

GRADO EN MARINA  
**TRABAJO FIN DE GRADO**

***NANOPARTICULAS DE MAGNETITA PARA  
RECUBRIMIENTOS MARINOS.***

**Alumno:** Torrontegui, Aguado, Lander

**Directora:** Díaz, Tajada, Esperanza

**Curso:**2017-2018

**Fecha:** 14, junio, 2018

## RESUMEN TRILINGÜE

---

### - Castellano:

El propósito de este trabajo es la síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita para su utilización como aditivos en recubrimientos marinos. Los cuales pueden ser de gran utilidad para prevenir, proteger y retrasar el proceso corrosivo en estructuras marinas. En el proceso de síntesis se ha utilizado una temperatura, tiempo de reacción y agitación determinadas, lo cual nos ha permitido obtener nanopartículas de un tamaño concreto. La caracterización de estas partículas se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia electrónica de transmisión (TEM), infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y ensayos de magnetismo (VSM). Las nanopartículas sintetizadas tienen un tamaño de alrededor de 7 nm, aunque su determinación ha sido muy complicada al tender a aglomerarse. Para evitar en la medida de lo posible el proceso de aglomeración se han añadido diferentes cantidades de  $H_3PO_4$ .

Palabras clave: síntesis, nanopartículas, magnetita, recubrimientos marinos.

### - Euskera:

Lan honen helburua magnetita nanopartikulen sintesian eta karakterizazioan datza, itsas estalduretan gehigarritzat erabiltzeko. Hauen bidez itsas egituren prozesu korrosiboa sahiestu, babestu eta atzeratu daiteke. Sintesi prozesuan temperatura, erreakzio denbora eta agitazio zehatzak erabili dira, eta hauen bidez tamaina konkretuko nanopartikulak lortu ahal izan dira. Partikula hauen karakterizazioa X ispien difrakzio, ekorketa mikroskopia elektronikoa (SEM), transmisio mikroskopia elektroniko (TEM), Fourierren bidez eraldatutako infragorri (FTIR) eta magnetismo saiakuntzen (VSM) bidez egin da. Naiz eta sintetizatutako nanopartikulen neurria zehaztea zaila den, biltzeko joera dutelako, 7 nm inguruko neurria daukate. Nanopartikulen biltzeko joerari aurre egiteko  $H_3PO_4$  kantitate desberdinak gehitu zaizkio.

Hitz gakoak: sistesia, nanopartikulak, magnetita, itsas estadurak.

- Inglés:

The purpose of this work is the synthesis and the characterization of magnetite nanoparticles to be used as additives in marine coatings. Which can be very useful to prevent, protect and to delay the corrosive process in marine structures. In the synthesis process a certain temperature, a reaction time and agitation have been used, which has allowed us to obtain nanoparticles of specific size. The characterization of these of particles has been carried out by X-ray Powder Diffraction, Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and magnetism essays. The synthesized nanoparticles have a size of around 7 nm, although their determination has been very complicated as they tend to agglomerate. To avoid as far as possible the agglomeration process it has been added different amount of  $H_3PO_4$ .

Key words: synthesis, nanoparticles, magnetita, marine coatings.

## ÍNDICE

---

1.	<i>INTRODUCCIÓN</i>	10
2.	<i>CONTEXTO</i>	12
3.	<i>OBJETIVOS</i>	14
4.	<i>BENEFICIOS</i>	16
5.	<i>ESTADO DEL ARTE</i>	18
6.	<i>PARTE TEÓRICA</i>	21
6.1	<b>Principios básicos de recubrimientos anticorrosivos</b>	22
6.1.1	Efecto barrera	22
6.1.2	Resistencia iónica	23
6.1.3	Efecto inhibidor	23
6.1.4	Efecto de protección catódica	23
6.2	<b>Tipos de recubrimientos marinos</b>	24
7.	<i>PARTE EXPERIMENTAL</i>	25
7.1	<b>Materiales utilizados</b>	26
7.1.1	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O Iron (II) Chloride Tetra hydrate (purity 98%, Sigma Aldrich, Germany)	26
7.1.2	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O Iron (III) Chloride Hexahydrate (97% purity, Sigma Aldrich, Germany)	27
7.1.3	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> Phosphoric Acid (≥85% purity, Sigma Aldrich, Germany)	28
7.1.4	H <sub>2</sub> O Distillated water (pH 5.8, PanreacAppliChem, Barcelona, Spain)	30
8.	<i>TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN</i>	32
8.1	<b>Difracción de rayos X</b>	33
8.1.1	Fundamentos teóricos	33
8.2	<b>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</b>	37
8.2.1	Fundamentación teórica	37
8.3	<b>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</b>	42
8.3.1	Fundamentos teóricos	42
8.4	<b>Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)</b>	45
8.4.1	Fundamentos teóricos	45
8.5	<b>Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)</b>	48
8.5.1	Fundamentos teóricos	48
9.	<i>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	51
9.1	<b>Síntesis de nanopartículas de Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup></b>	52
9.2	<b>Difracción de rayos X</b>	53
9.3	<b>Caracterización por SEM y TEM</b>	55
9.4	<b>Caracterización por VSM</b>	56
9.5	<b>Caracterización por FTIR</b>	57

9.6 Aplicación de los recubrimientos con nanopartículas -----	58
10. CONCLUSIONES-----	60

## LISTA DE TABLAS

---

Tabla 1. Características generales de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tabla 2. Características generales de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Tabla 3. Características generales de  $\text{H}_3\text{PO}_4$

Tabla 4. Características generales de  $\text{H}_2\text{O}$  destilada

Tabla 5: Picos de difracción de rayos X (DRX) característicos de la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) presente en las nanopartículas sintetizadas

Tabla 6. Bandas de absorción encontradas en la síntesis de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

## LISTA DE FIGURAS

---

Figura 1. Cloruro Ferroso Tetrahidratado

Figura 2. Cloruro de Hierro Hexahidratado

Figura 3. Ácido Fosfórico

Figura 4. Agua destilada

Figura 5. Equipo de difracción de rayos X (UPV/EHU)

Figura 6. Representación esquemática de un microscopio electrónico de transmisión.  $C_1$  y  $C_2$ : lentes condensadoras; O: lente de objetivo; I: lente intermedia; P: lente proyectora

Figura 7. Imágenes de alta resolución de un óxido mixto de uranio y lantano con sus correspondientes diagramas de difracción

Figura 8. Dispersión de un haz de electrones (I) por una muestra cristalina. (D) Haz de electrones difractados. (T) Haz de electrones sin desviar. (N) Haz de electrones muy poco intensos

Figura 9. Diagramas de difracción de electrones dependiendo de la cristalinidad del material. (a)  $\text{TeO}_2$  poco cristalizado. (b) óxido mixto de uranio y lantano

Figura 10. Espectro electromagnético

Figura 11. Esquema de funcionamiento de un SEM

Figura 12. Microscopio SEM Hitachi S-3400N utilizado en este estudio

Figura 13. Variación de la coercitividad  $H_C$  en función del tamaño de partícula

Figura 14. Variación de la forma de la curva de imanación en función del tamaño de partícula

Figura 15. Magnetómetro de muestra vibrante UPV

Figura 16. Interferómetro de Michelson

Figura 17. Principales modos de vibración molecular

Figura 18. FTIR Omnic Avatar ThermoNicolet utilizado en esta investigación

Figura 19. Difractograma de las nanopartículas sintetizadas

Figura 20. Micrografía realizada por TEM de las nanopartículas sintetizadas

Figura 21. Micrografía realizada por SEM de las nanopartículas sintetizadas

Figura 22. Ciclo de histéresis de las nanopartículas sintetizadas

Figura 23. Espectro de FTIR de la magnetita en absorbancia

Figura 24. Espectro de la magnetita en transmitancia.

## LISTA DE ACRÓNIMOS

---

NPMs: Nanopartículas Magnéticas

MDL: Method Detection Limit

CAS: Chemical Abstracts Service number

MFCD: MDL's unique Identity number

DHP: Dihidropiridinas

USA: United States of America

ACS: American Chemical Society

DRX: Difracción de Rayos X

UPV/EHU: Universidad del País Vasco/ Euskal Herriko Unibertsitatea

XRD: X-ray Powder Diffraction

TEM: Transmission Electron Microscopy

SEM: Scanning Electron Microscopy

VSM: Vibrating Sample Magnetometer

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy

FFT: Fourier Fast Transform algorithm

ATR: Attenuated Total Reflectance

JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards

# 1. INTRODUCCIÓN

El mundo de las nuevas tecnologías es muy variado. Para llegar a conseguir un nuevo producto existe detrás un largo y complejo trabajo de investigación, diseño y desarrollo, resultante de un cúmulo de conocimientos capaces de obtener objetivos cada vez más complejos pero también más eficientes y con mayor utilidad.

Actualmente se están logrando resultados extraordinarios en la fabricación de novedosos productos con propiedades y aplicaciones capaces de originar una gran impresión.

En esta era nanotecnológica uno de los sectores más favorecido sin duda, es el de los recubrimientos de superficies, extensible a diferentes tipos y útiles para proteger de la suciedad, desgaste, corrosión etc. Si se comparan productos convencionales con recubrimientos basados en la nanotecnología se puede comprobar que estos nuevos recubrimientos no forman una capa superficial, si no que interactúan con los materiales tratados, asignando a los mismos mayor resistencia y perdurabilidad ante condiciones climáticas adversas. Concretamente con nanopartículas se están fabricando y promocionando diversos productos aplicados en desiguales tipos de superficies, desempeñando labores de protección y autolimpieza. (1)

Existen diversas aplicaciones de nanomateriales para la fabricación de recubrimientos. En prendas de vestir, para prevenir su resistencia a manchas y suciedad. En materiales con propiedades antiadherentes, la nanotecnología ofrece gran variedad de soluciones, recubrimientos contra la humedad, contra las grasas y la suciedad etc.

Quizás uno de los usos más extendido en estos momentos, es el de proteger a los coches de la suciedad, la aplicación de nanorecubrimientos evita que el agua y la suciedad se adhieran con facilidad a los cristales y la pintura de los coches. En barcos, mediante pinturas tratadas con nanopartículas. Éstas penetran en los microporos de las pinturas, aumentando la dureza de la superficie y otorgándole una magnífica resistencia. Los recubrimientos con nanopartículas poseen una gran flexibilidad frente a tensiones de contracción y expansión. Las NPs tienen como objetivo evitar que se adhiera la suciedad y prevenir y retrasar la aparición de la corrosión durante el mayor tiempo posible (1). Los revestimientos nanoestructurados guardan determinadas propiedades de la superficie sin tratar como la respirabilidad.

## 2. CONTEXTO

Este proyecto se ha realizado en el laboratorio de Materiales de la Escuela de Ingeniería de Bilbao, en el edificio de Portugalete, dentro de uno de los proyectos de investigación que se han desarrollado referente a la síntesis y caracterización de nanomateriales para diversas aplicaciones, una de ellas, hace referencia a la aplicación de estos materiales en el ámbito marino.

