



ESCUELA DE CIENCIAS

OBTENCIÓN DE FERRITAS DE HIERRO MICRO Y/O  
NANOESTRUCTURADAS POR MOLIENDA MECÁNICA DE ALTA  
ENERGÍA, CON POSIBLE APLICACIÓN EN SEPARACIÓN DE  
METALES PESADOS EN AGUAS CONTAMINADAS

TESIS PRESENTADA POR CRISTIAN CAMILO MARÍN ARANGO  
PARA OPTAR AL TÍTULO DE MAGISTER EN FÍSICA APLICADA

2016

Departamento de Ciencias Físicas

---

---

# Agradecimientos

*Al profesor Álvaro Velásquez por su ayuda en múltiples aspectos y compartir siempre de un modo desinteresado y amable sus conocimientos, con el único fin que el trabajo quede bien logrado. Igualmente agradezco a los profesores de la maestría. A la profesora de la facultad de Ingeniería de la Universidad de Medellín, Gladis Estela Morales Mira, por su ayuda en las mediciones de absorción atómica. A la doctora Jeaneth Patricia Urquijo Morales, del grupo de Estado Sólido de la Universidad de Antioquia, por sus aportes y sugerencias en todo el proyecto.*

*También a mis compañeros Guillermo y Hernando por sus críticas, sus aportes y compañía en todo momento. ¡Saben un montón!*

*A mi abuela, mis padres y demás familiares que siempre estuvieron pendientes de mi avance, acompañándome con su oración y buenos deseos de llevar a buen puerto ésta nueva etapa profesional.*

*Y a mi esposa, Diana, por la paciencia, comprensión y ayuda en todo y en todos los momentos durante este tiempo de estudio. Este logro es más tuyo que mío, sólo el deseo de lograr mucho de lo que hemos planeado me llevó a empezar y a terminar esta maestría.*

---

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>2</b>
<b>1. Resumen del trabajo</b>	<b>10</b>
<b>2. Introducción</b>	<b>11</b>
<b>3. Planteamiento del problema</b>	<b>14</b>
<b>4. Justificación</b>	<b>17</b>
<b>5. Objetivos</b>	<b>19</b>
5.1. Objetivo general . . . . .	19
5.2. Objetivos específicos . . . . .	19
<b>6. Marco teórico</b>	<b>21</b>
6.1. Antecedentes . . . . .	21
6.2. Molienda mecánica . . . . .	25
6.2.1. Molino planetario . . . . .	26
6.2.2. Variables del proceso de molienda . . . . .	27
6.3. Mecanismos de reacción . . . . .	29
6.4. Técnicas de análisis . . . . .	32
6.4.1. Difracción de Rayos X (DRX) . . . . .	32
6.4.2. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	33
6.4.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) . . . . .	35
6.4.4. Espectroscopía Mössbauer de Transmisión (TMS) . . . . .	36
6.4.5. Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM) . . . . .	38

---

6.5. Diseño de experimentos . . . . .	40
<b>7. Metodología</b>	<b>42</b>
7.1. Matriz y variables del DDE . . . . .	43
7.2. Caracterizaciones . . . . .	44
7.3. Análisis y discusión . . . . .	45
<b>8. Resultados</b>	<b>46</b>
8.1. Resultados de las moliendas . . . . .	46
8.1.1. Molienda seca . . . . .	46
8.1.2. Molienda húmeda . . . . .	47
8.2. Resultados DRX . . . . .	49
8.2.1. Precursor . . . . .	50
8.2.2. Molienda seca . . . . .	51
8.2.3. Molienda húmeda . . . . .	52
8.3. Resultados FTIR . . . . .	56
8.3.1. Precursor . . . . .	56
8.3.2. Molienda seca . . . . .	57
8.3.3. Molienda húmeda . . . . .	58
8.4. Resultados TEM . . . . .	61
8.4.1. Precursor . . . . .	61
8.4.2. Molienda seca . . . . .	62
8.4.3. Molienda húmeda . . . . .	63
8.4.4. Distribución de tamaño de partícula . . . . .	66
8.4.5. Distancia interplanar . . . . .	67
8.5. Resultados Mössbauer . . . . .	69
8.5.1. Precursor. . . . .	69
8.5.2. Molienda seca . . . . .	70
8.5.3. Molienda húmeda . . . . .	70
8.6. Resultados VSM . . . . .	74
8.6.1. Precursor . . . . .	74
8.6.2. Molienda seca . . . . .	75
8.6.3. Molienda húmeda . . . . .	77

---

8.7. Ensayo de inmovilización de iones $Hg^{2+}$ en solución de prueba . . . .	81
<b>9. Conclusiones</b>	<b>83</b>
<b>10.Trabajo a futuro</b>	<b>85</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>86</b>

---

# Índice de figuras

6.1. Principio de operación del molino planetario[36]. . . . .	27
6.2. Difractograma de rayos X característico. (Elaboración propia) . . . . .	34
6.3. Imagen característica de un espectro infrarrojo. (Elaboración propia)	35
6.4. Imagen característica de una micrografía TEM. (Elaboración propia)	36
6.5. Imagen característica de un espectro Mössbauer[45]. . . . .	38
6.6. Imagen característica de una curva de histéresis. (Elaboración propia)	39
7.1. Molino planetario del Laboratorio de Instrumentación y Espectros- copia[36]. . . . .	42
7.2. Jarros en los cuales se realizó la molienda[36]. . . . .	42
8.1. Productos obtenidos por molienda seca. . . . .	47
8.2. Productos obtenidos por molienda húmeda. . . . .	48
8.3. Respuesta magnética del ensayo 5 obtenido por molienda húmeda ante un campo magnético. . . . .	48
8.4. Difractograma para el precursor hematita Sigma Aldrich. . . . .	51
8.5. Difractograma para el ensayo 1. . . . .	53
8.6. Difractograma para el ensayo 4. . . . .	53
8.7. Difractograma para el ensayo 6. . . . .	53
8.8. Difractograma para el ensayo 7. . . . .	53
8.9. Difractograma para el ensayo 2. . . . .	54
8.10. Difractograma para el ensayo 3. . . . .	54
8.11. Difractograma para el ensayo 5. . . . .	54
8.12. Difractograma para el ensayo 8. . . . .	54
8.13. Difractogramas para los ensayos realizados. . . . .	55

---

8.14. Espectro infrarrojo para el precursor (Hematita Sigma Aldrich). . . . .	56
8.15. Espectro infrarrojo para el ensayo 1. . . . .	58
8.16. Espectro infrarrojo para el ensayo 4. . . . .	58
8.17. Espectro infrarrojo para el ensayo 6. . . . .	58
8.18. Espectro infrarrojo para el ensayo 7. . . . .	58
8.19. Espectro infrarrojo para el ensayo 2. . . . .	60
8.20. Espectro infrarrojo para el ensayo 3. . . . .	60
8.21. Espectro infrarrojo para el ensayo 5. . . . .	60
8.22. Espectro infrarrojo para el ensayo 8. . . . .	60
8.23. Imagen global TEM para el precursor. . . . .	61
8.24. Imagen local TEM para el precursor. . . . .	61
8.25. Imagen global TEM para el ensayo 4. . . . .	62
8.26. Imagen local TEM para el ensayo 4. . . . .	63
8.27. Imagen local TEM para el ensayo 4. . . . .	63
8.28. Imagen global TEM para el ensayo 2. . . . .	64
8.29. Imagen local TEM para el ensayo 2. . . . .	65
8.30. Imagen de una partícula para el ensayo 2. . . . .	65
8.31. Imagen global TEM para el ensayo 5. . . . .	65
8.32. Imagen local TEM para el ensayo 5. . . . .	65
8.33. Imagen de una partícula para el ensayo 5. . . . .	66
8.34. Imagen global TEM para el ensayo 8. . . . .	66
8.35. Imagen local TEM para el ensayo 8. . . . .	66
8.36. Histograma de tamaños de partícula para la muestra del ensayo 2. . .	68
8.37. Histograma de tamaños de partícula para la muestra del ensayo 3. . .	68
8.38. Histograma de tamaños de partícula para la muestra del ensayo 4. . .	68
8.39. Histograma de tamaños de partícula para la muestra del ensayo 5. . .	68
8.40. Histograma de tamaños de partícula para la muestra del ensayo 8. . .	68
8.41. Patrón de difracción del ensayo 8. . . . .	68
8.42. Espectro Mössbauer para el precursor. . . . .	69
8.43. Espectro Mössbauer para el ensayo 1. . . . .	71
8.44. Espectro Mössbauer para el ensayo 4. . . . .	71
8.45. Espectro Mössbauer para el ensayo 6. . . . .	71

---

8.46. Espectro Mössbauer para el ensayo 7. . . . .	71
8.47. Espectro Mössbauer para el ensayo 2. . . . .	72
8.48. Espectro Mössbauer para el ensayo 3. . . . .	72
8.49. Espectro Mössbauer para el ensayo 5. . . . .	72
8.50. Espectro Mössbauer para el ensayo 8. . . . .	72
8.51. Curva de histéresis de la hematita Sigma Aldrich. . . . .	75
8.52. Curva de histéresis para el ensayo 1. . . . .	77
8.53. Curva de histéresis para el ensayo 4. . . . .	77
8.54. Curva de histéresis para el ensayo 6. . . . .	77
8.55. Curva de histéresis para el ensayo 7. . . . .	77
8.56. Curva de histéresis para el ensayo 2. . . . .	79
8.57. Curva de histéresis para el ensayo 3. . . . .	79
8.58. Curva de histéresis para el ensayo 5. . . . .	79
8.59. Curva de histéresis para el ensayo 8. . . . .	79
8.60. Curvas de histéresis para los ensayos obtenidos por molienda seca. . .	80
8.61. Curvas de histéresis para los ensayos obtenidos por molienda húmeda. .	80
8.62. Esquema para inmovilización de iones de mercurio. . . . .	81

---

# Índice de tablas

6.1. Ventajas y desventajas de un molino planetario[37]. . . . .	27
7.1. Matriz del diseño de experimentos a realizar. . . . .	43
7.2. Niveles mínimos y máximos de cada factor. . . . .	44
8.1. Fases encontradas en las muestras mediante el software HighScore Plus. . . . .	50
8.2. Tamaños de cristalito estimados mediante la fórmula de Scherrer. . . . .	50
8.3. Parámetros estadísticos para el ajuste de los histogramas. . . . .	67
8.4. Distancias interplanares encontradas para la Magnetita. . . . .	67
8.5. Parámetros hiperfinos de los ensayos por molienda seca. . . . .	70
8.6. Parámetros hiperfinos de los ensayos por molienda húmeda. . . . .	73
8.7. Parámetros de las curvas de histéresis de los ensayos. . . . .	75
8.8. Concentración absorbida de $Hg^{2+}$ en las muestras. . . . .	82

---

# Capítulo 1

## Resumen del trabajo

Se pretende realizar la síntesis de partículas magnéticas de ferritas de hierro micro y/o nanoestructuradas a través del proceso de molienda mecánica de alta energía, siguiendo un diseño estadístico de experimentos factorial fraccionado y posteriormente caracterizar las partículas obtenidas por medio de diferentes técnicas estructurales y magnéticas tales como: Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Espectroscopía Mössbauer de Transmisión a temperatura ambiente (TMS) y Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM). Finalmente se realizará un ensayo con estas partículas, consistente en depositarlas en una solución contaminada con iones de mercurio divalente  $Hg^{2+}$  en una concentración conocida, para evaluar el grado de inmovilización de este catión de metal pesado por las partículas magnéticas. Con el proyecto se pretende buscar una ruta de síntesis de partículas magnéticas limpia y reproducible que puedan ser utilizadas en aplicaciones tecnológicas y ambientales.

---

# Capítulo 2

## Introducción

Durante los últimos años el estudio, diseño y síntesis de nuevos materiales se ha convertido en un campo de interés tanto para investigadores como para las grandes industrias en sus centros I+D+i, debido a sus múltiples aplicaciones en áreas como la biología, metalurgia, minería, nanotecnología, medicina, calidad ambiental entre muchas otras. La síntesis y caracterización de partículas de carácter magnético se ha venido incrementando en los últimos años debido a sus diversas aplicaciones tecnológicas como: ferro fluidos en aplicaciones médicas [1], unidades de almacenamiento [2] [3], trazadores en reparación de tejidos [4], separación de proteínas [5], materiales espintrónicos [6] y aplicaciones ambientales [7] [8].

Existe un amplio rango de métodos empleados para la fabricación de partículas magnéticas, en particular ferritas de hierro. Entre las ferritas más relevantes se encuentran la Magnetita ( $Fe_3O_4$ ) y la Maghemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ) debido a su elevada respuesta magnética, naturaleza semi-metálica, posibilidad de funcionalización superficial y carácter de espín polarizado. Los métodos químicos son los procesos más comunes de preparar partículas de ferritas de hierro, entre los cuales se pueden citar: sol gel, poliol, precipitación, co-precipitación, emulsiones, micro emulsiones, procesos mecano-químicos, métodos por plasma AC, spin coating e hidrogeles [9]. Algunos de ellos permiten obtener partículas de tamaño nanométrico o películas delgadas, teniendo en cuenta algunas consideraciones al momento de la síntesis. Adicional a los métodos químicos están los métodos físicos para crecimiento de películas delgadas sobre un sustrato determinado. Entre los métodos se tienen: deposición por láser

pulsado (PLD), evaporación de hierro sobre un sustrato y RF magnetron sputtering [10].

La búsqueda de partículas magnéticas se ha enfocado en obtener partículas con tamaños en el orden de los nanómetros, esto se debe a la propiedad de las partículas de tamaño nanométrico de tener una gran área superficial en un volumen determinado muy pequeño, lo cual las hace tener una gran capacidad magnética y grandes posibilidades de funcionalización.

Uno de los inconvenientes que presentan los métodos químicos húmedos convencionales es su generación de contaminantes secundarios durante el proceso de síntesis. Otro inconveniente radica en que requieren el control de múltiples parámetros simultáneamente: pH, temperatura, desaireación, velocidad de agitación, tasa de adición de oxidantes o mezclas alcalinas, entre otros. Por ejemplo, las técnicas sol gel requieren de solventes orgánicos y algunas bases que luego deben ser removidas del proceso; estas deben ser dispuestas apropiadamente para no generar contaminación cercana en tuberías o desagües.

En las últimas décadas se ha venido explorando una técnica de reacción en fase sólida, que permite no solo disminuir la contaminación generada por los métodos húmedos sino simplificar los procesos de síntesis de materiales micro y nanoestructurados: la molienda mecánica de alta energía. El proceso de molienda requiere de los precursores iniciales y mediante un molino se entrega la energía necesaria a los precursores para lograr una nueva fase, con la ventaja extra de disminuir el tamaño de las partículas debido a los procesos de colisión, fricción y fractura de los granos generados por los cuerpos molidores. Durante la molienda mecánica se han logrado tamaños de partículas entre 12 nm y 20 nm [11] en fases magnéticas como la magnetita ( $Fe_3O_4$ ) o la maghemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ).

Es importante determinar las características de las partículas obtenidas por alguno de los métodos antes mencionados. Las técnicas de caracterización más comunes de los materiales ferromagnéticos son la Difracción de Rayos-X (XRD), espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Espectroscopía Electrónica de Barrido (SEM), Termo-Gravimetría

(TGA), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), espectroscopía Mössbauer (MS) y Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM). Estas técnicas permiten determinar la distribución de tamaños de las partículas, morfología de las partículas, fase magnética de las partículas, magnetización de saturación de las muestras y las interacciones hiperfinas de las mismas.

En este trabajo se presenta la síntesis de partículas magnéticas de ferrita de hierro por molienda mecánica de alta energía, partiendo de un precursor como la hematita ( $\alpha - Fe_2O_3$ ), para lograr partículas de magnetita y/o maghemita de tamaño micro y/o nanométrico, proyectadas para una posterior funcionalización en la captura de mercurio divalente ( $Hg^{2+}$ ) en trabajos futuros. Se abordará la síntesis de las partículas, por molienda mecánica, a través de un experimento factorial fraccionado  $2_{III}^{4-1}$ ; lo que permitirá determinar las variables más importantes durante la molienda mecánica. Finalmente, se mostrará la caracterización de las partículas logradas y los resultados obtenidos de su aplicación en la captura de mercurio divalente en una solución de prueba.

---

## Capítulo 3

# Planteamiento del problema

El comienzo de la revolución industrial representó un gran avance para la civilización desde muchos puntos de vista: crecimiento en los enseres de consumo, mejor calidad de los materiales, desarrollo económico de la sociedad y mejores garantías de trabajo. Fue el comienzo de una era muy próspera para la sociedad debido al mejoramiento de su calidad de vida a través de los diferentes equipos de consumo que se fabricaban en masa. La producción de todos esos bienes de consumo en masa requería de grandes cantidades de agua para la conversión de las materias primas en productos. Los efluentes de dichos procesos de transformación, algunas veces con grandes cantidades de contaminantes y carga orgánica, eran vertidos a las cuencas de los ríos, los alcantarillados o mares sin ningún cuidado ni tratamiento, lo que ocasionó grandes problemas de salud en la sociedad y el comienzo de la grave contaminación del agua. Entre los procesos contaminantes podemos encontrar los procesos de producción minera, automotriz, industria de curtimbres, cloacas, precipitaciones de aguas contaminadas, infiltraciones y aquella ocasionada por los procesos agrícolas.

Colombia es reconocida como un país con grandes riquezas naturales. Los diversos animales, grupos de especies vegetales y fuentes hídricas no son ajenas al problema de contaminación de las aguas debido a las industrias. Las fuentes puntuales de descargas de aguas contaminadas no tratadas, las basuras, los contaminantes agrícolas y las explotaciones mineras ilegales son los dolores de cabeza de las entidades de control para combatir la contaminación [12][13].

Entre los procesos industriales con mayor incidencia en la contaminación de las aguas está la minería, siendo la minería ilegal una de las mayores fuentes de contaminación de las fuentes hídricas del país. Las bandas criminales y grupos alzados en armas son los autores de extensas zonas contaminadas con metales pesados por la búsqueda de minerales como el oro, el coltán y el uranio. Las sumas de dinero [14] que giran en torno a este delito son enormes, por lo cual muchas personas ejercen estas actividades a expensas de dejar las aguas altamente contaminadas con mercurio y cianuro.

En las fuentes hídricas cercanas a las minas de oro encontramos entre los iones de metales pesados el de mercurio divalente,  $Hg^{+2}$ , el más contaminante, tóxico y el más esparcido por todo el territorio. Las consecuencias que traen estos metales pesados sobre la salud de los seres humanos son reconocidas por muchas entidades internacionales de salud debido a su afectación en el cerebro, sistema nervioso, riñones y desarrollo de algunos tipos de cáncer [15]. Adicional a esto, los iones de mercurio divalente son solubles en agua, siendo esta una de las formas más estables y usuales de los contaminantes del mercurio el cual le provee un amplio radio de contaminación de las aguas. Los iones de mercurio pueden entrar en la cadena alimenticia hasta llegar a los seres humanos y acumularse en nuestro organismo [16]. Por lo cual el monitoreo de las aguas residuales y de consumo se ha incrementado para evitar repercusiones en la salud y daños a los ecosistemas.

Debido a los lugares remotos donde se dan las explotaciones mineras ilegales, es difícil el acceso de instrumentos de medición que puedan alertar a las comunidades acerca del estado de las fuentes de agua cercanas a ellas. Además los métodos analíticos químicos para detección de metales pesados requieren de condiciones muy especiales, así como de equipos altamente tecnológicos y costosos [17]. Por lo anterior es necesario el desarrollo de dispositivos que puedan determinar *in situ* la presencia de iones potencialmente dañinos para la salud, tales como iones de mercurio u otros metales pesados que puedan ser utilizados a campo abierto [18].

Recientemente se han realizado numerosos estudios de los materiales magnéticos micro y nano-estructurados, como lo son los óxidos de hierro, como potenciales sistemas que podrían utilizarse en la descontaminación de aguas. La alta relación superficie/volumen de estos sistemas, sumada a sus propiedades magnéticas, hacen que

resulten atractivos como medios de anclaje de grupos funcionales afines con metales pesados, que al encontrarse en presencia de este tipo de contaminantes en cuerpos de agua los atrapen vía enlace y puedan retirarse por aplicación de campos magnéticos sobre las partículas.

Por otro lado, los óxidos de hierro micro y nano-estructurados cuentan con diversas aplicaciones como vehículo de transporte de fármacos dentro del cuerpo [1], tratamiento del cáncer por hipertermia [19], industria de pigmentos [20], separación de proteínas [5], dispositivos de grabación magnética [2][3], materiales espintrónicos [6], entre otros [21]. Desarrollar nuevos dispositivos prácticos para detección de metales pesados en aguas es un reto actual, así como equipos de fácil manejo depuradores de metales.

En la literatura se han reportado diversos métodos, tanto húmedos como secos y físicos, para la síntesis de materiales magnéticos en la búsqueda de usarlos en las diferentes aplicaciones tecnológicas como las mencionadas anteriormente. Entre los materiales magnéticos más relevantes se encuentran la Magnetita ( $Fe_3O_4$ ) y la Maghemita ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) debido a su elevada respuesta magnética, posibilidad de funcionalización superficial y carácter de espín polarizado.

Mediante este proyecto se busca apropiarse un método limpio, reproducible y escalable para la síntesis de partículas magnéticas de ferritas de hierro, en escala de tamaños micro o nano-estructurada a partir del método de molienda mecánica, que permita hacer uso de las partículas obtenidas en posibles aplicaciones tecnológicas. A su vez, aprovechar la infraestructura de los laboratorios de la universidad EAFIT para la caracterización morfológica, estructural y magnética de las mismas.

---

# Capítulo 4

## Justificación

Desde los años 60, cuando empezó por parte de los investigadores un mayor interés por los materiales ferrimagnéticos debido a sus cualidades y propiedades, se han desarrollado diversos métodos de síntesis de dichas partículas. A su vez, los diferentes métodos de síntesis se enfocan en encontrar dichas partículas en rangos de tamaño micro y nanométricos. La importancia de las partículas nanoestructuradas radica en que poseen un pequeño volumen pero con una gran área superficial, debido a que la elevada relación superficie/volumen confiere a estas partículas propiedades físicas y químicas que pueden ser aprovechadas en diferentes tipos de aplicaciones.

Entre las ferritas de hierro más destacadas se encuentran las magnetitas. Su importancia está en su comportamiento ferrimagnético y su espín polarizado. De los diversos métodos de síntesis para lograr las partículas de magnetita están los métodos húmedos como co-precipitación, hidrotermal, sol-gel y poliol, los cuales son reportados en gran medida en la literatura debido a su facilidad de síntesis y por los buenos resultados en el tamaño de las partículas que se pueden obtener. También podemos encontrar los métodos secos o los métodos físicos, los cuales generan partículas micro y nanoestructuradas.

