

**ESTUDIO COMPARATIVO DE ALGUNAS FERRITAS OBTENIDAS POR EL  
MÉTODO CITRATO**

**EDUARDO RAFAEL CAMARGO ZAMBRANO**



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA – SEDE BOGOTÁ  
FACULTAD DE CIENCIAS  
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS – QUÍMICA  
CONVENIO DE COOPERACIÓN ACADÉMICA UNIVERSIDAD NACIONAL DE  
COLOMBIA – UNIVERSIDAD DEL MAGDALENA  
BOGOTÁ, D.C.  
2011**

**ESTUDIO COMPARATIVO DE ALGUNAS FERRITAS OBTENIDAS POR EL  
MÉTODO CITRATO**

**EDUARDO RAFAEL CAMARGO ZAMBRANO**

**Código: 01-197336**

**Trabajo de tesis presentado como requisito parcial para optar al título de  
Magíster en Ciencias – Química**

**Director**

**Prof. JESÚS SIGIFREDO VALENCIA RÍOS, Dr. Sc.**

**Departamento de Química**



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA – SEDE BOGOTÁ  
FACULTAD DE CIENCIAS  
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS – QUÍMICA  
CONVENIO DE COOPERACIÓN ACADÉMICA UNIVERSIDAD NACIONAL DE  
COLOMBIA – UNIVERSIDAD DEL MAGDALENA  
BOGOTÁ, D.C.**

**2011**

Nota de aceptación

---

---

---

---

Presidente del Jurado

---

Jurado

---

Jurado

Bogotá, D.C. Enero de 2011

*A Dios*

*A mis padres, Q.E.P.D*

*A mis hijos María José y Carlos Eduardo*

*A mi esposa, por su comprensión  
durante los días de ausencia del hogar  
y brindarme su  
apoyo irrestricto.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A la **Universidad del Magdalena** por permitirme cursar estudios avanzados gracias al Convenio de cooperación académica suscrito con la **Universidad Nacional de Colombia**.

Al Profesor **Jesús Sigifredo Valencia Ríos**, por su dirección, su orientación, su ayuda permanente y el acompañamiento durante mi proceso de formación a nivel de maestría.

Al Profesor **Luís Hernando Blanco Castañeda**, por sus acertadas orientaciones a nivel experimental.

A los Profesores **Augusto Rivera Umaña** y **Luís Enrique Cuca Suárez**, por sus sugerencias, comentarios, preguntas e inquietudes que contribuyeron positivamente a la gestión, ejecución y finalización de este trabajo.

Al **Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá**, especialmente a los profesores y estudiantes del **Laboratorio de Catálisis Heterogénea**, por sus valiosos aportes en el contexto de la caracterización físicoquímica de los sólidos obtenidos en este trabajo.

Al **Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía**, de la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá, en especial al Profesor **José de Jesús Díaz Velásquez** y al señor **Nelson Oswaldo Briceño Gamba**, por su generosa ayuda en lo relacionado con los análisis de área superficial.

Al Profesor **José Manuel Pacheco Ricaurte**, gestor y promotor de las iniciativas que culminaron con la firma y posterior puesta en marcha del Convenio de

cooperación académica suscrito entre la **Universidad del Magdalena y la Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá**, que me permitieron cursar el programa de Maestría en Ciencias – Química.

A los señores **José Manuel Martínez Gil, Miguel Gregorio Argote Salgado, Luís Alfonso Jiménez Santo Domingo y Rafael Segundo Gutiérrez Cera**, por su permanente ayuda, por su camaradería y por su irrestricto apoyo.

Al Profesor **Heriberto Felizzola Bravo**, quien en calidad de Rector de la **Institución Educativa Departamental Francisco de Paula Santander de Fundación Magdalena** me facilitó en calidad de préstamo el uso de algunos equipos y materiales, con los cuales fue posible culminar con éxito la parte experimental.

Al Profesor **Néstor Hernando Campos**, del **Cecimar**, por su amable colaboración con el suministro de agua desionizada.

A todas aquellas personas e instituciones que de una u otra manera hicieron posible la culminación satisfactoria de este proyecto.

## **RECONOCIMIENTO ESPECIAL**

La realización de esta investigación contó con el apoyo financiero de la Vicerrectoría de Investigación a través de la Dirección de Investigación de la Sede Bogotá–DIB, en el contexto de la Convocatoria Nacional de investigación –2007, modalidad 1 “Reconocimiento a grupos de investigación consolidados (Clasificados en categoría “A” en el Sistema Nacional de Ciencia y Tecnología)”, Centro de Catálisis Heterogénea.

## CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN	15
2. ESTADO ACTUAL DEL TEMA	22
3. PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1 Preparación de sólidos	27
3.2 Caracterización fisicoquímica de los sólidos	28
3.2.1 Evaluación de textura	29
3.2.2 Determinación de estructura	29
3.2.3 Análisis morfológico	30
3.2.4 Análisis EDS en la modalidad EDX	30
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
5. CONCLUSIONES	64
6. RECOMENDACIONES	66
7. BIBLIOGRAFÍA	67
8. ANEXOS	76

## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Parámetros estructurales de ferritas de metales alcalinotérreos, sintetizadas por el método de polimerización con ácido carboxílico.	<b>41</b>
<b>Tabla 2.</b> Parámetros estructurales de ferritas de algunos metales de transición, sintetizadas por el método de polimerización con ácido carboxílico.	<b>48</b>
<b>Tabla 3.</b> Área superficial, obtenida a partir de isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, para algunas ferritas de metales representativos (Mg, Ca, Sr y Ba) y de transición (Co, Ni, Cu, Zn,).	<b>53</b>
<b>Tabla 4.</b> Composición elemental de los sistemas MO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M = Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cu y Zn), obtenida por energía dispersiva de rayos X (EDX).	<b>60</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Segmento de una espinela normal ( $AB_2O_4$ ) tipo aluminato.	16
<b>Figura 2.</b> Segmento de una espinela inversa ( $AB$ ) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (A) representado en la ferrita de cobre (B).	16
<b>Figura 3.</b> Esquema para preparación de sólidos tipo espinela (ferrita) por el proceso citrato.	28
<b>Figura 4.</b> Patrón DRX obtenido para el sistema MgFe, sintetizado por el método citrato y calentado a 750°C durante 4 horas.	33
<b>Figura 5.</b> Estructura del complejo citrato de calcio, $[Ca_2(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_4]_n$ .	34
<b>Figura 6.</b> Diagrama ORTEP del anión $Fe(C_6H_5O_7)_2^{5-}$ .	35
<b>Figura 7.</b> Patrón DRX obtenido para el sistema CaFe, sintetizado por el método citrato y calentado a 750°C durante 4 horas.	36
<b>Figura 8.</b> Patrón DRX obtenido para el sistema SrFe, sintetizado por el método citrato y calentado a 750°C durante 4 horas.	38
<b>Figura 9.</b> Modelo para la estructura del ion $[BaTi(C_6H_6O_7)_3]^{4-}$ .	39
<b>Figura 10.</b> Patrón DRX obtenido para el sistema BaFe, sintetizado por el método citrato y calentado a 750°C durante 4 horas.	40
<b>Figura 11.</b> Modelo para la estructura del complejo $Co(C_6H_6O_7)(H_2O)_n$ .	41
<b>Figura 12.</b> Patrón DRX obtenido para el sistema CoFe, sintetizado por el método citrato y calentado a 750°C durante 4 horas.	42

<b>Figura 13.</b>	Representación espacial discreta del ión complejo $[\text{Ni}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ que se produce en medio alcalino.	<b>43</b>
<b>Figura 14.</b>	Patrón DRX obtenido para el sistema NiFe, sintetizado por el método citrato y calentado a 750°C durante 4 horas.	<b>44</b>
<b>Figura 15.</b>	Dibujo en perspectiva que muestra la organización espacial del $\text{Cu}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .	<b>45</b>
<b>Figura 16.</b>	Patrón DRX obtenido para el sistema CuFe, sintetizado por el método citrato y calentado a 750°C durante 4 horas.	<b>46</b>
<b>Figura 17.</b>	Mecanismo de descomposición del complejo $\text{Zn}_3\text{Fe}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_8$ .	<b>47</b>
<b>Figura 18.</b>	Patrón DRX obtenido para el sistema ZnFe, sintetizado por el método citrato y calentado a 750°C durante 4 horas.	<b>48</b>
<b>Figura 19.</b>	Isotermas de adsorción–desorción de nitrógeno a 77 K: <b>(a)</b> MgO–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . <b>(b)</b> CaO–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . <b>(c)</b> SrO–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . <b>(d)</b> BaO–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	<b>50</b>
<b>Figura 20.</b>	Isotermas de adsorción–desorción de nitrógeno a 77 K: <b>(a)</b> CoO–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . <b>(b)</b> NiO–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . <b>(c)</b> CuO–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . <b>(d)</b> ZnO–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	<b>52</b>
<b>Figura 21.</b>	Perfil de fluorescencia de rayos X para el sistema MgO–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	<b>54</b>
<b>Figura 22.</b>	Perfil de fluorescencia de rayos X para el sistema CaO–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	<b>54</b>
<b>Figura 23.</b>	Perfil de fluorescencia de rayos X para el sistema SrO–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	<b>55</b>
<b>Figura 24.</b>	Perfil de fluorescencia de rayos X para el sistema BaO–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	<b>56</b>
<b>Figura 25.</b>	Espectro de fluorescencia de rayos X para el sistema CoO–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	<b>56</b>
<b>Figura 26.</b>	Espectro de fluorescencia de rayos X para el sistema NiO–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	<b>57</b>
<b>Figura 27.</b>	Espectro de fluorescencia de rayos X para el sistema CuO–	<b>58</b>