### 3. OBJETIVOS

El objetivo de este proyecto fin de grado es la síntesis y caracterización de nanopartículas de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ , es decir, nanopartículas magnéticas de hierro con el fin de utilizarlas como aditivos en los recubrimientos marinos como por ejemplo en mamparos, parte del buque no sumergida en agua de mar, etc. Estas nanopartículas interactúan con el recubrimiento confiándole una mayor durabilidad y resistencia ante condiciones climáticas adversas. Una de las ventajas de estas NPMs es que se necesitan pequeñas cantidades de las mismas para obtener un gran beneficio en cuanto a las propiedades de los recubrimientos.

## 4. BENEFICIOS

El trabajo al tratarse de un proyecto de investigación no aporta beneficios de forma inmediata, sino que contribuye a aumentar el estado del conocimiento de la síntesis y caracterización de estos materiales y si se continúa en la línea de investigación dará lugar a la aparición de nuevos recubrimientos para aplicaciones marinas.

## 5. ESTADO DEL ARTE

El hombre de las cavernas pintaba desde hace más de 20.000 años las paredes de sus cuevas con animales y otros elementos. Los materiales con los que trabajaba eran escasos por lo que tuvo que desarrollar una técnica propia. Arqueólogos y antropólogos han descubierto cavernas con dibujos monocromáticos, pintados con óxido de hierro natural, ocre o rojo. Otros artistas del paleolítico utilizaban colores hechos con cal, carbón vegetal, ocres amarillo y rojo y tierra verde.

En la época de los egipcios se empezaron a utilizar recubrimientos de temple a base de caseína, huevos, agua, goma arábiga y pigmentos minerales, óxidos de hierro, malaquita verde, amarillos a base de trisulfuro de arsénico etc.

En Japón unos 400 años a.c. se empiezan a fabricar lacas muy apreciadas utilizando para ello resinas fenólicas. Posteriormente fue Plinio el Grande el que produjo uno de los primeros pigmentos sintéticos, el plomo blanco, que lo obtuvo haciendo reaccionar vinagre con plomo.

A medida que la población mundial crecía y evolucionaba en las relaciones comerciales, los recubrimientos decorativos y de protección también crecieron. El pigmento blanco se hacía a base de plomo blanco y tierras naturales como el barro y el yeso. Los pigmentos negros se hacían con carbón, negro de humo y grafito natural. En los amarillos se encontraban los ocres, polvo de oro y litargirio. Los rojos eran óxidos de hierro, óxido de plomo rojo, cinabrio y colorantes naturales. Existían un gran número de azules como el azul de Egipto, lapislazuli, carbonato de cobre e índigo. Para los verdes utilizaban la tierra verde, malaquita, verdigris (acetato de cobre) y colorantes naturales. Para aglutinar todos estos pigmentos y materiales se incluía goma arábiga, pegamento, grasas animales, sabias de diversos árboles, cera de abeja, huevo, gelatina y algunos aceites secantes.

Alrededor del año 1.200 d.c. un monje llamado Presyter describió la fabricación de un barniz basado en compuestos no volátiles principalmente a base de aceites secantes. El primer barniz moderno se realizó con resina común y sandárica disueltos en aceite de linaza.

Durante muchos años, la resina más común fue el ámbar, solo o combinado con aceite de linaza; la escasez de ámbar hizo que fuese remplazado por gomas fósiles y semifósiles como el copal, goma arábiga y goma elástica.

La verdadera revolución de los recubrimientos comenzó a mitad del siglo XIX con la aparición de las resinas sintéticas.

Berzelius descubrió en 1847 el primer éster polimerizado, calentando glicerina y ácido tárctico. En 1853 Berthelot preparó glicerina con ácido canfórico. Las primeras resinas alquíricas las consiguió Smith en 1901, haciendo reaccionar ácido ftálico con glicerina, pero estas resinas no eran solubles en disolventes.

Después de la segunda guerra mundial, tuvo lugar la fabricación de la primera pintura con emulsión de lates a base de estireno consiguiendo una gran aceptación y un rápido crecimiento de este tipo de recubrimientos.

La primera resina sintética producida a gran escala y comercializada en todo el mundo fue fabricada por General Electric, en 1917 con el nombre de Gliptal.

En España entre los años 1930 y 1940 tuvieron lugar los primeros ensayos con resina sintética. Estas resinas han ido evolucionando constantemente hasta nuestros días y a pesar de sufrir grandes modificaciones, aun hoy constituyen la base de las pinturas al disolvente. Están preparadas con disolventes derivados del petróleo.

Para mejorar su resistencia, brillantez y durabilidad nuevos pigmentos y colorantes fueron sintetizados utilizando aceites como el de pescado, perilla, madera de china, soya, etc. algunos de forma natural y otros tratados químicamente. Se desarrollaron gran variedad de solventes con propiedades especiales y diferentes grados de destilación, aditivos especiales para flujo nivelación y secado. Con el siglo XX comenzó una verdadera revolución en el campo de los recubrimientos, con descubrimientos como: la fabricación de nitrocelulosa en laca, la utilización de pinturas pulverizadas, el esmalte alquírico que permite acabados más duraderos, etc. (2)

En el momento actual, el gran desarrollo de la nanotecnología en diferentes campos ha permitido la aparición de recubrimientos para aplicaciones marinas, los cuales poseen propiedades como una mejor resistencia a la corrosión y mejores propiedades mecánicas aún con pequeñísimas cantidades de nanopartículas.

## 6. PARTE TEÓRICA

## 6.1 Principios básicos de recubrimientos anticorrosivos

El método más empleado contra la corrosión es la aplicación de recubrimientos de pintura.

El fenómeno de la corrosión electroquímica del acero se produce por contacto del mismo con el agua, el oxígeno, las sales minerales y otros contaminantes de origen diverso.

Si se lograra aislar totalmente el acero del medio corrosivo, la corrosión no tendría lugar lo que indica una forma de protección: la creación de un recubrimiento impermeable.

Por otro lado, si se cubre la superficie del acero en un adecuado ambiente químico (un pH suficientemente alcalino) también se detiene la corrosión. Así mismo quedara protegido contra la corrosión, cuando se transforma la superficie del acero en el cátodo de un par electroquímico.

Estos tres mecanismos son fundamentales en el funcionamiento de las imprimaciones anticorrosivas.

### 6.1.1 Efecto barrera

Consiste en obtener un recubrimiento impermeable que, aplicado sobre el acero, forme una autentica barrera contra la penetración de la humedad, el oxígeno y las sales minerales.

Los recubrimientos obtenidos mediante pinturas no son absolutamente impermeables, ya que además de las porosidades creadas durante la aplicación existe la llamada microporosidad estructural que aunque se intente rellenar con pigmentos de granulometría adecuada, no se llegan a eliminar totalmente. Es inherente al tipo de pintura, pero si dificulta el acceso de los agentes corrosivos. (3)

Este sistema de protección es el único que se emplea en la prevención de la corrosión en la obra viva de los cascos de acero de los buques. (4)

### 6.1.2 Resistencia iónica

El mecanismo principal de la protección anticorrosiva que ofrecen las pinturas es su resistencia iónica. Este efecto actúa suprimiendo o reduciendo, la posibilidad de conducción iónica entre ánodo y cátodo. (5)

La resistencia iónica se verá afectada por distintos factores, que influyen en la capacidad protectora del recubrimiento:

- Presencia de electrolitos en la película de pintura
- Penetración de agua a través del recubrimiento
- Espesor de la película

### 6.1.3 Efecto inhibidor

También se protege el acero contra la corrosión creando sobre su superficie unas determinadas condiciones químicas frenando así las reacciones de corrosión.

Esto se consigue incorporando a la pintura determinados pigmentos químicamente activos, los cuales reaccionan formando compuestos que inhiben las reacciones de corrosión del acero.

Los inhibidores de corrosión pueden actuar de modo directo o indirecto: la acción directa les compete a los inhibidores llamados solubles y la acción indirecta la efectúan los inhibidores llamados básicos. (6)

### 6.1.4 Efecto de protección catódica

Algunas pinturas están concebidas a base de pigmentos metálicos (por Ej. Zinc) que actúan de ánodo en beneficio del soporte metálico que actúa de cátodo. En el caso del hierro, la corrosión se produce en los ánodos, mientras que los cátodos permanecen inalterados. Este es el mecanismo básico de protección catódica, en el que toda la superficie metálica se protege haciéndola actuar de cátodo.

## 6.2 Tipos de recubrimientos marinos

La pintura es un elemento clave en el mantenimiento de los buques.

Los tipos de pinturas más utilizados son:

- Sintéticas: son pinturas a base de resinas que contienen aceites secantes.
- Clorocaucho: a base de caucho sintético clorado.
- Bituminosas: a base de breas, son de color negro y se usan para las zonas sumergidas.
- Epoxi: a base de resinas epoxi, ofrecen una gran resistencia a la intemperie y en inmersión.
- Poliuretanos: a base de resinas de poliuretano, son las que mejor conservan el color y el brillo ofreciendo gran resistencia a la intemperie.
- Anti-incrustantes: se las conoce también como pinturas "antifouling". Están diseñadas para aplicarse sobre los fondos de los buques, al secarse forman una película homogénea y bien adherida al sustrato, una vez sumergida, esta pintura se reblandece, absorbe agua y se solubiliza parcialmente, liberando los productos biológicamente activos que contienen y envolviendo el casco en un manto que impide la fijación de los organismos marinos. (7)

## 7. PARTE EXPERIMENTAL

En este apartado además de mostrar los materiales utilizados, también se describen los procesos de síntesis y caracterización utilizados en el trabajo.

## 7.1 Materiales utilizados

Los materiales escogidos para realizar este proyecto han sido los siguientes:

### 7.1.1 FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O Iron (II) Chloride Tetra hydrate (purity 98%, Sigma Aldrich, Germany)

Cloruro ferroso tetrahidratado con pureza del 98%, suministrado por laboratorios Sigma Aldrich, Germany.

Material o nombre químico	Iron (II) Chloride Tetra hydrate
Grado de pureza	ReagentPlus™
Formula lineal	FeCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O
Número MDL	MFCD00149709
Presión de vapor	10mmHg (693°C)
CAS	13478-10-9
Ensayo	98%
Peso de la fórmula	198.81g/mol
Numero UN	3260
Cantidad	250g

**Tabla 1. Características generales de FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O**

Es una variedad de fosfatos de hierro moldeados orgánicamente, de gran interés debido a su enriquecedora química cristalina y su capacidad para absorber grandes moléculas en sus microporos.

El cloruro ferroso tetrahidratado (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) se puede utilizar en la preparación de nanopartículas de bentonita/hierro. (8)



**Figura 1. Cloruro Ferroso Tetrahidratado**

Además también suele ser utilizado en los siguientes estudios:

- Preparación de compuestos de nanotubos de carbono de pared múltiple/óxido de nanohierro.
- Preparación de nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

7.1.2  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Iron (III) Chloride Hexahydrate (97% purity, Sigma Aldrich, Germany)

Además, también se ha utilizado cloruro de hierro hexahidratado con pureza del 97%, suministrado por laboratorios Sigma Aldrich, Germany.