El Grupo de Electromagnetismo Aplicado de la Universidad EAFIT ha trabajado en el campo de los procesos de síntesis de partículas de ferritas de hierro nanoestructuradas por métodos húmedos, cuyos productos se han caracterizado a través de las diferentes técnicas para caracterización de materiales con las que cuenta el laborato-

rio y a las que tiene acceso la Universidad EAFIT. Recientemente, el Departamento de Ciencias Físicas de la Universidad EAFIT adquirió un molino planetario de alta energía, con el fin de explorar la síntesis de óxidos de hierro a través del proceso de molienda mecánica, buscando implementar procesos de síntesis más limpios que los métodos húmedos ya desarrollados, buscando alternativas para tener métodos de síntesis escalables, simplificados y de mayor reproducibilidad que estos últimos.

Es importante obtener métodos de síntesis fácilmente reproducibles, los cuales arrojen productos con iguales estándares que benefician tanto a investigadores como a las industrias, en aras de lograr aplicaciones tecnológicas. Entre las aplicaciones se pueden nombrar desarrollo de dispositivos magneto-resistivos o partículas funcionalizadas para aplicaciones como las mencionadas anteriormente. Conjuntamente, este proyecto presenta un escenario de formación para un estudiante de posgrado en temas de síntesis y caracterización de nuevos materiales, proceso que se encuentra articulado con las competencias de formación de los estudiantes de la Maestría en Física Aplicada.

---

# Capítulo 5

## Objetivos

### 5.1. Objetivo general

Obtener partículas magnéticas de ferritas de hierro micro y/o nano estructuradas por medio de molienda mecánica de alta energía, que puedan utilizarse posteriormente como medios de separación de metales pesados en aguas superficiales contaminadas.

### 5.2. Objetivos específicos

- Apropiar conceptualmente el proceso de molienda mecánica de alta energía para obtener ferritas de hierro micro y/o nano estructuradas.
- Diseñar y depurar el método de molienda mecánica para obtener partículas de magnetita micro y/o nano estructuradas, con la menor contaminación posible y una distribución de tamaño de partícula lo más estrecha posible.
- Identificar las variables más relevantes en el proceso de molienda mecánica para la preparación de partículas magnéticas de ferritas de hierro, con el fin de optimizar el proceso.
- Desarrollar el proceso de molienda de alta energía para obtener las ferritas de hierro conforme al método y metodología planteadas.

- 
- Caracterizar los productos de molienda por técnicas estructurales y magnéticas como: Difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Espectroscopía Mössbauer de Transmisión a temperatura ambiente (TMS) y Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM).
  - Explorar la aplicación de las nanopartículas magnéticas obtenidas a través de un experimento de inmovilización de cationes de mercurio divalente en soluciones acuosas contaminadas con este ión de metal pesado, proyectando su uso en beneficio de procesos ambientales.

---

# Capítulo 6

## Marco teórico

### 6.1. Antecedentes

La primera roca magnética se descubrió en la ciudad de Magnesia de Tesalia, antigua Grecia, adquiriendo desde entonces el nombre de magnetita y logrando con esto un importante hallazgo de un material magnético. Esta importancia radica en que los materiales de ferrita son compuestos ferrimagnéticos. Sus propiedades eléctricas han sido esclarecedoras de los mecanismos de ordenamiento ferrimagnético e interacciones magnéticas de intercambio en materiales magnéticamente ordenados. En la magnetita la temperatura de transición aislante-conductor, o temperatura de Verwey, ha sido observada y estudiada cuidadosamente [22].

Uno de los métodos que se utiliza para producir partículas de ferrita de hierro micro y/o nano estructuradas es la molienda mecánica (o mecosíntesis), tanto a baja como a alta energía [23] [24]. Este método consiste introducir un material precursor de las ferritas de hierro, como hierro metálico o hematita ( $\alpha - Fe_2O_3$ ), en un molino cuyos cuerpos moledores (esferas) pueden ser de diferentes diámetros. A partir de las colisiones constantes entre los cuerpos moledores y el material de molienda, se busca lograr una disminución de tamaño de partícula del precursor y mediante la energía transferida por los cuerpos moledores al precursor lograr un cambio de fase de este. Según el tipo de molino, el diámetro de los cuerpos moledores, las velocidades angulares del molino, el tiempo de molienda, el tipo de precursor, la relación masa-bolas/masa-precursor, la atmósfera del proceso, entre otros parámetros; se pueden

obtener diferentes fases y diferentes tamaños de partícula en el producto final. Lo anterior hace de este método un proceso complejo pero limpio, debido que no requiere de reactivos químicos contaminantes adicionales al material precursor.

Recientemente se ha empleado el método de molienda mecánica para obtener partículas en el rango de los nanómetros, con el fin de generar aleaciones como partículas, junto con una nueva fase a partir de un precursor inicial. Entre los materiales más estudiados debido a su interés investigativo se tienen las nanopartículas de magnetita ( $Fe_3O_4$ ), debido que se pueden usar en aplicaciones tecnológicas, en preparación de ferrofluidos con baja toxicidad para aplicaciones biológicas y tienen alta respuesta magnética [25].

Por medio de molienda mecánica se han realizado diversos ensayos analizando la transformación de la hematita a otra fase óxido metálica a diferentes condiciones. Kacmarek y Hinham [26] estudiaron la transformación de hematita a magnetita por medio de molienda mecánica, operando a baja energía mediante molienda seca y húmeda. Ellos encontraron por medio de molienda seca que la reducción de tamaño es más lenta y que el uso de alto vacío no promueve el proceso de reducción del hierro; por otro lado, en la molienda húmeda encontraron que los precursores en medios hidrocarburos no promueven la reducción química del hierro pero los medios iónicos si lo hacen. Sahebary et.al. [27] realizaron un acercamiento termodinámico de la transformación de la hematita a magnetita durante la activación en la molienda mecánica, encontrando que luego de 15 horas de molienda ya se ve un inicio de la transformación de fase debido que se alcanza una temperatura de 325 K, superior a la temperatura de equilibrio, por lo cual se da la transformación. Igualmente, Zdujic et.al. [28] explicaron el proceso de transformación de hematita a magnetita y posteriormente a óxido de hierro en un proceso de molienda mecánica en dos atmósferas diferentes; del estudio se concluye que la presión parcial de oxígeno es un parámetro determinante para la transformación de una fase en la otra. Esta presión parcial se ve afectada por la absorción de oxígeno en la superficie de las partículas fracturadas, dando lugar a una transformación local durante el impacto.

Como se dijo anteriormente, el proceso de molienda mecánica depende de diversos factores para lograr sintetizar magnetita micro y/o nano-estructurada, entre ellos:

velocidad angular del molino, relación de carga de las bolas y los polvos, la temperatura, tipo de atmósfera, composición química de los precursores, entre otros. Meillon et.al [29] realizaron un estudio de la transformación de fases de la hematita (alfa -  $\alpha$ ) a maghemita (gamma -  $\gamma$ ) por medio de molienda mecánica húmeda en molien- das con duraciones de 25, 40 y 55 días. La caracterización que ellos realizaron da evidencia de la transformación de la fase  $\alpha$  a la  $\gamma$  luego del proceso de molienda. A su vez Marinca et.al. [30] realizaron un proceso de molienda de hematita/hierro en relación másica 65:35 a una velocidad angular de 600 rpm para encontrar magnetita/hierro. Los autores encontraron que luego de 600 minutos de molienda se obtiene la mayor cantidad de magnetita/hierro. Existen ensayos con hematita/magnetita para encontrar propiedades magnéticas y estructurales de estos mismos precursores; Kihal et.al. [31] mostraron en condiciones de molienda en seco, velocidad angular 400 rpm y relación de carga bolas/polvo 30:1 para esta mezcla hematita/magnetita, que la magnetización de saturación disminuye con el tamaño de las partículas y con la contaminación de hematita en las muestras de magnetita.

Se han realizado también estudios con otros precursores diferentes a la hematita, buscando la síntesis de partículas de magnetita nanométricas. De Carvalho et.al. [11] estudiaron la síntesis de partículas superparamagnéticas de magnetita con tamaños de partícula entre 12 nm y 20 nm usando cantidades estequiométricas de los precursores hierro metálico y agua destilada. Los autores emplearon una relación de carga bolas/polvos 20:1, con una velocidad de rotación de 200 rpm y un tiempo de molienda máximo de 96 horas, encontrando que el tiempo de molienda es un parámetro determinante para la síntesis. Además, aumentando el tiempo de molienda se lograron muestras de magnetita con alta pureza y tamaños de partículas en el rango nanométrico. Iwasaki et.al. [32] analizaron la transformación de goethita ( $\alpha - FeOOH$ ) a magnetita por medio de reducción mecano química, con una velocidad angular de 140 rpm y cuerpos molidores de 3.2 mm. Los autores encontraron que se pueden obtener nanopartículas superparamagnéticas cristalinas a partir de una suspensión acuosa de goethita a temperatura ambiente mediante molienda mecánica sin adición de algún aditivo. A su vez, Wang y Jiang [24] estudiaron la transformación de fase por medio de molienda húmeda a temperatura ambiente de polvos de goethita amorfa a magnetita. Los parámetros usados fueron: relación de

carga bolas/polvos 20:1 y velocidad angular 200 rpm. Con lo anterior consiguieron partículas de magnetita en el rango nanométrico y con alta magnetización de saturación.

Por otro lado, Kumar et.al [33] obtuvieron magnetita nanoestructurada a partir de precursores obtenidos de residuos de plantas procesadoras de hierro a través de procesos mecano químicos. El proceso resultó ser muy prometedor para lograr partículas nanométricas de magnetita y promisorio en el tratamiento de aguas al modificar la superficie de las partículas logradas con plata, la cual tiene características antibacteriales. Por su parte Can et.al. [25] utilizaron molienda húmeda sobre polvos de hierro con las siguientes condiciones: tiempo de molienda 48 h, velocidad angular de los jarros 300 rpm y relación de masa bolas/ masa polvos 36:1. Como resultado se obtuvo magnetita, con un tamaño de cristalito de 30 nm y una magnetización con comportamiento ferrimagnético. Chen et.al. [34] también usaron polvos de hierro para encontrar magnetita nanoparticulada con los siguientes parámetros de operación: relación masa bolas/masa polvos 50:1, velocidad angular de 300 rpm y 100 horas de molienda. Con estos parámetros se encontraron tamaños de partícula entre 30 y 80 nm.

## 6.2. Molienda mecánica

En los procesos de transformación de la materia en diversos sectores de la industria tales como la química, agropecuaria o minera, se requiere en ocasiones de un acondicionamiento de los materiales, reducir sus tamaños de partícula, con el fin de seguir en el proceso productivo. La reducción de tamaño se lleva en a cabo por diferentes métodos y con diferentes propósitos. Por lo general los productos comerciales deben cumplir normas estrictas en cuanto al tamaño y a veces la forma de las partículas. Con la reducción de tamaño se logra separación eficiente de componentes, cambio de forma y aumento de reactividad de los sólidos.

El proceso de reducción de tamaño también se ha llevado a cabo para lograr tamaños de partículas nanométricos, con el objetivo de aprovechar el incremento de la reactividad de los sólidos y la gran área superficial que adquieren en determinado volumen [35]. La reducción de tamaño se divide en dos grupos: trituración y molienda. La molienda mecánica se diferencia de la trituración mecánica en el tamaño del material ingresado y el tamaño final obtenido luego del proceso.

La molienda mecánica se puede realizar en diferentes molinos como: molino de martillos, discos, barras, bolas o rodillos, según la aplicación deseada.

En la molienda mecánica en el molino de bolas, se introduce un material en polvo (material precursor) con tamaño de grano de algunas decenas de micrómetros en el interior de un jarro, junto con bolas libres de igual o diferentes diámetros. El jarro gira según la velocidad impuesta por un motor y las bolas en el interior fracturan el material por efectos de colisión y fricción. Durante la molienda en el jarro el material se suelta, se fractura y se vuelve a soldar continuamente. Estos procesos continuos de impactos por parte de los objetos moledores (las bolas) sobre las partículas de interés genera rupturas de las partículas, produciendo partículas de un menor tamaño. Durante este proceso los sucesivos impactos producen cambios morfológicos de los polvos, generando soldaduras frías entre las partículas al ser impactadas, dando lugar a la formación de nuevas partículas y fases. Dicha soldadura en frío da lugar a una deformación plástica y a una aglomeración de partículas; simultáneamente la fractura reduce el tamaño de las partículas y los dos fenómenos conllevan a un refinamiento y homogenización de los precursores.

Se llama molienda de alta energía al tipo de molienda llevada a cabo en un molino con altas revoluciones, donde su aporte de energía para la trituración es extremadamente alto. Se combinan de forma eficiente los mecanismos de impacto y fricción junto con el movimiento circular del recipiente o jarro, esto permite una mayor eficiencia en la reducción de tamaño en menor tiempo. La molienda de alta energía es una técnica de aleación mecánica que permite la obtención de polvos con composiciones determinadas con distribución de partículas micrométricas y nanométricas. Este tipo de molienda permite la síntesis de nuevos materiales.

El proceso de molienda de alta energía se desarrolló en los años 60 en la producción de aleaciones complejas reforzadas con dispersión de óxido para aplicaciones estructurales de alta energía. Dicho proceso es un método alternativo para la preparación de compuestos nanoestructurados.

### 6.2.1. Molino planetario

El molino de tipo planetario es ampliamente utilizado en Europa en la fabricación de polvos aleados. Dichos molinos por lo general suelen ser de alta energía con cuerpos molidores esféricos (bolas de molienda). Suelen poseer entre dos y cuatro jarros, los cuales por conveniencia son del mismo material de los cuerpos molidores para evitar un mayor desgaste de un cuerpo respecto del otro.

En un molino planetario, los jarros con el material precursor y las bolas giran rápidamente alrededor de un eje central, el cual a su vez tiene un sentido de giro contrario al del plato central del molino. Estos dos movimientos contrarios provocan que los polvos se separen de las paredes debido a las fuerzas inerciales que derivan de los movimientos de rotación. Este proceso se compone de dos efectos: abrasión (rozamiento bola-pared) y percusión (salpicadura del polvo-bola con la pared); lo que lleva a conseguir una molienda de alto rendimiento y un producto final homogéneo. En la figura 6.1 se ilustra el principio de funcionamiento antes descrito, en el cual  $a$  es la rotación del jarro,  $b$  es la fuerza centrífuga y  $c$  es la rotación del plato central. La tabla 6.1 muestra las ventajas y desventajas de este tipo de molino [37].

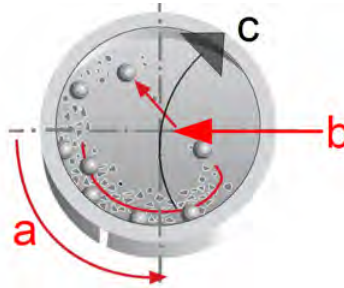


Figura 6.1: Principio de operación del molino planetario[36].

Ventajas	Desventajas
Fácil carga y descarga del material	Desgaste del recipiente y bolas
Equipos de fácil uso	Posible contaminación por parte de los cuerpos molidores
Velocidades de impacto altas	Posible movimiento de las bolas en la periferia del jarro debido a la alta velocidad
Posibilidad de automatización	

Tabla 6.1: Ventajas y desventajas de un molino planetario[37].

### 6.2.2. Variables del proceso de molienda

Las variables que intervienen en el proceso de molienda son muy diversas, desde los mismos polvos precursores hasta los equipos de molienda con sus diferentes factores, tal como se mencionó en la sección anterior.

1. **Tipo de bolas:** el tamaño de las bolas utilizadas debe ser el adecuado para el molino empleado, ya que la energía cinética que se crea depende de la masa y velocidad que se utilizan. Por ello, la utilización de bolas de materiales densos como el acero es más óptima, aunque se debe tener en cuenta que una densidad elevada puede reducir la frecuencia de los choques e impedir un continuo movimiento. También se debe tener en cuenta que el material de las bolas no sea más duro que el materiales de los jarros debido que puede crear desgaste prematuro en ellos. La relación bolas/material precursor es uno de los parámetros más importantes en la molienda mecánica, suele oscilar normalmente entre 10:1 y 40:1 pero depende del tipo de molino.
2. **Temperatura:** los incrementos de temperatura con los que se trabaja en este proceso son de 100°C-200°C (normalmente por debajo de la temperatura de recristalización) y se producen por la energía cinética del medio de molienda.

3. **Tipo de molino:** la selección del molino es un factor importante en los resultados que se obtendrán y para ello se necesita comprobar su capacidad, el costo, el tiempo de ciclo al que se someterá, el tipo de material y la distribución de tamaño de partícula. Existen molinos del tipo martillos y muelas, de discos, de barras, de bolas y de rodillos.
4. **Atmósfera:** cuando se trabaja con atmósfera controlada se consigue una reducción de la contaminación de las muestras finales, esto se logra al colocar los jarros del molino dentro de un recinto donde se controle la atmósfera o bien se selle el contenedor. Las atmósferas controladas suelen ser de gases nobles como el argón (Ar) o el helio (He).
5. **Velocidad angular:** en los molinos de tipo planetario la velocidad angular de rotación del disco mayor influye en la cinética que se da al interior de los jarros, por lo general las velocidades que se trabajan están en el orden de 100 rpm - 400 rpm, teniendo en cuenta la relación de velocidades 2:1 entre el disco mayor y los jarros.
6. **Tipo de molienda:** la molienda puede hacerse en dos formas: molienda seca o molienda húmeda. En la molienda húmeda el material a moler se suspende en una solución, por lo general agua o algún medio dispersante, con el fin de favorecer reacciones o transporte del producto final a grandes escalas. Además, el líquido propicia la reducción de la temperatura generada en la molienda.

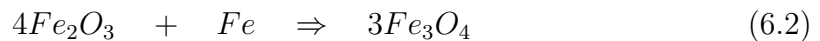
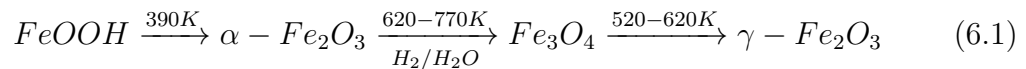
### 6.3. Mecanismos de reacción

La transformación de fases reversible de los óxidos de hierro es bien conocida desde los años 70. Esta transformación consiste en tres pasos a diferentes condiciones tal como sigue [29]:

1. Transformación de  $\alpha - Fe_2O_3$  (romboédrica- hexagonal) a  $Fe_3O_4$  (espinela cúbica) a  $1300^\circ C$  en gas inerte.
2. Transformación de  $Fe_3O_4$  a  $\gamma - Fe_2O_3$  (espinela con vacancias) sobre  $200^\circ C$  en aire.
3. Transformación de  $\gamma - Fe_2O_3$  a  $\alpha - Fe_2O_3$  sobre  $400^\circ C$  en aire.

En la literatura se han establecido diversas rutas para estas transformaciones para el proceso de molienda mecánica, a continuación se presentarán algunos de los mecanismos propuestos en la literatura.

El artículo de Kaczmarek et al. [26], plantea que la transformación se da en la molienda húmeda porque los enlaces de oxígeno adheridos a la superficie del óxido de hematita se rompen durante el proceso de molienda y este oxígeno es liberado al medio acuoso o directamente al espacio interno del jarro. Por lo tanto los pasos de reducción estarían acordes con la literatura según los pasos mostrados en la ecuación 6.1, donde el enfoque de alta temperatura para la transformación de hematita - magnetita no es relevante para el proceso presentado de molienda húmeda. Si durante el proceso de molienda no hubo desprendimientos de partículas de los cuerpos moledores, no es considerado el mecanismo de reacción indicado en la ecuación 6.2. También concluyen que no es posible una reducción desde la fase hematita hacia maghemita por medio de molienda mecánica.

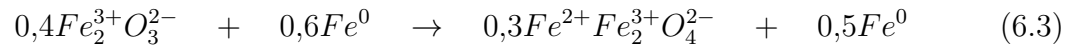


En el artículo de Sahebary et al. [27], el estudio termodinámico muestra que la temperatura de equilibrio para transformación de fase está alrededor de 300 K. Para el cambio de fase contribuyen dos energías: la energía libre de Gibbs y la energía en fase de amorfos. Mediante la molienda se va a producir una disminución de tamaño de las partículas generando dislocaciones en estas, las cuales van guardando energía y por ende incrementando la energía molar libre de Gibbs. La energía molar libre de Gibbs está relacionada con los cambios en la entalpía y la entropía molar, pero esta entropía es pequeña, por lo cual es despreciable, dando como resultado que la energía libre de Gibbs debida a las dislocaciones es igual a la entalpía molar. A medida que el tiempo de molienda aumenta también lo hace la energía almacenada. También la energía de fase de amorfos ayuda en la transformación de fase debido a la energía que esta almacena. Se calculó que esta energía total molar debe estar alrededor de 85 KJ/mol.

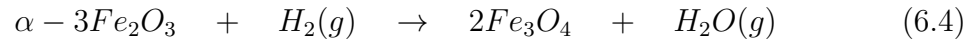
En el artículo de Zdujic [28] se propone un mecanismo de reacción en atmósfera de aire:  $6Fe_2O_3 \rightleftharpoons 4Fe_3O_4 + O_2$ , la cual ocurre al momento del impacto por un proceso de energización y bloqueo de sitios altamente localizados en un corto lapso de tiempo. En ese momento la presión parcial de oxígeno es 77 Pa, donde por debajo de esta la fase hematita no es estable y se procede a la formación de magnetita. Junto a esta hipótesis se le añaden dos más: primero, se da un incremento de la actividad en la superficie de las fases constituyentes debido a las distorsiones creadas por la molienda y segundo, es la absorción de oxígeno de la atmósfera en las superficies limpias creadas por las fracturas de las partículas. Estas últimas hipótesis toman lugar al decir que la absorción de oxígeno de la atmósfera en la superficie de las partículas fracturadas, reduce la presión parcial de oxígeno, produciendo una fase inestable que se transforma en una más estable. Igualmente se hace un análisis de la energía libre molar de Gibbs, llegando a conclusiones similares a las dadas por Sahebary et al. donde se da un exceso de esta energía que ayuda en la formación de una nueva fase.