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	
<b>Figura 28.</b>	Espectro de fluorescencia de rayos X para el sistema ZnO– Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>59</b>
<b>Figura 29.</b>	Imágenes de SEM, obtenidas a 20000X, para los sistemas MO–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M = Mg, Ca, Sr y Ba). <b>(a)</b> MgFe, <b>(b)</b> CaFe, <b>(c)</b> SrFe y <b>(d)</b> BaFe.	<b>61</b>
<b>Figura 30.</b>	Imágenes de SEM, obtenidas a 20000X, para los sistemas MO–Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M = Co, Ni, Cu y Zn). <b>(a)</b> CoFe, <b>(b)</b> NiFe, <b>(c)</b> CuFe y <b>(d)</b> ZnFe.	<b>62</b>

## RESUMEN

En este trabajo se demostró que el método de polimerización con ácido carboxílico (ácido cítrico) es una técnica para la síntesis de óxidos mixtos con estructura tipo espinela. El tratamiento térmico en atmósfera de aire, a 750 °C durante 4 horas, de precursores constituidos por mezclas de óxidos de metales alcalinotérreos (Mg, Ca, Sr, Ba) y metales de transición (Co, Ni, Cu, Zn), con óxido férrico, produjo respectivamente, las espinelas normales de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , sinterizada, con alta pureza de fase, cristalizada en el sistema cúbico, grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  y con un tamaño de cristalito de 40 nm;  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , cúbica, grupo espacial  $Pnam$ , con un tamaño de cristal de 28 nm y área superficial de  $7,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y, una mezcla de  $\text{SrFe}_2\text{O}_4$  (ortorrómbica, con grupo espacial  $Pbc\bar{2}1$ , orientada en el plano (041) y tamaño de cristalito de 32 nm) y  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , con el área superficial fue de  $4,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Bajo las mismas condiciones, los productos obtenidos a partir de precursores constituidos por mezclas de óxidos de metales de transición (Co, Ni, Cu, Zn), con óxido férrico, fueron  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , con una área superficial de  $8,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y un tamaño de cristal de 33 nm;  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , con tamaño de cristalito de 90 nm;  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , con cristalitos de 7 nm y,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , con un área superficial de  $1,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y tamaño de cristal de 54 nm; en este caso, todos los sólidos cristalizaron el sistema cúbico, con grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ .

**PALABRAS CLAVES:** Espinelas, ferritas, método citrato, método del ácido carboxílico.

## ABSTRACT

This work demonstrated that the method of polymerization with carboxylic acid (citric acid), is a technique for the synthesis of mixed oxides with spinel type structure. Heat treatment in air atmosphere, at 750 °C for 4 hours, of precursors consist of mixtures of alkaline-earth metals (Mg, Ca, Sr, Ba), and transition metals (Co, Ni, Cu, Zn), with ferric oxide, produced respectively, spinel normal systems

( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ), sintered with high purity phase, crystallized in the cubic system, space group  $Fd-3m$ , with a crystalline particle size of 40 nm; cubic crystalline  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , with space group  $Pnam$ , crystallite size of 28 nm and surface areas of  $7.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and a mixture of  $\text{SrFe}_2\text{O}_4$  (orthorhombic with space group  $Pbc-21$ , oriented in the (041) plane and crystallite size of 32 nm) and  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , with surface areas of  $4.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Under the same conditions, the products obtained from precursors, consisting of mixtures of transition metals oxides (Co, Ni, Cu, Zn), with ferric oxide, which were  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , with a surface area of  $8.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and crystallite size of 33 nm;  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , with crystallite sizes of 90 nm;  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  with crystallites sizes of 7 nm, and  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , with a surface area of  $1.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and crystal size of 54 nm; in this case, all solid crystallized the cubic system with space group  $Fd-3 m$ .

**KEY WORDS:** Spinel, Ferrites, citrate method, carboxylic acid method

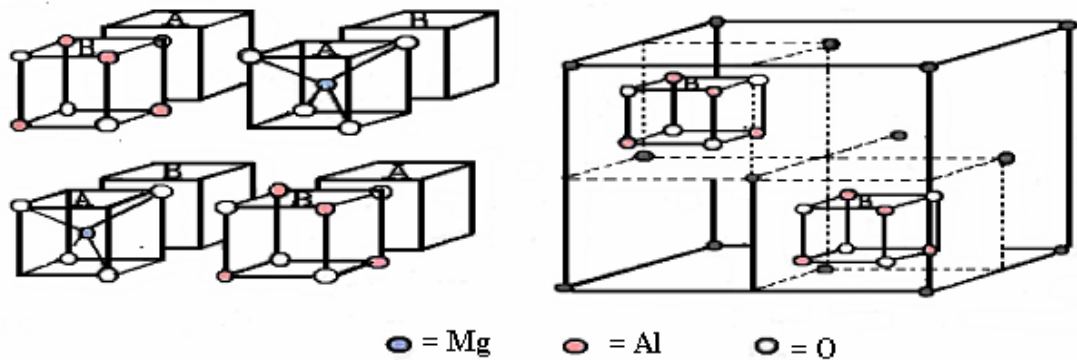
## 1. INTRODUCCIÓN

Las partículas de ferritas, cuya fórmula general es  $MFe_2O_4$ , son de gran interés por sus aplicaciones en tecnologías de manejo de la alta frecuencia, debido a su baja conductividad, así como a su baja pérdida de corriente, comparada con las películas de aleaciones metálicas y sus altas magnetizaciones de saturación y temperaturas de Curie.