Material o nombre químico	Iron (III) Chloride Hexahydrate
Grado de pureza	ACS Reagent
Formula lineal	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Número MDL	MFCD00149712
Presión de vapor	1mmHg (194°C)
CAS	10025-77-1
Ensayo	97%
Peso de la fórmula	270.3g/mol
Numero UN	3260
Cantidad	100g

**Tabla 2. Características generales de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$**

Se puede obtener a partir de la cristalización del cloruro de hierro (III) del agua. Los estudios tridimensionales de difracción de rayos X de cristal único de su estructura cristalina sugieren que sus cristales son monoclinicos y  $\text{C}2\text{h} \cdot 2/m$  del grupo espacial. (9)



**Figura 2. Cloruro de Hierro Hexahidratado**

Además puede emplearse como oxidante para las siguientes conversiones:

- Síntesis de 4 (3H) –quinazolinonas 2-sustituidas (rendimiento = 77-93%).
- Oxidación de 1,4-dihidropiridinas (1,4-DHP) a las correspondientes piridinas.
- Oxidación de 4-isopropil-1,4-DHP a piridina desalquilada.

### 7.1.3 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Phosphoric Acid (≥85% purity, Sigma Aldrich, Germany)

Otro de los materiales utilizados ha sido el Ácido Fosfórico con pureza del 85%, suministrado por laboratorios Sigma Aldrich, Germany.

Material o nombre químico	Phosphoric Acid
Nota sobre el nombre	Reag. Ph. Eur. reag. ISO
Grado de pureza	Puriss. p.a. ACS Reagent
Formula lineal	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Número MDL	MFCD00011340
Beilstein	1921286
Presión de vapor	2.2mm Hg (20°C), 5mmHg(25°C)
Cantidad	1L
CAS	7664-38-2

Ensayo	≥85%
Peso de la fórmula	98g/mol
Numero UN	1805
Densidad	1.685g/mL at 25°C
Densidad de vapor	3.4 (vs air)

**Tabla 3. Características generales de  $H_3PO_4$**

El ácido fosfórico es un compuesto químico ácido. Es relativamente débil y a temperatura ambiente se puede encontrar como una sustancia cristalina. Este ácido constituye la fuente de compuestos de gran importancia industrial, los fosfatos. Los fosfatos son productos formados por la sustitución de parte o todo el hidrógeno del ácido fosfórico, por metales.

El ácido fosfórico se obtiene mediante el tratamiento de rocas de fosfato de calcio con ácido sulfúrico, para posteriormente filtrar el líquido resultante y extraer el sulfato de calcio. Otro método de obtención consiste en quemar vapores de fósforo y tratar el óxido resultante con vapor de agua.



**Figura 3. Ácido Fosfórico**

Este ácido se usa principalmente en fertilizantes. También, como un electrolito en las células de combustible de ácido fosfórico y como un catalizador en la hidratación de alquenos para producir alcoholes, predominantemente etanol. Además se utiliza como un ajustador de pH en cosméticos y productos para el cuidado de la piel y como agente dispersante en detergentes. Se usa ampliamente para eliminar el óxido en herramientas o superficies de acero mediante la conversión del ion oxidado en compuesto de fosfato soluble en agua. (10)

#### 7.1.4 H<sub>2</sub>O Distillated water (pH 5.8, PanreacAppliChem, Barcelona, Spain)

Finalmente también se ha utilizado para desarrollar esta síntesis agua destilada con un pH de 5.8, suministrada por laboratorios PanreacAppliChem, Spain.

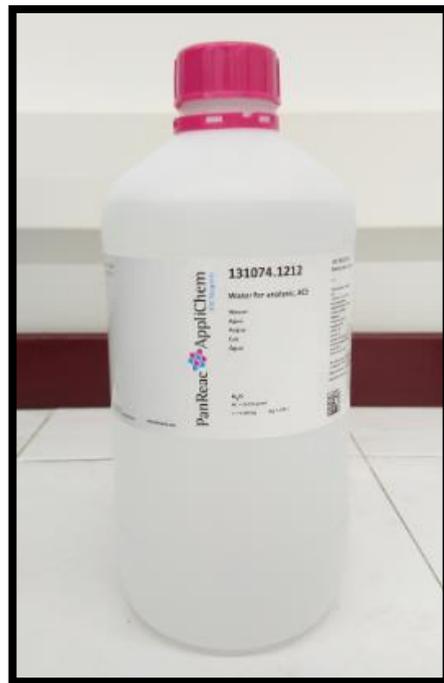
Specifications	GuaranteeValue
pH	5.8
<b>Maximumlimit of impurities</b>	
ABS in wáter, 1cm 254 nm	0.01
Non-volatilematter	0.0001%
Reducingsubstancesto KMnO4	Passes test
Residueonignition	0.0002%
Chloride (Cl)	0.00001%
Ammonium (NH <sub>4</sub> )	0.000001%
Phosphate (PO <sub>4</sub> )	0.000005%
Sulphate (SO <sub>4</sub> )	0.0001%
Silicate (SiO <sub>2</sub> )	0.000001%
Specific conductance at 25 °C	1.0x10 <sup>-6</sup> ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
Nitrate (NO <sub>3</sub> )	0.00002%
Heavy metals (as Pb)	0.000001%

**Tabla 4. Características generales de H<sub>2</sub>O destilada**

El agua destilada se usa en los laboratorios para trabajar como medida higiénica. La destilación es un método de separación donde básicamente se

separan los componentes líquidos de una mezcla. Por lo tanto, el agua destilada es H<sub>2</sub>O sin compuestos añadidos.

El proceso consiste en hacer hervir cierta cantidad de agua en un recipiente herméticamente cerrado y conectado a un condensador por su parte superior, el vapor de agua sube y al pasar por el condensador nuevamente se convierte en líquido, agua destilada, que se almacenará en un recipiente colector que estará conectado al otro extremo del condensador. (11)



**Figura 4. Agua destilada**

Usos más frecuentes:

- Como reactivo químico (se utiliza en los trabajos de laboratorio)
- En la industria (para alimentar calderas, como disolvente, etc.)
- En medicina.

## 8. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas utilizadas en este proyecto han sido las siguientes:

## 8.1 Difracción de rayos X:

### 8.1.1 Fundamentos teóricos

Aunque los Rayos X se descubrieron en 1895 por el físico alemán Röntgen y recibieron ese nombre, porque se desconocía su naturaleza en ese momento, no fue hasta 1912 cuando se estableció de manera precisa la naturaleza de los rayos X. Así se descubrió la difracción de rayos X en cristales y se demostró la naturaleza de los mismos, lo que proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia de manera simultánea. Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los R-X es el angstrom (Å), igual a  $10^{-10}$ m y los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 Å mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000Å.

- Espectro continuo

Los rayos X se producen cuando una partícula cargada con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Las partículas utilizadas son electrones y la radiación se obtiene en un dispositivo llamado tubo de rayos X que contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos.

El espectro continuo resulta de la deceleración de los electrones que golpean el ánodo, pero no todos los electrones se frenan de la misma forma: algunos se paran con un solo impacto y pierden toda su energía de una vez, otros soportan sucesivos impactos, perdiendo parte de su energía de forma sucesiva hasta perderla toda. Los electrones que son detenidos en un solo impacto son los que producen fotones de máxima energía, es decir r-x de mínima longitud de onda, transfiriendo estos electrones toda su energía a un fotón de forma que:

$$E=e.V=h.v_{\max} \rightarrow v_{\max} = e.V/h$$

$$\lambda_{\min}=c/v_{\max}=h.c/e.V$$

$$\lambda_{\min}=12400/V$$

Esta ecuación da la  $\lambda_{\min}$  como una función del voltaje aplicado V.

La intensidad total de rayos X viene dada por la ecuación:

$$I_{\text{cont}}=AiZV^m$$

Donde A es una cte de proporcionalidad y m es una cte con un valor en torno a 2.

- Espectro característico

Si el voltaje de un tubo de R-X supera cierto valor crítico, aparecen picos estrechos y afilados a ciertas longitudes de onda superpuestos sobre el espectro continuo. Como son picos estrechos y la longitud de onda depende del metal usado como blanco se denominan líneas características. Estas líneas se agrupan en conjuntos denominados K, L, M, etc. en orden de  $\lambda$  creciente y todas juntas forman el espectro característico del metal usado como blanco.

La intensidad de cualquier línea característica depende de la intensidad de corriente en el tubo y de la cantidad en la que el voltaje aplicado excede el voltaje crítico para esa línea.

Además de ser muy intensas las líneas características son también muy estrechas, la mayoría menos de 0.001 Å de anchura.

Las líneas características de rayos X fueron sistematizadas por Moseley, quien encontró que la longitud de onda de una línea particular descendía conforme el número atómico del emisor aumentaba. (12)

- Difracción

La interacción de los rayos X con la materia ocurre mediante dos procesos:

Ciertos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía y, establecen la radiación dispersada exactamente con la misma longitud de onda que la radiación incidente (esta es la que origina el fenómeno de la difracción). Otros fotones son dispersados con una pequeña pérdida de energía: constituyen la radiación Compton con  $\lambda$  ligeramente mayor que la radiación incidente.

Los fotones pueden sufrir una serie de choques inflexibles al incidir sobre un blanco y su energía incrementa la temperatura de la muestra. La energía de un fotón de R-X puede arrancar un electrón de las capas internas de un átomo en la muestra. Dicho átomo puede volver a su estado de mínima energía

emitiendo un fotón de rayos X con una  $\lambda$  característica de ese elemento: fluorescencia.

La difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión en el que cooperan un gran número de átomos. Como los átomos están dispuestos periódicamente en una red, los rayos dispersados por ellos tienen unas relaciones de fase definidas entre ellos; Estas son tales que en la mayoría de las direcciones se produce una interferencia destructiva pero en unas pocas direcciones tiene lugar una interferencia constructiva y se forman rayos difractados.

Se deben recordar dos hechos: por una parte, el haz incidente, la normal al plano de difracción y el haz difractado son siempre coplanares y por otra el ángulo entre el haz difractado y el transmitido es siempre  $2\theta$ . Este se denomina ángulo de difracción.

La difracción sólo ocurre cuando  $\lambda$  de la onda es del mismo orden de magnitud que la distancia entre los centros de dispersión.

- Métodos de difracción

Para experimentar con la difracción de rayos X se requiere:

Una fuente de R-X, la muestra que se investiga y un detector para recoger los rayos X difractados.

Las variables que caracterizan las técnicas de rayos X son:

Radiación monocromática o de  $\lambda$  variable

Muestra: monocristal, polvo o pieza sólida

Detector: contador o película fotográfica

- Las técnicas más importantes son:

El método de Laue es el único que utiliza radiación policromática, su uso se restringe a la metalurgia. Sin embargo con este método se están encontrando nuevas aplicaciones con la radiación de sincrotrón ya que proporciona un método extraordinariamente rápido y eficaz para registrar los datos.

En el método de oscilación el cristal va orientado a lo largo de un eje principal y oscila sobre ese eje aproximadamente  $\pm 10^\circ$ . Cuando el ángulo de oscilación aumenta el número de reflexiones registradas también aumenta.

El movimiento al que se somete el cristal en el método de precisión es bastante más complejo y consiste básicamente en una inclinación seguida de un movimiento de precisión mientras la película realiza el mismo movimiento que el cristal, este método permite obtener de manera casi inmediata los parámetros de celda así como el indexado de las reflexiones.

Un difractómetro convencional de cuatro círculos mide las intensidades de cada reflexión de forma secuencial sin embargo un difractómetro con detector de área puede medir varias reflexiones de manera simultánea reduciéndose el tiempo de la toma de datos de forma importante. (13)

En este caso la técnica de difracción de rayos X se ha empleado para estudiar las fases presentes en las nanopartículas sintetizadas, así como su cristalinidad.