Otros autores como DeCarvalho et al. [11] que han realizado síntesis con hierro metálico, han propuesto una ecuación de reacción, sin mecanismo, entre el hierro metálico y el agua de la siguiente manera:  $3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2$ . Como podemos observar en esta reacción se da una reducción del hierro y

una producción de hidrógeno. Iwasaki et al [32] están de acuerdo con esta ecuación de reacción, la cual no ocurre a temperatura ambiente. Debido a que la reacción forma magnetita, implica que el gas de hidrógeno generado durante la molienda puede generar una reducción del precursor. Cuando el proceso de molienda mecánica procede por medio de una molienda seca, Marinca et al [30] determinan un mecanismo de reacción donde por una parte se oxida el hierro, puede ser hierro elemental o del compuesto, y por otra parte se reduce el  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ . La reacción propuesta es la mostrada en la ecuación 6.3.



Cuando se procede en un ambiente reductor, los autores Gavéria et.al. [38] encontraron que la hematita se transforma en magnetita mediante la reacción representada en la ecuación química 6.4. Encontraron también que la cinética de la reacción es fuertemente dependiente de la temperatura, siendo a mayores temperaturas más rápida la cinética de transformación y que la energía de activación está alrededor de  $98 \pm 4$  kJ/mol, resultado que está en concordancia con lo hallado por Sahebary et.al.



Betancur et.al. [39] estudiaron la transformación de hematita a magnetita por dos métodos basados en reacciones de estado sólido: tratamiento térmico en atmósfera controlada y molienda mecánica. El primer método es rápido y se obtienen productos cristalinos y estequiométricos. Por otro lado, la molienda mostró una distribución de sitios cristalinos y semi-cristalinos amplia, propios del proceso de molienda. Evaluaron la vía de transformación a través de estados intermedios computando los grados de oxidación y las áreas relativas de evolución, las cuales seguían un comportamiento exponencial.

## 6.4. Técnicas de análisis

La caracterización se puede llevar a cabo mediante diversas técnicas, dentro de las cuales se destacan: TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión), XRD (Difracción de Rayos X), AFM (Microscopía de Fuerza Atómica), SEM (Microscopía Electrónica de Barrido), FTIR (Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier), Espectroscopía Raman y TMS (Espectroscopía Mössbauer de Trasmisión). Estas técnicas permiten conocer el tamaño de las nanopartículas, estructura de los átomos que se aglomeran formando dichas nanopartículas y la interacción del núcleo [40].

Independientemente de la complejidad estructural que las nanopartículas magnéticas puedan presentar en función de su aplicación, son sus propiedades magnéticas el hecho distintivo que permite actuar sobre ellas desde el exterior. Por lo tanto, resulta imprescindible la caracterización de sus propiedades magnéticas para el desarrollo de las diversas aplicaciones a las que puedan ser sometidas. Es importante conocer la respuesta magnética de las nanopartículas a un campo magnético externo. La técnica VSM (Magnetometría de Muestra Vibrante) se emplea habitualmente para obtener curvas de imanación y de histéresis del material o las partículas magnéticas.

A continuación se hace una breve explicación, sin entrar en detalles, de las técnicas utilizadas para la caracterización de las partículas obtenidas en las síntesis.

### 6.4.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (X Ray Diffraction - XRD) es una técnica que permite conocer, cualitativa y cuantitativamente, las fases cristalinas de los sólidos, identificar materiales, determinar la orientación de monocristales, encontrar defectos, entre otras características en la estructura cristalina.

Los rayos X se descubrieron durante el año 1895 por el físico alemán Wilhelm Conrad Röntgen, dando el nombre X a este fenómeno cuya naturaleza se desconocía hasta la fecha. Alrededor de 1912 se estableció la naturaleza de estos rayos a través de la difracción de estos en cristales, probándose su naturaleza y una nueva manera de estudiar la materia. Los rayos X son radiación electromagnética, de igual naturaleza que la luz, pero su longitud de onda es más corta (0.5-2.5 Å). Los rayos X se producen

cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Por lo general las partículas utilizadas son los electrones. También se producen cuando se presentan transiciones energéticas muy altas entre las capas electrónicas de los átomos.

En difracción de rayos X un haz colimado de rayos X con una intensidad  $I_0$  y longitud de onda  $\lambda_0$  incide sobre una muestra, la cual difracta dicha radiación como dos tipos de radiación de respuesta: radiación de fluorescencia y radiación de dispersión. La primera se origina como consecuencia de la absorción fotoeléctrica que el material irradiado produce en la radiación incidente. Esta radiación se acompaña de liberación de electrones. La segunda está constituida por la fracción de la energía incidente dispersada sin cambiar su longitud de onda. Esta dispersión de la energía se da acorde a la ley de Bragg, la cual establece la condición esencial para que se dé la difracción. La difracción de rayos X es un proceso de interferencias constructivas y destructivas de ondas electromagnéticas dispersadas por los planos cristalográficos del material bajo estudio.

La figura 6.2 muestra el difractograma característico obtenido por esta técnica para una muestra de un óxido de hierro sintetizada en el laboratorio de Instrumentación y Espectroscopía por un método húmedo. En la abscisa tenemos el ángulo que forma el detector de radiación con respecto al haz incidente y en la ordenada la intensidad o número de interferencias constructivas detectadas para cada ángulo en el que se posiciona el detector de rayos-X.

#### 6.4.2. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

El primer espectro de vibraciones moleculares fue observado alrededor de 1881 por Abney y Festing, quienes prepararon emulsiones fotográficas sensibles al infrarrojo, logrando fotografiar el espectro de 48 líquidos orgánicos. En estos espectros encontraron bandas características, las cuales asociaron con la presencia de hidrógeno en las moléculas estudiadas. Los espectros infrarrojos son una técnica muy importante para observar espectros vibracionales [41].

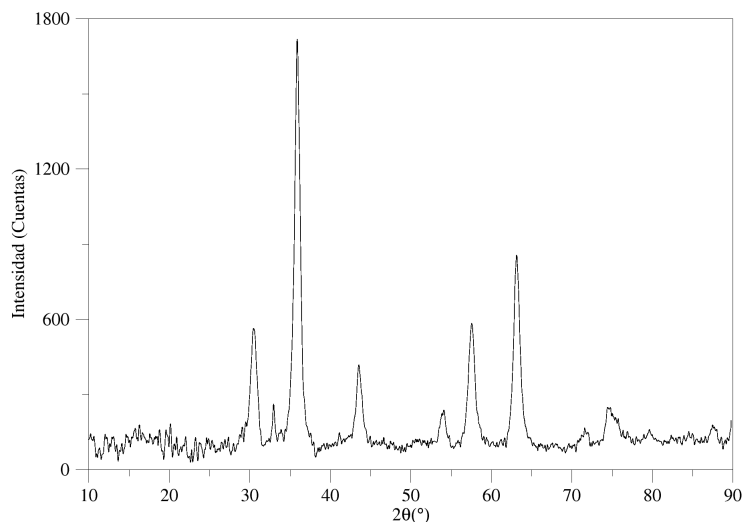


Figura 6.2: Difractograma de rayos X característico. (Elaboración propia)

La región del infrarrojo está determinada en el intervalo espectral  $780$  a  $10^6$  nm. Este intervalo lo podemos dividir en tres regiones: i) infrarrojo cercano entre  $780$  -  $2500$  nm, ii) infrarrojo medio  $2500$  -  $4 \times 10^4$  y iii) infrarrojo lejano  $4 \times 10^4$  -  $10^6$  nm. La región media y lejana se deben a vibraciones y rotaciones moleculares respectivamente. El cercano a combinaciones de las bandas fundamentales del infrarrojo medio. Las interacciones de las radiaciones con los estados vibracionales o rotacionales de una molécula sólo pueden ser posibles si el vector eléctrico de la radiación incidente oscila con la misma frecuencia que el momento dipolar eléctrico molecular. Cuando esto sucede, ocurre una transferencia de energía que da lugar a un cambio en la amplitud de la vibración molecular y por ende se absorbe la radiación como consecuencia. [42]

Prácticamente todas las sustancias absorben energía en la región del infrarrojo, con algunas excepciones de moléculas monoatómicas u homopolares cuyos momentos dipolares no se alteran durante la vibración o rotación. Por esto, cada sustancia posee un espectro único que la hace diferenciable fácilmente de otras sustancias.

El funcionamiento de un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier o FTIR (por sus siglas en inglés: Fourier Transform InfraRed), está basado en tres elementos

básicos: una fuente luminosa, un interferómetro de Michelson y un detector. Su funcionamiento, en términos generales, es un haz colimado que trabaja en la región del infrarrojo e incide sobre un divisor de haz. El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía. Estos haces al pasar por los espejos fijos y móvil del equipo, se recombinan creando una interferencia. Dicho haz resultante pasa a través de la muestra, donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda y luego pasa al detector.

La figura 6.3 corresponde a un espectro infrarrojo característico de un óxido de hierro tomado en los laboratorios de la Universidad EAFIT. La abscisa es el número de onda relacionado con la vibración.

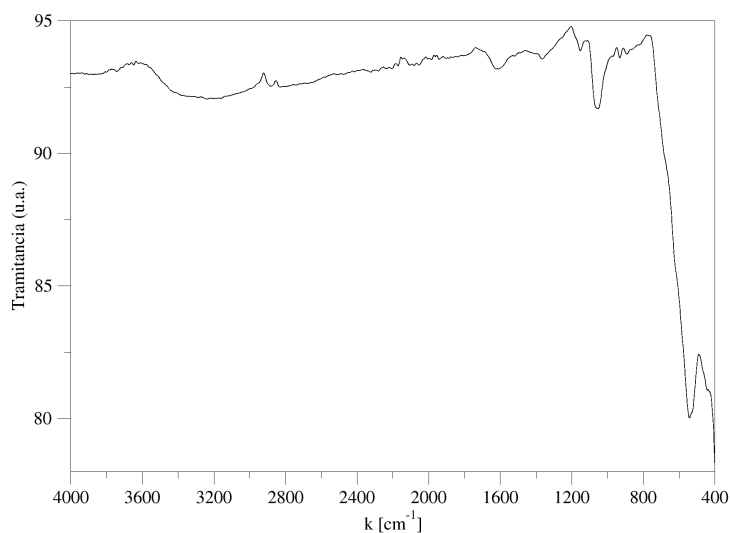


Figura 6.3: Imagen característica de un espectro infrarrojo. (Elaboración propia)

### 6.4.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy - TEM) es considerada una de las herramientas de mayor resolución para la obtención de imágenes (y otras informaciones) de nanopartículas en materiales.

El TEM opera con los mismos principios básicos de un microscopio óptico, pero en vez de luz utiliza electrones. Al usar electrones como fuente de “luz”, al tener estos una longitud de onda mucho más pequeña que la de la luz es posible obtener resoluciones cientos de veces mayores que las de un microscopio óptico. La mayor ventaja del TEM es su alta magnificación, que va de 50 a  $10^6$ , así como su habilidad para proporcionar tanto la imagen como la información de difracción de una sola nanopartícula, simplemente cambiando la potencia de la lente condensadora. Otra ventaja es que el TEM permite trabajar con muestras “gruesas” (menores a 1 micra) debido a la alta capacidad de penetración de sus electrones.

En el TEM se puede alternar entre observar la imagen de la muestra y ver su patrón de difracción cambiando la potencia de la lente empleada. Entre más alto sea el voltaje de operación del TEM, más alta será su resolución espacial lateral. Una de las desventajas que presenta el TEM es su limitada resolución vertical, así como la compleja preparación de la muestra [43] [44].

La figura 6.4 muestra una imagen TEM tomada a un óxido de hierro sintetizado en el laboratorio mediante molienda mecánica.

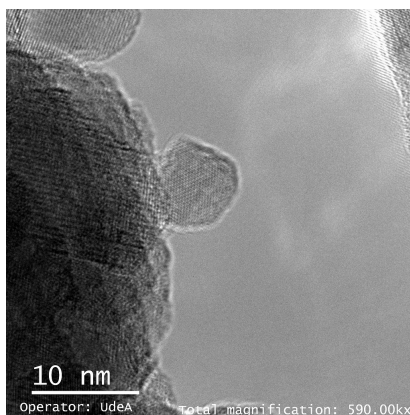


Figura 6.4: Imagen característica de una micrografía TEM. (Elaboración propia)

#### 6.4.4. Espectroscopía Mössbauer de Transmisión (TMS)

La espectroscopia Mössbauer de Transmisión (Transmission Mössbauer Spectroscopy - TMS) es una técnica basada en el efecto Mössbauer descubierto por el físico alemán

Rudolf Mössbauer en 1958, la cual en 1961 le hizo acreedor del premio nobel de física por la absorción resonante nuclear libre de retroceso.

La espectroscopia Mössbauer es un método para medir pequeños corrimientos en los niveles de energía nuclear con gran precisión. El método consiste en la emisión y absorción sin retroceso de rayos gamma ( $\gamma$ ), utilizando el efecto Doppler como una sonda sensitiva. Debido a que este fenómeno exige no tener retroceso del núcleo, se requiere que las muestras sean sólidas o que posean una estructura cristalina rígida.

Debido a que se requiere emitir rayos gamma, se requiere de una fuente radioactiva en la cual el isótopo al que decae el núcleo padre sea un isótopo Mössbauer, es decir, que resuene sin retroceso a la absorción de los rayos gamma. Por lo general la fuente para analizar  $^{57}\text{Fe}$  es una fuente de  $^{57}\text{Co}$ , la cual emite rayos gamma de 14.4 keV el cual es el fotón de interés.

En la espectroscopia Mössbauer los siguientes parámetros hiperfinos dan cuenta del entorno nuclear de los isótopos de  $^{57}\text{Fe}$  en la muestra:

- **Corrimiento isomérico (IS):** si el ambiente químico del núcleo de hierro en la fuente y en la muestra son diferentes, la densidad electrónica alrededor del núcleo será diferente. Por lo tanto da cuenta del estado de oxidación de los átomos Mössbauer.
- **Desdoblamiento cuadrupolar eléctrico (QS):** interacción cuadrupolar eléctrica. Da cuenta de la simetría de la celda cristalina de los átomos Mössbauer en la muestra. Altamente sensible a la distribución de los ligandos que rodean a los núcleos Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ .
- **Efecto Zeeman nuclear ( $B_{hf}$ ):** también llamado campo magnético hiperfino. Densidad de flujo magnético que experimenta el núcleo Mössbauer. El núcleo experimenta un desdoblamiento hiperfino debido a la interacción del momento magnético del núcleo con el campo magnético generado por toda la nube de carga dinámica que lo rodea. Los nuevos subniveles producidos por el desdoblamiento del núcleo, permiten nuevas transiciones electrónicas nucleares.

La figura 6.5 muestra un sexteto característico de un espectro Mössbauer a temperatura ambiente en la modalidad de transmisión [45].

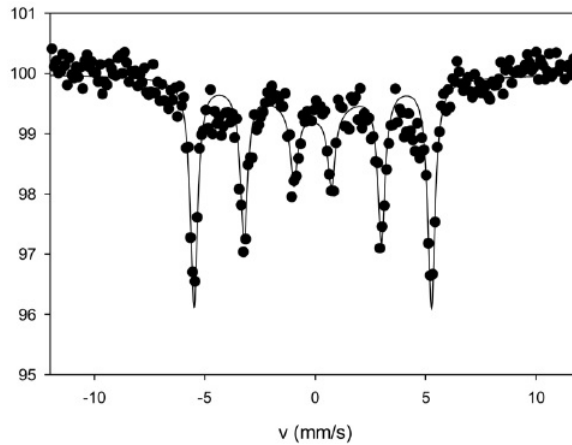


Figura 6.5: Imagen característica de un espectro Mössbauer[45].

#### 6.4.5. Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)

Las curvas de magnetización en función del campo magnético ( $M$  vs.  $H$ ) permiten conocer la respuesta magnética de un material frente a un campo magnético aplicado externamente. Un magnetómetro de muestra vibrante o VSM (por sus siglas en inglés: Vibrating Sample Magnetometer) es un equipo de naturaleza inductiva, utilizado en laboratorios de investigación para determinar las propiedades magnéticas de los materiales en función de un campo magnético externo.

El magnetómetro de muestra vibrante fue desarrollado y mejorado por Simon Foner durante los años 1955 y 1959 con el fin de medir el momento magnético de los materiales, en el Lincoln Laboratory del Massachusetts Institute of Technology. Acorde a su inventor este tipo de magnetómetro se sitúa en la categoría de los de medición de la inducción magnética. [46]

La técnica de VSM por inducción es la más popular para caracterizar materiales magnéticos, por su facilidad de implementación en laboratorios, adaptabilidad a rutinas de automatización y su alta sensibilidad. Todas las técnicas de inducción involucran la medición de un voltaje inducido en una bobina por la magnetización que adquiere una muestra oscilante al ser sometida a un campo magnético. El principio de funcionamiento del VSM es la ley de inducción de Faraday, la cual nos dice que un campo magnético variable producirá un campo eléctrico. Este campo eléctrico

puede ser medido y por ende nos brinda información acerca del campo magnético. La muestra es sometida a una oscilación armónica únicamente en el eje vertical, perpendicular al campo magnético generado por el electroimán.

La figura 6.6 muestra el comportamiento histerético característico de una muestra ferromagnética suave. El eje de la abscisa es el campo magnético aplicado y las ordenadas la magnetización o flujo magnético de la muestra.

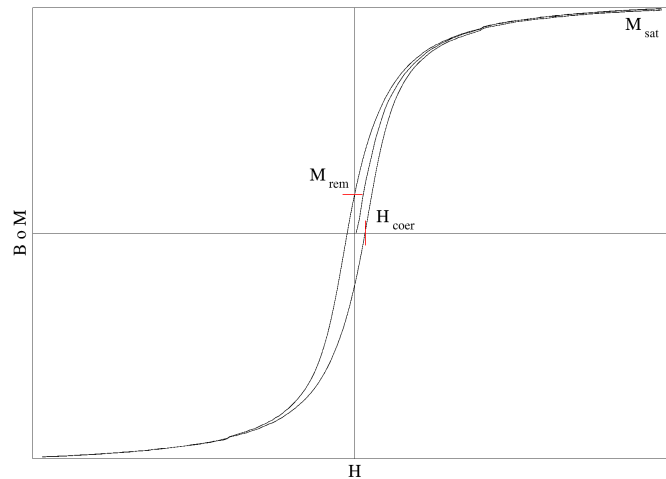


Figura 6.6: Imagen característica de una curva de histéresis. (Elaboración propia)

## 6.5. Diseño de experimentos

El diseño de experimentos (DDE o DOE debido a sus siglas en inglés) busca implementar un plan experimental adecuado que garantice una respuesta a las interrogantes planteadas. Pretende evitar el ensayo y el error llevado por algunos investigadores e industrias, evitando tomar sólo los datos experimentales y analizarlos de modo intuitivo sino lo contrario, analizar los datos experimentales con todo el rigor teniendo en cuenta la varianza. El DDE es la forma más eficaz de realizar pruebas puesto que este determina cuáles pruebas deben realizarse y de qué manera, para obtener datos que, al ser analizados estadísticamente, proporcionen evidencias objetivas que permitan resolver las inquietudes planteadas desde el inicio.

El DDE debe su introducción a Ronald A. Fisher en la primera mitad del siglo XX. A través de su libro (*A Design of Experiments* - 1935) aportó en la investigación agrícola a partir del análisis de muestras pequeñas en los experimentos logrados. Posteriormente George E.P. Box desarrolló la metodología de superficie de respuesta, la cual incluye nuevas familias de diseños y una estrategia para la experimentación secuencial. La calidad en la industria japonesa se ve impulsada por el diseño de experimentos, donde Genichi Taguchi con sus conceptos del diseño robusto amplía los horizontes en las industrias.

Debido a que los resultados del DDE son observaciones muestrales y no poblacionales, se debe recurrir a métodos estadísticos inferenciales para ver si los efectos muestrales (experimentales) son lo suficientemente grandes para que garanticen diferencias poblacionales. La técnica estadística central en el análisis de los experimentos es el análisis de varianza comúnmente llamada ANOVA (por sus siglas en inglés).

El DDE requiere la definición de algunas variables como lo son: variables de respuesta, factores controlables, factores no controlables o de ruido, factores estudiados, niveles de los factores, réplicas y tratamientos. Estos parámetros se determinarán acorde al estado del arte encontrado y según las especificaciones del molino planetario de bolas que se tiene en el laboratorio.

Debido a que se desea estudiar el efecto de varios factores sobre varias variables de respuesta, se recomienda seguir una metodología de diseño factorial  $2^k$  o  $2^{k-p}$ , las

cuales también nos sirven como diseño para la optimización de procesos en modelos de primer orden. El objetivo de un diseño factorial es estudiar el efecto de varios factores sobre una o varias respuestas, cuando se tiene el mismo interés sobre todos los factores. La familia de diseño factorial  $2^k$  consiste en  $k$  factores, todos con dos niveles de prueba. Debido a que cuando crece el número de factores aumenta también el número de ensayos o tratamientos del diseño factorial, es conveniente usar una estrategia que permita agilizar los tratamientos pero que a su vez permita que se pierda el mínimo de información valiosa. Dicha estrategia se llama diseño factorial fraccionado ( $2^{k-p}$ ), la cual gracias a la gran cantidad de información que acumula un diseño factorial completo, permite sacrificar información poco importante en pro de un diseño más manejable experimentalmente. Cuanto más grande es el valor de  $k$ , el diseño admite un fraccionamiento ( $p$ ) mayor. Obviamente, al tener un diseño de este tipo se pierde información debido al menor número de grados de libertad, pero se espera que estos sean interacciones de alto orden, las cuales se pueden ignorar con bajo riesgo. Lo otro que ocurre es que los efectos que se pueden estimar son interacciones combinadas, a lo cual al estimar una se estima la otra sin poder separarlas. [47] [48]

---

# Capítulo 7

## Metodología

Se utiliza para realizar las moliendas mecánicas un molino de bolas de tipo planetario. El molino adquirido recientemente por el Laboratorio de Instrumentación y Espectroscopía de la Universidad EAFIT, es un molino planetario marca FRITSCH modelo *Pulverisette 7 premium line*. Posee dos jarros de acero templado de 80 ml de capacidad. Los cuerpos molidores son esferas de igual material, cuyos diámetros son de 3 mm. Las moliendas se realizan en atmósfera de aire. La imagen 7.1 muestra el molino con los jarros utilizados (imagen 7.2) [36].



Figura 7.1: Molino planetario del Laboratorio de Instrumentación y Espectroscopía[36].



Figura 7.2: Jarros en los cuales se realizó la molienda[36].

## 7.1. Matriz y variables del DDE

Como se mencionó anteriormente, se define una matriz de ensayos  $2^{4-1}$  acorde con la teoría de diseño de experimentos. Debido a que el molino no tiene control de temperatura, se realiza una caracterización del calentamiento de los jarros durante un proceso de molienda para cada una de las velocidades elegidas. El seguimiento se realiza por dos horas tomando medidas de la temperatura cada 15 minutos. Debido al cambio de temperatura tan pequeño que se da en el proceso, como el equipo y las muestras no sufren algún daño, se determina realizar las moliendas efectivas por dos horas continuas con pausas de una hora para enfriamiento del equipo.