Actualmente los componentes tipo ferrita en forma de aditamentos cerámicos se emplean en dispositivos discretos para manipular frecuencias de microondas, pero no son compatibles con sus bajas pérdidas eléctricas.

Las espinelas son óxidos dobles ( $AO + B_2O_3$ ) de elementos metálicos, estructurados, que obedecen la fórmula general  $AB_2O_4$  (espinelas normales), donde A es un elemento metálico del grupo IIA de la tabla periódica (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) ó un elemento de transición con estado de oxidación de  $2^+$  (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) ó un elemento del grupo de las tierras raras (Sm, Eu) y B es un ión metálico del grupo IIIA (B, Al, Ga, In, Tl) o un elemento de transición con número de oxidación de  $3^+$  (Cr, Fe, Mn, Pt, Mo, Ta, Zr, V).

La celda unitaria de una espinela normal, tal como se muestra en la Figura 1, está formada por 56 átomos de los cuales 8 corresponden al metal A, 16 al metal B y 32 al oxígeno. En esta estructura los iones  $A^{2+}$  (8 en total) ocupan posiciones de coordinación tetraédrica mientras que los iones  $B^{3+}$  (16 en total) ocupan sitios octaédricos, de modo tal que cada ion A aparece rodeado por 4 iones  $O^{2-}$  de oxígeno y a su vez cada ion  $3^+$  tiene como vecinos inmediatos a 3 iones  $O^{2-}$  y un ion de  $A^{2+}$ , tal estructura corresponde a una red de Bravais, tipo fcc, de 14 iones (dos de  $A^{2+}$ , cuatro de  $B^{3+}$  y 8 de  $O^{2-}$ ).



**Figura 1.** Segmento de una espinela normal ( $AB_2O_4$ ) tipo aluminato. Tomado y adaptado del trabajo de Narváez [1].

En el caso de las espinelas inversas, tal como se ilustra en la Figura 2, la mitad de los átomos de B ocupan posiciones de coordinación tetraédrica y los 8 restantes, junto con los A, ocupan las posiciones restantes. La naturaleza de una espinela se describe por medio de un parámetro  $\lambda$ , que es la fracción de átomos de B en huecos tetraédricos, también llamado grado de inversión, el cual para una espinela normal tiene un valor de 0. Para una espinela inversa  $\lambda = 0,5$ , aunque se encuentran valores intermedios (por ejemplo  $\lambda = 1/3$  en espinelas obtenidas al azar). Los valores de  $\lambda$ , se determinan por difracción de rayos X, por difracción de neutrones, por medidas de magnetización de saturación y también por espectroscopia FT-IR.



**Figura 2.** Segmento de una espinela inversa  $B(AB)_2O_4$  (A) representado en la ferrita de Cobre (B). Tomado y adaptado del texto de Shriver y Atkins [2] y del trabajo de Du *et al.* [3].

Existen varias familias de espinelas, entre las que se destacan los aluminatos (de fórmula general  $(AA_2O_4)$ ), las franklinitas  $[(Fe, Mn, Zn)(Fe, Mn)_2O_4]$ , las cromitas  $(ACr_2O_4)$ , los crisoberilios  $(BeAl_2O_4)$ , las columbitas–tantalitas  $[(Fe, Mn)Nb_2O_4, (Fe, Mn)Ta_2O_6]$  y las ferritas  $AFe_2O_4$ , éstas últimas motivo de estudio en este trabajo.

En la actualidad, las ferritas en forma de aditamentos cerámicos, se emplean en dispositivos discretos para manipular frecuencias de microondas; pero no son compatibles con el diseño de ciertos circuitos. Para los dispositivos magnetostáticos de longitud de onda corta y los usos acústicos de las microondas, es necesario aplicar las películas delgadas con el fin de reducir la atenuación de las ondas debido a la dispersión que producen los límites de grano. El crecimiento acertado de las ferritas en forma de películas delgadas es un paso importante hacia la futura incorporación como inductores y filtros, por ejemplo, en circuitos integrados que operan en las frecuencias de microondas.

Para el caso de sólidos sinterizados, es de resaltar que los diámetros de poro muy pequeños que existen en este tipo de materiales y su alta resistencia a elevadas temperaturas, conducen a considerarlos como compuestos de calidad catalítica excepcional, especialmente frente a reacciones de oxidación (combustión), por lo que se augura una significativa aplicación en el campo de las celdas de combustible. De otro lado, las ferritas son materiales magnéticos de gran importancia tecnológica; la imanación que exhiben las ferritas es suficientemente grande como para que tengan valor comercial; pero su saturación magnética no es tan alta como ocurre en los materiales ferromagnéticos. Existen ferritas blandas (cúbicas) y duras (hexagonales); la mayoría de las ferritas cúbicas (blandas) tienen la composición del tipo  $A.Fe_2O_4$ , donde A por lo general corresponde al ión  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ó  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ó  $Cu^{2+}$ .