El análisis de difracción de rayos X (DRX) se ha llevado a cabo con un difractómetro PANalyticalXpert PRO, equipado con tubo de cobre ( $\lambda_{Cu_{K\alpha_{media}}}=1.5418 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{Cu_{K\alpha_1}}=1.54060 \text{ \AA}$  y  $\lambda_{Cu_{K\alpha_2}}=1.54439 \text{ \AA}$ ), goniómetro vertical (geometría Bragg-Brentano), rendija programable de divergencia, intercambiador automático de muestras, monocromador secundario de grafito y detector PixCel; perteneciente a los servicios generales de Rayos X de la UPV/EHU.

Las condiciones instrumentales utilizadas han sido:

- Corriente del generador: 40 KV y 40 Ma
- Barrido angular: 5-70° 2 $\theta$

Es necesario tomar en torno a 50 mg de la muestra en polvo y depositarla sobre un portamuestras de acero inoxidable.

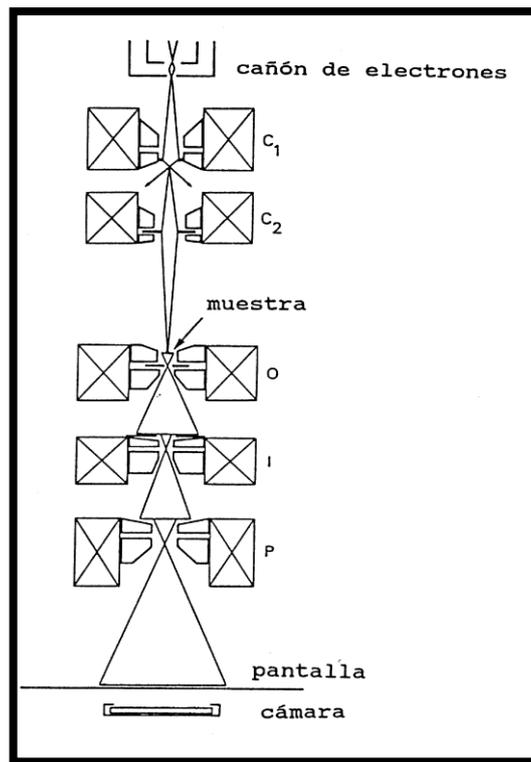


*Figura 5. Difractor de rayos X UPV.*

## **8.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)**

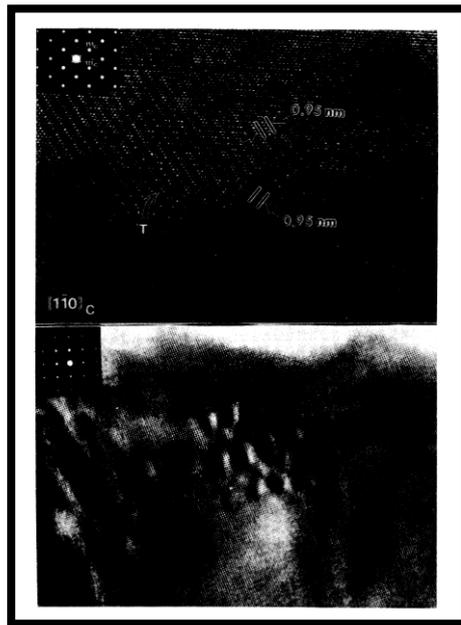
### **8.2.1 Fundamentación teórica**

Como podemos observar en el esquema correspondiente a la Figura 6. el microscopio electrónico de transmisión, consta de una columna, que debe estar en vacío, donde se encuentra el sistema de iluminación: cañón de electrones, sistema de lentes electromagnéticas (condensador, objetivo y proyectoras) una pantalla de proyección y una cámara fotográfica adosada a ella que debe trabajar también en vacío.



**Figura 6. Representación esquemática de un microscopio electrónico de transmisión. C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub>: lentes condensadoras; O: lente de objetivo; I: lente intermedia; P: lente proyectora.**

Un microscopio electrónico de transmisión proporciona dos tipos diferentes, pero complementarios, de información. Por una parte es capaz de producir imágenes directas de la estructura de secciones muy delgadas de material (100-200 Å) y por otra permite la obtención de forma instantánea de diagramas de difracción orientados. En la Figura 7. se representan imágenes de alta resolución en orientaciones diferentes junto con los correspondientes diagramas de difracción de electrones.



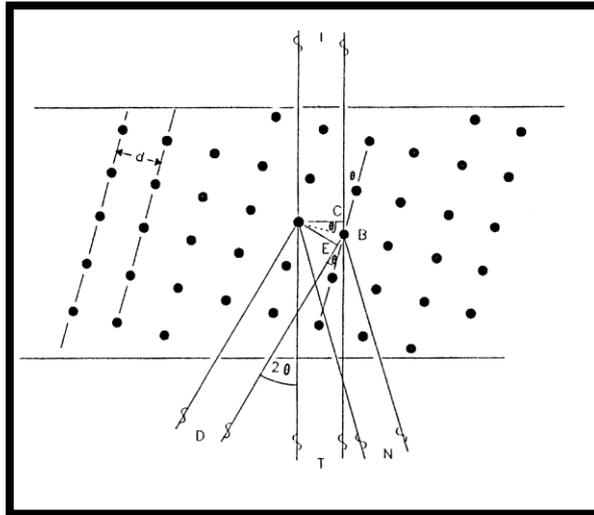
**Figura 7. Imágenes de alta resolución de un óxido mixto de uranio y lantano con sus correspondientes diagramas de difracción.**

- Difracción de electrones

Como se observa en el apartado anterior, un haz de electrones que pasa a través de una muestra delgada contiene tres componentes: electrones dispersados elásticamente, electrones dispersados inelásticamente y electrones que no sufren interacciones con la muestra. Si se analiza la distribución espacial de los electrones dispersos, conocido como diagrama de difracción, se puede deducir una gran cantidad de información acerca de la disposición de los átomos en el sólido.

- Geometría de la difracción de electrones

Dicha geometría es relativamente sencilla y está basada en los mismos principios que la difracción de rayos X. En la Figura 8. se ha representado la interacción de un haz de electrones con una sección de un cristal perfecto en el cual todos los átomos están situados en una red cúbica. El haz de electrones al chocar con la muestra es dispersado elásticamente por algunos de los átomos que la constituyen, por ejemplo A y B.



**Figura 8. Dispersión de un haz de electrones (I) por una muestra cristalina. (D) Haz de electrones difractados. (T) Haz de electrones sin desviar. (N) Haz de electrones muy poco intensos.**

Puesto que a los electrones se les puede considerar como ondas, se puede aplicar el mismo argumento que en el caso de los rayos X: el haz de electrones incidente es coherente, es decir, todas las ondas electrónicas individuales están en fase, como se muestra en la parte superior de la Figura 9. las ondas difractadas que estén en fase se refuerzan dando lugar a haces de electrones difractados intensos (D), mientras que las que no están en fase no se refuerzan y su intensidad es muy pequeña (N). Por tanto, las ondas dispersadas o difractadas en D, estarán en fase si la diferencia de camino recorrido entre los átomos A y B es igual a un número entero de longitudes de onda.

$CB + EB =$  diferencia de camino de los electrones

$CB + EB = n$  donde  $n =$  entero

$EB = CB = d \text{ sen}\Theta$  (deducido de la Fig. 8).

La condición por tanto para que las ondas se refuercen es que:

$$2d \text{ sen}\Theta = n\lambda$$

que se conoce como la Ley de Bragg Siendo:

$d =$  espaciado entre planos cristalinos

$\Theta =$  ángulo de difracción

$\lambda =$  longitud de onda

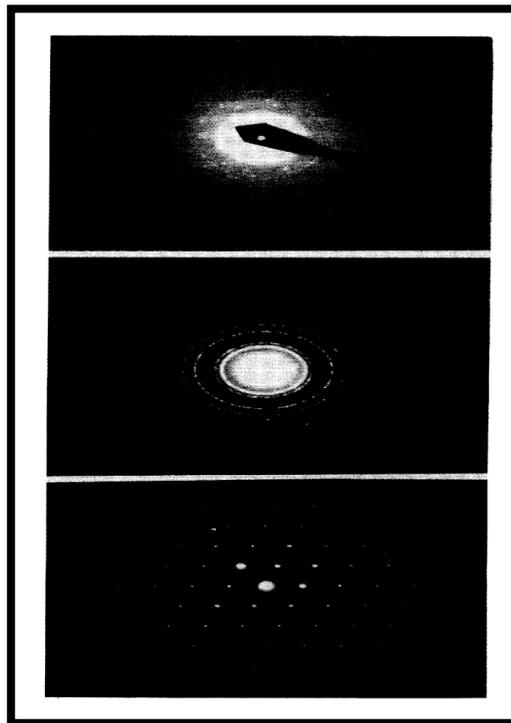
$n = \text{orden de difracción}$

En difracción de electrones se considera convencionalmente  $n = 1$  y  $\sin\Theta = \Theta$ , por tanto se puede decir que:

$$\lambda = 2 d \Theta$$

- Tipos de diagramas de difracción

Dependiendo de la cristalinidad del material se pueden obtener diferentes tipos de diagramas de difracción. La difracción de un material amorfo o con un tamaño de cristal muy pequeño, incluso para los electrones, consiste en anillos difusos. Si la muestra se trata de un material policristalino, el diagrama de difracción es la suma de las difracciones individuales formado por una serie de anillos continuos. Cuando se trata de un monocristal, el diagrama consta de un conjunto de puntos regularmente distribuidos.



**Figura 9. Diagramas de difracción de electrones dependiendo de la cristalinidad del material. (a)  $\text{TeO}_2$  poco cristalizado. (b) óxido mixto de uranio y lantano.**

Teniendo en cuenta la medida de las distancias (entre los puntos o entre los anillos) se obtiene información acerca de las distancias interatómicas de cada material. (14)

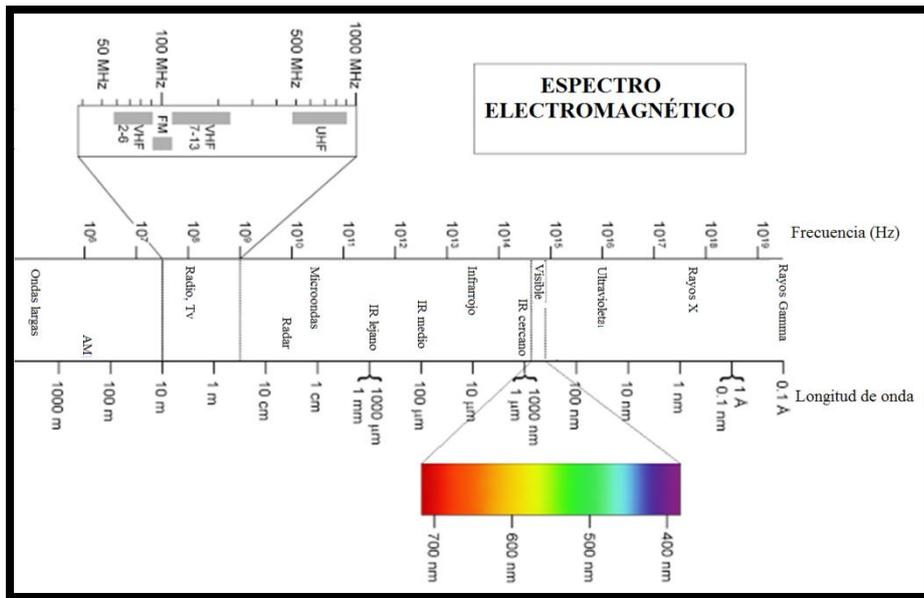
### 8.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

#### 8.3.1 Fundamentos teóricos

El microscopio electrónico de barrido o SEM (*ScanningElectronMicroscope*), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar la imagen. El primer microscopio electrónico concebido en 1931 (Ernst Ruska, Nobel de física 1986), mantiene vigentes en la actualidad los mismos principios de funcionamiento que aquel prototipo de 1931.

