y debido a esto es empleado para obtener una gran cantidad de óxidos inorgánicos de alta pureza.

Por este medio se comprobó, que el mecanismo de reacción propuesta para la obtención de los óxidos hematita y alúmina, es adecuada.

El mecanismo estudiado y comprobado para la síntesis por el método sol-gel, resultan en las reacciones de hidrólisis y condensación siguientes:



(c) Hidrólisis



(d) Condensación

A un tiempo de 10 horas de reacción química, solvente etanol, estequiometría molar de 1:1.7 y con un tratamiento térmico de 400°C; el aluminio permanece en su fase metálica,



por lo que se conjetura que el aluminio aún no interactúa con el oxígeno existente en el ambiente para formar la alúmina.

Los resultados realizados mediante FTIR, demuestran que los soles de las síntesis con solvente etanol, relaciones estequiométricas 1:1.7 y 1:1, a 10, 37, 54 y 72 horas de reacción química, son prácticamente idénticos; lo que demuestra que la temperatura de tratamiento térmico es la que hace la diferencia en la morfología y la presencia de la alúmina.

Las microfotografías de MEB de los polvos formados después de los tratamientos térmicos muestran que las partículas de hematita se aglomeran en agregados de tamaños micrométricos, las cuales se incrustan en una matriz porosa de alúmina.

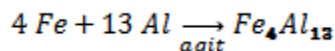
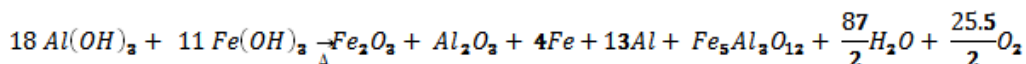
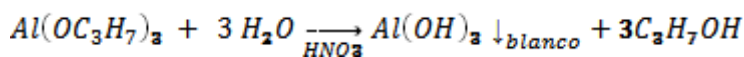
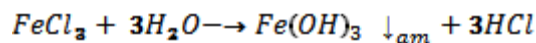
En presencia de solventes como el etanol y el propanol, se observa una matriz porosa de alúmina en los tratamientos térmicos de 1100°C, lo que confirma la premisa de que la alúmina es una fase estable después de la calcinación a altas temperaturas.

Empleando etanol como solvente, y comparando las estequiometrias molares empleadas en este proyecto, se observó que en la estequiometría molar 1:1, se propicia la disminución del tamaño de partícula.

Utilizando propanol como solvente, se presentó la matriz porosa de alúmina y partículas de hematita de tamaño nanométrico.

La matriz porosa de alúmina no se presenta al utilizar como solvente el tetrahidrofurano.

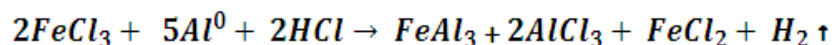
Para un tiempo de reacción de 72 horas, solvente etanol, relación estequiométrica Fe:Al (1:1.7) y calcinando la muestra a 1100°C durante 4 horas, se modificó el mecanismo de reacción ya que se obtiene adicionalmente a los óxidos de hierro y aluminio, pequeñas trazas de intermetálico $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ de estructura ortorrómbica, proporción que se forma por el exceso del compuesto de aluminio que se agregó a la síntesis; el mecanismo de reacción propuesto queda entonces como se muestra en la ecuación siguiente:



Por este método (sol-gel), no se obtuvo el intermetálico aluminuro de hierro FeAl, sin embargo; es posible que empleando el método sol-gel en una atmósfera controlada con gas inerte (eliminando el oxígeno presente en el medio ambiente), la alúmina y la hematita no se formen para obtener por esta ruta el intermetálico FeAl.

No fue posible medir los tamaños de partícula de los soles obtenidos, ya que las partículas eran más pequeñas que lo que la sensibilidad del equipo LS Particle Size Analyzer permitía analizar, lo que hizo necesario que se entregaran los geles, pero como se observa en las microfotografías, las partículas en gel se aglomeran y no se determinó adecuadamente el tamaño de estas proporcionando un tamaño promedio de la aglomeración de partículas del orden de 0.375 a 948µm.

Al realizar la reacción redox para la obtención del intermetálico base FeAl, se comprobó que el mecanismo de reacción propuesto es correcto; sin embargo, al obtener a la par un óxido de hierro aluminio $(Fe_{0.53}Al_{0.47})_2O_3$, se debe considerar la presencia del oxígeno atmosférico en la reacción.





Capítulo VI. Posibles aplicaciones

VI.1. Biomateriales

Los biomateriales son materiales capaces de estar en contacto con tejidos vivos, durante un periodo de tiempo dado, ya sea como parte del tejido, con la finalidad de completar el tejido y/o de mejorar el funcionamiento de éste cuando forma parte de un sistema, sin afectar al resto del organismo y sin ser afectado por él [96]. Estos materiales constituyen un amplio campo de estudio con un gran crecimiento desde hace aproximadamente medio siglo, e incluyen aspectos médicos, biológicos, químicos y de ciencia de materiales.

Aunque los biomateriales se utilizan principalmente para aplicaciones médicas, también se utilizan para hacer crecer células en cultivos, para análisis de proteínas de la sangre en laboratorio clínico, en equipos de transformación biomolecular para aplicaciones biotecnológicas, en implantes para regular la fertilidad en el ganado, en el diagnóstico de arreglos genéticos, y en la investigación de "biochips" de células de silicio [97].

En la tabla 6, se muestran algunos ejemplos de aplicaciones en medicina de materiales sintéticos y materiales naturales modificados.

Por otro lado, de los materiales más usados para implantes óseos es posible señalar unas veinte formulaciones básicas que se aplican en biomateriales, catorce de ellas son poliméricas, cuatro metálicas y dos cerámicas [98]. Entre ellos se destacan los aceros inoxidables tipo 316L, las aleaciones de cobalto y cromo, las aleaciones titanio, aluminio y vanadio, y las aleaciones cobalto, níquel, cromo y molibdeno. Los biometálicos han demostrado poseer buenas propiedades mecánicas tales como resistencia y tenacidad, haciéndolos más adecuados para ciertas aplicaciones estructurales como: prótesis articulares, placas de osteosíntesis, tornillos de fijación e implantes dentales.



Las características deseables en los materiales metálicos implantables son: buena resistencia a la corrosión, ductibilidad y dureza, livianos, resistentes al desgaste mecánico, mínima interacción química y tener biocompatibilidad [99].

Tabla 6. Aplicaciones en medicina de materiales sintéticos y materiales naturales modificados [97].

Aplicación	Material empleado
Sistema Óseo	
Reemplazos de articulaciones (cadera, rodillas)	Titanio, aleaciones de Ti-Al-V, acero inoxidable, polietileno
Placa ósea para fijación de fracturas	Acero inoxidable, aleaciones de cobalto-cromo
Cemento óseo	Polimetil metacrilato (PMMA)
Reparación de defectos óseos	Hidroxiapatita
Tendones y ligamentos artificiales	Teflón y Dacrón
Implantes para fijaciones dentales	Titanio, aleaciones Ti-Al-V, acero inoxidable, polietileno, alúmina, fosfato de calcio.
Sistema Cardiovascular	
Prótesis de vasos sanguíneos	Dacrón, Teflón, poliuretano
Válvulas cardíacas	Tejido reprocesado, acero inoxidable, carbono, gomas de silicio, teflón, poliuretano.
Catéter	Gomas de silicio, teflón, poliuretano.
Órganos	
Corazón artificial	Poliuretano
Molde de reparación de piel	Composito silicio-colágeno
Riñón artificial (hemodializador)	Celulosa, poliacrilonitrilo
Máquina corazón-pulmón	Gomas de silicio
Sentidos	
Reemplazo coclear	Electrodos de platino
Lentes intraoculares	Hidrogel de polimetil metacrilato y goma de silicio
Lentes de contacto	Hidrogel de acrilato silicio
Vendaje de córnea	Hidrogel de colágeno

En la tabla 7, se observan los materiales utilizados frecuentemente en implantes óseos.