La estructura de las ferritas se basa en la organización de una espinela inversa, es decir los iones  $A^{2+}$  ocupan 8 posiciones octaédricas y los 16 iones  $Fe^{3+}$ , se dividen de tal forma que 8 se ubican en sitios octaédricos y 8 llenan posiciones tetraédricas.

Las ferritas son dieléctricos de alta resistividad; por ello se utilizan en la formación de núcleos para transformadores (que operen a alta frecuencia), en sectores para memoria audiovisual y en cabezas de grabación. Los ejemplos más comunes de ferritas blandas son:  $CuFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $Co_2Fe_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$  y  $CaFe_2O_4$ . La ferrita  $MgFe_2O_4$  se utiliza en dispositivos de memoria de medio magnético y magneto-óptico. Las ferritas  $ZnFe_2O_4$  y  $NiFe_2O_4$  tienen aplicaciones electrónicas como inductores, circuladores, antenas y como sensores de gases ( $Cl_2$ ,  $NO_2$ ,  $C_2H_5OH$ ) especialmente la de zinc. Algunas ferritas como el  $CuFe_2O_4$  se usan como pigmentos cerámicos para pinturas, baldosas y pavimentos. Las ferritas hexagonales (duras) se utilizan para fabricar imanes permanentes, ellas tienen la fórmula general ( $AFe_{12}O_{19}$ ).

Una ferrita hexagonal de gran importancia es el  $BaFe_{12}O_{19}$ , conocido con el nombre comercial de Ferroxdure®. También es importante la ferrita de estroncio con fórmula  $SrFe_{12}O_{19}$ , que presenta propiedades magnéticas superiores a la de bario. Las ferritas hexagonales son materiales de baja densidad y tienen un alto campo coercitivo; las buenas propiedades magnéticas de estos materiales se atribuyen a su gran anisotropía magneto cristalina. Estos cerámicos tienen aplicaciones en generadores, alternadores y motores; sus usos electrónicos se encuentran en imanes para altavoces, receptores telefónicos y en dispositivos para cierre de puertas y juguetería.

Por lo general, las ferritas son cerámicos susceptibles de aplicar en diferentes campos industriales y de ahí el interés en la síntesis masiva de estos sólidos. Por ejemplo, para el año 1968, en Japón la producción fue de alrededor de 3000 toneladas; en solo dos décadas el producido creció 3,5 veces, y en 1995 alcanzó

la cota de 12900 toneladas. En 1971, se inició la preparación de ferritas cuaternarias de manganeso y zinc, pero no tuvieron gran aceptación sino hasta 1977, cuando se obtuvieron con una alta pureza y homogeneidad y se mejoró sustancialmente la microestructura, hecho que permitió a Matsushita Electric Co. y al grupo Susimoto Special Metals Co., su aplicación en cabezas magnéticas. En este caso particular la ferrita tenía la composición  $Mn_{0,56}Zn_{0,32}Fe_{2,12}O_4$ , una estequiometría que se consiguió bajo condiciones de oxidación parcial.

Además de las aplicaciones descritas, las ferritas también se usan en la fabricación de electrodos sinterizados resistentes a la corrosión, en la preparación de depósitos de tinta seca (toners) para máquinas fotocopiadoras, absorbentes para gases y pigmentos. Una de las aplicaciones más desarrolladas en los últimos tiempos y en continuo perfeccionamiento, es la eliminación de metales pesados de sistemas acuosos contaminados. En la segunda mitad de la década de 1970, en la Universidad de Kyoto se estudió este tipo de aplicaciones con elevada eficiencia. De otra parte los polvos finos de ferritas complejas, obtenidas con diversidad de metales pesados poco lixiviables, se han utilizado como materiales para absorción de ondas electromagnéticas.

El objeto principal de este trabajo fue sintetizar óxidos cerámicos espinélicos, tipo ferrita, ( $CuFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$ ,  $CaFe_2O_4$ ,  $SrFe_2O_4$  y  $BaFe_2O_4$ ), mediante el método del ácido carboxílico, usando ácido cítrico como complejante y etilenglicol como agente de polimerización (formador de resina), incorporando en la estructura, en la posición que ocupa el ión A, iones correspondientes a elementos representativos y elementos de transición, con el fin de realizar un estudio comparativo, a nivel de textura, estructura y morfología, de este tipo de sólidos. Los compuestos precursores de los iones A y B fueron sales solubles (nitratos).

La idea consistió en efectuar un control cuidadoso de la proporción de los precursores de iones A y B (nitratos) los cuales se aplicaron en cantidades

estequiométricas dosificadas bajo agitación constante a una temperatura de 50°C, en presencia de ácido carboxílico (ácido cítrico). El conjunto se calentó a temperaturas mayores a 100°C, con lo cual se formó una resina polimérica que bajo incremento de temperatura dio paso a una espuma que bajo molienda y tratamiento térmico (1200°C) produjo las ferritas.