Para entender el funcionamiento de un microscopio electrónico debemos pensar en la luz como una radiación electromagnética. Lo que percibimos como luz visible son en realidad ondas electromagnéticas con longitudes de onda comprendidas entre 400 y 700 nm. Como se aprecia en la Figura 10. esta franja constituye una porción muy pequeña del espectro electromagnético. La radiación formada por los rayos X tendría longitudes de onda comprendidas entre 0,001 y 0,01 nm.

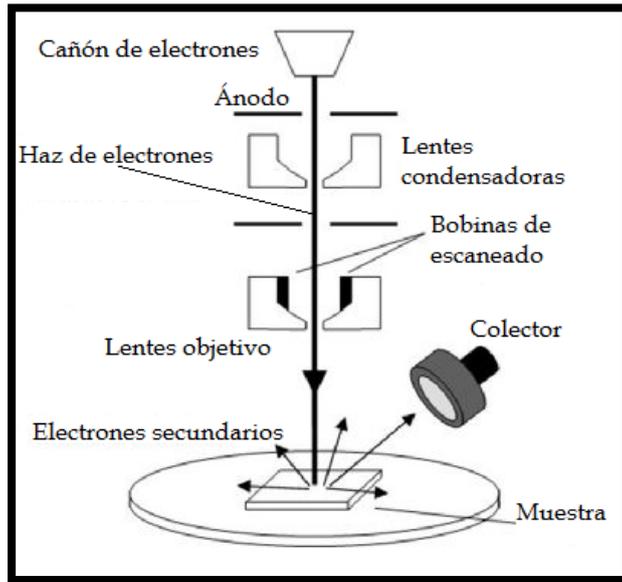
Si se utiliza una longitud de onda menor en un microscopio electrónico, implica que la resolución y la profundidad de campo sean mayores que en un microscopio óptico; Otra gran diferencia es que los electrones son dispersados más fuertemente por los gases que por la luz. Este efecto es tan fuerte que en los microscopios electrónicos es necesario evacuar el camino de los electrones a presiones menores que  $10^{-3}$ Pa ( $10^{-7}$  la presión atmosférica). Por lo que se requiere de un sistema que garantice el vacío dentro de la columna.



**Figura 10. Espectro electromagnético.**

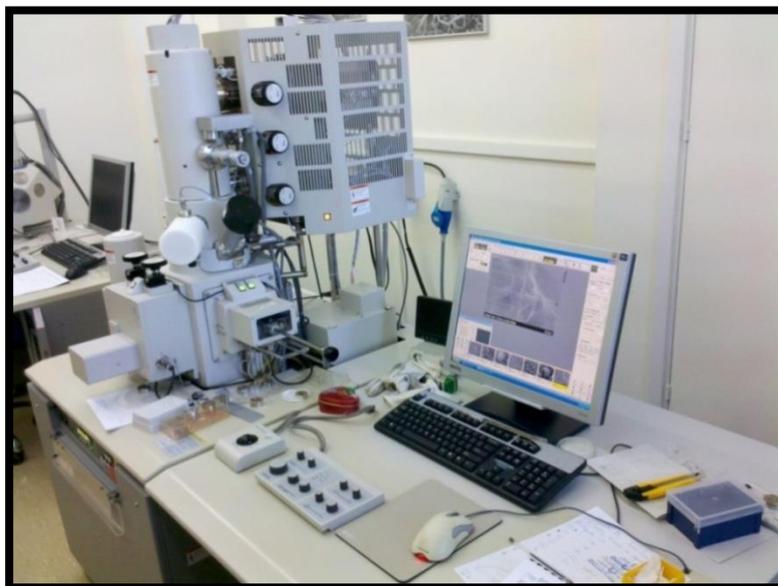
En un microscopio SEM el haz de electrones se emite por efecto termoiónico mediante un filamento de tungsteno, aunque puedan existir otro tipo de emisores como el hexaboruro de Lantano ( $\text{LaB}_6$ ). El haz de electrones que una vez emitido tiene un rango de energía de entre 0,2 y 40 keV, se enfoca mediante una o dos lentes condensadoras hasta que alcanza un diámetro muy pequeño que oscila entre 0,4 y 5 nm. El haz atraviesa una serie de placas deflectoras que lo desplazan en el eje x e y que permite el escaneo de la superficie de la muestra.

El haz primario de electrones interactúa con la muestra y se produce un intercambio de energía. El detector capta los electrones primarios y secundarios emitidos por la muestra pudiendo el equipo mostrar imágenes de apariencia tridimensional, con una resolución de entre 4 y 20 nm, aunque mediante métodos de detección de electrones secundarios se alcanzan resoluciones de 0,5 nm.



**Figura 11. Esquema de funcionamiento de un SEM.**

Las lentes en un microscopio electrónico son simples campos magnéticos y el paso de los electrones a través de ellos no supone un gran cambio en el índice de refracción, pudiendo alcanzarse una resolución teórica de 0,02 nm; estos valores son imposibles de conseguir en la práctica debido a las aberraciones que son imposibles de corregir.



**Figura 12. Microscopio SEM Hitachi S-3400N utilizado en este estudio.**

Como los electrones son partículas cargadas, es posible no solo utilizar campos magnéticos a modo de lentes, si no también realizar barridos del mismo modo que un tubo de rayos catódicos de televisión. Aplicando esta idea nos permite el desarrollo del microscopio electrónico de barrido o SEM que ha

supuesto una gran revolución al permitir mayor resolución, ampliación, profundidad de campo y una mayor versatilidad. (15,16)

## 8.4 Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)

### 8.4.1 Fundamentos teóricos

Las propiedades magnéticas para los materiales masivos, dependen de su composición, su estructura cristalográfica, su energía de anisotropía magnética, pero no de su tamaño. Cuando el tamaño de las partículas de los materiales decrece hasta dimensiones nanométricas la relación superficie/volumen se convierte en un parámetro clave que controla las propiedades magnéticas de las partículas.

Una característica importante de los materiales ferromagnéticos es su estructura de dominios, por debajo de un tamaño crítico ( $D_{CRIT}$ ) se dice que es una partícula monodominio porque solamente puede consistir en un dominio.

Otra de las propiedades afectadas cuando el tamaño decrece hasta valores nanométricos es la imanación de saturación ( $M_S$ ). Para materiales masivos el valor de ( $M_S$ ) es constante, sin embargo cuando se desciende por debajo del de  $D_{CRIT}$ , los efectos de superficie influyen en el valor de la imanación de un material. Esto se debe a la disminución de la interacción de intercambio en los átomos superficiales que presentan una falta de simetría y coordinación respecto a los átomos que se encuentran en el interior, dando lugar a una disminución de la imanación. (17,18,19)

Otra de las propiedades magnéticas que cambia radicalmente con el tamaño de la partícula es la coercitividad ( $H_C$ ). Un material masivo está estructurado en múltiples dominios separados por paredes de dominio, el mecanismo de imanación se realiza por movimiento de las paredes de dominio. Cuando el tamaño de partícula se encuentra por debajo de  $D_{CRIT}$  y las partículas son monodominio, la inversión de la imanación se produce solamente por la rotación coherente de los espines.  $H_C$  disminuye al disminuir el tamaño debido al efecto de la energía térmica, que ayuda a la inversión de la imanación en contra de la energía de anisotropía.

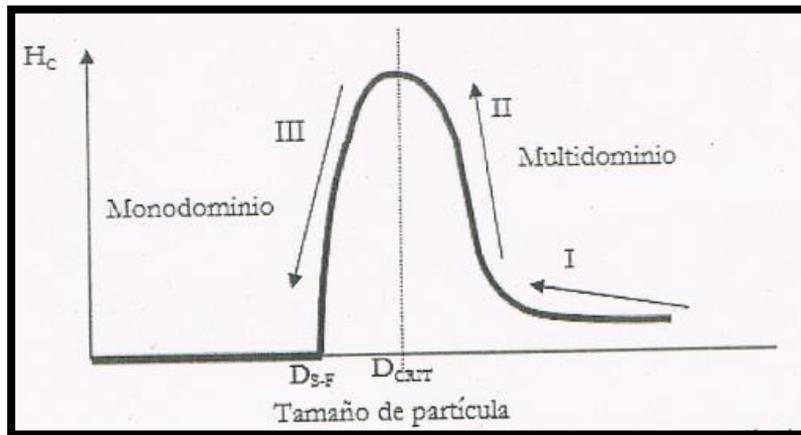


Figura 13. Variación de la coercitividad  $H_c$  en función del tamaño de partícula.

Otra propiedad que también depende del tamaño de las partículas es la energía de interacción que existe entre ellas, muy importante en la preparación de dispersiones en líquidos. Partículas que tienen tamaños menores que el  $D_{CRIT}$ , pero mayores que  $D_{S-F}$  tienen un momento magnético no nulo en ausencia de campo aplicado, lo que origina una interacción atractiva entre ellas ya que cada partícula funciona como un imán y tienden a juntarse. Cuando el tamaño de la partícula disminuye hasta el régimen superparamagnético,  $D$  menos que  $D_{S-F}$ , cada partícula funciona como un momento magnético fluctuante y la interacción promedia a 0.

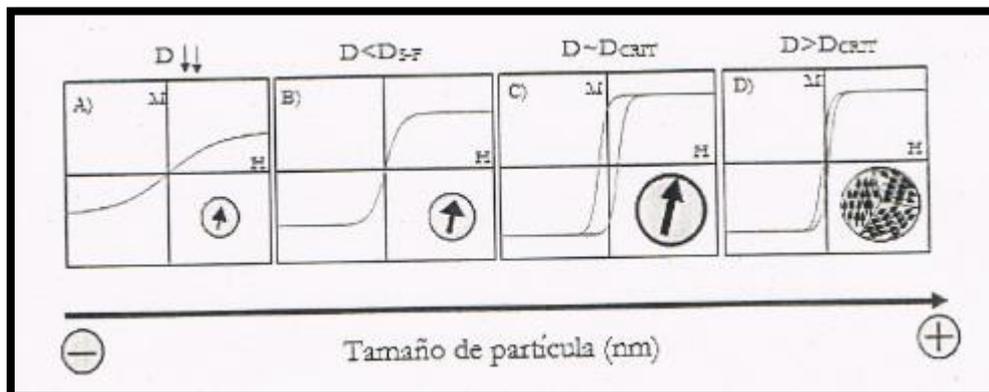


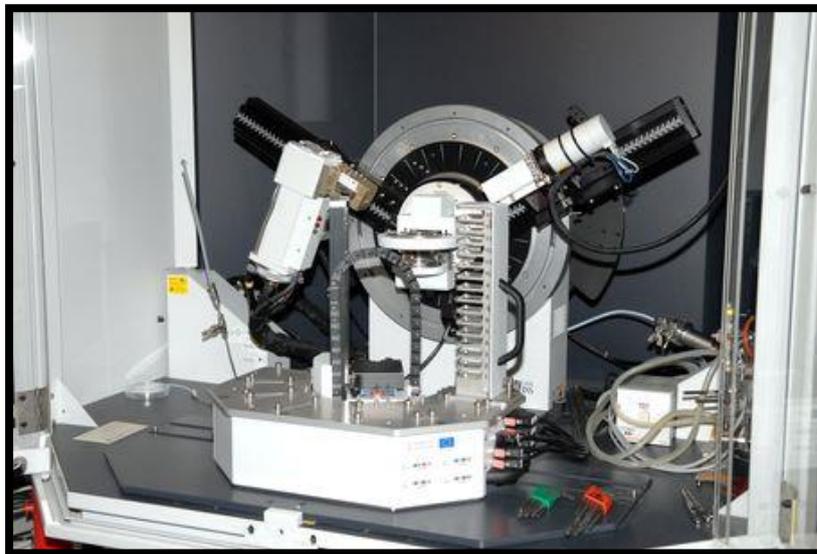
Figura 14. Variación de la forma de la curva de imanación en función del tamaño de partícula.