Tabla 7. Materiales utilizados frecuentemente para implantes óseos [100].

Material	Composición	Condición
Acero Inoxidable. Austenítico AISI 316	Fe-18Cr-14Ni-3Mo	Forjado
AISI 316 LVM	Fe-21Cr-9Ni-4Mn-3Mo- Nb-N.	Forjado
Aleaciones Cromo-Cobalto.	Co-28Cr-6Mo	Colado
	Co-28Cr-6Mo	Forjado
	Co-28Cr-6Mo	Pulvimetalurgia
	Co-35Ni-20Cr-10Mo	Forjado
Titanio comercialmente puro	Ti (> 99.9)	Forjado
Aleaciones de Titanio	Ti-6Al-4V	Forjado
	Ti-3Al-2.5V	Forjado
	Ti-6Al-7Nb	Forjado

VI.2. Nanomedicina

La nanomedicina agrupa tres áreas principales: el nanodiagnóstico, la liberación controlada de fármacos y la medicina regenerativa. El nanodiagnóstico desarrolla sistemas de análisis y de imagen para detectar una enfermedad o un mal funcionamiento celular en los estadios más tempranos posibles. Los nanosistemas de liberación de fármacos transportan los medicamentos sólo a las células o zonas afectadas porque así el tratamiento será más efectivo y con menos efectos secundarios. La medicina regenerativa pretende reparar o reemplazar tejidos y órganos dañados aplicando herramientas nanobiotecnológicas. Además de estas áreas principales, otro grande reto de la nanomedicina es desarrollar nanoherramientas para manipular células, individuales o en grupos de fenotipo común, mediante la interacción específica con los propios nanoobjetos naturales de las células (receptores, partes del citoesqueleto, orgánulos específicos, compartimentos nucleares) [101].

Los materiales que se han empleado para esta área, pueden clasificarse principalmente en los siguientes [102]:



1. Fotoactivos-electroluminiscentes y fotoluminiscentes.
2. Cromoactivos-electrocromicos, fotocromicos, quimiocromicos y termocromicos.
3. Quimioluminiscentes.
4. Materiales bioactivos.
5. Materiales magnetostrictivos.
6. Materiales piroeléctricos.
7. Materiales termoeléctricos.
8. Materiales piezoeléctricos.
9. Materiales magneto y electrorreológicos.
10. Materiales con memoria de forma.

En el tratamiento de algunas enfermedades como el cáncer, pueden emplearse nanopartículas metálicas que actúan de diversas maneras:

- 1) **Entrega de medicamentos.** Gracias a su tamaño, pueden encerrar dosis de medicamento que pasan por las barreras de las células cancerosas.
- 2) **Reacción energética.** Las nanopartículas metálicas dentro de una célula cancerosa reaccionan al ser bañadas con radiación, lo cual crea calor que destruye la célula cancerosa.
- 3) **Interferencia celular.** Las nanopartículas dañan la célula enferma por dentro y precipitan su muerte [103].



Referencias

- [1] M.A. Espinosa-Medina, E. Terres, A. Bedolla-Jacuinde, L. Márquez-Pérez. Caracterización de Fractura de Aleaciones (2010).
- [2] V.H. Guerrero, P. Calvopiña, C. Valdivieso, Síntesis catalítica de nanopartículas de hematita y su aplicación en la remoción de cromo (VI). Escuela Politécnica Nacional. Departamento de Materiales, Quito, Ecuador (2013).
- [3] A. Gómez-Roca. Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid (2009).
- [4] S.K. Sahoo, K. Agarwal, A.K. Singh, B.G. Polke, K.C. Raha. Characterization of γ - and α -Fe₂O₃ nano powders synthesized by emulsion precipitation-calcination route and rheological behaviour of α -Fe₂O₃. International Journal of Engineering, Science and Technology 2, (2010) 118-126.
- [5] S. Mørup, C. Frandsen, F. Bødker, S. Nyborg-Klausen, K. Lefmann, P. Lindgård, and M. Fougth-Hansen, Magnetic Properties of Nanoparticles of Antiferromagnetic Materials. Hyperfine Interactions 144, (2002) 347–357.
- [6] A.D. Elster, Questions and Answers in Magnetic Resonance Imaging. Mosby: St. Louis, USA (1994).
- [7] A.E. Merbach, E. Toth, The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging. Wiley: New York, USA (2001).
- [8] C.J. Fretz, D.D. Stark, C.E. Metz, G. Elizondo, R. Weissleder, J.H. Shen, J. Wittenberg, J. Simeone, J.T. Ferrucci, Detection of hepatic metastases: Comparison of contrast-enhanced CT, unenhanced MR imaging, and iron oxide-enhanced MR imaging. American Journal of Roentgenology 155, (1990) 763-770.
- [9] R. Weissleder, G. Elizondo, J. Wittenberg, C.A. Rabito, H.H. Bengel, L. Josephson, Ultra small superparamagnetic iron oxide: Characterization of a new class of contrast agents for MR imaging. Radiology 175, (1990) 489-493.
- [10] L. Josephson, E. Groman, R. Weissleder, Contrast agents for magnetic resonance imaging of the liver. Targeted diagnosis and therapy 4, (1991) 163-187.



- [11] Q.A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson, Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics* 36, (2003) 167-181.
- [12] R.E. Rosensweig, Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 252, (2002) 370-374.
- [13] M. Estrada-Flores, C. Reza-San Germán, Síntesis y caracterización de películas nanoporosas de Al_2O_3 . *Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales. Superficies y Vacío* 23, (2010).
- [14] W.D. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Barcelona. Editorial Reverté (1997).
- [15] Y.B. Pithawalla, S.C. Deevi, M.S. El-Shall, Preparation of ultrafine and nanocrystalline FeAl powders. *Materials, Science and Engineering. Elsevier* A329–331, (2002) 92–98.
- [16] M.C. Daniel, D. Astruc, Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.* 104, (2004) 293–346.
- [17] K. Grieve, P. Mulvaney, F. Grieser, Synthesis and electronic properties of semiconductor nanoparticles/quantum dots. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 5, (2002) 168-172.
- [18] A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schuth, Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and applications. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 46, (2007) 1222-1244.
- [19] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, H. Mattoussi, Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing. *Nature Materials*, 4, (2005) 435-446.
- [20] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 249, (2005) 1870-1901.
- [21] A.N. Shipway, E. Katz, I. Willner, Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor application. *Chem Phys Chem.*, 1, (2000), 18-52.
- [22] Blog de nanotecnología desde Chile. Avances en nanotecnología. <http://www.nanotecnologia.cl/que-es-nanotecnologia/>



- [23] R. Nagarajan, T. A. Hatton, Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Passivation, and Functionalization. 996 (2008).
- [24] P. Cabrera-Bejarano, Esculpiendo nanopartículas. Blog de ciencia y tecnología. Nanotecnología (2010).
- [25] Lu Y and Liu J, Smart Nanomaterials Inspired by Biology: Dynamic Assembly of Error-Free Nanomaterials in Response to Multiple Chemical and Biological Stimuli. Acc Chem, Res. 40 (2007), 315-323.
- [26] Lee BI, Qi L and Copeland T, J, Properties of Co-Ferrite Nanoparticles Synthesized by Thermal Decomposition Method. Journal of Magnetism 11(3), (2006) 123-125.
- [27] M.C. Daniel and D. Astruc, Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. Chem. Rev. 104, (2004) 293–346.
- [28] Zhang WX, J, Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. Journal of Nanoparticle Research 5 (2003) 323–332.
- [29] Fan J and Gao Y, Nanoparticle-supported catalysts and catalytic reactions – a mini-review- J Exp Nanosci. 1 (2006), 457-475.
- [30] L. Matellanes, J.M. Cuevas, R. Clemente y S. Allué, Materiales y estructuras inteligentes. Centro Tecnológico Gaiker (2003).
- [31] Junta de Comunidades Castilla-La Mancha. Cuadernos técnicos de la calidad del aire en Castilla-La Mancha. (2010).
http://pagina.jccm.es/medioambiente/rvca/pdfs/nanosensores_CLM.pdf
- [32] Instituto de Química Física Rocasolano. C/ Serrano 119 - 28006 Madrid - España.
- [33] H.D. Yacobaccio, M. Paz-Cata, P. Sola y M.S. Alonso., Estudio Arqueológico y fisicoquímico de Pinturas Rupestres en Hornillos 2 (Puna de Jujuy). Estudios Atacameños: Arqueología y Antropología Surandinas 36, (2008) 5-28
- [34] J.G. Castaño, C. Arroyave, La funcionalidad de los óxidos de hierro.
<http://revistademetalurgia.revistas.csic.es/index.php/revistademetalurgia/article/download/794/805>
- [35] S. Díaz, A. Forero, O.J. Restrepo, Hematita especular como pigmento natural en pinturas industriales. Prospect. 8 (2010) 71-76.