En el proceso del ácido carboxílico conocido como método de Pechini, método de polimerización o técnica citrato, se supone la existencia de un medio homogéneo que da lugar a un contacto íntimo de los precursores con lo cual, las condiciones térmicas disminuyen sustantivamente con respecto al método cerámico que es la vía tradicional para la síntesis de estos materiales; así, los productos resultantes son químicamente uniformes, porosos y cristalinos, si bien es factible obtener sinterizados, con alta densidad y estabilidad térmica.

La evaluación de las propiedades fisicoquímicas de cada sólido sintetizado, obtenido por el método del ácido cítrico, establece variables importantes y efectivas en la fijación de condiciones óptimas para la selección de precursores y la preparación de las ferritas deseadas. En este sentido, el examen de la influencia de cada uno de los precursores de iones A y B en la preparación de estos compuestos cerámicos, el agente de gelificación, el pH y las temperaturas de formación de resina y de calcinación, permiten obtener el mejor material (alta área superficial, cristalinidad, tamaño de partícula uniforme, buena capacidad de adsorción).

Para el desarrollo de este trabajo se planteó que el método del citrato es una alternativa conveniente para preparar óxidos mixtos de estructura tipo espinela (familia de las ferritas), tomando como motivo fijo el ión Fe (estado de oxidación de +3) y modificando el ión A (estado de oxidación de +2), entre algunos metales de transición y algunos elementos representativos y por tal motivo se tuvo como propósito general contribuir a la comprensión de la aplicación del método de formación de complejos con ácidos policarboxílicos en la obtención de óxidos

mixtos, con estructura espinélica, tipo ferrita, que ofrezcan potenciales aplicaciones tecnológicas. En tal sentido, se planeó la realización de un estudio comparativo, a nivel de textura, estructura y morfología, de ferritas obtenidas a partir de algunas sales de metales representativos (Mg, Ca, Sr, Ba) y de metales de transición (Ni, Cu, Co, Zn), por el método citrato.

## 2. ESTADO ACTUAL DEL TEMA

Los métodos químicos asociados a la ruta húmeda de preparación de sólidos parecen ser una buena alternativa para obtener partículas finamente divididas; con estas técnicas es posible superar las desventajas de la vía cerámica convencional. La alta demanda en la calidad de las ferritas y su alto rendimiento, especialmente para aplicaciones que requieren pérdidas eléctricas bajas a frecuencias altas, ha creado la necesidad de un método más apropiado para preparar, en términos de composición y de estructura, ferritas que tengan bajas pérdidas eléctricas y magnéticas <sup>[4]</sup>.

Las nanopartículas magnéticas han sido objeto de amplios estudios; ellas tienen aplicaciones tan diversas como la catálisis y la grabación magnética. Se han empleado muchas técnicas para preparar estas sustancias, algunos de tales métodos son los compuestos organometálicos, la coprecipitación y la microemulsión; sin embargo, la tendencia que tienen las partículas magnéticas con dimensiones nanométricas a formar aglomerados hace difícil evaluar su comportamiento; por ello, se suelen fijar en matrices (tipo sílica) que suprimen la aglomeración y las estabiliza.

La técnica del precursor citrato es un proceso de preparación simple que se usa para obtener partículas nanométricas, en la conformación de diferentes materiales magnéticos <sup>[5]</sup>, toda vez que la calidad y el desempeño de estos materiales, está fuertemente ligada a la microestructura del sólido; el control de la microestructura está asociado con la homogeneidad química, el tamaño de partículas, la porosidad, la distribución del tamaño de poro y el grado de sinterización.

Las espinelas tipo ferrita,  $MFe_2O_4$  ( $M = Mn, Mg, Zn, Ni, Co, Cd, \dots$ ), se usan ampliamente en aplicaciones magnéticas. Así por ejemplo, el  $MgFe_2O_4$ , que exhibe una histéresis rectangular doble, se aplica en el área de memorias, circuitos

digitales, dispositivos de microondas y en sistemas de radar; este sólido, de color azul, también se usa como pigmento cerámico. Rutinariamente, estas ferritas se sintetizan por vía seca (600 a 1100 °C) a partir de óxidos, hidróxidos o carbonatos; el mecanismo de formación de las espinelas está estrechamente relacionado con la difusión de los iones metálicos <sup>[6,7]</sup>. Recientemente se ha reportado la afinidad de algunas ferritas ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) por ciertos gases como el sulfuro de hidrógeno y el cloro, luego se han proyectado aplicaciones en el campo de los adsorbentes, de la catálisis y de los sensores de gases y de humedad <sup>[8]</sup>.