Entre las variables controlables contempladas en el diseño de experimentos tenemos: velocidad angular del molino, relación de carga bolas/polvos, cantidad de precursor añadido, tiempo de molienda efectiva, tiempos de pausa, tiempo de molienda total y tipo de molienda. La tabla 7.1 muestra las variables seleccionadas como factores en el DDE, con sus respectivos valores de niveles mínimos y máximos para realizar cada ensayo. Para mayor claridad, la tabla 7.2 muestra los niveles mínimos y máximos tomados para cada uno de los factores de la matriz del DDE.

Ensayo	Velocidad (rpm)	Tiempo (h)	Relación $\frac{m_b}{m_p}$	Agua (ml)
1	200	24	10:1	0
2	400	24	10:1	5
3	200	100	10:1	5
4	400	100	10:1	0
5	200	24	25:1	5
6	400	24	25:1	0
7	200	100	25:1	0
8	400	100	25:1	5

Tabla 7.1: Matriz del diseño de experimentos a realizar.

Factores	Niveles	
	Mínimo	Máximo
Velocidad (rpm)	200	400
Tiempo molienda total (h)	24	100
Relación $\frac{m_h}{m_p}$	10:1	25:1
Agua (ml)	0	5

Tabla 7.2: Niveles mínimos y máximos de cada factor.

## 7.2. Caracterizaciones

Luego de los ensayos definidos por la matriz del DDE, se realiza la caracterización de las muestras obtenidas por cada una de las técnicas descritas en el capítulo anterior. Los productos obtenidos en cada síntesis fueron caracterizados por DRX en un equipo XPERT-PRO de PANalytical operando a 45 kV, 40 mA con una fuente de radiación de Cu  $K_\alpha$  ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ) en un rango de  $2\theta = 5 - 90^\circ$  en pasos de  $0,0167^\circ$ , en el centro de Innovación de Cementos Argos.

Las mediciones por FTIR fueron realizadas en un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum Two IR Spectrometers, disponible en el laboratorio de Ingeniería de Procesos de la universidad EAFIT.

Los espectros Mössbauer a temperatura ambiente fueron tomados a las muestras en el Laboratorio de Instrumentación y Espectroscopia de la Universidad EAFIT; este espectrómetro opera en modo de aceleración constante y cuenta con una fuente radiactiva de  $^{57}\text{Co}(Rh)$ , con una actividad inicial de 25 mCi y velocidades entre -12 mm/s y 12 mm/s.

Las curvas de histéresis se obtuvieron con el equipo FONER-EAFIT desarrollado en nuestro laboratorio; este magnetómetro opera con rangos de campo magnético de 5 kOe en pasos de 100 Oe a temperatura ambiente. Este magnetómetro tiene una resolución en momento magnético de  $3 \times 10^{-4}$  emu y un rango de 5 kOe en campo magnético.

La morfología de las partículas obtenidas en los productos de molienda fue observada y el tamaño de las partículas medido mediante TEM en la Sede de Investigación

Universitaria (SIU) de la Universidad de Antioquia, usando un equipo Tecnai F20 Super Twin TMP a 200 kV.

La cuantificación de mercurio en la solución, para la prueba de inmovilización de  $Hg^{2+}$  con las partículas logradas, fue llevada a cabo en un Spectrometer Thermo Scientific<sup>TM</sup> CE 3000 con un Thermo Scientific Vapor System VP100 usando una solución de borohidruro de sodio ( $NaBH_4$ ) y ácido clorhídrico para formar el complejo con mercurio, con lectura en la región del UV a 253.7 nm.

### 7.3. Análisis y discusión

Una vez obtenidos los resultados de cada una de las técnicas, se analizarán de la siguiente manera: los difractogramas de los rayos-X por medio del software HighScore Plus (de la firma PANalytical B.V.); los espectros infrarrojos con bases de datos de las bandas infrarrojas y el libro de la referencia [50]; el tamaño de partícula mediante el software DigitalMicrograph® (de la firma GATAN) y la distribución de tamaños de partículas mediante el software Origin.

La discusión de los resultados se hará conforme se presenten los mismos o el análisis correspondiente, también se van relacionando aquellos análisis que presenten correlación con otros o que presenten evidencia que sustente el resultado observado por el análisis en cuestión de alguna de las técnicas de caracterización.

---

# Capítulo 8

## Resultados

### 8.1. Resultados de las moliendas

Luego de los ensayos de molienda, tanto ensayos en seco como en húmedo, según los parámetros de la tabla 7.1 se puede evidenciar que existe una gran variable para lograr el cambio de fase: el agua. Para aquellos procesos que se realizaron por molienda en húmedo se observa un cambio de color característico de la magnetita, de rojo a negro, lo cual evidencia la importancia del agua en este proceso. En los procesos que se realizaron por medio de molienda en seco se observa que el cambio de coloración no es tan significativo como en la molienda húmeda. El cambio de color más apreciable en este tipo de molienda se da en aquellos ensayos en los cuales el tiempo de molienda fue más extenso, de un color rojo pasa a un rojo más oscuro tipo rojo tinto.

Como se mencionó en la metodología, se realizó un seguimiento a la temperatura para los ensayos a velocidades de 200 rpm y 400 rpm. Se observó que en este tiempo la temperatura iniciaba en  $26^{\circ}C$  y terminaba en  $33^{\circ}C$ .

#### 8.1.1. Molienda seca

En la figura 8.1 lado izquierdo, se presentan los productos obtenidos por molienda seca luego de las horas respectivas de molienda dadas en la tabla 7.1. La imagen situada al extremo derecho enseña los reactivos antes del proceso de molienda y en

el extremo inferior derecho el producto obtenido al final del proceso de molienda de uno de los ensayos. Como se puede apreciar, el producto final quedó adherido a los cuerpos molidores e igualmente adherido a las paredes del jarro. Una vez separado y macerado, se obtuvo un polvo fino muy homogéneo. La respuesta magnética de estas muestras fue nula ante la presencia de un campo magnético externo generado por un imán permanente.



Figura 8.1: Productos obtenidos por molienda seca.

### 8.1.2. Molienda húmeda

En la figura 8.2 lado izquierdo, se observan los ensayos realizados por molienda húmeda los cuales muestran un cambio de coloración notable, de rojo a negro oscuro. La imagen situada en el extremo superior derecho enseña los reactivos antes del proceso de molienda y en el extremo inferior el producto obtenido al final del proceso de molienda de uno de los ensayos. Se puede apreciar que el producto estaba húmedo aún, de consistencia lodosa, adherido a las paredes del jarro y aglutinado con los cuerpos molidores. Con el fin de secar el producto obtenido, se llevó cada uno de ellos a un horno secador a  $30^{\circ}C$  por 24 h. La figura 8.3 presenta la respuesta magnética del ensayo 5 ante un campo magnético externo generado por un imán permanente.

Todas las muestras exhibieron la misma respuesta magnética.

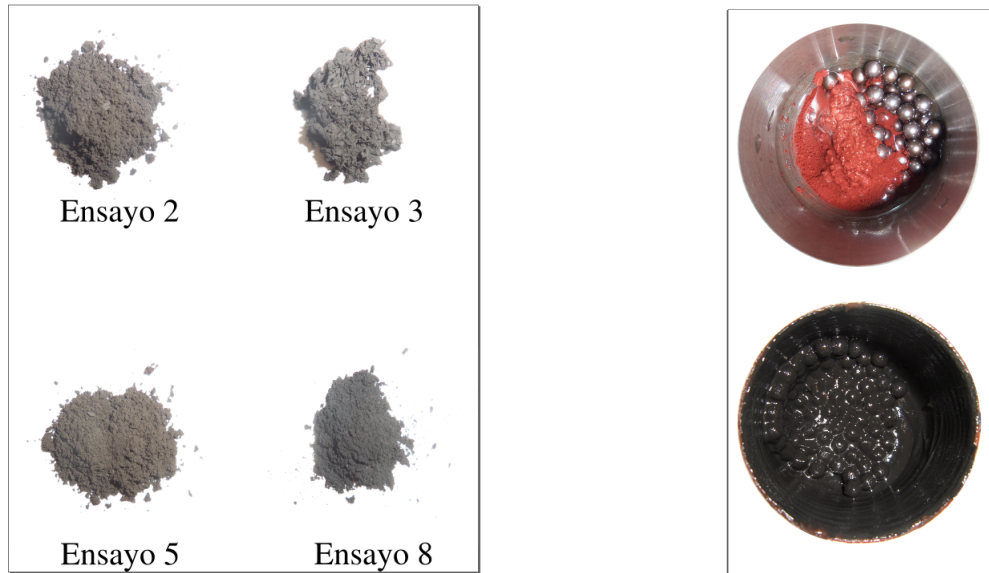


Figura 8.2: Productos obtenidos por molienda húmeda.



Figura 8.3: Respuesta magnética del ensayo 5 obtenido por molienda húmeda ante un campo magnético.

## 8.2. Resultados DRX

En esta sección se presentarán los resultados de difracción de rayos X realizados a cada una de las muestras y al precursor. Podemos ver que aquellos ensayos realizados por molienda seca presentan picos de difracción similares a los picos del precursor hematita pero con intensidades menores y anchuras de picos mayores, lo cual se debe a cambios en la estructura inicial del precursor provocada por las continuas colisiones de los cuerpos molidores. Por otro lado, los ensayos realizados por molienda húmeda presentan nuevos picos característicos de la magnetita, lo cual corrobora la hipótesis que aquellos ensayos realizados en presencia de agua presentan un cambio de fase.

El análisis de fases con el software HighScore Plus muestra en los ensayos de molienda seca que el mayor porcentaje pertenece a hematita, con algunas trazas de óxidos de hierro y magnetita. En cambio, para los ensayos por molienda húmeda gran porcentaje pertenece a magnetita con algunas trazas de hematita. Sin embargo, es de recordar que el ajuste por el método de Rietveld con el cual el software ajusta los picos presenta un margen de error del 3% en los porcentajes de fases, con lo cual se puede asumir que la fase encontrada para los ensayos por molienda seca fue hematita y para los ensayos por molienda húmeda fue magnetita. La tabla 8.1 muestra el porcentaje de cada fase encontrado con el software mencionado para cada uno de los ensayos.

Se realizó el cálculo de tamaño promedio de cristalito para cada ensayo, los cuales están reportados en la tabla 8.2, en esta se muestra el tamaño calculado mediante la fórmula de Scherrer:  $(MCD = (K\lambda)/(FWHM * \cos \theta))$  [49], siendo  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos-X utilizados, FWHM la anchura a la mitad de la intensidad del pico principal de cada difractograma y  $\theta$  el semi-ángulo donde se observa el pico principal del difractograma. La constante empírica  $K$  toma el valor de 0.9 para nanopartículas.

Ensayo	Magnetita (%)	Hematita (%)
1	0.3	99.7
2	100	0
3	98.2	1.8
4	0	100
5	99.6	0.4
6	0	100
7	0	100
8	100	0

Tabla 8.1: Fases encontradas en las muestras mediante el software HighScore Plus.

Ensayo	$2\theta(^{\circ})$	FWHM ( $^{\circ}$ )	Tamaño promedio de cristalito-MCD (nm)
Precursor	33.48	0.0836	$99.3 \pm 1,7$
1	33.45	0.272	$30.5 \pm 0,2$
2	35.84	0.291	$28.7 \pm 0,2$
3	35.84	0.255	$32.7 \pm 0,2$
4	33.37	0.959	$8.6 \pm 0,1$
5	35.72	0.238	$35.1 \pm 0,2$
6	33.59	1.208	$6.9 \pm 0,1$
7	33.54	0.408	$20.3 \pm 0,1$
8	35.85	0.483	$17.3 \pm 0,1$

Tabla 8.2: Tamaños de cristalito estimados mediante la fórmula de Scherrer.

### 8.2.1. Precursor

La figura 8.4 muestra el difractograma realizado a la hematita, obtenido con el fin de hacer un seguimiento a los efectos producidos por el proceso de molienda. Con este difractograma también corroboramos la cristalinidad de la muestra inicial y el tamaño de los cristales iniciales. Podemos ver que los picos en los ángulos  $2\theta=34^{\circ}$  y  $37^{\circ}$  son los más relevantes y los que poseen las intensidades mayores.

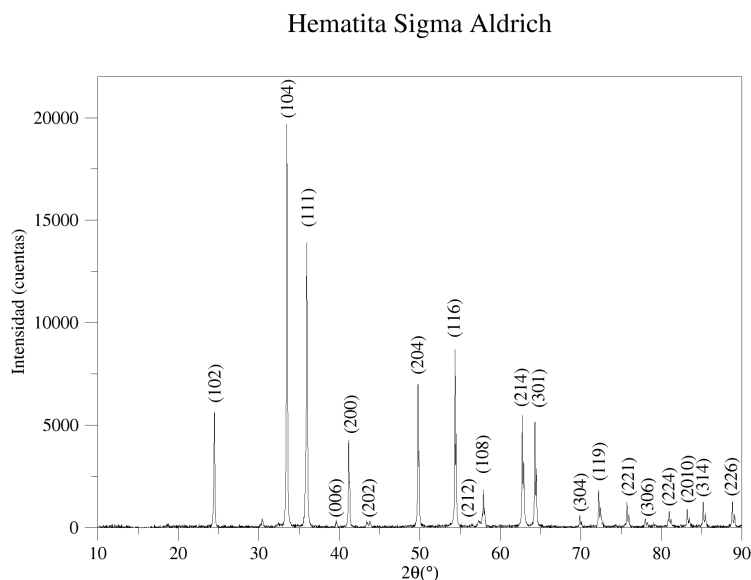


Figura 8.4: Difractograma para el precursor hematita Sigma Aldrich.

### 8.2.2. Molienda seca

La figura 8.5 muestra el difractograma para el ensayo 1. En este difractograma podemos ver que las intensidades de los picos disminuyen con relación al precursor, posiblemente debido a los procesos de fractura y soldadura de las partículas durante el proceso de molienda, los cuales pueden reducir no solo el tamaño de partícula sino la cristalinidad de las partículas de hematita. La mayoría de los picos se pueden asignar a hematita, de los cuales seis de ellos pueden ser asignados a magnetita en un área de rango espectral menor al 3%, sin embargo, según los análisis anteriores podemos asignarlos todos a la hematita.

El difractograma del ensayo 4, figura 8.6, muestra varios picos pertenecientes a la hematita. Este resultado es coherente con lo encontrado hasta el momento con los anteriores análisis, color de la muestra y poca respuesta magnética. Este difractograma es similar al mostrado por el precursor en la figura 8.4.

En el difractograma de la figura 8.7, realizado al ensayo 6, se pueden observar los picos característicos de la hematita. Los planos más relevantes son los (104) y (111)

ubicados en  $2\theta = 34^\circ, 37^\circ$  respectivamente. Este difractograma es similar al del precursor pero en este la cristalinidad es menor.

El difractograma de la figura 8.8, para el ensayo 7, es similar al del ensayo 6 en el cual ambos comparten picos y planos de la hematita. En este difractograma la gráfica empieza en  $2\theta = 20^\circ$  debido que al principio se presentó mucho ruido del equipo y no se apreciaba algún pico que pudiera ser atribuido a la muestra, por lo cual se decidió presentar desde  $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$ .

### 8.2.3. Molienda húmeda

En la figura 8.9 se presenta el difractograma para el ensayo 2, en donde se observan los picos más relevantes de la magnetita,  $2\theta = 30^\circ, 35^\circ$  y  $37^\circ$  correspondientes a los planos (220), (311) y (222). En este difractograma doce picos se pudieron atribuir a la magnetita. Teniendo en cuenta los análisis realizados anteriormente, podemos determinar que la muestra es magnetita debido a su alta respuesta magnética y coloración oscura.

En la figura 8.10, correspondiente al ensayo 3, podemos ver los mismos picos del ensayo 2 ubicados en  $2\theta = 35^\circ$  y  $37^\circ$  pertenecientes a los planos (311) y (222). Este ensayo está bajo la mismas condiciones de molienda húmeda que el ensayo 2. En este difractograma podemos asignar doce picos a la magnetita.

En el difractograma de la figura 8.11, perteneciente al ensayo 5, aún vemos el pico en  $2\theta = 35^\circ$  y el de  $37^\circ$  un poco más pequeño, los cuales relacionamos con picos característicos de la magnetita. Doce de los picos los relacionamos con la magnetita. Este resultado es muy coherente con los resultados sensoriales y con el hecho que este ensayo fue realizado en condiciones húmedas, igual que los ensayos 2 y 3.

El ensayo 8 cuyo difractograma está en la figura 8.12, muestra unos picos que concuerdan con los picos de la magnetita. Este difractograma es similar a los de todos los ensayos realizados por vía húmeda, por lo cual aquellos ensayos realizados en presencia de agua corroboran para nosotros la importancia de ésta para lograr un cambio de fase en el precursor.

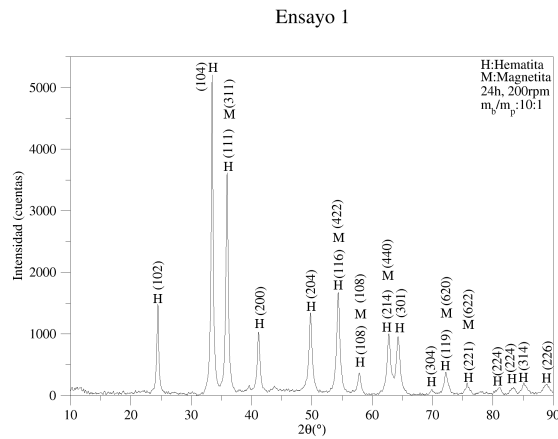


Figura 8.5: Difractograma para el ensayo 1.

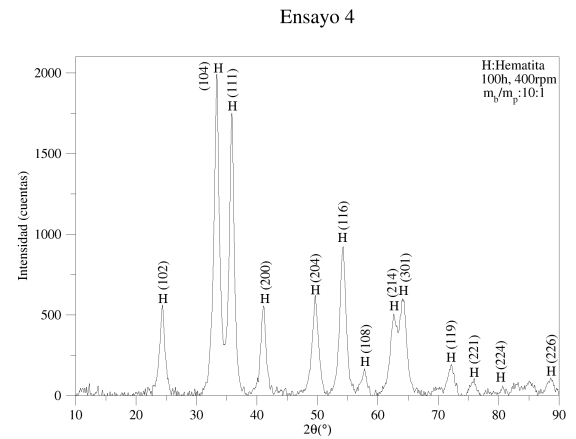


Figura 8.6: Difractograma para el ensayo 4.

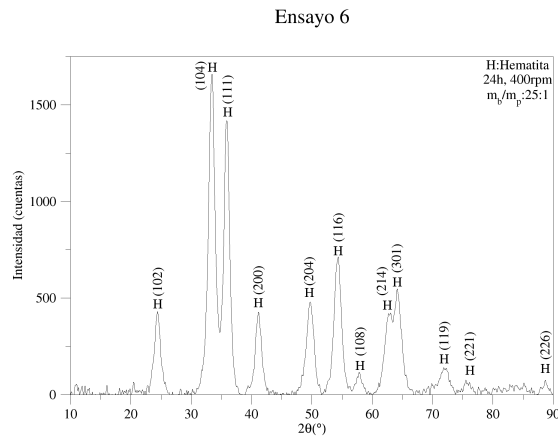


Figura 8.7: Difractograma para el ensayo 6.

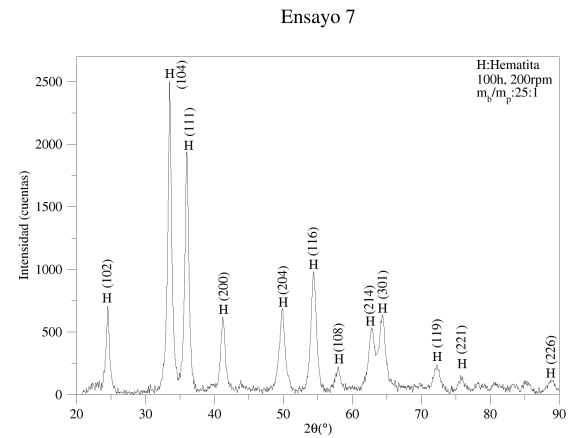


Figura 8.8: Difractograma para el ensayo 7.

En la figura 8.13 podemos ver todos los difractogramas realizados con el fin de comparar el cambio sufrido y la similitud entre ellos. En la base de la figura podemos ver el correspondiente al precursor y por encima de éste los cuatro ensayos realizados por molienda seca. Allí se ve que la cristalinidad disminuye (las partículas se vuelven más amorfas según la energía impartida) y la intensidad de los picos también disminuye; los picos que inicialmente eran más pequeños desaparecen. Luego, por encima de los difractogramas realizados por molienda seca, podemos observar los

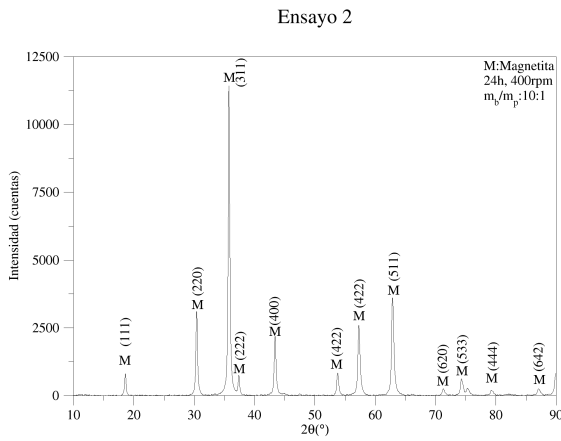


Figura 8.9: Difractograma para el ensayo 2.

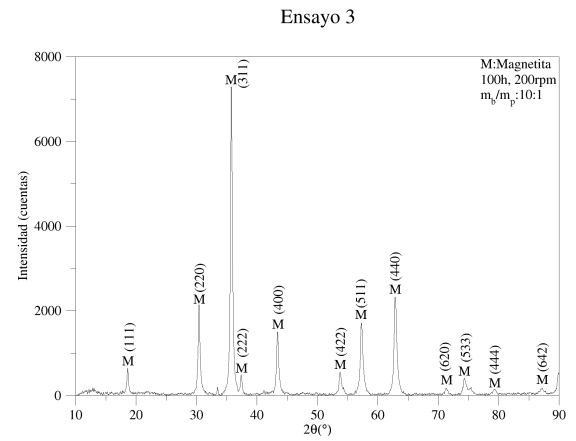


Figura 8.10: Difractograma para el ensayo 3.