- [36] Ishikawa. Research Magnetism on Mesoscopic Scales Hematite-Ilmenite Solutions. Laboratory of Metal Physics and Technology 20 (2012).
- [37] N. Landázuri, S. Tong, J. Suo , J.G. Weiss, D. Sutcliffe, D.J. Giddens, D.P. Bao, Magnetic Targeting of Human Mesenchymal Stem Cells with Internalized Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. Division of Cardiology, Emory University School of Medicine, Atlanta, USA. (2013).
- [38] E. Bou, J. García-Ten, R. Pérez, S. Arrufat, G. Atichian. Influencia de las características de la alúmina en las propiedades del esmalte. Qualicer´10. Castellon España.
- [39] R. Roman-Chacón. La alúmina como material aislante en la fusión termonuclear. Efecto de la incorporación de Carbono en las propiedades físicas. Tesis Doctoral. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y tecnológicas (CIEMAT). Departamento de fusión por confinamiento magnético. División de materiales para fusión (2007).
- [40] L. Herrera-Colin. Modificación superficial de alúmina por irradiación de iones de aluminio de 3.66 MeV. Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional (2005).
- [41] J. Zárate-Medina, D. L. Trejo-Arroyo, M.E. Contreras-García, J. Muñoz-Saldaña. Efecto del sembrado con α -alúmina en la caracterización mecánica de aglomerados esféricos de alúmina. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 1 (2009), 385-391.
- [42] R. Trejo Vázquez, S. Bernal Galván, J. Abarca Parra et al. Alúmina activada para la remoción de fluoruros del agua. Instituto Tecnológico de Aguascalientes, (1999).
- [43] R. Rogojan, E. Andronescu, C. Ghiutulica, Synthesis and characterization of alumina nano-powder obtained by sol-gel method. U.P.B. Sci. Bull., Series B, 73, (2011) 67-76.
- [44] <http://www.migrosdental.com/protesisFijalnCeram.php>
- [45] J. H. Westbrook, Mechanical Properties of Intermetallic Compounds. Wiley, New York (1960).
- [46] J. H. Westbrook, Intermetallic Compounds. Wiley, New York (1967).
- [47] H. Kear, C. T. Sims, N. S. Stoloff and J. H. Westbrook, Ordered Alloys: Structural Applications and Physical Metallurgy. Claitor, Baton Rouge, LA (1970) 580.



- [48] C. Koch, C. T. Liu and N. S. Stoloff, High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys-I. Materials Research Society, (1985).
- [49] H. Whang, C. T. Liu, D. P. Pope and J. O. Stiegler, High Temperture Aluminides and Intermetallics. Materials Science and Engineering A152 y A153, (1991) 7361) y.
- [50] L. García-Sánchez, Efecto de elementos reactivos en recubrimientos base aluminuro de hierro mediante "cvd-fbr" para aplicaciones en turbinas super críticas. Tesis de doctorado (2008).
- [51] X. Amils, J. Nogués, S. Suriñach, M.D. Barò, M.A. Muñoz-Morris, D.G. Morris, Hardening and softening of FeAl during milling and annealing. Intermetallics 8 (2000) 805-13.
- [52] D.G. Morris, X. Amils, J. Nogués, S. Suriñach, M.D. Barò, M.A. Muñoz-Morris, Disordering of B2 intermetallics by ball milling, with particular attention to FeAl Intermetallics. Int. J. Non-Equilib. Processes 11 (2002) 379.
- [53] P.G. Sanders, J.A. Eastman, J.R. Weertman, Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium. Acta Mater 45 (1997) 4019-4025.
- [54] J.C. Rawers. Warm compaction of attrition milled nanostructured iron powders NanoStruct. Mater.11 (1999) 1055-1060.
- [55] V. Provenzano, R.Valiev, D.G. Rickerby, G. Valdre, Mechanical properties of nanostructured chromium. NanoStruct. Mater. 12 (1999) 1103-1108.
- [56] T. Chen, J.M. Hampikian, N.N. Thadhani, Synthesis and characterization of mechanically alloyed and shock-consolidated nanocrystalline NiAl intermetallic. Acta Mater 47 (1999) 2567-2569.
- [57] T. Nakagawa, I. Sakaguchi, N. Shibata, K. Matsunaga, T. Mizoguchi, T. Yamamoto, H. Haneda, Y. Ikuhara. Yttrium doping effect on oxygen grain boundary diffusion in α -Al₂O₃. Acta Mater 55 (2007) 6627-6633.
- [58] P. Sigmund, Sputtering, Yield of Amorphous. Methallurgy Division, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois.
- [59] Y. Hernández, G. Holguín, M. Baquero, F. Gómez-Baquero, Síntesis de nanotubos por el método de arco de descarga eléctrica. Revista Colombiana de Física. 36 (2004) 296-300.



- [60] A.P. Roig. Síntesis y procesamiento de materiales inorgánicos por láser. Tesis de doctorado. <http://www.tesisenred.net/handle/10803/10280>.
- [61] J. Keyffer, P. Salas, V. García, J. Briseño, F. Fernández, J. Martín, R. Novak. Deposición y caracterización de recubrimientos de carburo de silicio depositados sobre un acero inoxidable por la técnica de ablación láser. Universidad de los Andes, Merida, Venezuela (2006).
- [62] D. Díaz-Droguett, V. Fuentezalida, P. Espinoza, L. Argomedo, J. Penarolli. Síntesis de nanopartículas de cobre y trióxido de molibdeno obtenidas por condensación en un gas portador. Departamento de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, (2007).
- [63] Síntesis sol gel.
<http://www.etsimo.uniovi.es/usr/fblanco/Tema4.MaterialesCERAMICOS.SintesisSOL.GEL.pdf>
- [64] C. Gómez-Aleixandre. <http://www.icmm.csic.es/fis/espa/cvd.html>.
- [65] S. Panda, S.E. Pratsinis, Modeling the synthesis of aluminum particles by evaporation-condensation in an aerosol flow reactor. Department of Chemical Engineering University of Cincinnati, Cincinnati, OH.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096597739500292M>.
- [66] R. Tena-Zaera, El óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas. Universitat de València. Departament de Física Aplicada, (2004).
- [67] E. Sánchez, S. Mestre, V. Pérez- Herranz, M. García-Gabaldon, Síntesis de membranas cerámicas para la regeneración de baños. Universidad Politécnica de Valencia. (2005).
- [68] J. Castañeda-Contreras. Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta de sol gel. Boletín de la sociedad mexicana de Física (2006).
- [69] C. Williams and J. Fernie, Novel joining and sealing processes for solid oxide fuel cells. 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, 1-5th July 2002.
- [70] Fundamentals of chemical vapor deposition.
http://www.timedomaincvd.com/CVD_Fundamentals/Fundamentals_of_CVD.html