Como alternativa a la técnica de reacción en estado sólido, se han investigado numerosos métodos de la vía húmeda, que incluyen polimerización con ácidos carboxílicos, coprecipitación, procesamiento sol-gel, microemulsión, síntesis electroquímica, reacciones autopropagadas y síntesis hidrotérmica, para preparar ferritas, con distintos grados de éxito. Sin embargo, algunos de estos procesos complicados y costosos, sobre todo cuando los precursores son compuestos organometálicos, cuando se requieren grandes cantidades de disolvente ó cuando existe la necesidad de agregar surfactantes <sup>[8]</sup>.

El método del precursor carboxilatos (citrato, tartrato, lactato, propionato, etiléndiaminotetracetato) se ha usado en diversos escenarios para modificar con éxito las propiedades de numerosas ferritas. Tal parece que esta técnica permite modular algunas propiedades (magnéticas y eléctricas) de ferritas mixtas <sup>[9]</sup>, ya en si misma facilita el control de la composición química, genera homogeneidad, requiere temperaturas bajas, produce fases con alta pureza, regula la porosidad y permite un crecimiento uniforme de granos e induce gran estabilidad térmica <sup>[10]</sup>.

La ferrita de calcio, ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ) es un sólido de color rojo ladrillo con alta estabilidad térmica que también ha sido objeto de síntesis por el método de Pechini, modificado con etilenglicol; esta técnica ha permitido la obtención de polvos monofásicos por calcinación de los precursores a temperaturas comprendidas entre 800 y 1100°C; el

sólido así tratado presentó las características bandas de adsorción del color rojo en la región de 650 a 750 nm <sup>[11]</sup>.

La interacción del óxido férrico con el óxido de estroncio produce ferritas con distintas estequiometrías ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  y  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ ). Entre estos productos, se destaca la hexaferrita de estroncio ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), un óxido ferrimagnético, que cristaliza en el sistema hexagonal con 64 iones por celda unitaria (24 iones  $\text{Fe}^{3+}$ ), en 11 sitios de simetría diferentes (grupo espacial  $P63/mmc$ ). La hexaferrita de estroncio se usa ampliamente como material magnético duro y permanente en los medios de magnetofónicos alta-densidad y dispositivos de microondas <sup>[12]</sup>. En esta misma clase de materiales, también se incluyen las ferritas hexagonales de bario, que típicamente se obtienen por sinterización, a 1200 °C, de mezclas de  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y que tiene potenciales aplicaciones en la fabricación de imanes permanentes <sup>[13]</sup>; estos sólidos se clasifican en cinco tipos que dependen de la fórmula química y de la estructura cristalina, así: M ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), W ( $\text{BaM}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ), X ( $\text{Ba}_2\text{M}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ ), Y ( $\text{Ba}_2\text{M}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ) y Z ( $\text{Ba}_3\text{M}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ), siendo la del tipo M ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) una de las más estudiadas, de tal forma que entre diversos métodos de preparación también se ha utilizado el método citrato <sup>[14]</sup>; en este contexto, algunos autores han investigado la influencia del pH de las soluciones precursoras, en presencia de un exceso de ácido, sobre las propiedades magnéticas de la ferrita, cuando se prepara por procesamiento sol-gel y por autocombustión <sup>[15]</sup>.

Debido a sus características de fuerte anisotropía, alta saturación magnética, coercitividad y constante dieléctrica, la ferrita de cobalto,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , un pigmento de color azul intenso, tiene aplicaciones potenciales en el almacenamiento de información y la construcción de dispositivos magneto-ópticos; sin embargo, se prefieren las partículas nanométricas (10 nm) con distribución uniforme de tamaño. Algunas investigaciones han buscado incluir iones de tierras raras (Gd y Pr) en la estructura de la ferrita de cobalto, preparando precursores a través del método citrato, descomponiéndolos y calentando entre 800 y 900 °C; con ello no sólo decrecieron el

tamaño de cristalito (obtuvieron cristales con dimensiones de 6 a 8,8 nm), sino que además disminuyeron la temperatura de Curie [16]. La ferrita de cobalto ordinaria es una espinela cúbica inversa, del tipo  $(\text{Fe}^{3+})[\text{Co}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ , en la que el grado de inversión aparece asociado con el método de preparación. Las películas delgadas de ferrita de cobalto también han sido objeto de numerosas investigaciones en virtud de sus aplicaciones en dispositivos para almacenamiento de información; en estas películas la ferrita tiende a formar estructuras, con los sitios octaédricos ocupados por ocho iones  $\text{Co}^{2+}$  y ocho iones  $\text{Fe}^{3+}$ , mientras tanto, los sitios tetraédricos están ocupados por ocho iones  $\text{Fe}^{3+}$ ; luego, se hace evidente una tensión dominante como consecuencia de la anisotropía; las selecciones de sustratos (soportes) con diferentes parámetros de celda, hace posible cambiar la orientación de las películas, por ende la magnitud de la tensión y las propiedades magnéticas [17, 18].