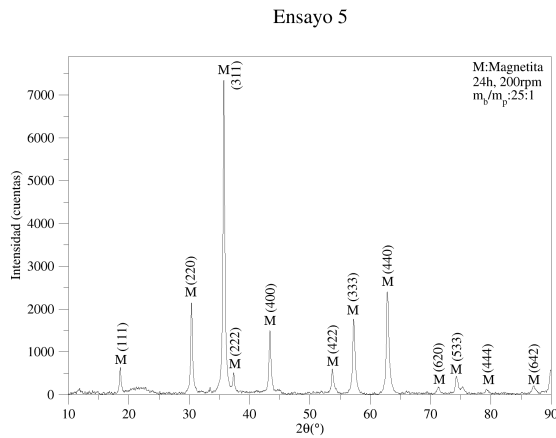


Figura 8.11: Difractograma para el ensayo 5.

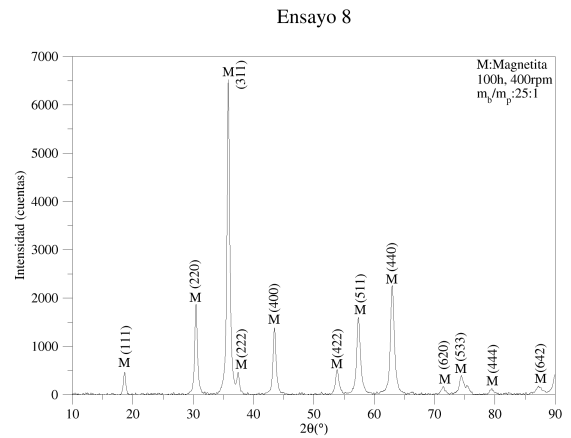


Figura 8.12: Difractograma para el ensayo 8.

diffractogramas de los ensayos realizados por molienda húmeda. En estos se puede apreciar que aparece el pico correspondiente a las reflexiones en los planos (111) para el ángulo  $2\theta = 18^\circ$ , luego aparece el pico (220), (311) y el pico (440) para los ángulos  $2\theta = 30^\circ$ ,  $35^\circ$  y  $43^\circ$  respectivamente. Todos estos picos corresponden a reflexiones en planos cristalográficos de la magnetita.

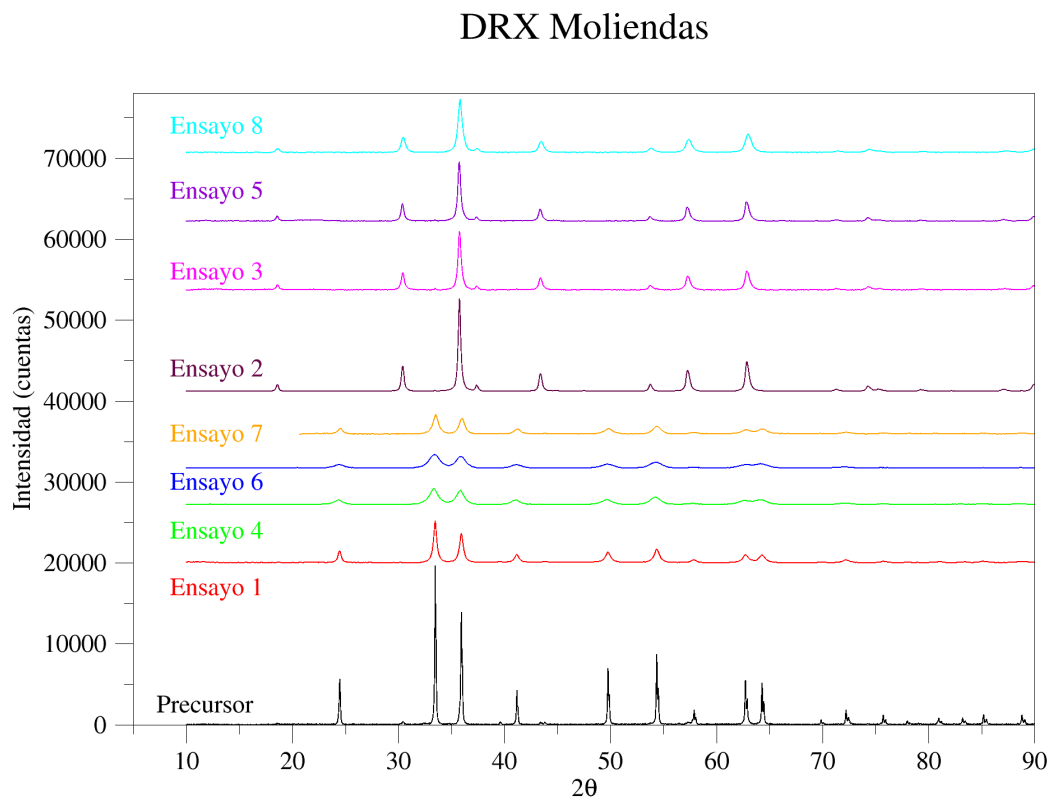


Figura 8.13: Difractogramas para los ensayos realizados.

## 8.3. Resultados FTIR

A continuación se mostrarán los resultados de los espectros infrarrojos por transformada de Fourier de cada uno de los ensayos realizados. En cada uno se ubicarán sus bandas y se señalará a qué vibración corresponde dicha banda.

### 8.3.1. Precursor

La figura 8.14 corresponde al espectro FTIR de la muestra precursora, tomado con el objetivo de tener este espectro como referencia y comparar con los cambios sufridos por cada uno de los diferentes ensayos llevados a cabo. En dicha figura podemos ver el espectro para la muestra hematita marca Sigma Aldrich, donde se observan claramente dos bandas ubicadas en números de onda 439 y 520  $cm^{-1}$  y otras más pequeñas ubicadas en 780 y 920  $cm^{-1}$ . Las bandas observadas son características de estados vibracionales hierro-oxígeno (Fe-O), las cuales están identificadas en la referencia [50]. Es de señalar que los espectros se tomaron en un rango de números de onda entre 400 y 4000  $cm^{-1}$  por restricciones del equipo. Debido que las bandas ubicadas en 439 y 520  $cm^{-1}$  son las más evidentes, nos ceñiremos a estas para hacer las correspondientes comparaciones con los demás ensayos y ver su comportamiento.

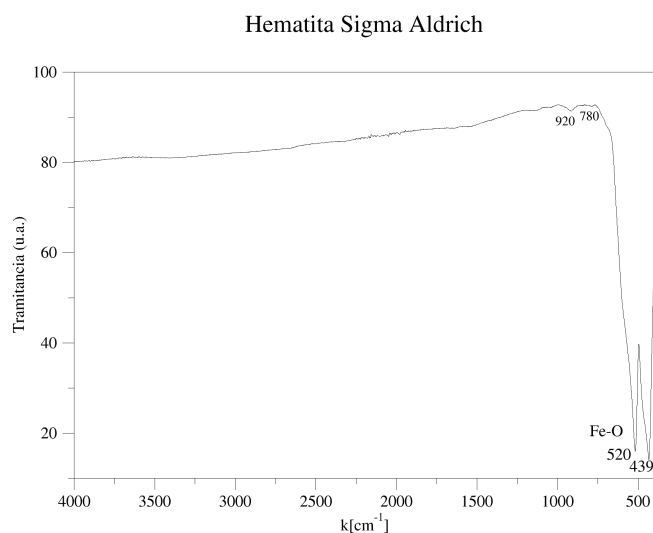


Figura 8.14: Espectro infrarrojo para el precursor (Hematita Sigma Aldrich).

### 8.3.2. Molienda seca

La figura 8.15 corresponde al espectro infrarrojo del primer ensayo, obtenido bajo las condiciones de la tabla 7.1. Esta gráfica nos muestra las mismas bandas que se ven en el precursor (figura 8.14) en  $437$ ,  $520$  y  $920\text{ cm}^{-1}$ , por lo cual podemos asumir que en dicho ensayo no se logró una transformación de fase con las condiciones de molienda utilizadas. Esta observación se corrobora también con los resultados de rayos-X en los cuales no se observó un cambio en los picos de difracción.

La figura 8.16 enseña un comportamiento similar al del precursor y al mostrado por el ensayo 1, exhibiendo tres bandas en  $420$ ,  $518$  y  $920\text{ cm}^{-1}$ . Con este espectro del ensayo 4, junto con el del ensayo 1, se presume que los ensayos realizados por molienda seca no muestran un cambio evidente que indique un cambio de fase. Esto también es corroborado por el aspecto físico de las muestras y los DRX.

Se puede observar en la figura 8.17, espectro del ensayo 6, que se tienen las mismas bandas que los ensayos anteriores. Sin embargo, la primera banda muestra una segunda banda en  $431\text{ cm}^{-1}$ , muy próxima a la primera banda señalada en  $415\text{ cm}^{-1}$ . Esto puede ser un comienzo de un cambio de fase debido a la alta energía transmitida en este ensayo a través de las  $400\text{ rpm}$  con que fue realizado, pero no es suficiente para lograr el cambio total de fase.

La figura 8.18 presenta el espectro FTIR de la muestra ensayo 7, cuyas bandas se encuentran en las mismas posiciones de las muestras anteriores. Ambas bandas en  $437$ ,  $520$  y  $920\text{ cm}^{-1}$  son características de la molienda seca.

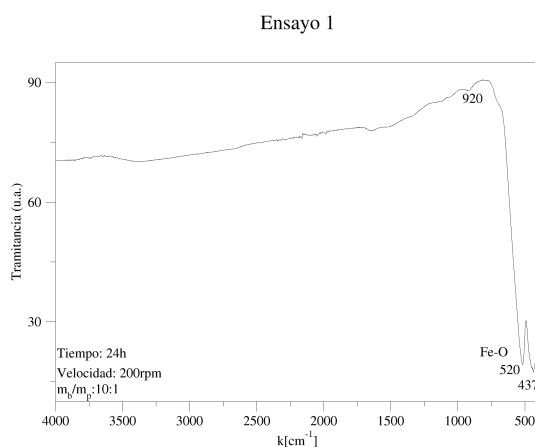


Figura 8.15: Espectro infrarrojo para el ensayo 1.

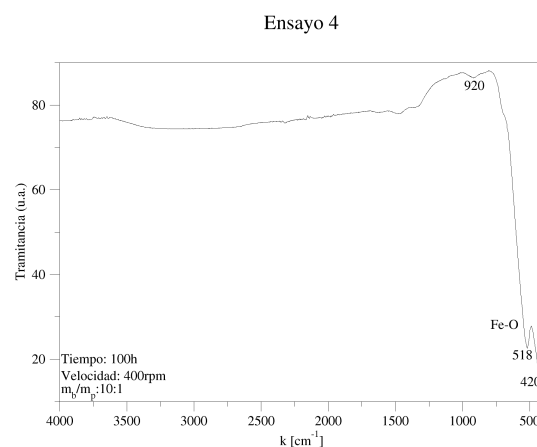


Figura 8.16: Espectro infrarrojo para el ensayo 4.

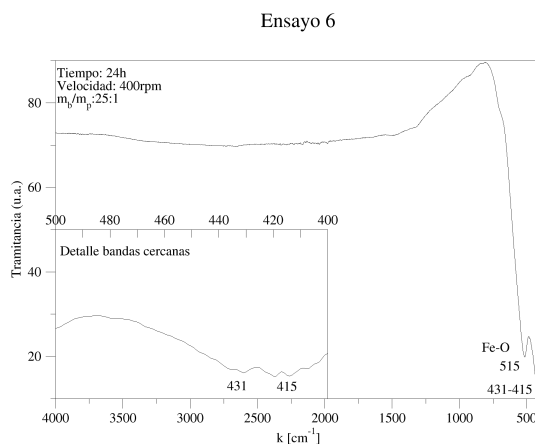


Figura 8.17: Espectro infrarrojo para el ensayo 6.

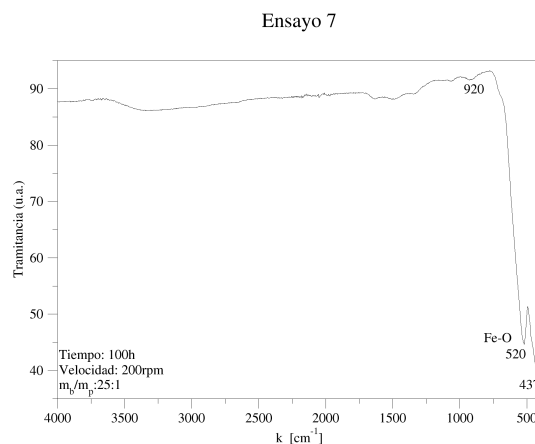


Figura 8.18: Espectro infrarrojo para el ensayo 7.

### 8.3.3. Molienda húmeda

La figura 8.19 enseña el espectro del ensayo 2, este presenta tres bandas observables en  $540$ ,  $880$ ,  $1500 \text{ cm}^{-1}$  y posiblemente una banda vista en el precursor ubicada en  $427 \text{ cm}^{-1}$ , pero que ahora se desplazó hacia números de onda inferiores. Es posible que la desaparición de la banda que se observaba en  $437 \text{ cm}^{-1}$ , en los espectros de moliendas secas y del precursor, se deba a la transformación de fase hematita-

magnetita que hace que la energía necesaria para excitar estos modos vibracionales sea menor, y que por tanto la absorción se dé a números de onda menores. La banda ubicada en  $880\text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir a trazas del material precursor y la banda en  $1500\text{ cm}^{-1}$  es característica del agua.

La figura 8.20 presenta el espectro del ensayo 3, al igual que la figura 8.19, presentando las bandas en  $546$ ,  $880$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Ambos ensayos fueron realizados bajo molienda húmeda, por lo cual indica que la presencia de agua en los ensayos promueve la transformación de fase.

La figura 8.21 presenta el espectro de la muestra del ensayo 5. La banda en  $545\text{ cm}^{-1}$  es similar a las obtenidas anteriormente, de igual forma las bandas en  $880$  y  $1630\text{ cm}^{-1}$ .

El ensayo 8 muestra también tres bandas ubicadas en  $547$ ,  $870$  y  $1620\text{ cm}^{-1}$  en su espectro de la figura 8.22; igual que todos los ensayos realizados por molienda húmeda.

Con los espectros de rayos-X e infrarrojos se obtiene una primera conclusión sobre las moliendas en seco y en húmedo con miras en lograr nuestro objetivo de obtener magnetita. Aquellos ensayos realizados por vía húmeda son más prometedores para obtener otra fase a partir de nuestro precursor. Por esta razón, y teniendo en cuenta los resultados físicos iniciales, se tuvo en los ensayos por molienda húmeda una mayor atención y un análisis a todos los ensayos con la técnica de análisis TEM.

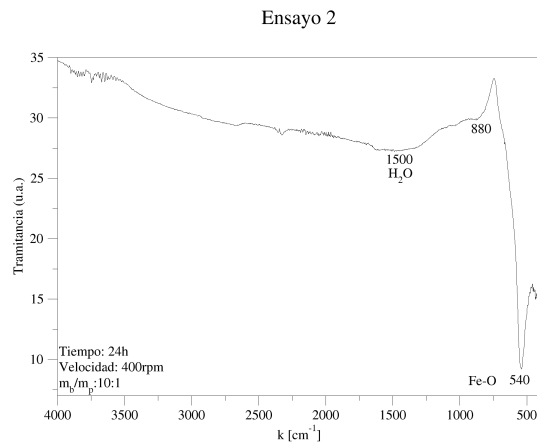


Figura 8.19: Espectro infrarrojo para el ensayo 2.

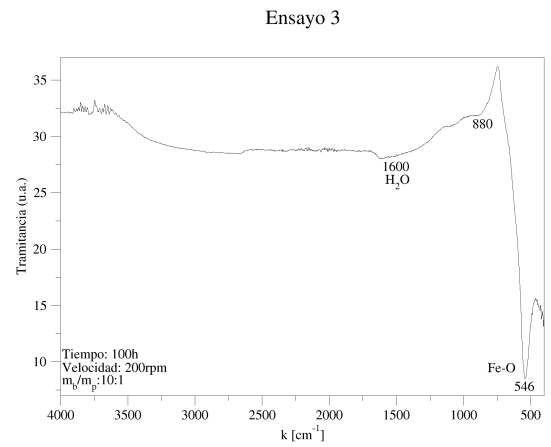


Figura 8.20: Espectro infrarrojo para el ensayo 3.

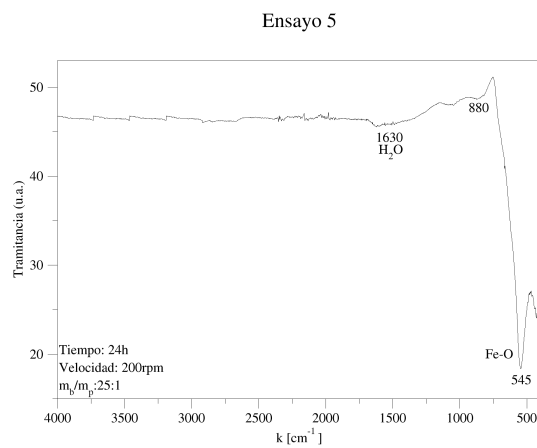


Figura 8.21: Espectro infrarrojo para el ensayo 5.

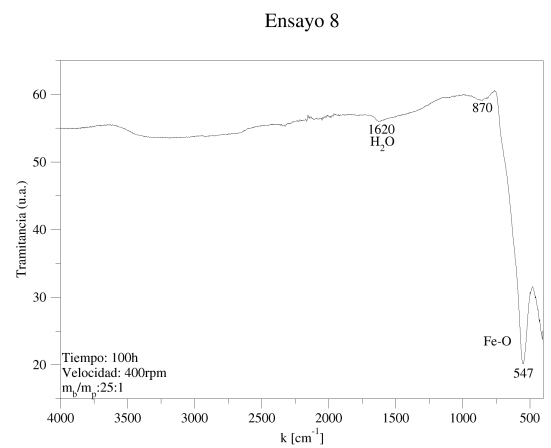


Figura 8.22: Espectro infrarrojo para el ensayo 8.

## 8.4. Resultados TEM

A continuación se muestran las imágenes TEM logradas para el precursor y los ensayos 2, 4, 5 y 8.

### 8.4.1. Precursor

La figura 8.23 muestra la imagen TEM captada para el precursor. En este se ve una capa densa, en la cual no se observa alguna partícula desde esta magnificación. En la figura 8.24 observamos una de las zonas de la imagen anterior, la cual consta de 120 nm, con una forma casi hexahédrica. Dicha partícula se ve más densa en una de sus zonas, lo cual se puede deber a una partícula interior; y una zona más clara que corresponde a otra partícula superior. En esta imagen no se logra distinguir algún plano cristalográfico o partículas interiores nanométricas que sean parte de algún conglomerado. A mayores magnificaciones no se logró distinguir algo diferente a lo mostrado.

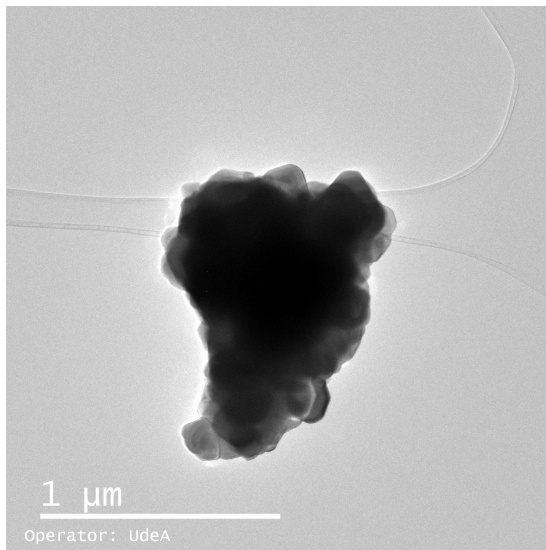


Figura 8.23: Imagen global TEM para el precursor.

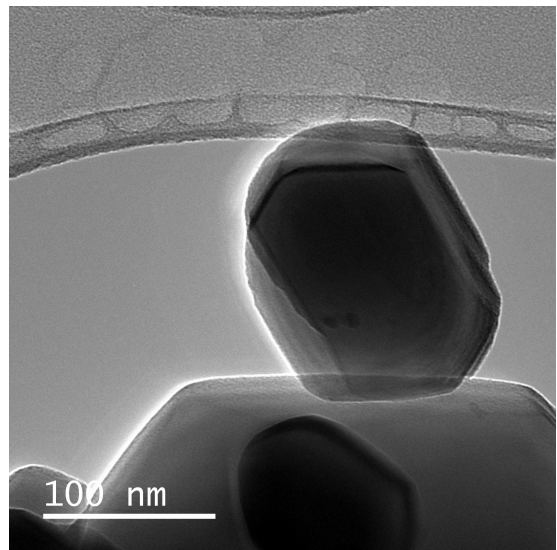


Figura 8.24: Imagen local TEM para el precursor.

### 8.4.2. Molienda seca

Debido a que los primeros análisis realizados a los ensayos indicaban mejor respuesta para los ensayos por molienda húmeda, se decidió realizar un único análisis TEM para el proceso de molienda seca, el cual no parecía ser muy prometedor con nuestro objetivo. A continuación mostramos las imágenes TEM logradas sólo para el ensayo 4, realizado por molienda seca, el cual en apariencia física es similar al precursor variando un poco la tonalidad debido al proceso efectuado.

La figura 8.25 enseña la muestra como una sola partícula de gran tamaño, aproximadamente 517.7 nm, en la cual se ven zonas densas y otras más claras. En los bordes de la partícula se alcanzan a ver algunas estructuras de menor tamaño, con apariencia de partículas individuales.

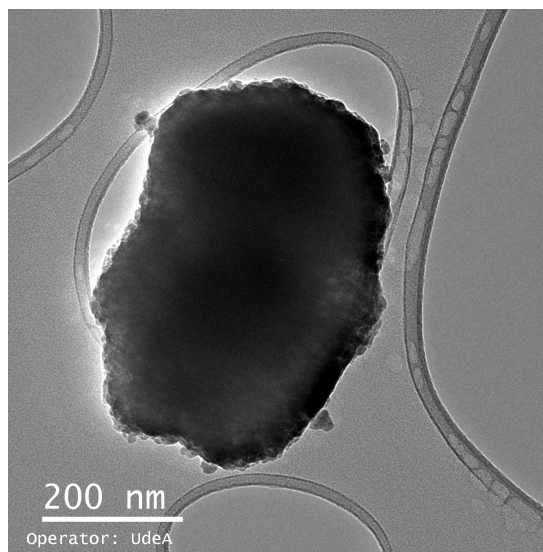


Figura 8.25: Imagen global TEM para el ensayo 4.