- [71] I. Mena Pardos, Síntesis y caracterización de partículas nanoestructuradas del sistema $Gd_{2-x}Eu_xO_3$ con un porcentaje atómico de 1% y 2% en europio. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio 51(2009) 255-260.
- [72] A.J.L. Henrique Mourão, L.R. Mendoça, A.R. Malagutti, C. Ribeiro, Nanoestructuras en fotocatalisis: una revisión de las estrategias para la síntesis de fotocatalizadores nanoescala. Chem. Nueva 32 (2009).
- [73] M.T. Reetz, W. Helbig, Electrochemical Preparation of Nanostructural Bimetallic Clusters. J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 7401-7402.
- [74] G. Ennas, A. Musinu, G. Piccaluga, and D. Zedda, Characterization of Iron Oxide Nanoparticles in an $Fe_2O_3-SiO_2$ Composite Prepared by a Sol-Gel Method. Chem. Mater. 10, (1998) 495-502.
- [75] T.P. Raming, A.J.A. Winnubst, C.M. Van Kats, and A.P. Philipse, The Synthesis and Magnetic Properties of Nanosized Hematite ($\alpha-Fe_2O_3$) Particles. Journal of Colloid and Interface Science 249, (2002) 346-350.
- [76] E.M. Moreno, M. Zayat, M.P. Morales, C.J. Serna, A. Roig, and D. Levy, Preparation of Narrow Size Distribution Superparamagnetic $\gamma-Fe_2O_3$ Nanoparticles in a Sol-Gel Transparent SiO_2 Matrix. Langmuir 18, (2002) 4972-4978.
- [77] B. Clappsadle, A.E. Gash, J.H. Satcher, R.L. Simpson, Silicon oxide in an iron (III) oxide matrix: the sol-gel synthesis and characterization of Fe-Si mixed oxide nanocomposites that contain iron oxide as the major phase. Journal of Non-Crystalline Solids 331 1 (2003) 190-201.
- [78] S. Akbara, S. K. Hasanaina, N. Azmatb y M. Nadeemc, Synthesis of Fe_2O_3 nanoparticles by new Sol-Gel method and their structural and magnetic characterizations. Condensed Matter - Materials Science (2004).
- [79] A. Prakash, A.V. McCormick, M.R. Zachariah, Aero-Sol-Gel Synthesis of Nanoporous Iron-Oxide Particles: A Potential Oxidizer for Nanoenergetic Materials. Chem. Mater. 16 (2004) 1466-1471.
- [80] Y.K. Park, E.H. Tadd, M. Zubris, R. Tannenbaum, Size-controlled synthesis of alumina nanoparticles from aluminum alkoxides. Materials Research Bulletin (2005) 1506-1512.



-
- [81] L.C. Sánchez, F. Perez, J.D. Arboleda, C. Saragovi, C. Barrero. Propiedades estructurales y magnéticas de hematitas puras sometidas a aleamiento mecánico en aire. *Revista colombiana de física* 38, (2006) 497-500.
- [82] J. Corredor-Acuña y F. Echeverría-Echeverría, Síntesis de óxidos de hierro nanoparticulados. *Universidad Tecnológica de Pereira. Scientia et Technica* Año XIII 36, (2007).
- [83] M. Mohapatra y S. Anand, Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides -a review. *International Journal of Engineering, Science and Technology* 2, (2010) 127-146.
- [84] A.F. Rebolledo-Velasco, Preparación, caracterización y respuesta magnética de nanoferritas embebidas en matrices particuladas. *Memorias para optar al grado de doctor. Universidad Computlense de Madrid* (2011).
- [85] H.Y. Kang, T.Y. Yang, K.J. Ji-Hoon, U. Sim et al., Nanostructured hierarchical hematite photoanode from hydrothermal synthesis for efficient solar water oxidation. *The Electrochemical Society Meeting. Abstract #2542* (2013).
- [86] E. Godlewska, S. Szczepanik, R. Mania, J. Krawiarz, S. Kozinska, FeAl materials from intermetallic powders. *Intermetallics* 11 (2003) 307–312.
- [87] Y.B. Pithawalla, S. Deevi, Chemical synthesis of iron aluminide [FeAl] and iron aluminum carbide [Fe₃AlC_{0.5}] nanopowders. *Materials Research Bulletin* 39, (2004) 2303–2316.
- [88] G. Glaspell, V. Abdelsayed, K.M. Saoud and M.S El-Shall, Vapor-phase synthesis of metallic and intermetallic nanoparticles and nanowires: Magnetic and catalytic properties. *Pure Appl. Chem.*, 78, (2006) 1667–1689.
- [89] H. Gao, Y. Ge, P. Shen, J. Zou, N. Xu, Y. Jiang, B. Huang and C.T. Liu, Porous FeAl intermetallics fabricated by elemental powder reactive synthesis. *Intermetallics* 17 (2009) 1041–1046.
- [90] R. Gr. Maev, E. Leshchinsky and E. Maeva, Windsor/CDN, New Cold Spray based technique of FeAl intermetallic compound coating synthesis. *Thermal Spray 2011: Proceedings of the International Thermal Spray Conference (DVS-ASM)* (2011) 1079-1084.
- [91] P. López-Escribano, Preparación de nanomateriales.
- [92] Universidad Autónoma Metropolitana, Laboratorio de nanotecnología.
-



- [93] S. A Khorrami, M.B. Ahmad, R Lofti, K. Shameli, S. Sedaghat, P. Shabadanzadeh and M. A Baghchesara, Preparation of γ - Al_2O_3 nanocrystallites by sol gel auto combustión process and production of Al- Al_2O_3 aluminium matrix composites. Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures 7, (2012) 871-876.
- [94] J.L. Marulanda-Arevalo, S. Castañeda-Quintana, A. Remolina-Millan, Recubrimientos depositados por CVD-FBR para protección a alta temperatura. Dyna (2013) 181-191.
- [95] D.L. Joslin, D.S. Easton, C.T. Liu, S.A. David, Reaction synthesis of FeAl alloys. Materials Science and Engineering 192-193 (1995) 544-548.
- [96] M. Barba, Los Biomateriales y sus aplicaciones. UNAM.
www.uam.mx/difusion/.../casa_del_tiempo_elV_num28_55_58.pdf.
- [97] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, J. Lemons, Biomaterials Science: A multidisciplinary endeavor. Biomaterials Science Segunda edición. Elsevier (2004).
- [98] A. Gustavo, M. González, Los biomateriales de hoy de mañana. Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad Nacional de Mar de Plata. Revista Ciencia Hoy.
<http://www.paginadigital.com.ar/articulos/varios1/elhornero182d.html>.
- [99] B. Almeida-Mentado, Estudio del comportamiento "In vivo" de una placa para ensayos dinámicos. Universidad de las Palmas de la Gran Canaria. Tesis Doctoral (2010) .
- [100] F.J. Gil, M.P. Ginebra, J.A. Planell, Metales y aleaciones para la substitución de tejidos. Barcelona Biomecánica 13 (1999) 73-78.
- [101] Revista de Investigación en gestión de la Innovación y la Tecnología. NANOCIENCIA. Nanobiotecnología: Avances Diagnósticos y Terapéuticos 35 (2006).
- [102] L.M. Lechuga, C. Martínez-Alonso, Informe de Prospectiva de nuevos materiales inteligentes. Fundación Española para la Ciencia y la FECYT (2011).
- [103] R. Bolaños-Jiménez, Nanotecnologización de la medicina: una prospectiva para México. <http://2006-2012.conacyt.gob.mx/comunicacion/Periodismo/Documents>



Acciones de difusión

1. Presentación de poster titulado “Chemical Synthesis of Synthetic Hematite Sample with Substituted Aluminum by Sol-Gel Technique”, en el International Multidisciplinary Joint Meeting 2013. Nanoscience and Condensed Matter Physics.
2. Presentación de póster en el XXII International Materials Research Congress 2013 (11-15 agosto 2013)
3. Póster en el III Symposium de Bioingeniería. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Facultad de Ingeniería Mecánica. Ganador del tercer lugar.
4. Aceptación para publicación del artículo: synthesis of synthetic hematite with substituted aluminum by sol-gel method, en la revista Materials Science Forum (MSF). Ver artículo en anexo I.