Esta técnica fue desarrollada por Foner, quien construyó el primer magnetómetro de muestra vibrante (Vibrating Sample Magnetometer – VSM) en 1959. Su funcionamiento está basado en la ley de inducción de Faraday: un campo magnético variable en el interior de una bobina induce una fuerza electromotriz que depende de la rapidez con la que varía el flujo magnético. Para medir la imanación de un material magnético mediante este sistema, se

sitúa la muestra entre dos bobinas y se le hace vibrar con un movimiento armónico simple. Para medir la imanación de una muestra mediante esta técnica es necesario calibrar el sistema previamente, relacionando el valor de la imanación de una muestra conocida con el voltaje que esta induce.

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas dopadas con  $F_e$  fueron determinadas mediante la medida de sus curvas M-H utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) a una temperatura fisiológica de 310 K (37 °C); desarrollado por la Universidad del País Vasco (UPV) (SGIker), calibrado con níquel de una pureza de 99,995%. El rango del campo magnético fue  $\pm 1.8$  Tesla (18 kG), con una resolución de  $\pm 20\mu$ Tesla (0.2 G), y una sensibilidad de momento de  $10^{-8}$  Am<sup>2</sup> ( $10^{-5}$  mu).

Se trata de conocer la respuesta magnética (M), su imanación de saturación ( $M_s$ ), el valor de su campo coercitivo ( $H_c$ ), al aplicar un campo magnético (H). Para la caracterización magnética se tomó una muestra en polvo (entre 5 y 10 mg) que colocamos en una pajita de material que no da señal magnética y se introduce en el interior del magnetómetro.



**Figura 15. Magnetómetro de muestra vibrante UPV.**

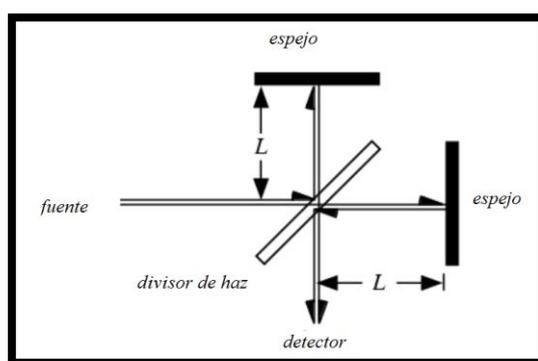
## 8.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

### 8.5.1 Fundamentos teóricos

La espectroscopía de infrarrojo es una técnica muy popular y con aplicación en gran cantidad de situaciones analíticas, desde la ciencia forense hasta la ingeniería de materiales. Es una herramienta de especial utilidad para la identificación de compuestos y especialmente materiales poliméricos y sus mezclas. En el presente trabajo esta técnica es utilizada para el análisis de reacciones de degradación.

El empleo de esta técnica espectrométrica se popularizó a partir del desarrollo por parte de Cooley and Tukey en 1965 del algoritmo de transformada rápida de Fourier (FFT). La diferencia más importante con respecto a la espectrometría de dispersión reside en que si bien ambos sistemas utilizan fuentes emisoras de IR y detectores similares, los equipos FTIR trabajan con la interferencia de dos rayos IR controlados por un sistema de espejos. Esta interferencia que da lugar a un interferograma es convertida mediante software en un espectro de transmitancia o absorbancia en función de la frecuencia, de la sustancia analizada.

En los espectrómetros de IR convencionales con monocromador (dispersivos) era difícil acceder a la región de 10 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (IR lejano), por eso los primeros espectrómetros de Transformada de Fourier (TF) se diseñaron para esa región. De cualquier modo los equipos FTIR actuales permiten barrer toda la región IR y en particular el IR medio, que es la de mayor interés, por lo que han desplazado a los espectrómetros dispersivos. Entre las ventajas de este sistema destacan una mayor resolución, un tiempo de registro de datos relativamente corto y la posibilidad de trabajar con un amplio rango de intensidades infrarrojas.



**Figura 16. Interferómetro de Michelson.**

La mayoría de equipos de espectrometría infrarroja se basan en el empleo del interferómetro de Michelson, los principales elementos son: una fuente luminosa, el propio interferómetro y un detector. Como se puede ver en la Figura 16. el interferómetro de Michelson está formado por un divisor de haz, que no es más que un espejo semirreflejante colocado con una inclinación de 45° y que divide el haz emitido por la fuente en dos haces iguales pero perpendiculares. Uno de los haces incide sobre un espejo fijo y el otro sobre un espejo móvil que se puede desplazar a velocidad constante con la ayuda de un motor. Finalmente los haces se recombinan de nuevo en el divisor creando una interferencia que será constructiva o destructiva en función de la posición del espejo móvil respecto al fijo.

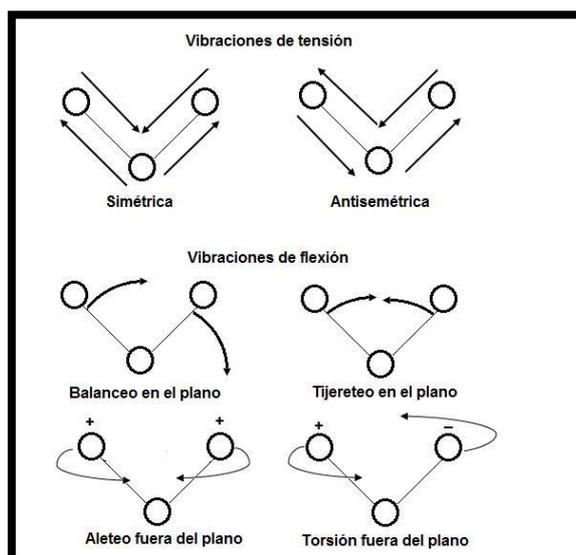
El haz resultante pasará por la muestra donde se dará una absorción selectiva de longitudes de onda y llegará finalmente al detector. El interferograma obtenido contiene la absorción completa de la muestra para cada longitud de onda por la correspondiente disminución de intensidad luminosa, o lo que es lo mismo, se capta la radiación de todo el espectro simultáneamente, por eso el barrido es tan corto. Este interferograma será digitalizado y un ordenador desarrollará el cálculo de la Transformada de Fourier para obtener un espectro de absorbancia o transmitancia de la muestra problema. (20)

La transmitancia se define como la relación entre la potencia o intensidad radiante (I) transmitida a través de la muestra y la intensidad incidente (I<sub>0</sub>), mientras la absorbancia representa el opuesto del logaritmo decimal de la transmitancia:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$A = -\log_{10} T$$

El estudio de los diferentes picos o bandas de absorción obtenidos para diferentes longitudes onda dan una idea de la composición de la muestra ya que son característicos de determinados grupos funcionales y facilitan la identificación de la estructura. (21)



**Figura 17. Principales modos de vibración molecular.**

La teoría de la espectroscopía infrarroja se basa en que todas las moléculas poseen frecuencias propias de vibración. Los tipos de modos de vibración presentes en las moléculas son el de tensión y el de flexión.

La vibración de los enlaces se puede asemejar al movimiento de un oscilador armónico en la que la frecuencia de vibración es proporcional a  $k$  (constante de fuerza del enlace interatómico) e inversamente proporcional a  $\mu$  (masa reducida). De esta forma los enlaces más fuertes ( $k$  grandes) muestran transiciones con mayor número de onda. Cuando la frecuencia de excitación de un enlace (o grupo de enlaces) coincide con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas componentes del rayo, se produce la absorción. De este modo el espectro infrarrojo aporta información sobre la estructura del material en base a las frecuencias de los modos normales de vibración de la molécula. (20,22)



**Figura 18. FTIR Omnic Avatar ThermoNicolet utilizado en esta investigación.**

## 9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 9.1 Síntesis de nanopartículas de Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>

El procedimiento experimental para la síntesis de estas nanopartículas, fue el siguiente:

1. Limpiar el material a utilizar y dejarlo preparado (vaso de precipitado, balón de tres bocas, cuentagotas, cucharillas, etc).
2. Pesar los reactivos y medir las cantidades de disolvente para preparar las disoluciones.
  - 2.1 FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich, pureza del 98%), 12.74 g en 75 ml de agua destilada.
  - 2.2 FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich, pureza del 97%), 17.86 g en 75 ml de agua destilada.
  - 2.3 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Sigma Aldrich, pureza del 85%), 44.4 g en 300 ml de agua destilada.
3. Mezclar los reactivos con el agua destilada y agitar la disolución (en el caso del ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) se vierte el ácido sobre el agua destilada para evitar una reacción que pueda provocar una explosión).
4. Añadimos simultáneamente (con el fin de evitar la generación de más iones por cualquiera de las partes) las disoluciones de Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>.
5. Posteriormente dejamos que la disolución repose 24 horas.
6. Añadimos gota a gota durante dos horas la disolución de ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) mientras la mantenemos con agitación magnética y calentamiento a 60°C con el fin de neutralizar la disolución (es decir que el pH no sea mayor por ninguna de las partes).
7. Una vez finalizada la mezcla dejamos el producto con agitación magnética y calentamiento a 60°C durante una hora.
8. Pasada la hora dejamos envejecer el producto de reacción 24 horas a temperatura ambiente sin agitación.
9. Se centrifuga el precipitado formado y después se lava 3 veces con agua destilada.
10. Posteriormente el precipitado se liofiliza para eliminar la poca humedad que pueda quedar.
11. Después de haberlo liofilizado, desmenuzamos el precipitado en el mortero de ágata.
12. Finalmente, colamos el precipitado haciéndolo pasar por un tamiz de 150 µm. para este tipo de partículas.

13. Obtenemos las nanopartículas de hierro que son de un color grisáceo tirando a negro.

El proceso de síntesis se ha repetido varias veces, para intentar conseguir nanopartículas de un tamaño determinado y un mayor rendimiento. La temperatura de la reacción que se escogió fueron 60 °C que era la que nos daba una mayor proporción de magnetita. El tiempo de reacción y una agitación magnética determinada también fueron determinantes para aumentar el rendimiento de la reacción. Otro de los problemas que nos encontrábamos cuando caracterizamos las nanopartículas era que se aglomeraban muy fácilmente y para evitar esto y obtener un tamaño de partícula adecuado (7 nm) fue necesario añadir diferentes cantidades de ácido fosfórico.