Enfocando la imagen en el borde de la partícula de la imagen anterior, la figura 8.26 muestra pequeñas fronteras de partículas, las cuales no están completamente determinadas. La figura 8.27 muestra otra de las zonas en la cual si se observa una partícula de menor tamaño (18 nm) con las fronteras más definidas. Igual que la muestra precursora, no se observa algún plano cristalográfico bien definido o partículas aglomeradas.

De las micrografías TEM se puede concluir que la molienda seca tiene el efecto de fracturar los granos del material precursor, dividiendo las partículas de tamaño micrométrico inicial en partículas de menor tamaño, llegando inclusive al rango nanométrico. Si bien las partículas parecen tener una diversidad de tamaños apreciable, el alto nivel de agregación de estas no nos permite obtener conclusiones contundentes sobre la distribución de los tamaños.

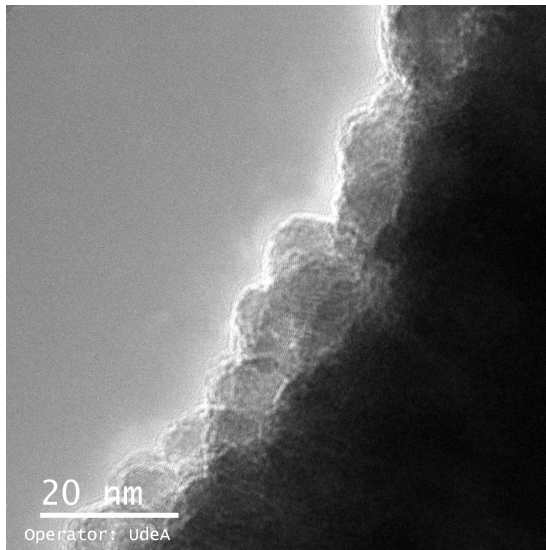


Figura 8.26: Imagen local TEM para el ensayo 4.

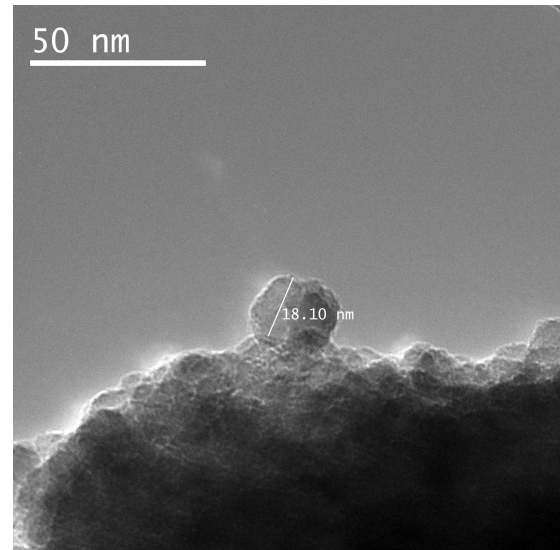


Figura 8.27: Imagen local TEM para el ensayo 4.

### 8.4.3. Molienda húmeda

Las siguientes imágenes TEM representan los ensayos por molienda húmeda. La figura 8.28 muestra la imagen TEM para el ensayo 2, en la cual se puede ver una gran cantidad de aglomerados de partículas. Algunas zonas se ven más densas debido a estos aglomerados, a diferencia de las zonas densas del precursor y el ensayo 4, las cuales se debían a la muestra en general. Esta imagen confirma una transformación estructural del material precursor, debido que vemos algo diferente al comparar estas imágenes con las imágenes del precursor. Además podemos ver un cambio de tamaño de las partículas iniciales a partir del proceso de fractura y soldadura constante del proceso de molienda.

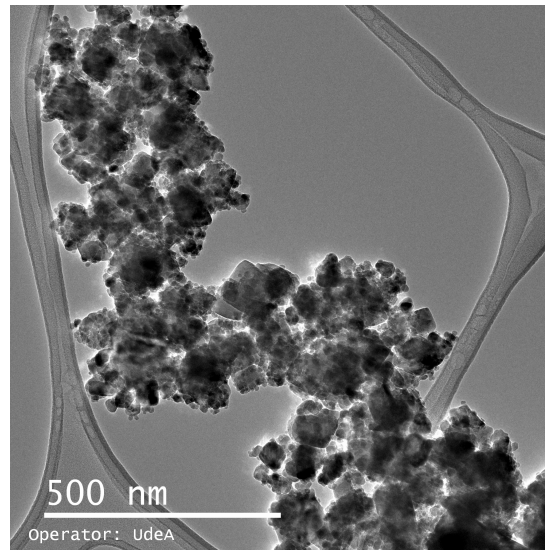


Figura 8.28: Imagen global TEM para el ensayo 2.

Una imagen con mayor magnificación nos permite observar los planos cristalográficos para el mismo ensayo 2, figura 8.29, lo cual nos da una idea de la cristalinidad de algunas de las partículas logradas. Esta distancia de planos se calculó de 0,24 nm (planos (222) [51]), tomada como un promedio y así disminuir algún error sistemático. La figura 8.30 para el mismo ensayo es la imagen de dos partículas superpuestas con forma hexagonal, en el fondo podemos ver la otra partícula lo cual hace ver una zona más densa que obstruye el patrón de difracción. Al lado de esta partícula podemos diferenciar otra en la cual pueden apreciarse claramente los planos cristalográficos.

Para el ensayo 5, figura 8.31, podemos observar una imagen TEM similar a la del ensayo 2 en la cual vemos muchas partículas aglomeradas en una zona. Al aumentar la magnificación sobre una de las partículas (figura 8.32) logramos ver los mismos planos cristalográficos, los cuales nos dan una distancia entre ellos de 0.47 nm (planos (111) [51]).

Observando una sola partícula, para el mismo ensayo 5, podemos observar los átomos de dicho cristal, donde la partícula tiene una forma hexagonal y su apariencia es muy homogénea en términos de densidad de la imagen (figura 8.33).

La última muestra que se analizó por esta técnica fue el ensayo 8, figura 8.34, la

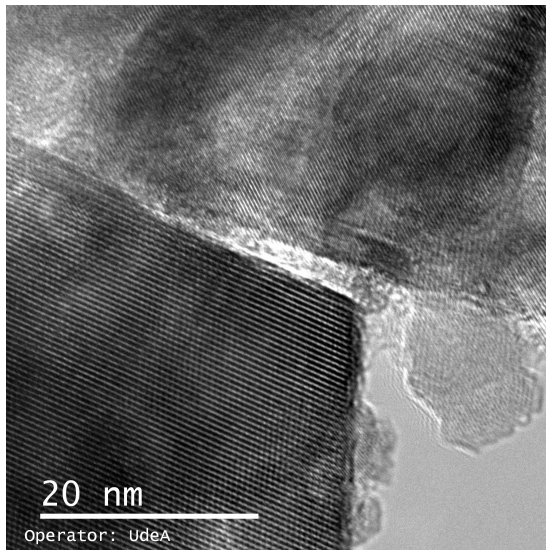


Figura 8.29: Imagen local TEM para el ensayo 2.

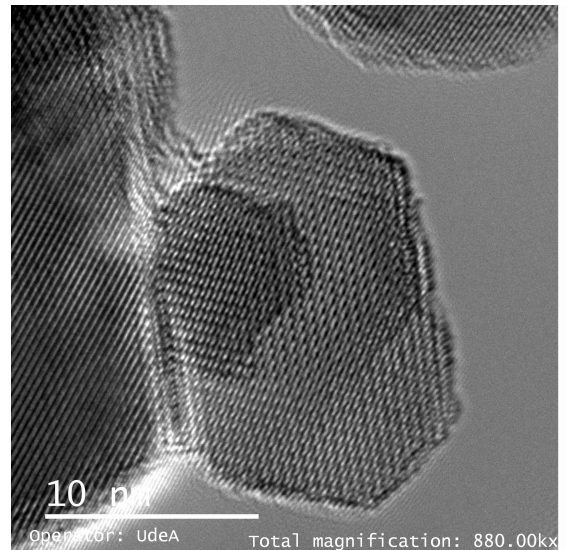


Figura 8.30: Imagen de una partícula para el ensayo 2.

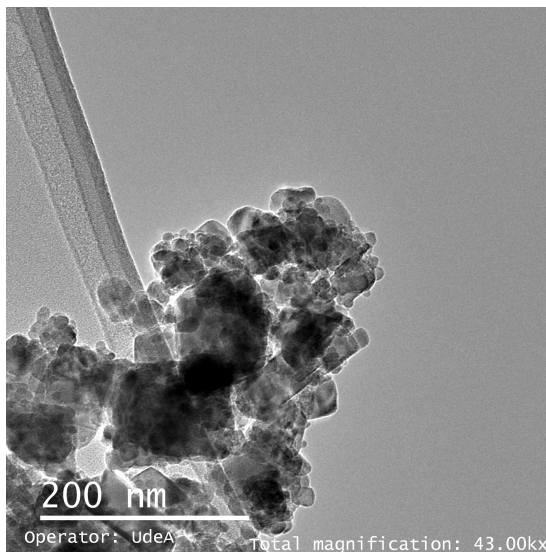


Figura 8.31: Imagen global TEM para el ensayo 5.

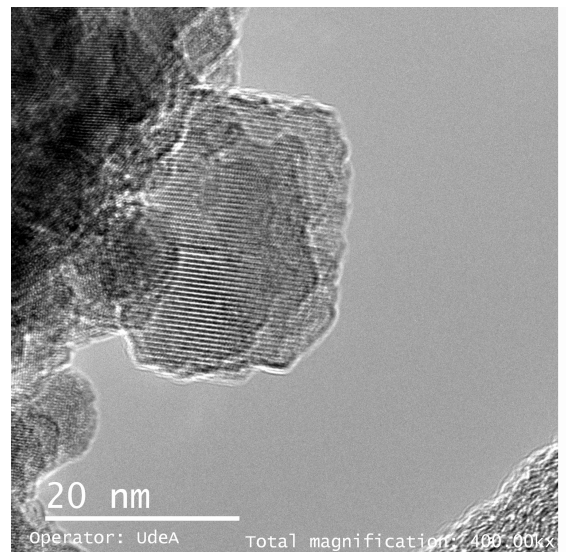


Figura 8.32: Imagen local TEM para el ensayo 5.

cual es también una muestra llena de aglomerados de pequeñas partículas. En esta muestra se nota una particularidad y es que las partículas son algo más definidas en su forma, son algo más simétricas y su geometría tiende a ser esférica (figura 8.35).

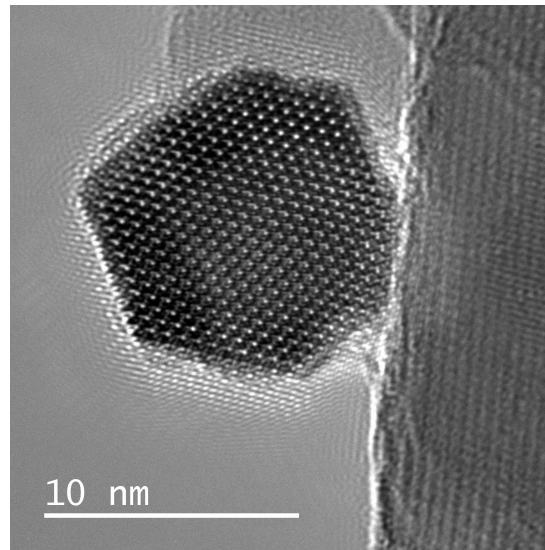


Figura 8.33: Imagen de una partícula para el ensayo 5.

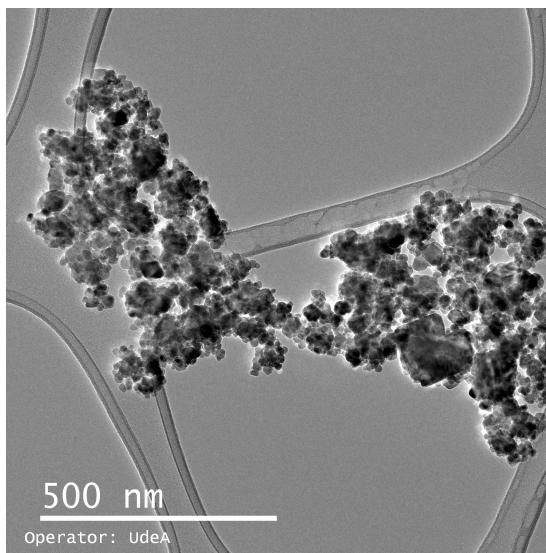


Figura 8.34: Imagen global TEM para el ensayo 8.

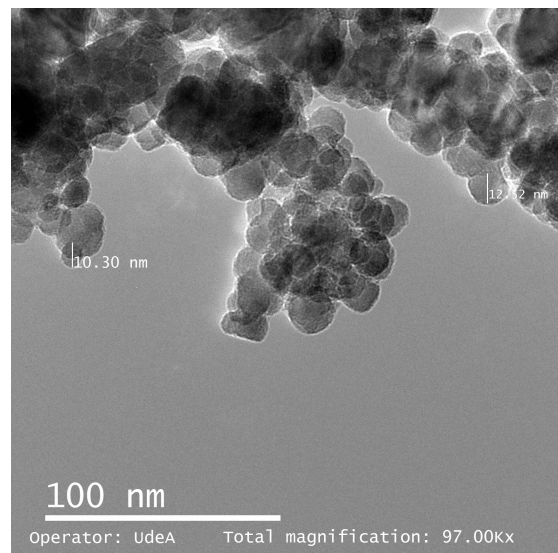


Figura 8.35: Imagen local TEM para el ensayo 8.

#### 8.4.4. Distribución de tamaño de partícula

La distribución de tamaños de partículas las podemos observar en las figuras 8.36, 8.37, 8.38, 8.39 y 8.40, correspondientes a los ensayos 2, 3, 4, 5 y 8 respectivamente. Para realizar los histogramas se midieron entre 100 y 120 partículas en las imágenes

TEM para cada uno de los ensayos antes mencionados. Observando cada uno de los histogramas podemos ver que la mayor frecuencia está en el rango de diámetro de partícula entre 5-15 nm. En general, se puede decir que por medio de molienda húmeda se logran partículas en el rango nanométrico del orden de 5-15 nm.

Todos los histogramas fueron ajustados con una curva de distribución del tipo Log-Normal, en la cual los parámetros estadísticos están resumidos en la tabla 8.3. La polidispersidad se calculó mediante la ecuación 8.1.

$$\text{Polidispersidad} = \frac{\text{Desviación estándar}}{\text{Tamaño promedio partícula}} \times 100 \quad (8.1)$$

Ensayo	$R^2$	Desviación estándar	Tamaño promedio partícula (nm)	Polidispersidad (%)
2	0.99	0.17	10.48	1.62
3	0.97	0.10	9.30	1.05
4	0.90	0.17	10.16	1.63
5	0.99	0.17	8.01	2.07
8	0.99	0.125 - 0.02	9.95 - 13.71	0.01 - 0.001

Tabla 8.3: Parámetros estadísticos para el ajuste de los histogramas.

### 8.4.5. Distancia interplanar

Mediante la imagen TEM de los anillos de difracción del ensayo 8, figura 8.41, se realizó el cálculo de la distancia interplanar ( $d_{hkl}$ ) de los primeros anillos y luego se corroboró con una base de datos [51] la familia de planos a la cual corresponde dicha distancia en la magnetita (tabla 8.4). Estas distancias fueron verificadas con el difractograma de rayos-X de esta muestra.

Anillo	Radio medido (nm)	$d_{hkl}$ desconocido (nm)	Reflexión $hkl$	$d_{hkl}$ conocido (nm)
1	44.65	2.98	220	2.97
2	52.365	2.54	311	2.53
3	62.36	2.12	400	2.10
4	76.41	1.73	422	1.72

Tabla 8.4: Distancias interplanares encontradas para la Magnetita.

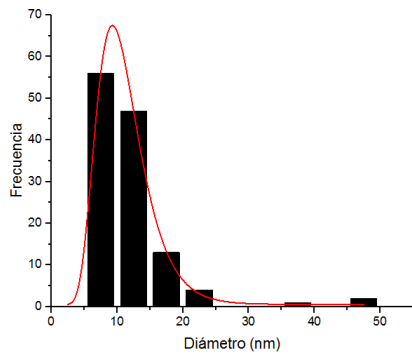


Figura 8.36: Histograma de tamaños de partícula para la muestra del ensayo 2.

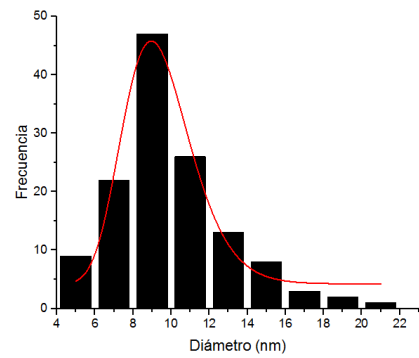


Figura 8.37: Histograma de tamaños de partícula para la muestra del ensayo 3.

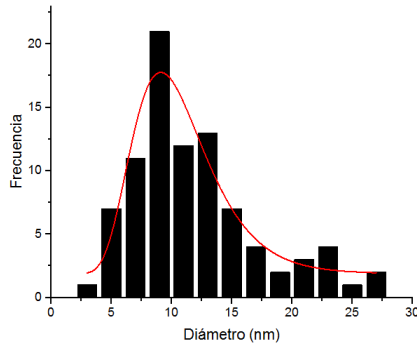


Figura 8.38: Histograma de tamaños de partícula para la muestra del ensayo 4.

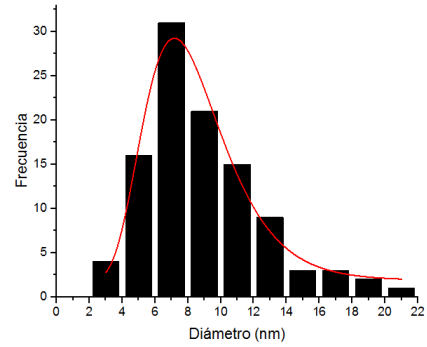


Figura 8.39: Histograma de tamaños de partícula para la muestra del ensayo 5.

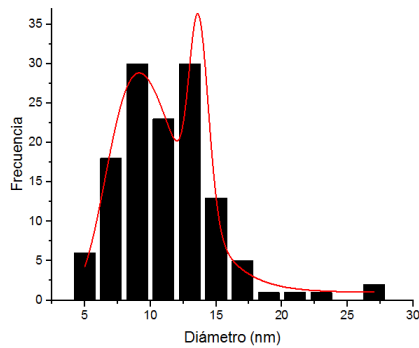


Figura 8.40: Histograma de tamaños de partícula para la muestra del ensayo 8.

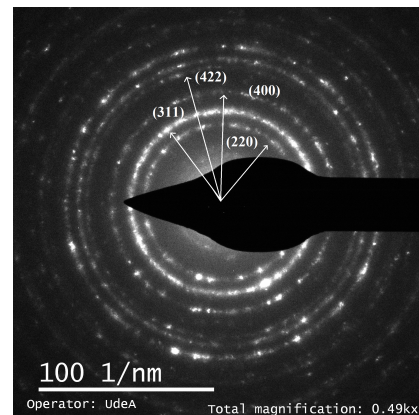


Figura 8.41: Patrón de difracción del ensayo 8.

## 8.5. Resultados Mössbauer

Los espectros Mössbauer tomados a temperatura ambiente fueron ajustados por medio del software de ajuste por mínimos cuadrados MOSFIT [52]. Todos los parámetros espectrales permanecieron libres durante los ajustes.

La convención de los parámetros hiperfinos es:  $B_{hf}$ : campo magnético hiperfino (T), IS: corrimiento isomérico referido al  $\alpha - Fe$  (mm/s), QS: desdoblamiento cuadrupolar eléctrico (mm/s), W: anchura de línea espectral (mm/s) y A: área espectral de cada subespectro (%).

### 8.5.1. Precursor.

Se tomó un espectro Mössbauer de la hematita precursora con el fin de identificar sus parámetros hiperfinos y compararlos con los parámetros de las muestras obtenidas en las diferentes moliendas. La figura 8.42 muestra dicho espectro, el cual fue ajustado mediante un sexteto, cuyos parámetros hiperfinos son característicos de una hematita cristalina y estequiométrica [53]. Estos parámetros se presentan en la tabla 8.5.

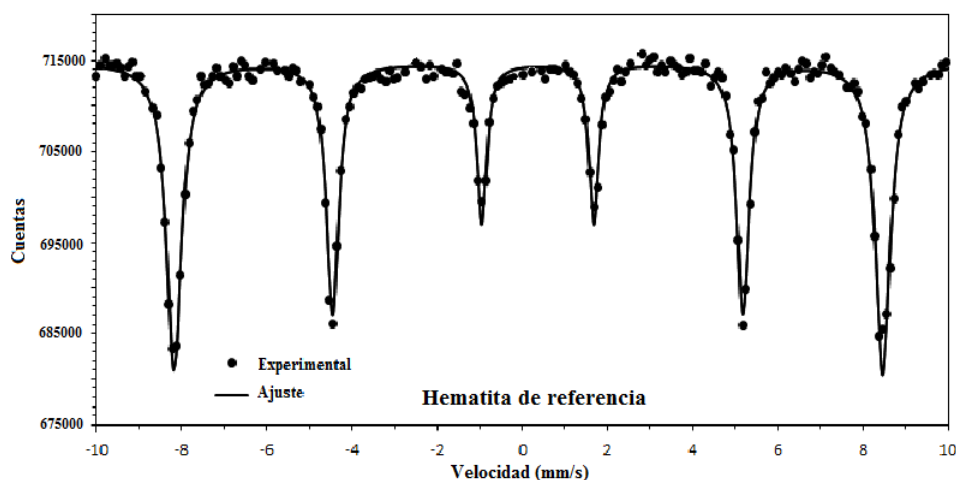


Figura 8.42: Espectro Mössbauer para el precursor.

### 8.5.2. Molienda seca

En esta sección analizaremos los espectros de las muestras obtenidas por molienda seca, los cuales corresponden a los ensayos 1, 4, 6 y 7 cuyas figuras son 8.43, 8.44, 8.45 y 8.46 respectivamente. Los parámetros hiperfinos para estos ensayos se presentan en la tabla 8.5.