Trabajos futuros

1. Caracterizaciones eléctricas, ópticas y magnéticas de la hematita sintetizada para posible aplicación en biomedicina con magnetos para dar dirección a las células para regenerar tejidos alimentando a las células madre.
2. Caracterizaciones de conductividad térmica.
3. Caracterizaciones de citotoxicidad.
4. Inclusión de fármacos a la matriz de alúmina para su liberación aprovechando el magnetismo de la hematita reportado en la literatura.
5. Caracterizaciones de corrosión y mecánicas a los composites obtenidos.
6. Análisis TEM para observar las capas formadoras del composite.
7. Eliminar la atmósfera de oxígeno en la síntesis sol gel con la finalidad de observar si se obtiene el intermetálico aluminuro de hierro FeAl.
8. Realizar síntesis de reacción redox con diferentes estequiometrias y caracterizar.



Anexos

I. Artículo enviado para publicación

Synthesis of synthetic Hematite with substituted aluminum by sol-gel method

N.N. Zurita-Mendez ^a, G. Carbajal-De la Torre ^b, M.A. Espinosa-Medina ^{*c},
A.B. Martinez-Valencia ^d, A. Sanchez-Castillo ^e

Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, C.P. 58000;
Morelia, Michoacán, México. * Corresponding author

^a nancynelly79@hotmail.com, ^b georginacar@gmail.com ^{*c} marespmmed@gmail.com,
^d anitvalencia@gmail.com, ^e amadeofin@gmail.com

Keywords: Hematite, sol gel synthesis, XRD, SEM characterization, DSC/TG Analysis.

Abstract. In this work, synthetic hematite with isomorphically substituted aluminum contents were obtained by the sol-gel chemical synthesis. Nanomaterials with Fe and Al contains were obtained by the sol-gel method mixing stoichiometric mixtures of ferric chloride (FeCl_3) and aluminum isopropoxide ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) at 75°C . The obtained sol-gel was dried at 60°C followed by calcinations at 400, 800 and 1100°C . The resulting powders were characterized by X-Ray diffraction and Scanning Electron Microscopy. Preliminary results showed $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles into amorphous Al-O-Fe structure, and the formation of alumina with sintering temperature. SEM characterization results, showed small size particle formation in the order of 100-200 nm, however nanosize particles could be improve by chemical parameters control and ultrasonic dispersion. Also SEM observation showed the formation and homogenous distribution of minority Fe-O phase particles between Al-O-Fe phase particles.

Introduction

The sol-gel process is now used to produce coatings, powders and substrates [1-3], through this process can obtain homogenous inorganic oxides at low temperatures with desirable properties like resistance, porosity and chemical durability [2]. With the nanotechnology advances, functional metal oxides [4] have been observed with high interest for technological applications, as such as: microelectronic circuits, sensors,



piezoelectric devices, fuel cells, coatings for the passivation of surfaces against corrosion, and catalytic materials [5]. Also M_2O_3 binary oxides, where M is a trivalent metal, crystallize in the corundum structure [6] in this category; the hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) is selected as a potential application in electro and magneto-rheological fluid applications.

Some routes to produce small hematite particles have been reported [7-10]. In this sense, Liu et al [7] synthesized nanosized hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) particles by heating $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gel with trace of Fe(II) in solution. Mao et al. [8] applied the template assisted electrochemical deposition method to synthesized vertically aligned hematite nanorod and nanotube arrays by using $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ and H_3BO_3 precursors. Guo et al. [9] applied the aqueous synthesis mixing FeCl_3 with thiodipropionic acid followed by hydrothermal synthesis step; also sintering heat to obtain hematite microcapsules and nanorods has been applied. Some other routes as the simple chemical precipitation method [10] can be applied; however the sol-gel method by alcoxides precursors [11,12] represents an interesting alternative between the chemical routes with high potential to produce high purity compounds with low energy input (low temperature), either amorphous or crystalline phases, and specific properties can be obtained [13] that could be applicable for the hematite synthesis. In this work, the sol-gel chemical synthesis was used to produce synthetic hematite with isomorphically substituted aluminum contents.

Experimental procedure

The compound synthesis containing Fe, Al as the synthetic hematite compound were obtained by the sol-gel route by mixing stoichiometric relation of ferric chloride (FeCl_3) and aluminum isopropoxide ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) into ethanol solvent using nitric acid as catalyst (Fig. 1). Quantities of stoichiometric precursors were obtained, because the solvent reacts easily with Al, producing aluminum oxide at high temperatures [14]. The sol was maintained for 10 and 37 hours reacting with permanent stirring. Fourier Transformed Infra-Red (FTIR) and Differential Scanning Calorimetry /Thermogravimetric Analysis (DSC/TGA) measurements were realized as preliminary characterizations. DSC/DTA conditions were applied using 100 ml/min N_2 gas with positive flowing from 20 °C to 1020 °C at 20°C/min with heating rate ramp.

The resulting sol was then dried for 24 h in an oven at 60°C. Then, the powder obtained was put into a ceramic crucible for calcinations process at 400, 800 and 1100 °C temperatures during 4 hours. The powders were crushed and analysis by X-Ray Diffraction (XRD) was done. Samples of those powders were characterized by Scanning Electronic microscopy (SEM) and Energy Dispersion Spectroscopy (EDS).

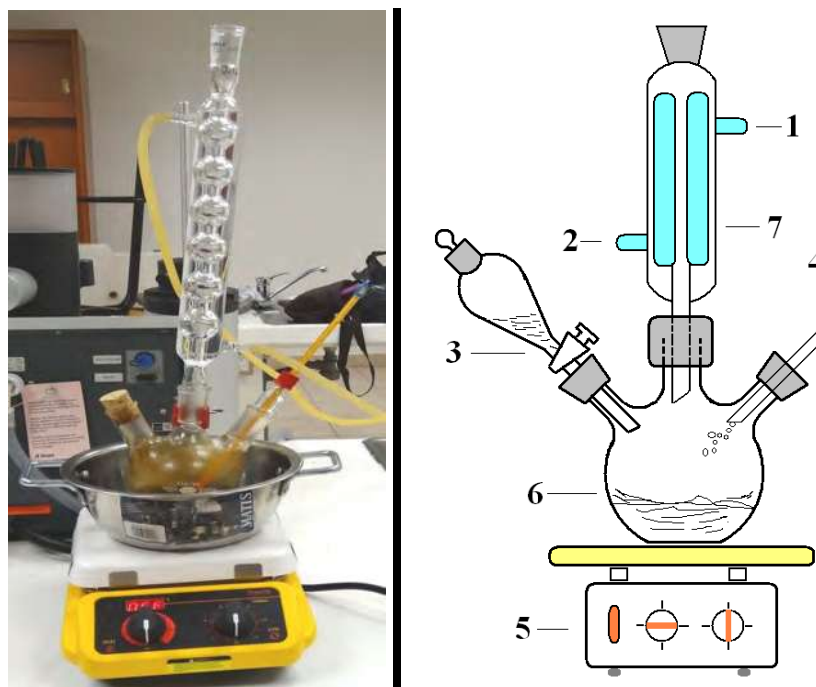


Fig.1. Experimental illustrations, left image is the photography of synthesis by the sol-gel method, and right scheme shows: (1) water out, (2) water in, (3) dosed reactive supplies, (4) thermometer device, (5) heating plate with stirring function, (6) magnetic stirring, (7) cooler system.