Se han empleado diferentes técnicas para caracterizar el material sintetizado en el laboratorio. Todas ellas han sido descritas en el apartado de Técnicas Experimentales, y todas son indispensables para caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas y magnéticas de las nanopartículas sintetizadas. Los ensayos de caracterización exceptuando los de FTIR (disponemos de equipo) han sido realizados en SGIker (servicios generales de investigación de la UPV/EHU).

## **9.2 Difracción de rayos X:**

Los resultados obtenidos en el difractómetro PANalytical mediante análisis en polvo (XRD) nos dan un patrón típico de nanopartículas de hierro. La síntesis fue realizada a 60°C para obtener así un mayor contenido de magnetita, frente a otros óxidos de hierro, véase Figura 19. En el rango de  $2\theta$  entre 20° y 80° se pueden observar los picos típicos de la magnetita. El aumento de la temperatura en el proceso de síntesis produce un aumento en la obtención de magnetita y además un incremento en el tamaño de los cristales.

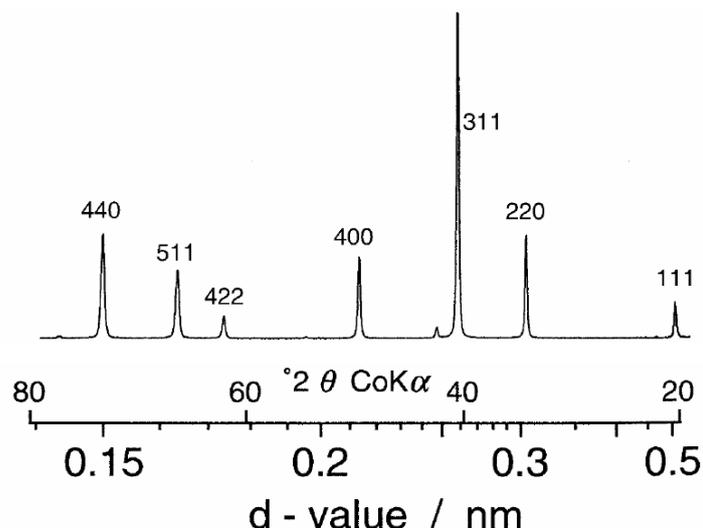


Figura 19. Difractograma de las nanopartículas sintetizadas.

<b>2θ</b> (grados) <sup>(1)</sup>	35,42	62,51	56,95	30.10	43,05	53.39	18,15
<b>Intensidad</b> <sup>(1)</sup>	100	40	30	30	20	10	5
<b>Índices (hkl)</b> <sup>(1)</sup>	311	440	511	220	400	422	111
<b>Ángulo 2θ en nanopartículas</b>	35.65	62,86	57,2	30,21	43,35	53.65	18,02

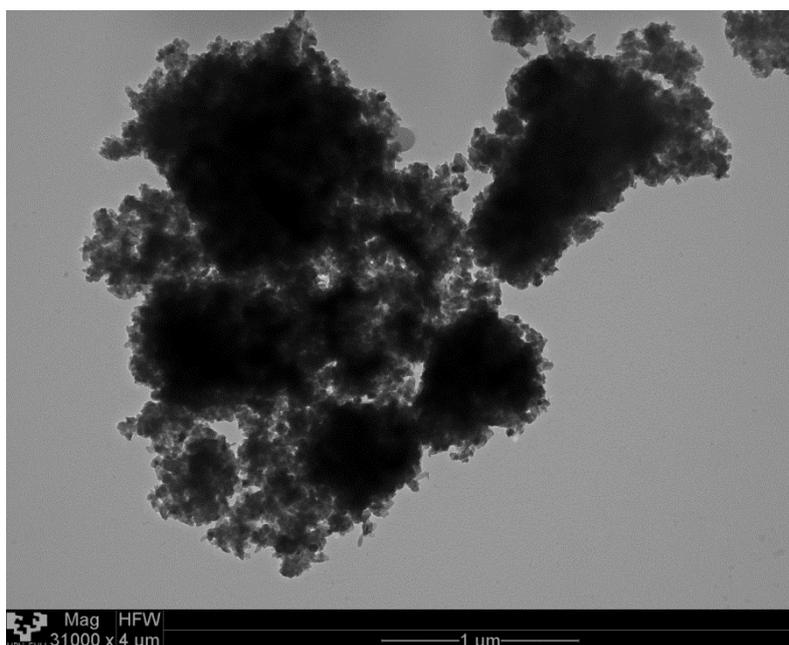
Tabla 5: Picos de difracción de rayos X (DRX) característicos de la magnetita ( $Fe_3O_4$ ) presente en las nanopartículas sintetizadas.

Comparando los picos y la intensidad de los picos de difracción se observa que son consistentes con el patrón estándar para la tarjeta JCPDS nº (19-629) de  $Fe_3O_4$ . La intensidad y posición del pico correspondiente al plano (211) depende del estado de oxidación del hierro ( $2^+$ ,  $3^+$ ).

El tamaño de las nanopartículas se determinó empleando la fórmula de Sherrer y se utilizó el software FULLPROF para determinar la anchura a media altura del pico de difracción. El tamaño de las nanopartículas se calculó a partir de la anchura del pico de difracción (211) que es el pico que posee mayor intensidad. El tamaño de las nanopartículas sintetizadas oscilaba entre los 7-11 nm y con un grado de aglomeración alto. Es decir, obtenemos nanopartículas de tamaño aceptable para aplicaciones en recubrimientos.

### 9.3 Caracterización por SEM y TEM:

Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) indican que las nanopartículas forman agregados, por lo que resulta muy difícil determinar la largura y la anchura de las mismas, esto se puede apreciar en la Figura 20. También observamos una amplia distribución de tamaños poco homogénea. Esto puede ser debido al proceso de agitación y el tiempo de reacción, factores ambos que influyen mucho en el proceso de síntesis como han encontrado algunos autores Alvear et al. (23)



**Figura 20. Micrografía realizada por TEM de las nanopartículas sintetizadas.**

En la Figura 21. podemos observar la micrografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) de nuestras nanopartículas. Al igual que en la micrografía realizada por TEM hemos obtenido aglomerados considerables de nanopartículas, lo que dificulta el cálculo de su tamaño. Hemos realizado varias síntesis a distintos pH y hemos observado que un pH más ácido dificulta el proceso de aglomeración y por lo tanto disminuye el diámetro efectivo de las nanopartículas. Es por ello que hemos añadido  $H_3PO_4$  en varias cantidades hasta obtener un pH ligeramente ácido que provocaba una disminución en la coalescencia de las nanopartículas.

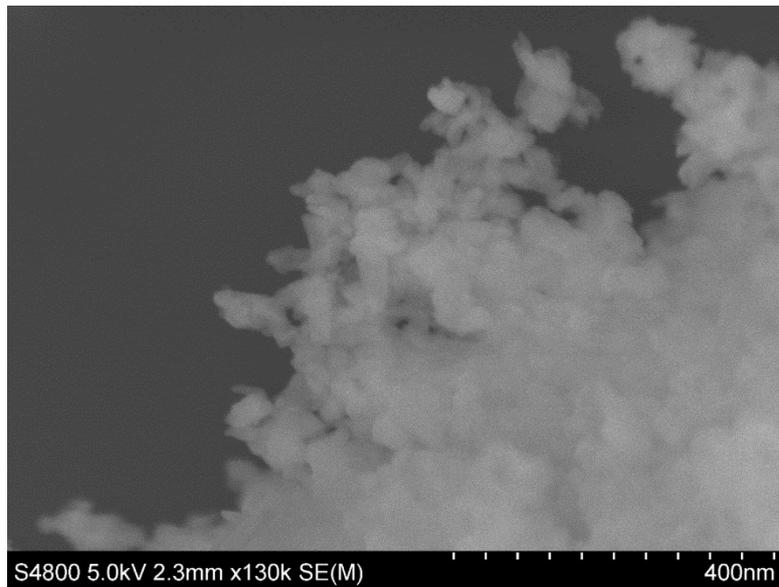


Figura 21. Micrografía realizada por SEM de las nanopartículas sintetizadas.

#### 9.4 Caracterización por VSM:

Mediante el magnetómetro de muestra vibrante hemos realizado la caracterización de partículas de magnetita: respuesta magnética (M), imanación de saturación, campo coercitivo  $H_c$  cuando se aplica un campo magnético (H). Según Tauxe y Colaboradores (24) los ciclos de histéresis nos permiten discernir entre un comportamiento ferromagnético y uno superparamagnético. Las partículas aisladas pueden tener un comportamiento superparamagnético, pero en nuestro caso al obtener aglomerados la interacción de las nanopartículas ha dado lugar al comportamiento ferromagnético, lo que también está en concordancia con la rápida saturación de las curvas.

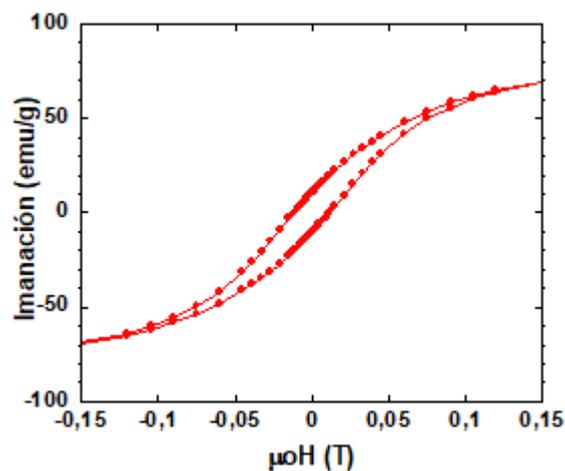
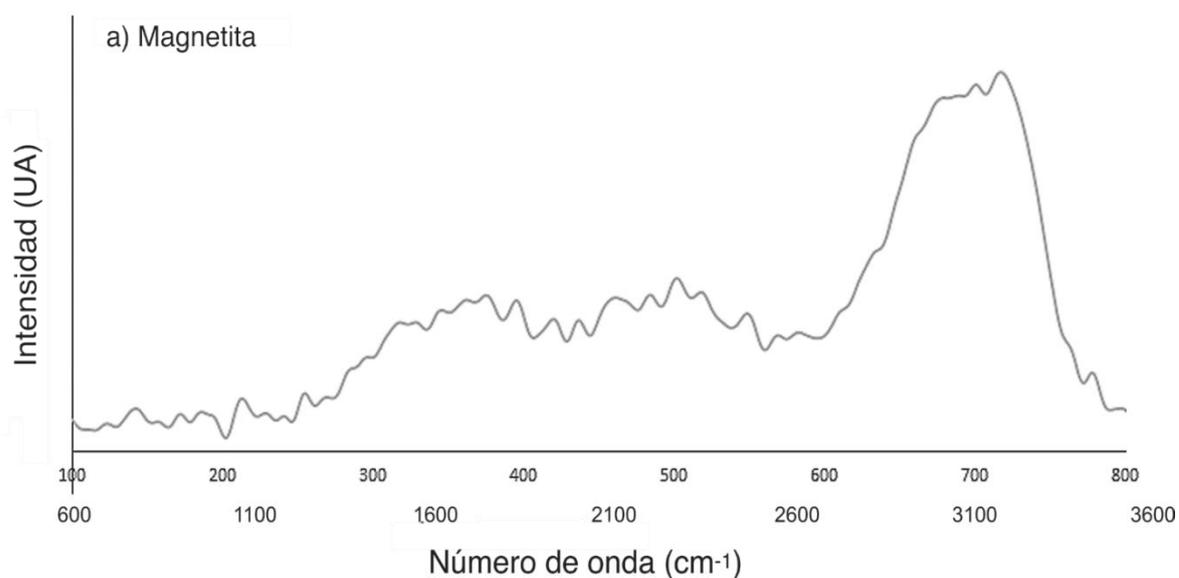


Figura 22. Ciclo de histéresis de las nanopartículas sintetizadas.