Los espectros Mössbauer de estas muestras fueron ajustados con dos sextetos cuyos parámetros hiperfinos se ajustan a los de la hematita, pero que difieren principalmente en el campo magnético hiperfino y la anchura de línea espectral. La necesidad de ajustar los espectros con dos sextetos obedece a que el proceso de molienda seca produce partículas con diferentes tamaños y con una cristalinidad menor, aspecto que genera diferentes campos magnéticos hiperfinos efectivos en los núcleos de  $^{57}\text{Fe}$  que absorben radiación en la muestras. Esta distribución de campos hiperfinos genera campos promedio menores a los de la hematita precursora y ensancha las líneas espectrales. Estos resultados son consistentes con las medidas de difracción de rayos-X y las medidas TEM, donde es evidente esta reducción de tamaño y la menor cristalinidad que adquieren las partículas de hematita a medida que se incrementa el tiempo de molienda y las revoluciones del molino.

Ensayo	Sub espectro	$B_{hf}$ (T)	IS(mm/s)	QS(mm/s)	W(mm/s)	A (%)
Precursor	Hematita	$51,6 \pm 0,2$	$0,25 \pm 0,02$	$-0,22 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,02$	100
1 24h, 200rpm	Hematita 1	$51,6 \pm 0,2$	$0,42 \pm 0,02$	$-0,19 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,02$	$36 \pm 1$
	Hematita 2	$50,5 \pm 0,2$	$0,42 \pm 0,02$	$-0,22 \pm 0,02$	$0,35 \pm 0,02$	$64 \pm 1$
4 100h, 400rpm	Hematita 1	$47,4 \pm 0,2$	$0,39 \pm 0,02$	$-0,20 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,02$	$46 \pm 1$
	Hematita 2	$43,3 \pm 0,2$	$0,38 \pm 0,02$	$-0,18 \pm 0,02$	$0,80 \pm 0,02$	$54 \pm 1$
6 24h, 400rpm	Hematita 1	$49,6 \pm 0,2$	$0,37 \pm 0,02$	$-0,21 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,02$	$56 \pm 1$
	Hematita 2	$46,1 \pm 0,2$	$0,38 \pm 0,02$	$-0,20 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,02$	$44 \pm 1$
7 100h, 200rpm	Hematita	$50,4 \pm 0,2$	$0,37 \pm 0,02$	$-0,20 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,02$	$92 \pm 1$
	Hematita Superp.		$0,38 \pm 0,02$	$0,83 \pm 0,02$	$0,72 \pm 0,02$	$8 \pm 1$

Tabla 8.5: Parámetros hiperfinos de los ensayos por molienda seca.

### 8.5.3. Molienda húmeda

En esta sección analizaremos los espectros de las muestras obtenidas por molienda húmeda, los cuales corresponden a los ensayos 2, 3, 5 y 8. En cada uno de ellos

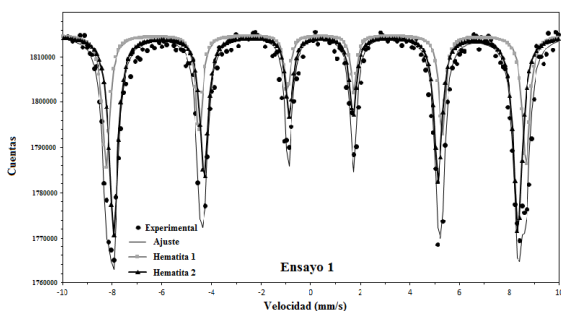


Figura 8.43: Espectro Mössbauer para el ensayo 1.

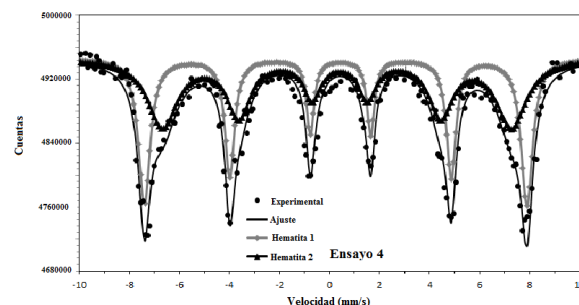


Figura 8.44: Espectro Mössbauer para el ensayo 4.

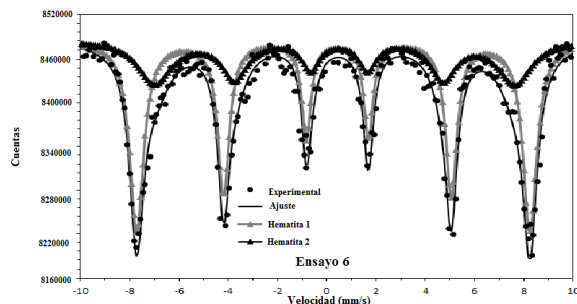


Figura 8.45: Espectro Mössbauer para el ensayo 6.

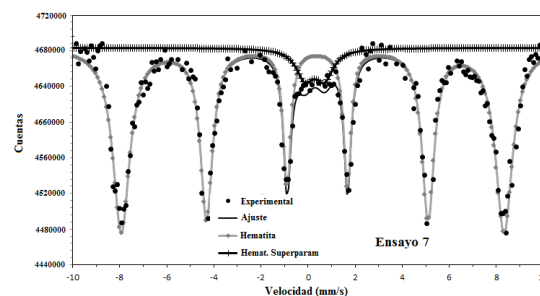


Figura 8.46: Espectro Mössbauer para el ensayo 7.

podemos ver que se dan dos sextetos bien definidos, cuyos parámetros hiperfinos corresponden a los iones  $Fe^{3+}$  y  $Fe^{2,5+}$  de la magnetita. En el espectro de la muestra obtenida en el ensayo 2 se introdujo un doblete, cuyos parámetros hiperfinos se ajustan a los de la maghemita ( $\gamma - Fe_2O_3$ ). La maghemita es un estado altamente oxidado de la magnetita, que sólo en casos muy particulares puede diferenciarse de la magnetita por espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos-X, especialmente cuando coexisten ambas fases en la muestra.

La relación de áreas  $A(Fe^{2,5+})/A(Fe^{3+})$  para una magnetita estequiométrica es 1.8 [53]. Como se aprecia en la tabla 8.6, para nuestras muestras esta relación es mucho menor, siendo 1.3 el valor más cercano, obtenido para el ensayo 2. Lo que esto indica es que las magnetitas obtenidas por molienda húmeda, a pesar de ser puras, son altamente oxidadas, es decir, presentan un contenido de iones  $Fe^{3+}$  mayor a los de una magnetita estequiométrica, donde la relación  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  es 2:1. Un posible

efecto que puede contribuir a la no estequiometría de las magnetitas obtenidas por molienda húmeda es la presencia de maghemita, en la cual el estado de oxidación del hierro es  $Fe^{3+}$ . Al no poderse distinguir unívocamente esta fase de la magnetita en los espectros Mössbauer y en los difractogramas de rayos-X, la contribución de su área al sexteto  $Fe^{3+}$  queda enmascarada con la magnetita, incrementándose así el área espectral de los iones  $Fe^{3+}$  y reduciendo así el cociente  $A(Fe^{2,5+})/A(Fe^{3+})$ .

Los espectros para los ensayos 2, 3, 5 y 8 corresponden a las figuras 8.47, 8.48, 8.49 y 8.50 respectivamente. Los parámetros hiperfinos para estos ensayos se presentan en la tabla 8.6.

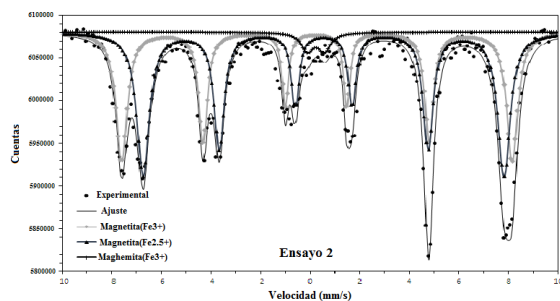


Figura 8.47: Espectro Mössbauer para el ensayo 2.

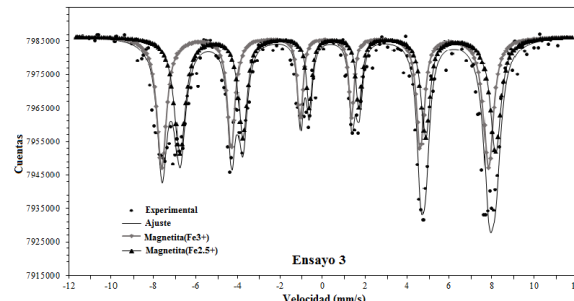


Figura 8.48: Espectro Mössbauer para el ensayo 3.

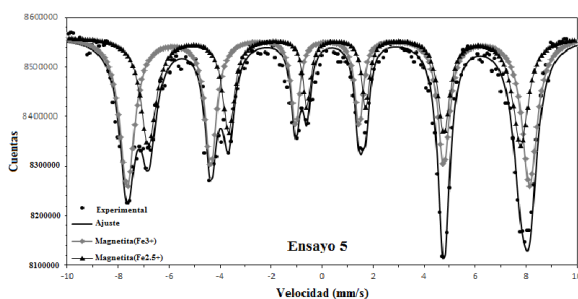


Figura 8.49: Espectro Mössbauer para el ensayo 5.

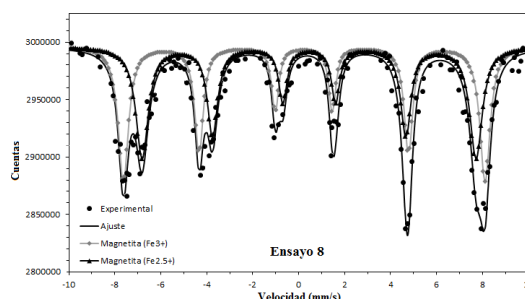


Figura 8.50: Espectro Mössbauer para el ensayo 8.

Ensayo	Sub espectro	$B_{hf}$ (T)	IS(mm/s)	QS(mm/s)	W(mm/s)	A (%)	$A(Fe^{2,5+})/A(Fe^{3+})$
2 24h, 400rpm	Magnetita 1	$48,8 \pm 0,2$	$0,37 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,02$	$43 \pm 1$	1.3
	Magnetita 2	$45,1 \pm 0,2$	$0,65 \pm 0,02$	$-0,00 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,02$	$54 \pm 1$	
	Maghemita		$0,23 \pm 0,02$	$0,69 \pm 0,02$	$0,60 \pm 0,02$	3	
3 100h, 200rpm	Magnetita 1	$47,9 \pm 0,2$	$0,26 \pm 0,02$	$-0,04 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,02$	$50 \pm 1$	1.0
	Magnetita 2	$46,3 \pm 0,2$	$0,73 \pm 0,02$	$0,17 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,02$	$50 \pm 1$	
5 24h, 200rpm	Magnetita 1	$48,9 \pm 0,2$	$0,34 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,02$	$57 \pm 1$	0.75
	Magnetita 2	$45,3 \pm 0,2$	$0,63 \pm 0,02$	$-0,07 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,02$	$43 \pm 1$	
8 100h, 400rpm	Magnetita 1	$48,8 \pm 0,2$	$0,34 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,02$	$50 \pm 1$	1.0
	Magnetita 2	$45,1 \pm 0,2$	$0,56 \pm 0,02$	$-0,05 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,02$	$50 \pm 1$	

Tabla 8.6: Parámetros hiperfinos de los ensayos por molienda húmeda.

## 8.6. Resultados VSM

A continuación se presentan las curvas de magnetización versus campo magnético aplicado para cada uno de los productos obtenidos. Las medidas de magnetización fueron obtenidas con el magnetómetro FONER-EAFIT desarrollado en el Laboratorio de Instrumentación y Espectroscopía, el cual fue descrito en la sección de técnicas de caracterización. Se puede notar que aquellas muestras que fueron obtenidas por molienda húmeda alcanzan una magnetización de saturación mayor que aquellas muestras obtenidas por molienda seca. La mayor magnetización de saturación que presentan las muestras obtenidas por molienda húmeda es muy similar a la alcanzada por una magnetita natural, con lo cual se corrobora la información aportada por los difractogramas de rayos-X y los espectros Mössbauer.

La muestra obtenida en el ensayo 2 es la que presenta la mayor magnetización de saturación de todas las muestras obtenidos por molienda húmeda y su magnetización de remanencia y campo coercitivo son comparables con los obtenidos en los ensayos 3, 5 y 8. Por otro lado, las medidas Mössbauer han revelado que la muestra ensayo 2 es la más estequiométrica de todas, lo que indica que sus parámetros de molienda son prometedores para sintetizar magnetitas nanoestructuradas, libres de contaminación y con propiedades magnéticas comparables con las de una magnetita cristalina y estequiométrica.

La tabla 8.7 muestra los parámetros de magnetización de saturación, magnetización remanente y campo coercitivo para todos los ensayos.

### 8.6.1. Precursor

Se realizó un análisis de magnetización para el precursor, hematita marca Sigma Aldrich, con el objetivo de contar con los parámetros de histéresis del material precursor de referencia. En la figura 8.51 vemos la curva de histéresis de este material, en la cual se observa un comportamiento anti-ferromagnético suave con una magnetización de saturación baja comparada con la de óxidos de hierro ferromagnéticos.

Ensayo	Magnetización saturación (emu/g)	Magnetización remanente (emu/g)	Campo coercitivo (Oe)
Precursor	$4,8 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$200 \pm 2$
1	$1,9 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$446 \pm 2$
2	$85,7 \pm 0,3$	$17,0 \pm 0,3$	$178 \pm 2$
3	$56,2 \pm 0,2$	$12,5 \pm 0,2$	$166 \pm 2$
4	$0,4 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$286 \pm 2$
5	$65,5 \pm 0,3$	$13,3 \pm 0,3$	$153 \pm 2$
6	$0,3 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$219 \pm 2$
7	$0,5 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,1$	$397 \pm 2$
8	$59,3 \pm 0,2$	$12,7 \pm 0,2$	$129 \pm 2$

Tabla 8.7: Parámetros de las curvas de histéresis de los ensayos.

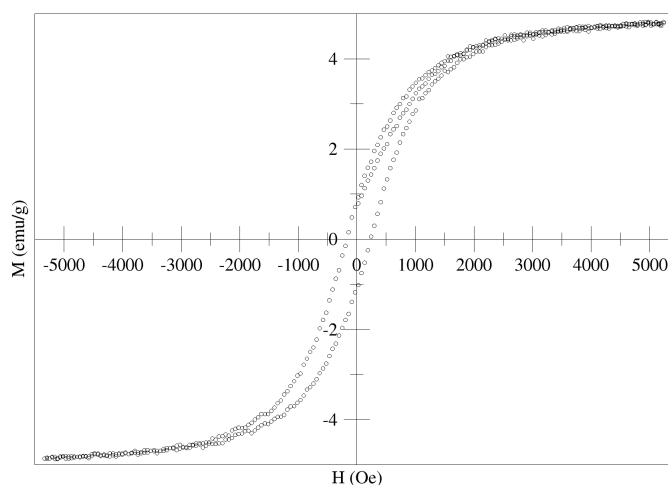


Figura 8.51: Curva de histéresis de la hematita Sigma Aldrich.

### 8.6.2. Molienda seca

La figura 8.52 muestra la curva de histéresis para el ensayo 1. En esta se puede observar la baja magnetización de saturación del producto comparada con la magnetización de una magnetita cristalina y estequiométrica, cercana a los 92 emu/g

[54].

La curva de histéresis para el ensayo 4, figura 8.53, posee una magnetización de saturación más baja comparada con la magnetización del ensayo 1. Se puede decir que una mayor velocidad de los jarros, en este caso 400 rpm comparado con los 200 rpm del ensayo 1, hace que la magnetización disminuya. También se verá a continuación en el ensayo 6, que también es a 400 rpm, que su magnetización es muy baja. Esta disminución en la magnetización se puede atribuir a uno o dos efectos combinados: 1. una mayor anisotropía superficial ocasionada por la reducción de tamaño de partícula generada por el proceso sucesivo de fractura en la molienda. La mayor relación superficie/volumen de las partículas nanométricas con relación a las partículas micrométricas hace que una cantidad elevada de momentos magnéticos se concentren en la superficie de las partículas, donde los efectos de correlación entre los momentos magnéticos de los iones de hierro vecinos son mucho menores, ocasionando una desorientación de estos momentos magnéticos con respecto a la dirección de magnetización fácil que se obtiene al interior de las partículas. Este efecto reduce la magnetización de saturación, debido a que los momentos magnéticos superficiales no logran orientarse totalmente en la dirección del campo magnético aplicado; 2. la menor cristalinidad de las partículas también reduce la magnetización, ya que efectos como vacancias y defectos estructurales alteran las interacciones de intercambio que tienden a mantener la orientación de los momentos magnéticos a lo largo del eje de magnetización fácil. Si se tiene una menor correlación de orientación de los momentos magnéticos por una reducción de la cristalinidad, la magnetización de saturación tiende a ser menor, por un efecto similar al observado por tamaño de partícula, en donde los momentos magnéticos de las partículas no aportan la misma magnetización que una muestra de mayor cristalinidad al ser sometidos a un campo magnético externo.

La figura 8.54 exhibe la curva de histéresis del ensayo 6. En ella se observa que a mayor energía aportada al material de molienda la magnetización disminuye, siendo también un efecto de la reducción de tamaño y cristalinidad pero no de transformación de fase. Esta curva muestra la relación señal/ruido más baja de todos los ensayos. Aunque la magnetización de la muestra está dentro del límite de resolución del magnetómetro ( $3 \times 10^{-3}$  emu), todos sus puntos están dispersos y sus parámetros

no se pueden determinar fácilmente debido a la dispersión de puntos. En la tabla 8.7 para este ensayo, los parámetros se reportan como un promedio.

El comportamiento de la curva de histéresis del ensayo 7, figura 8.55, es muy similar a la del ensayo 1. La relación señal/ruido es un poco mejor.

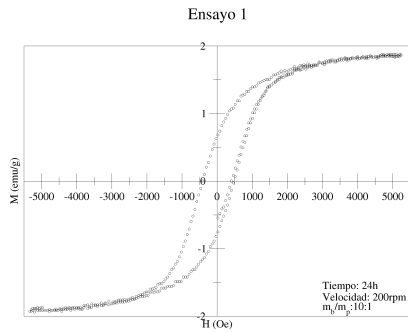


Figura 8.52: Curva de histéresis para el ensayo 1.

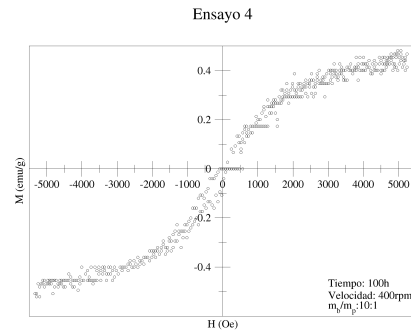


Figura 8.53: Curva de histéresis para el ensayo 4.

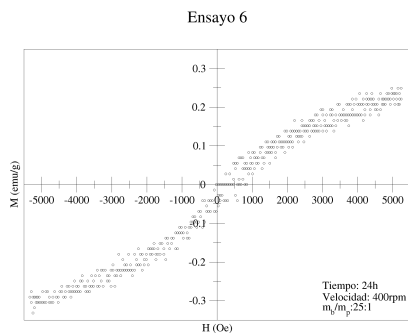


Figura 8.54: Curva de histéresis para el ensayo 6.

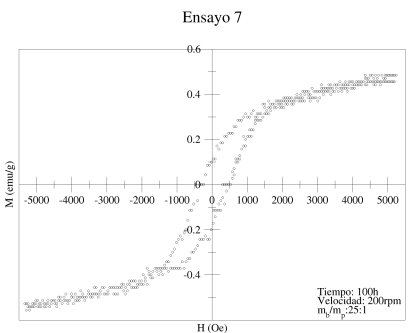


Figura 8.55: Curva de histéresis para el ensayo 7.

### 8.6.3. Molienda húmeda

La curva de magnetización del ensayo 2, figura 8.56, muestra una alta magnetización. Esto corrobora el cambio de fase mostrado en los análisis anteriores. Dicha magnetización de saturación es próxima a la encontrada en una magnetita natural, que está alrededor de 92 emu/g. Se puede ver que en esta curva la relación señal/ruido de la

medida mejora considerablemente, exhibiendo una curva con coercitividad baja y un comportamiento ferromagnético suave.

La curva de magnetización del ensayo 3, figura 8.57, presenta una magnetización de saturación menor que la presentada por la muestra del ensayo 2. Sin embargo, ambas magnetizaciones son altas comparadas con las magnetizaciones por molienda seca. La diferencia en magnetización se puede deber al rango de tamaños más amplio que presenta el ensayo 3, es una muestra más polidispersa que el ensayo 2.

La curva de magnetización presentada en la figura 8.58 pertenece al ensayo 5, es muy similar a la curva lograda para el ensayo 3, siendo la magnetización de esta última un poco menor. Ambas tienen una magnetización alta y un comportamiento ferromagnético suave.

Finalmente, la figura 8.59 presenta la curva de magnetización del ensayo 8 en la cual la magnetización es similar a la magnetización lograda por el ensayo 3, donde ambos comparten un tiempo de molienda de 100h. Podemos decir, comparando las curvas del ensayo 3 y 8, que a mayor velocidad de molienda la transformación de fase se logra pero la magnetización de saturación disminuye por efectos relacionados con la reducción de tamaño de las partículas de magnetita.

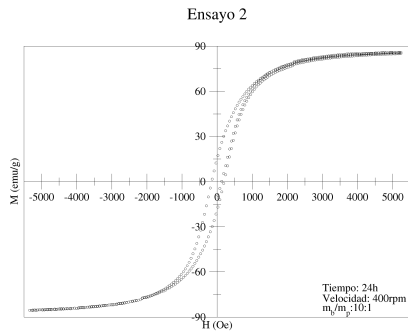


Figura 8.56: Curva de histéresis para el ensayo 2.

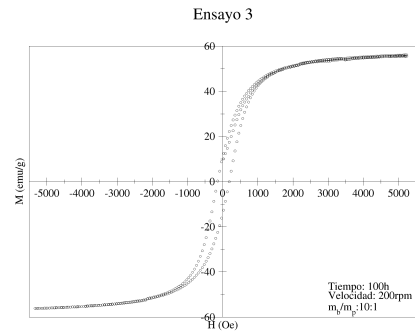


Figura 8.57: Curva de histéresis para el ensayo 3.

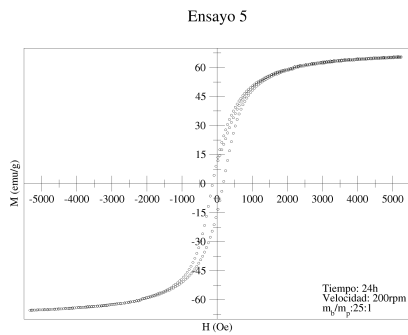


Figura 8.58: Curva de histéresis para el ensayo 5.