Results and discussion

At the first sol-gel synthesis steps, iron and aluminum hydroxides: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$ respectively, are formed within the sol suspension. The hydroxides groups polymerize by condensation in three-dimensional forms joined by Fe-O-Al bonds, both water and alcohol were removed. The FTIR characterization of the first obtained sol is showed in Fig. 2. The bonds displayed in FTIR spectra, were associated to $\text{Fe}_2^{3+}\text{OH}$, $\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$, Fe^{3+} and Al_2OH compounds in accord with the 3500, 1090, 1045, 950, 880 y 810 cm^{-1} bonds, as a following step to form hematite compound [15].

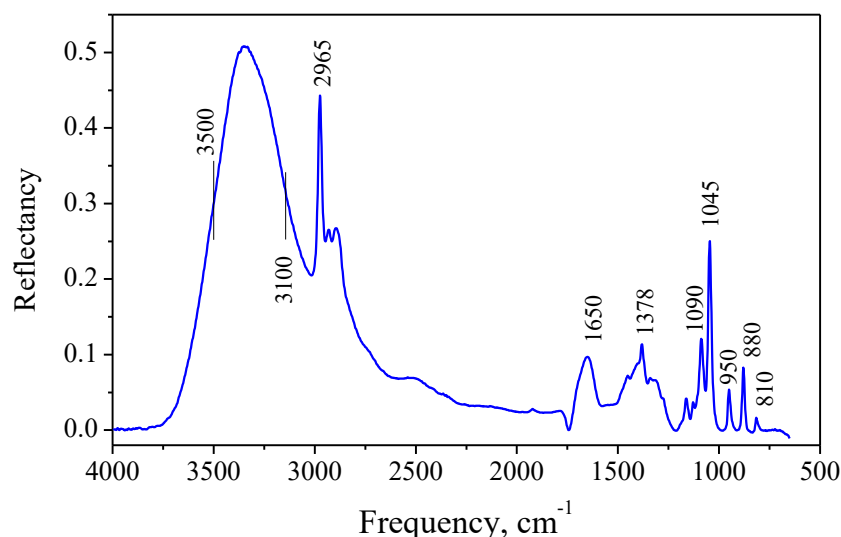


Fig. 2. FTIR spectra of the sol-gel solution at 10 hours of chemical reaction.

Once the sol loses both water and solvent by drying in an oven at 60 °C during 24 hours, it was followed by a gelation process; then solid particles become amorphous phases with Al-O-Fe compositions. Sintering heat treatment of those amorphous solids promotes rearrangement of the disordered phases into a more crystalline phase. Thus the (γ , α)-Fe₂O₃ and (θ , α)-Al₂O₃ phases, are expected to be formed by a heat treatment application. Fig. 3 shows the results of DSC/DTA measurement of gel sample into N₂ gas. From room temperature up to 200 °C, around of 30 percent weight lost by water and solvent evaporation was showed. During continuous heating up 400°C, the water and solvents contents are evaporated. In accord to that, rearrangement from amorphous to more crystalline structure was suggested, in addition to the both slow disbanding and evaporation of carbonyl compounds. Close to the 400 °C, an endothermic reaction was observed where more of 50% weight was lost (Fig. 3). It was observed by derivate chart heat flow and the weight. In accord with the X-ray results, the crystalline phase formed at around 400°C was hematite, as showed in Fig. 4a and Fig. 4b. However from DSC/TGA results, second phase was not clearly observed to be formed during upper heating.

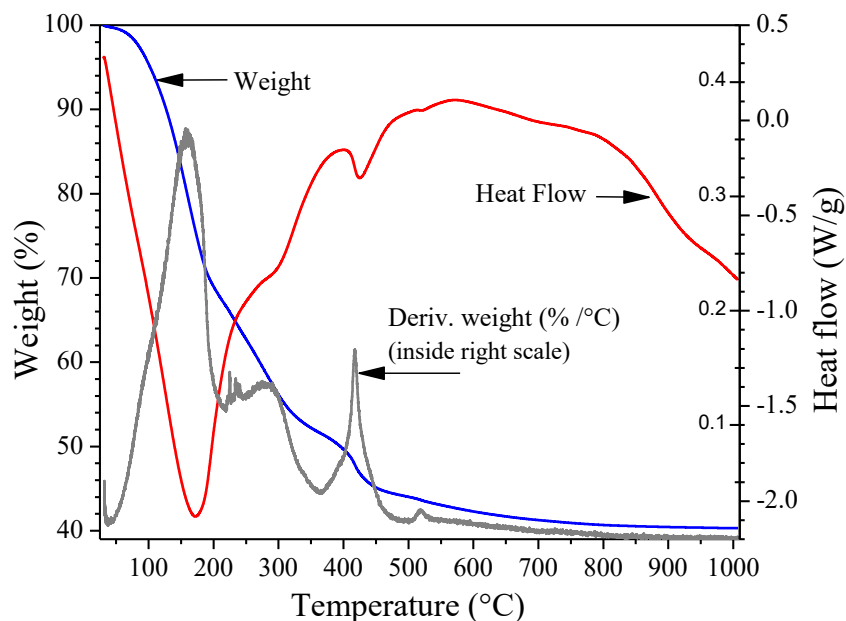


Fig. 3. The DSC/DTA results of synthesized sol-gel sample.

The X-ray diffraction results of sol-gel samples synthesized during 10 and 37 hours followed by a sintering at 400, 800 and 1100 °C temperatures, are presented in Fig 4. The preliminary results from DSC/TGA, showed the adequate temperature values applying the sintering heat treatment; at 400, 800 and 1100 °C temperatures, as similar sintering heat treatment temperatures before reported [3,16,17]. In accord with DSC/TGA results, at 400°C was found hematite formation by sol-gel synthesis on times of 10 and 37 hours; there are not apparent effect of both remaining times (Fig. 4). As temperature increases alumina phase appears; at 800 °C some XRD peaks identified as alumina were observed, which were more evident at the 1100 °C sintering temperature.