## 9.5 Caracterización por FTIR

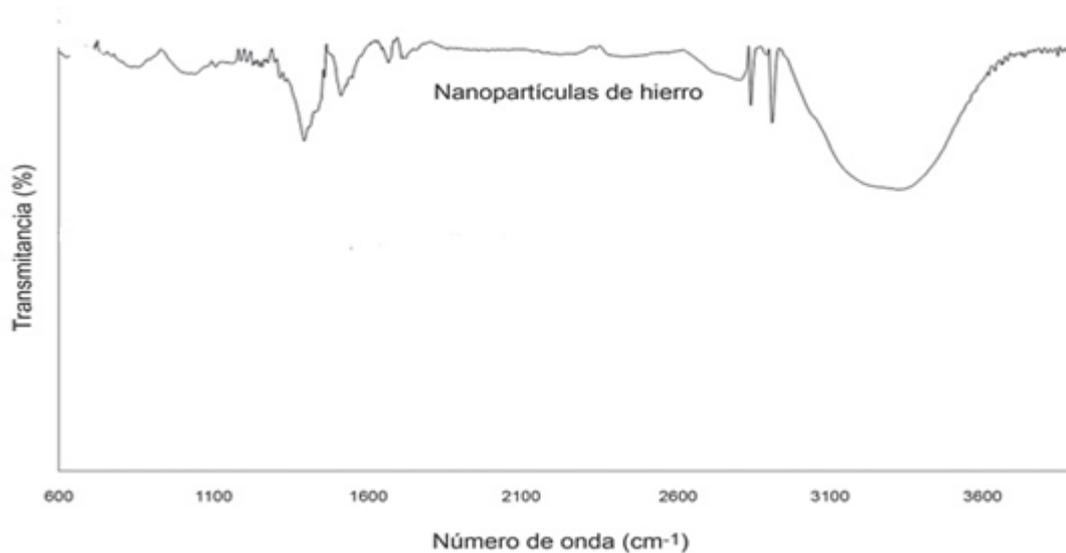
Mediante la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) es posible también caracterizar la magnetita Figuras 23 y 24. Los picos de las partículas de óxido de hierro correspondientes a la vibración de los sitios tetraédricos y octaédricos del enlace Fe-O aparecen a  $575\text{ cm}^{-1}$  y  $580\text{ cm}^{-1}$  Tabla 7. Además es posible observar la presencia de una banda muy ancha entre los  $3000$  y  $3600\text{ cm}^{-1}$ , debido al agua retenida durante el proceso de síntesis.



**Figura 23. Espectro de FTIR de la magnetita en absorbanza.**

Número de Ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo	Observación
3560	-OH	Vibración de estiramiento de grupos OH
3450	$\text{H}_2\text{O}$	Vibración de deformación del $\text{H}_2\text{O}$ de cristalización
1640	$\text{H}_2\text{O}$	Vibración de deformación del $\text{H}_2\text{O}$ de cristalización
580-565	Fe-O	Deformación de los sitios octaédricos y tetraédricos

**Tabla 6. Bandas de absorción encontradas en la síntesis de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .**



**Figura 24. Espectro de la magnetita en transmitancia.**

## 9.6 Aplicación de los recubrimientos con nanopartículas

Debido a la repercusión comercial generada por los recubrimientos nanotecnológicos basados en nanopartículas, debemos reseñar la forma correcta de realizar su aplicación:

### 1. Limpieza de la superficie a tratar:

Se debe controlar que la superficie a tratar este completamente limpia y sin ningún otro componente diferente a la naturaleza del material.

Una de las propiedades que más destaca en los nanorecubrimientos, es la duración de la protección de la superficie lo que implica una limpieza impecable de la misma que permite un papel decisivo para la formación de enlaces correctos y duraderos.

### 2. Aplicación del recubrimiento nanotecnológico:

Los nanorecubrimientos a base de nanopartículas se presentan en estado líquido y son transparentes.

Una perfecta aplicación debe realizarse por aspersion del líquido sobre la superficie, lo que permite conseguir mejores resultados aunque a veces se pueden utilizar brochas y rodillos usados normalmente para pinturas.

### 3. Secado y curado del nanorecubrimiento:

Gran parte del éxito del nanorecubrimiento se debe al proceso de secado y endurecimiento que se lleve a cabo. (1)

El problema surge al crear dispersiones estables de nanopartículas de hierro ya que no es un proceso directo, pues tienden a oxidarse en el aire para formar óxido de hierro. Esta reacción disminuye el momento magnético de las nanopartículas formando agregados y precipitando. Algunos investigadores han demostrado que controlando este proceso de oxidación pueden establecerse estructuras donde el hierro queda dentro de una envoltura de óxido de hierro. Así mismo aseguran que las dispersiones de las nanopartículas son estables al aire, indicando que la capa formada protege al hierro exterior de más oxidación. Cuando la disolución orgánica se cambia por una de moléculas hidrofílicas, las partículas serán solubles en medio salino, que es un medio parecido al biológico. (25)

## 10. CONCLUSIONES

- El aumento de la temperatura de reacción a 60 °C incrementa el contenido de nanopartículas de magnetita obtenidas.
- Mediante el control del tiempo de reacción y de la velocidad de agitación en la síntesis de nanopartículas fue posible mejorar el rendimiento de la reacción.
- El pH del medio influyó en el proceso de aglomeración de las nanopartículas, encontrándose que a menor pH disminuía el diámetro efectivo de las nanopartículas.
- Las nanopartículas de magnetita sintetizadas serán utilizadas como aditivos en recubrimientos marinos aplicables en diversos elementos estructurales de los buques, con el fin de prolongar la aparición de la corrosión.
- La aplicación de recubrimientos con nanopartículas requiere unas condiciones especiales en el proceso de aplicación si lo comparamos con otros recubrimientos.

## BIBLIOGRAFÍA

---

- (1): Think Up Themes Ltd. (2018). Materiales nanoestructurados con capacidad de autolimpieza y protección contra la corrosión. Recuperado de <http://nanostark.com/nanotecnologia>
- (2): EL NERVIÓN, S.A. (2017). Historia de las pinturas. Recuperado de [http://www.nervion.com.mx/web/conocimientos/historia\\_pinturas.php](http://www.nervion.com.mx/web/conocimientos/historia_pinturas.php)
- (3): C.H. HARE, (1979). "Anticorrosive barrier and inhibite primers", Federation Series of Coatings Technology, Unit 27, Federation of Societies for Coating Technology, U.S.A.
- (4): L. IZU, (1969). Simposio de Corrosión y Protección, Asociación Nacional de Químicos de España, Madrid.
- (5): T.A. BANFIELD, (1979), Progress in Organic Coatings, vol. 7, p. 253-277.
- (6): K.B. TATOR, (1984), Materials Performance, p. 33.
- (7): NAUTIC ADVISOR, S.L., (2016). Toda la información sobre pintura para barcos. Recuperado de <https://www.nauticadvisor.com/blog/2016/04/12/toda-la-informacion-sobre-pintura-para-barcos/>
- (8): SIGMA ALDRICH, (2018). Recuperado de [https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/220299?lang=es&region=ES&cm\\_sp=Insite\\_-\\_prodRecCold\\_xviews\\_-\\_prodRecCold10-1](https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigald/220299?lang=es&region=ES&cm_sp=Insite_-_prodRecCold_xviews_-_prodRecCold10-1)
- (9): FISHER SCIENTIFIC S.L., (2018). Recuperado de <https://www.fishersci.es/shop/products/iron-iii-chloride-hexahydrate-acs-reagent-honeywell-4/15682330#?keyword=236489-100G>
- (10): FISHER SCIENTIFIC S.L., (2018). Recuperado de <https://www.fishersci.es/shop/products/phosphoric-acid-85-aq-soln/p-7023973#?keyword=7664-38-2>
- (11): PANREAC APPLICHEM, (2018). Recuperado de [https://www.itwreagents.com/download\\_file/coa/131074/0001287262/en/coa\\_131074\\_0001287262\\_en.pdf](https://www.itwreagents.com/download_file/coa/131074/0001287262/en/coa_131074_0001287262_en.pdf)
- (12): B. D. Cullity S.R. Stock "Elements of X-Ray Diffraction" 3rd Ed. Prentice Hall 2001
- (13): C. Hammond "The Basics of Crystallography and Diffraction" International Union of Crystallography, Oxford University Press, 2000

- (14): Profesora E. Díaz Tajada. Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Bilbao UPV/EHU, "Estructura de los Materiales 1", p. 205-209
- (15): Bozzola, J.J.; Russel, L.D. Electron microscopy, second edition. Jones and Bartlett Publishers International, London, 1999. ISBN 0-7637-0192-0
- (16): Goldstein, J., et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis (Third Edition). Kluwer Academic Plenum Publishers, 2003, New York. ISBN 0-306-47292-9
- (17): X. Batlle, A. Labarta, "Finite-size effects in fine particles: Magnetic and transport properties", Journal of Physics D: Applied Physics 2002, 35, (6), R15- R42.
- (18): C. J. Serna, F. Bodker, S. Morup, M. P. Morales, F. Sandiumenge, S. Veintemillas-Verdaguer, "Spin frustration in maghemite nanoparticles". Solid State Communications 2001, 118, (9), 437-440.
- (19): Y. W. Jun, J. W. Seo, J. Cheon, "Nanoscaling laws of magnetic nanoparticles and their applicabilities in biomedical sciences". Accounts of Chemical Research 2008, 41, (2), 179-189.
- (20): Brigham, E. O. The fast Fourier Transform, Prentice-Hall, 1974, New Jersey, ISBN 0-13-307496-X
- (21): White, R. Chromatography/Fourier Transform Infrared Spectroscopy and its Applications. Marcel Dekker INC. 1990. New York. ISBN 0-8247-8191-0
- (22): Seymour, R. Seymour/Carraher 's Polymer Chemistry (Sixt Edition). Marcel Dekker. INC 2003. New York. ISBN 0-203-91130-X
- (23): Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Magnetita Revista Politécnica Julio 2017, Vol. 39, No.
- (24): Alvear D., Galeas S., Guerrero V, H., Debut A. Revista Politécnica, Julio 2017, Vol. 39, No.
- (25): A.B. Quesada, (2009). Nanotecnología: Nanopartículas de hierro y sus usos. Recuperadode<https://nanotecnologia.fundaciontelefonica.com/2009/03/02/nanoparticulas-de-hierro-y-sus-usos/>