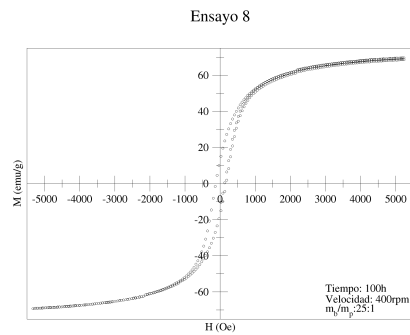


Figura 8.59: Curva de histéresis para el ensayo 8.

Con el objetivo de tener una visión global y clara de las curvas de magnetización de los ensayos realizados, en las figuras 8.60 y 8.61 podemos ver agrupadas cada una de las curvas de histéresis según el tipo de molienda. En estas se puede ver claramente el comportamiento ferromagnético de cada una y cuál alcanza una mayor magnetización de saturación.

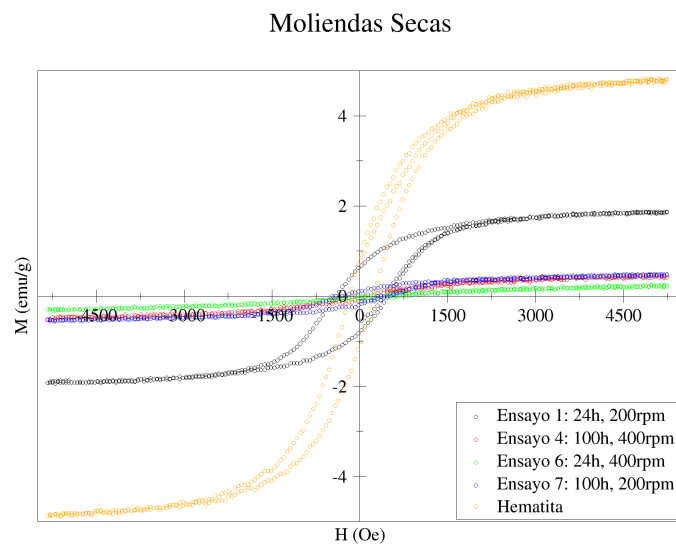


Figura 8.60: Curvas de histéresis para los ensayos obtenidos por molienda seca.

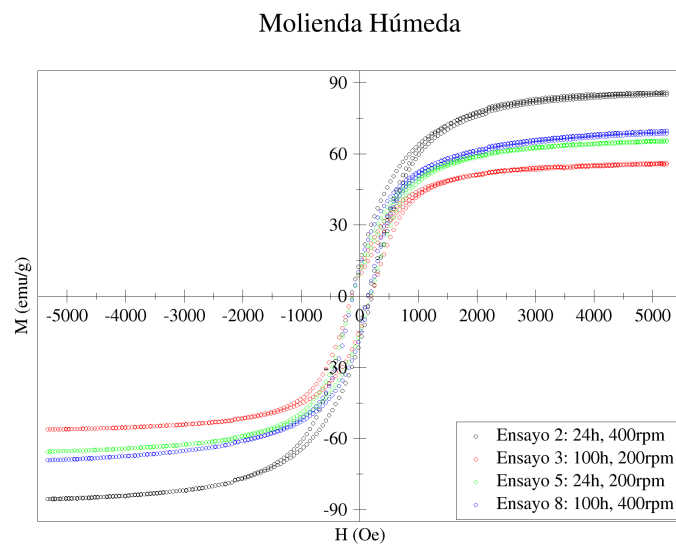


Figura 8.61: Curvas de histéresis para los ensayos obtenidos por molienda húmeda.

## 8.7. Ensayo de inmovilización de iones $Hg^{2+}$ en solución de prueba

Para saber si las partículas obtenidas por molienda húmeda pueden ser utilizadas en aplicaciones como las mencionadas en el marco teórico, se realizó un ensayo de inmovilización de iones  $Hg^{2+}$  con una muestra de las partículas obtenidas sin funcionalizar, depositando estas partículas en una solución acuosa contaminada con estos iones en una concentración conocida. Posteriormente, se cuantificó por espectroscopía de absorción atómica el contenido de  $Hg^{2+}$  en la solución tratada con las nanopartículas magnéticas, para determinar su eficiencia descontaminante. La imagen 8.62 ilustra los pasos seguidos para la prueba de inmovilización.

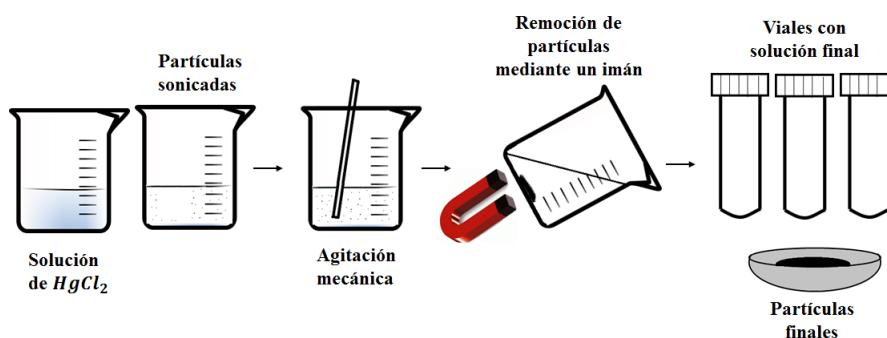


Figura 8.62: Esquema para inmovilización de iones de mercurio.

Se preparó una solución de  $HgCl_2$  de concentración 10 ppm. Luego, se añadieron 51.9 mg de las partículas obtenidas en el ensayo 2 sin ningún tipo de funcionalización, previamente sonicadas por 15 minutos. Se agitaron las partículas a bajas revoluciones por una hora, se dejaron precipitar por una hora adicional y luego se retiraron las partículas de la solución mediante un imán. La solución se repartió en tres viales rotulados con las etiquetas A, B y C.

La cuantificación de mercurio presente en la solución tratada con las nanopartículas de magnetita se llevó a cabo por absorción atómica. La tabla 8.8 registra las concentraciones finales de mercurio en la solución tratada.

Muestra	ppm en la muestra $(\frac{mg}{L}) Hg^{2+}$
Referencia	24.2
A	10.9
B	10.1
C	11.6

Tabla 8.8: Concentración absorbida de  $Hg^{2+}$  en las muestras.

Con los resultados de la tabla 8.8 se puede ver que sin ningún tipo de funcionalización las partículas fueron capaces de absorber alrededor de un 50 % del contenido de  $Hg^{2+}$  presente en la solución preparada. El contenido de mercurio hallado en las soluciones de los tres viales fue muy similar, lo que indica que la inmovilización de este metal es muy homogénea en la solución tratada con las nanopartículas magnéticas. Este resultado es prometedor para una futura funcionalización de las partículas y lograr mayores porcentajes de absorción.

---

# Capítulo 9

## Conclusiones

Se logró obtener partículas magnéticas de ferritas de hierro nanoestructuradas por medio de molienda mecánica de alta energía. Las partículas logradas son promisorias para el uso en aplicaciones tecnológicas como la depuración de aguas contaminadas con metales pesados.

El trabajo permitió apropiarse del conocimiento conceptual y práctico del proceso de molienda mecánica de alta energía con el fin de obtener ferritas de hierro nanoestructuradas, como la magnetita.

Se diseñó y depuró un método de molienda mecánica a través de una matriz de diseño estadístico de experimentos factorial fraccionado  $2^{4-1}$  para obtener partículas de magnetita nanoestructuradas con poca contaminación y magnetización de saturación comparable con la de magnetitas cristalinas. Se identificó, a través del diseño de experimentos, que la variable más relevante en el proceso de molienda mecánica para lograr la conversión de hematita-magnetita es el agua, seguido por el tiempo de molienda, la velocidad angular del molino y la relación de carga. Los parámetros más prometedores fueron los del ensayo 2 los cuales fueron: tiempo de molienda=24h, velocidad angular del molino=400rpm, relación de carga=10:1 y tipo de molienda=húmeda.

En las muestras obtenidas por moliendas secas se evidenciaron dos efectos principales: reducción de la cristalinidad y del tamaño de partícula. Las propiedades magnéticas

y estructurales de estos productos se degradan por el efecto de la fractura y propagación de defectos estructurales durante la molienda. Los difractogramas de rayos-X evidencian que la cristalinidad de estas muestras se reduce conforme aumenta el tiempo de molienda y la velocidad angular del molino, mientras que la anchura de línea de los espectros Mössbauer aumenta con el incremento de estos mismos parámetros. La magnetización de saturación de las muestras también se reduce al incrementar estos parámetros, lo que confirma que la molienda en seco reduce la cristalinidad y el tamaño de partícula de la hematita precursora, pero no permite su transformación a magnetita.

Los análisis de rayos-X y Mössbauer mostraron que los ensayos obtenidos por molienda húmeda permiten obtener magnetita libre de contaminación, por otro lado los análisis de TEM mostraron una distribución de tamaño promedio de partícula entre 5-15 nm, siendo la muestra con menor dispersión de tamaño la obtenida en el ensayo 2.

Todos los productos obtenidos se caracterizaron por técnicas estructurales y magnéticas. Los análisis por rayos-X y espectroscopía Mössbauer mostraron la transformación hematita-magnetita en las moliendas húmedas, transformación que no fue observada en las moliendas sin presencia de agua durante la molienda.

Se exploró la eficiencia de las partículas obtenidas en el ensayo 2 para inmovilizar cationes de mercurio divalente en una solución acuosa contaminada con dicho ión. Se evidenció que estas partículas sin funcionalizar remueven un 50 % de la concentración de los iones metálicos de dicha solución, lo cual las hace promisorias para su uso como agente descontaminante de aguas que contienen metales pesados.

---

# Capítulo 10

## Trabajo a futuro

El presente trabajo dejó importantes conclusiones en el proceso de molienda mecánica, sin embargo también logró identificar algunos temas que son importantes para darle continuidad al esfuerzo y tiempo dedicado al proyecto. En esta sección se pretende dejar algunos trabajos que se podrían realizar en futuros proyectos con el fin de avanzar en el conocimiento de la molienda mecánica como proceso de síntesis de partículas nanoestructuradas. Los trabajos serían los siguientes:

- Analizar otros parámetros en el proceso de molienda mecánica, las cuales pueden tomar como base de partida las condiciones de operación del ensayo 2. Entre los parámetros a analizar estarían el tiempo de molienda, volumen de agua y relación de carga del molino.
- Realizar un seguimiento a los productos de molienda en tiempo de molienda más breves que los utilizados en el presente trabajo, esto con miras en tratar de dilucidar el mecanismo de conversión de hematita-magnetita.
- Con los resultados del presente trabajo, realizar un estudio más a fondo basado en el diseño de experimentos para tratar de encontrar un modelo estadístico que muestre el comportamiento de los factores más relevantes y la interacción entre estos mismos factores.

---

# Bibliografía

- [1] Khan, Aslam. Preparation and characterization of magnetic nanoparticles embedded in microgels. *Materials Letters*, 62(6-7): 898–902, 2008.
- [2] Weidenfeller, Bernd and Höfer, Michael and Schilling, Frank. Thermal and electrical properties of magnetite filled polymers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(8): 1041–1053, 2002.
- [3] Wohlfarth, E P. Handbook of Magnetic Materials Volume 2. *Journal of Alloys and Compounds*, 256(1-2): 277–278, 1997.
- [4] Picasso, Gino and Vega, Jaime and Uzuriaga, Rosario and Ruiz, Gean Pieer. Preparación De Nanopartículas De Magnetita Por Los Métodos Sol-Gel Y Precipitación. *Rev Soc Quím Perú*, 78(3): 170–182, 2012.
- [5] Pan, Bi Feng and Gao, Feng and Gu, Hong Chen. Dendrimer modified magnetite nanoparticles for protein immobilization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(1): 1–6, 2005.
- [6] Gareth S. Parkinson and Diebold, Ulrike and Tang, Jinke and Malkinski, Leszek. Tailoring the Interface Properties of Magnetite for Spintronics. *Advanced Magnetic Materials*, 2012.
- [7] Li, Degang and Yu, Xianjin and Dong, Yunhui and Zhang, Lipeng and Li, Zhongfang and Zhao, Zengdian. A simple way to prepare monolayer films of the magnetite nanocrystal by the Langmuir-Blodgett-like technique. *Applied Surface Science*, 256(13): 4288–4291, 2010.

- 
- [8] Shen, Lifan and Laibinis, Paul E and Hatton, T Alan. Bilayer Surfactant Stabilized Magnetic Fluids: Synthesis and Interactions at Interfaces. *ACS Macro Letters*, 15(2): 447–453, 1999.
- [9] Tang, N.J. and Zhong, W. and Jiang, H.Y. and Wu, X.L. and Liu, W. and Du, Y.W.. Nanostructured magnetite ( $Fe_3O_4$ ) thin films prepared by sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 282: 92–95, 2004.
- [10] Ziese, M and Esquinazi, P D and Pantel, D and Alexe, M and Nemes, N M and Garcia-Hernández, M. Magnetite ( $Fe_3O_4$ ): a New Variant of Relaxor Multiferroic?. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(8), 2012.
- [11] de Carvalho, J.F. and de Medeiros, S.N. and Morales, M.a. and a.L. Dantas and a.S. C. Synthesis of magnetite nanoparticles by high energy ball milling. *Applied Surface Science*, 275: 84–87, 2013.
- [12] Unidad Investigativa. Minería ilegal destruye los ríos de 21 departamentos de Colombia. *Periódico El Tiempo*, 3 mayo 2015.
- [13] Noticias Caracol. El Mercurio envenena a Colombia: efectos devastadores de la minera ilegal. *Noticias Caracol*, 20 septiembre 2016.
- [14] El Colombiano. Fiscalía investiga dineros de las farc en centroamérica. *Periódico El Colombiano*, 26 abril 2016.
- [15] Remtavares. En búsqueda de la eliminación de metales pesados. *Organización madri+d*, 11 mayo 2009.
- [16] Correa, Pablo. Comer o no comer atún?, una pregunta incómoda en Colombia. *Periódico El Espectador*, salud, 18 octubre 2016.
- [17] Moreno Jiménez, María. Desarrollo de métodos analíticos para especiación de mercurio y su aplicación a la comarca de almadén. 2008.
- [18] Fang Chai, Tingting Wang, Lu Li, Haiyan Liu, Lingyu Zhang, Zhongmin Su, and Chungang Wang. Fluorescent gold nanoprobe for the sensitive and selective detection for  $Hg^{2+}$ . *Nanoscale Research Letters*, 5(11):1856–1860, 2010.

- [19] Tomohiro Iwasaki, Ryo Nakatsuka, Kenya Murase, Hiroshige Takata, Hideya Nakamura, and Satoru Watano. Simple and rapid synthesis of magnetite/hydroxyapatite composites for hyperthermia treatments via a mechanochemical route. *International Journal of Molecular Sciences*, 14(5):9365–9378, 2013.
- [20] Escobar, Diana Marcela, Arroyave, Carlos, Cakderon, Jorge, Mattos, Óscar, and Margarit, Isabel. Paintings pigmented with doped magnetite : preliminary evaluation of anticorrosive properties. *Revista de la Facultad de ingeniería Universidad de Antioquia*, pages 21–30, 2007.
- [21] Nenad Marjanovi'c, Alessandro Chiolerio, Mahmut Kus, Faruk Ozel, Serhad Tilki, Nenad Ivanovi'c, Zlatko Rakocevi'c, Velibor Andri'c, Tanja Barudzija, and Reinhard R. Baumann. Magnetite nanoparticles: Synthesis, thin film properties and inkjet printing of magnetic cores for inductor applications. *Thin Solid Films*, 570(PartA):38–44, nov 2014.
- [22] Feng, J S -Y and Pashley, R D and Nicolet, M -a. Magnetolectric properties of magnetite thin films. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 8(7): 1010–1022, 1975.
- [23] Kaczmarek, W.A. and Onyszkiewicz, I. and Ninham, B. W. Structural and Magnetic Characteristic of Novel Method of  $Fe_2O_3$ ?  $Fe_3O_4$  Reduction by Magnetomechanical Activation. *IEEE Transactions on Magnetics*, 30(6): 4725–4727, 1994.
- [24] Wang, Li-Li and Jiang, Ji-Sen. Preparation of  $\alpha-Fe_2O_3$  nanoparticles by high-energy ball milling. *Physica B: Condensed Matter*, 390(1-2): 23–27, 2007.
- [25] Can, Musa Mutlu and Ozcan, Sadan and Ceylan, Abdullah and Firat, Tezer. Effect of milling time on the synthesis of magnetite nanoparticles by wet milling. *Materials Science and Engineering: B*, 172(1): 72–75, 2010.
- [26] Kaczmarek, W. A. and Ninham, B. W. Preparation of  $Fe_3O_4$  and  $\alpha-Fe_2O_3$  Powders by Magnetomechanical Activation of Hematite. *IEEE Transactions on Magnetics*, 30(2): 732–734, 1994.

- [27] Sahebary, M and Raygan, S and Ebrahimi, S A Seyed and Abdizadeh, H. Inception of transformation of hematite to magnetite during mechanical activation: A thermodynamical approach. *Iranian Journal of Science & Technology*, 33(No. B5): 415–424, 2009.
- [28] Zdujić, M. and Jovalekić, Č and Karanović, Lj and Mitrić, M. The ball milling induced transformation of  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  powder in air and oxygen atmosphere. *Materials Science and Engineering A*, 262(1-2): 204–213, 1999.
- [29] Meillon, S. and Dammak, H. and Flavin, E. and Pascard, H. Existence of a direct phase transformation from hematite to maghemite. *Philosophical Magazine Letters*, 72(2): 105–110, 1995.
- [30] Marinca, Traian Florin and Neamtu, Bogdan Viorel and Chicinas, Ionel and Isnard, Olivier. Synthesis of  $Fe_3O_4/Fe$  nanocomposite powder from  $Fe_2O_3$  and Fe powder by mechanosynthesis. Structural, thermal and magnetic characterisation. *Journal of Alloys and Compounds*, 608: 54–59, 2014.
- [31] Kihal, A. and Bouzabata, B. and Fillion, G. and Fruchart, D. Magnetic and Structural Properties of Nanocrystalline Iron Oxides. *Physics Procedia*, 2(3): 665–671, 2009.
- [32] Iwasaki, Tomohiro and Sato, Nami and Kosaka, Kazunori and Watano, Satoru and Yanagida, Takeshi and Kawai, Tomoji. Direct transformation from goethite to magnetite nanoparticles by mechanochemical reduction. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(4): 34–47, 2011.
- [33] Kumar, Rohit and Sakthivel, R and Behura, Reshma and Mishra, B K and Das, D. Synthesis of magnetite nanoparticles from mineral waste. *Journal of Alloys and Compounds*, 645: 398–404, 2015.
- [34] Chen, Ding and Ni, Song and Chen, Zhenhua. Synthesis of  $Fe_3O_4$  nanoparticles by wet milling iron powder in a planetary ball mill. *China Particuology*, 5(5): 357–358, 2007.
- [35] Rodríguez, Beatriz Salinas. Síntesis y funcionalización covalente de nanopartículas superparamagnéticas para imagen biomédica. 2014. ISBN 8466918213.

- [36] Fritsch Espaa. Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 premium line. <http://www.fritsch.es/productos/molienda/molinos-planetarios/pulverisette-7-premium-line/>, 20 de Julio de 2016.
- [37] Grueso C., Jorge M. y Herrera M., Diego F. Dise no y Construcción de un molino de Bolas de Alta Energía y Alta Capacidad. Universidad Autónoma de Occidente, 31–44, 2005.
- [38] Gaviría J.P., Bohé A., Pasquevich A., Pasquevich D.M. Hematite to magnetite reduction monitored by Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction. *Physica B*, 389: 198–201, 2007.
- [39] Betancur J.D., Restrepo J., Palacio C.A., Morales A.L., Mazo-Zuluaga J., Fernández J.J., Pérez O., Valderruten J.F., Bohórquez A. Thermally driven and ball-milled hematite to magnetite transformation. *Hyperfine Interactions*, 148/149: 163–175, 2003.
- [40] Hernando Grande, A. Nanotecnología y nanopartículas magnéticas : La física actual en la lucha contra la enfermedad. *Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Esp)*, 101(2): 321–327 (2007).
- [41] Abney W. y Festing E.R. On the influence of the Atomic Grouping in the Molecules of Organic Bodies on Their Absorption in the Infra-Red Region of the Spectrum. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 172: 887–918, 1881.
- [42] Skoog, D.A., Hooler, F.J. and Nieman T.A. *Principios de anlálisis instrumental*. 5<sup>ta</sup>ed., McGraw-Hill. 2001.
- [43] Hernando, A., Crespo, P., y Garca, M.A. Metallic Magnetic Nanoparticles. Review Article *The Scientific World*, 5: 972–1001; ISSN 1537-744X; DOI 10.1100/tsw.2005.121, (2005).
- [44] Guo Zhong Cao. *Nanostructure & nanomaterials synthesis, properties & applications*. Imperial College Press. (2004).

- [45] Bonyuet, D., González, G., Ochoa, J., González-Jiménez, F., y D'onofrio, L. Síntesis y caracterización de  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{Ag}_{20}$  y  $(\text{FeNi})_{80}\text{Ag}_{20}$  mecánicamente aleados. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 21: 53–60, 2006.
- [46] S.Foner. Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 30(7): 548–557, 1959.
- [47] Gutierrez P., Humberto and Salazar Román, De la Vara. *Análisis y diseño de experimentos*. 2<sup>da</sup>ed., McGraw-Hill Interamericana. 2008.
- [48] Box, G.E. and Hunter, J.S. and Hunter, W.G. *Statistics for Experimenters-Design, Innovation and discovery*. 2<sup>da</sup>ed., Wiley-Interscience. 2005.
- [49] Monshi, A., Foroughi, M.R., Monshi, M.R. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2: 154–160, 2012.
- [50] Nyquist, Richard A. and Kagel, Ronald O. *Infrared spectra of inorganic compounds*. Academic Press. Pages: 340–341, 1971.
- [51] Swanson H.E., McMurdie H.F., Morris M.C. and Evans E. H. *Standar X-ray Diffraction Powder Patterns*. National Bureau of Standars Monograph. 25(5): 31. (1967)
- [52] Vandenberghe, R., De Grave, E., De Bakker, P.M.A. On the methodology of the analysis of Mössbauer spectra. *Hyperfine Interact* 83, 29-49 (1994)
- [53] R.E. Vandenberghe. *Mössbauer Spectroscopy and Applications in Geology*. International Training Centre for Post-Graduate Soil Cientists, State University Gent-Belgium, 1990.
- [54] Panda, R. N. and Gajbhiye, N. S. and Balaji, G. Magnetic properties of interacting single domain  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles. *Journal of Alloys and Compounds* 326(1-2), 50–53, 2001.