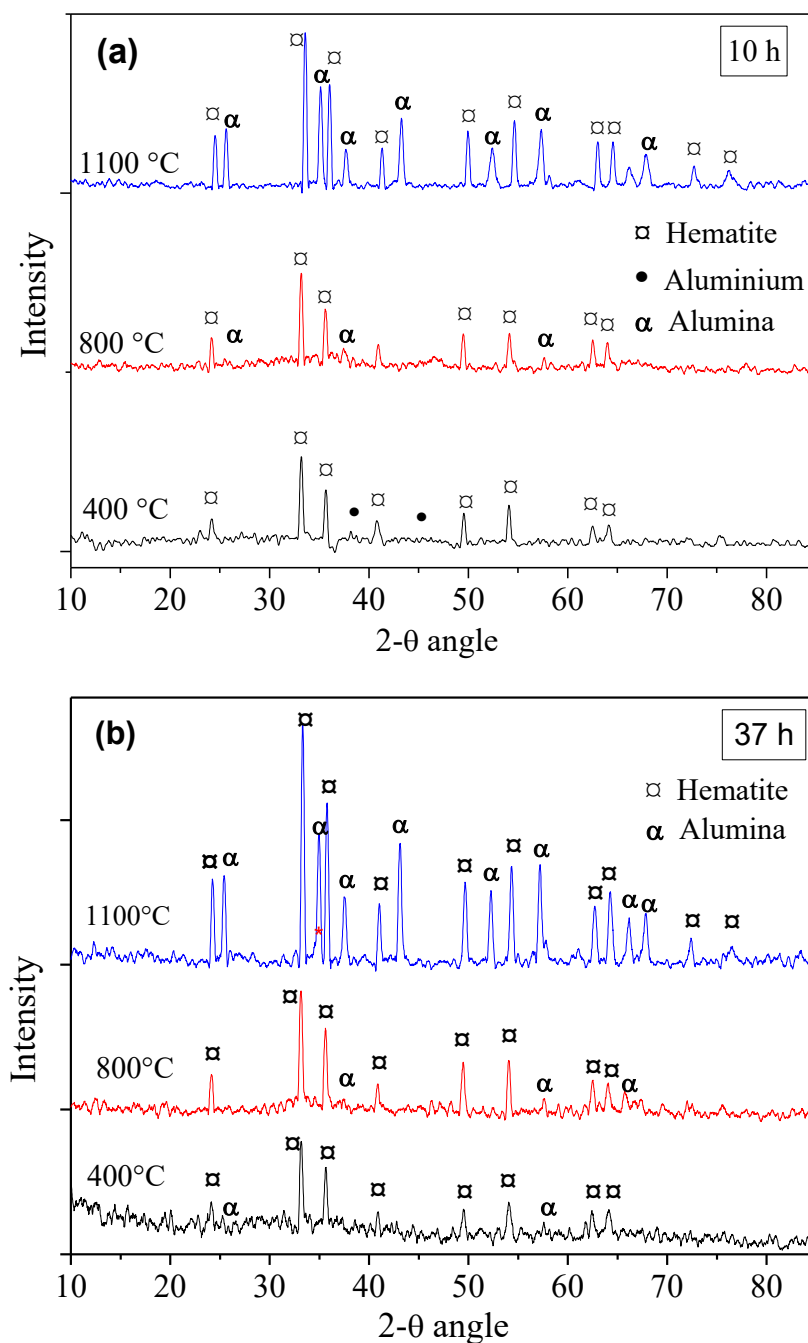
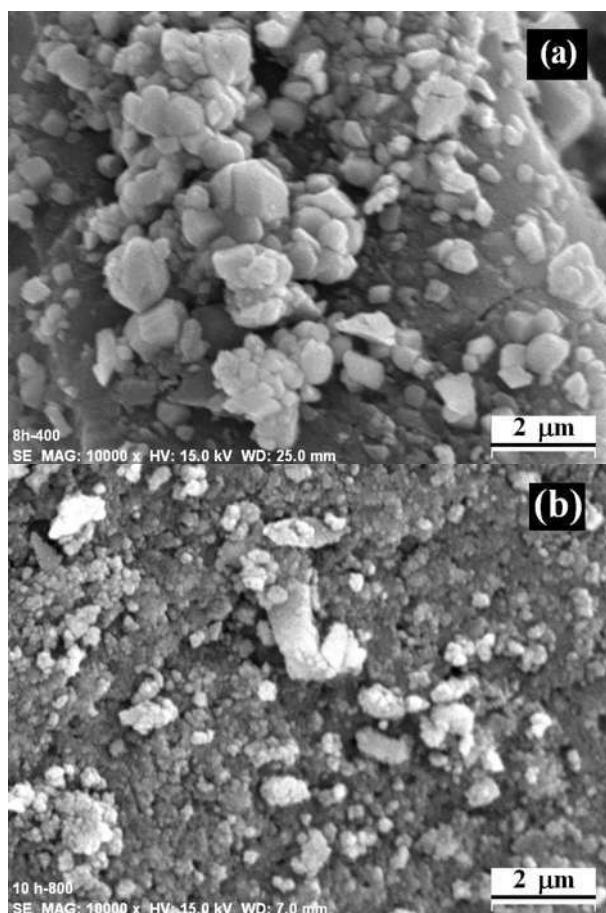
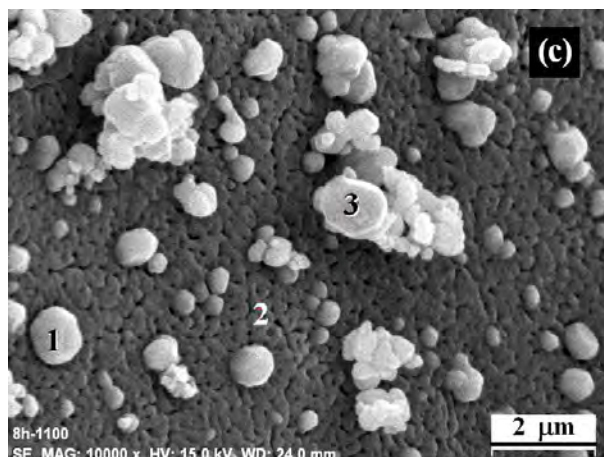


Fig. 4. X-Ray Diffraction spectrum of α - Fe_2O_3 content sample obtained by sol-gel synthesis during: a) 10 hours and b) 37 hours respectively; and sintered at 400, 800 and 1100 °C.

In according to Sahoo et al. [18] in their studies of the γ - and α - Fe_2O_3 nano powders synthesized by emulsion precipitation-calcination route, the sintering results showed that

the crystal formation of hematite phase started at 500 °C, presenting the state of both γ - (major) and α -Fe₂O₃ (minor) phases. Complete α -Fe₂O₃ phase transformation occurs at 850°C. In this work, the Fe₂O₃ phase obtained by sol-gel route was observed at 400 °C. In order to identify the form and distribution of hematite and alumina phases, before mentioned, powder samples were characterized by scanning electron microscopy. Fig. 5 and Fig. 6 present some micrographs and chemical analysis of powders synthesized at times of 10 and 37 hours. Fig. 5a shows formation of hematite particles middle sizes of 500 nm at 400°C sintering temperature; darker amorphous formation comprises the Al-O phase. At 800 °C sintering, smaller size particles around 200 nm were observed; also crystalline Al₂O₃ phase became forming (Fig. 5b). Similarly, at 1100°C sintering, alumina phase was finally formed showing type mesoporous microstructure (Fig. 5c), as was corroborated with elemental analysis quantification by EDS of some zones; dark phase (Fig. 5d).



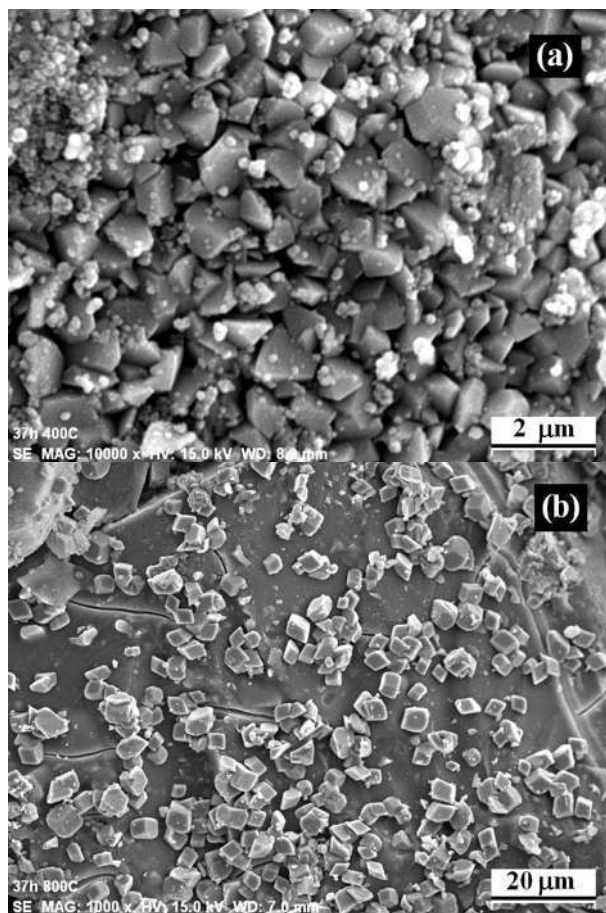


(d)

Element	at. %		
	Point 1	Point 2	Point 3
Oxygen	63.57	72.75	62.65
Aluminum	12.20	22.52	9.62
Iron	24.23	4.73	27.73

Fig. 5. SEM images of samples obtained by sol-gel synthesis during 10 hours, and sintered at: a) 400 °C, b) 800 °C and c) 1100 °C, d) EDS of chemical element quantization of points of Fig. 5c.

Similarly to above described, Fig. 6 shows the formation of hematite and alumina phases by sol-gel synthesis during 37 hours, and subsequently heat treatment sintering. Similar sized particles at 400 °C sintering temperature, as synthesis at 10 hours, were observed. However, a difference was observed, amorphous phase became more compacted during the sintering temperature up to 1100 °C when kind mesoporous microstructure was formed. Additionally, particle size obtained at 800 °C up to 1100 °C increased substantially close to 2–3 μm within a defined microstructure, as rhombohedral α -Fe₂O₃ phase [18] (Fig. 6b and Fig. 6c). The dark microstructure constituted by alumina phase was formed with a 300 nm particle size, agglomerated between them (Fig. 6d), generating 100 nm porous paths average.



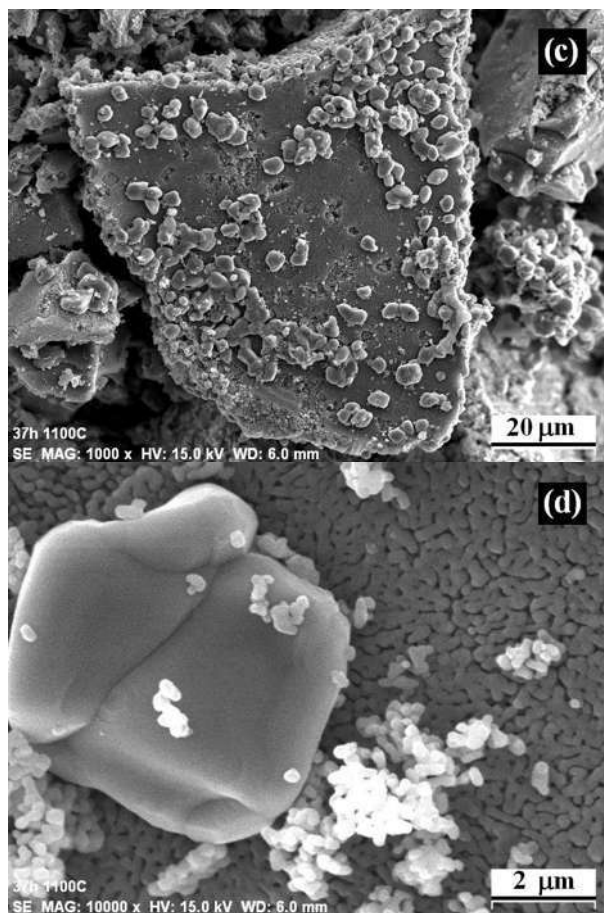


Fig. 6. SEM images of samples obtained by sol-gel synthesis during 37 hours, and sintered at: a) 400 °C, b) 800 °C and c) 1100 °C, and d) 1100 °C.

A this step, characterization of microstructure and chemical characteristics have been realized with satisfactory results. For future studies, separation of phases and dispersion of particles will be done. A second step for this study will consist in to evaluate these materials for biomedical applications, as before reported [19], due its great importance in technological and industrial applications [20].

Conclusions

The sol-gel method to synthesize crystalline hematite nanoparticles was implemented by using alcoxides precursors, representing a low temperature route with high potential to produce high pure hematite compound. In this sense, the sample obtained by sol gel technique and sintered at 400°C, 800 °C and 1100°C temperatures, presented the α -Fe₂O₃ phase. Traces of Al₃Fe₅O₁₂ with cubic structure were observed also. In this sense, this



sample could have promising usages as a nanoinductor. At the sintering temperature of 1100 °C, alumina phase formed a mesoporous microstructure with 100 nm paths into a 300 nm bonded particle matrix. The time effect in the sol-gel synthesis was no evident for the formation and composition of alumina and hematite phases; however it had effect on the increasing of particle size of hematite applying the sintering treatment upper 800°C.

Acknowledgments

The present research was supported by PROMEP with the Thematic Network Project: Applicable Materials Bioengineering Research (by UMSNH-CA-190, UASLP-CA-9, and UMSNH-CA-141).

References

- [1] Information on <http://cdn.intechopen.com>
- [2] I. Abdulkadir, A. B. Aliyu, Afr. J. Pure Appl. Chem. 7 (2013) 114-121.
- [3] N. Yahya, R. A. Habashi Masound, H Daud, A. A. Aziz, and H. M. Zaid, Am. J. Eng. Appl. Sci. 2 (2009) 76-79.
- [4] S. S. Shinde, R. A. Bansode, C. H. Bhosale and K. Y. Rajpure, J. Semicon. 32 (2011) 1-8.
- [5] M. Fernández-García, J. A. Rodríguez, Metal Oxide Nanoparticles, Edited by Brookhaven National Laboratory. N.Y., 2007.
- [6] V.M. Aroutiounian, V.M. Arakelyan, G.E. Shahnazaryan, G.M. Stepanyan, E.A. Khachatryan, Heli Wang, John A. Turner, Sol. Energy 80 (2006) 1098–1111.
- [7] H. Liu, Y. Wei, P. Li, Y. Zhang, Y. Sun, Catalytic synthesis of nanosized hematite particles in solution, Mater. Chem. Phys. 102 (2007) 1–6.
- [8] A. Mao, K. Shin, J. K. Kim, D. H. Wang, G. Y. Han, J. H. Park, Controlled Synthesis of Vertically Aligned Hematite on Conducting Substrate for Photoelectrochemical Cells: Nanorods versus Nanotubes, Appl. Mater. Interfaces 3 (2011) 1852–1858.
- [9] P. Guo, Z. Wei, B. Wang, Y. Ding, H. Li, G. Zhang, X.S. Zhao, Controlled synthesis, magnetic and sensing properties of hematite nanorods and Microcapsules, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 380 (2011) 234–240.
- [10] K. Supattarasakda, K. Petcharoen, T. Permpool, A. Sirivat, W. Lerdwijitjarud, Control of hematite nanoparticle size and shape by the chemical precipitation method, Powder Technol. 249 (2013) 353–359.
- [11] G. Carbajal-de la Torre, M.A. Espinosa-Medina, A. Martinez-Villafañe, J.G. Gonzalez-Rodriguez, V.M. Castaño, Study of ceramic and hybrid coatings produced by the sol-gel method for corrosion protection, The Open Corros. J. 2 (2009) 197-203.
- [12] G. Carbajal-De La Torre, R. Nava-Mendoza, M.A. Espinosa-Medina, A. Martinez-Villafañe, J.G. Gonzalez-Rodriguez, V.M. Castaño, Corrosion Protection of 1008 Carbon steel by Hybrid Coatings, Br. Corros. J. 37 (2002) 293-297.



- [13] J. Castañeda-Contreras, Fabricación de materiales amorfos y policristalinos con la ruta de sol gel, Bol. Soc. Mex. Fis. 20 (2006) 13-15.
- [14] J.A. Haber, N.V. Gunda, J.J. Balbach, M.S. Conradi, W.E. Buhro, Chem. Mater. 12 (2000) 973-982.
- [15] P. Andrieux, S. Petit. Appl. Clay Sci. 48 (2010) 5-17.
- [16] Y. B. Pithawalla, S. Deevi, Chemical synthesis of iron aluminide [FeAl] and iron aluminum carbide [Fe₃AlC_{0.5}] nanopowders, Mater. Res. Bull. 39 (2004) 2303-2316.
- [17] W. Hu, T. Kato, M. Fukumoto, Mater. Trans. 44 (2003) 2678-2687.
- [18] S.K. Sahoo, K. Agarwal, A.K. Singh, B.G. Polke, K.C. Raha, Int. J. Eng. Sci. Technol. 2 (2010) 118-126.
- [19] A.K. Gupta, M Gupta, Biomater. 26 (2005) 3995-4021.
- [20] L. Huo, W. Li, L. Lu, H. Cui, S. Xi, J. Wang, B. Zhao, Y. Shen, Z. Lu, Preparation, structure, and properties of three-dimensional ordered α -Fe₂O₃ nanoparticulate film, Chem. Mater. 12 (2000) 790-794.