La ferrita de níquel,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , es un material que tiene varias aplicaciones en dispositivos para el manejo de microondas. Sus partículas, a escala nanométrica, se han obtenido por reacciones de autocombustión a partir de citratos [19], vía cerámicos (calcinación a 1300 °C), método citrato y procesamiento sol-gel, si bien con estas dos últimas técnicas también se producen partículas de sistemas ternarios [19]. El método del precursor de citrato se ha usado con éxito para sintetizar  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; en esta técnica, el carboxilato se descompone en aire, en tres etapas: deshidratación del precursor (pérdida de agua de coordinación), formación de un complejo acetona dicarboxilato y destrucción de los grupos carboxilo entre 200 y 320 °C, para dar paso a la formación de la ferrita. En algunos casos se han obtenido sólidos con tamaños de partícula de 5,9 nm y áreas superficiales de  $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [20]; sin embargo, aún persisten problemas de irregularidad de morfología y de aglomeración de partículas. Las principales aplicaciones de las ferritas de níquel se encuentran en sensores de gas y soportes catalíticos [21].

Las partículas finamente divididas de ferrita de cobre,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , han mostrado su efectividad como adsorbentes y catalizadores, particularmente en la remoción de colorantes azoicos de medios acuosos. También se ha encontrado que este material,

de naturaleza magnética, promueve reacciones de combustión de CO y de hidrocarburos ligeros; además, es útil en la mineralización de contaminantes orgánicos en efluentes acuosos, gaseosos ó en sólidos (suelos) [22].

Sin lugar a dudas, después del  $MgAl_2O_4$ , una de las espinelas más estudiadas es la ferrita de zinc ( $ZnFe_2O_4$ ) y con este propósito se han ensayado diversos métodos de síntesis; con algunas técnicas se ha comprobado que los nanocristales (7 a 23 nm) de ferrita se forman a temperaturas relativamente bajas. El método de Pecchini (ácido cítrico y etilenglicol), también se ha usado con éxito para la preparación de ferritas de zinc, bajo el precepto de que esta ruta puede producir cristales nanométrico; en efecto, se ha verificado que el proceso permite un buen control del tamaño del cristalito, cuya formación tiene lugar a partir de los 200 °C, en un tiempo de calcinación corto [23]; las evidencias de esta reacción provienen de la difracción de rayos X, gracias a la reflexiones que surgen en posiciones cercanas a  $32^\circ$   $2\theta$ .

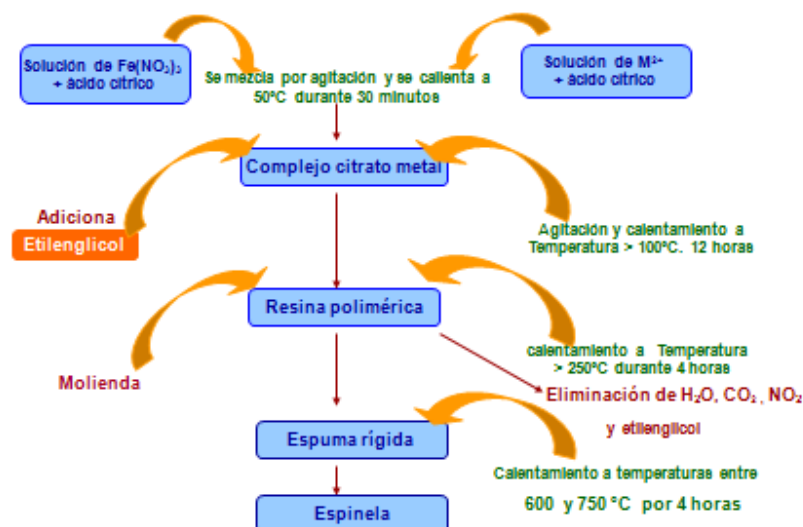
La ferrita de zinc es una espinela normal, con iones  $Zn^{2+}$  dispuestos en los sitios tetraédricos e iones  $Fe^{3+}$  emplazados los sitios octaédricos. Es un material importante, de comportamiento magnético anómalo, semiconductor, que tiene aplicaciones en catálisis heterogénea (deshidrogenación de buteno), en fotocatalisis (tiene habilidad para adsorber la luz visible), en procesos de adsorción, en fotoquímica (para la producción de hidrógeno), en electroquímica y como pigmento. Los métodos convencionales para la obtención de  $ZnFe_2O_4$  involucran las reacción entre ZnO y  $Fe_2O_3$ , a 1100 °C, en atmósfera oxidante (oxígeno), por varias horas; la presencia de fases intermedias y defectos cristalinos en el sólido dependen significativamente de la presión parcial de oxígeno; ciertamente el grado de conversión a la ferrita de zinc se incrementa con el aumento de la presión de oxígeno [24–26]; existen sin embargo varias referencias sobre investigaciones en las cuales se ha utilizado el precursor citrato para sintetizar ferrita de zinc y ferritas mixtas de níquel y zinc [27, 28].

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 PREPARACIÓN DE LOS SÓLIDOS

En este trabajo se prepararon óxidos policatiónicos, con estructura tipo espinela, utilizando la técnica de polimerización con ácido carboxílico, también conocido con el nombre de método de Pechini modificado. Para tal efecto, se partió de los correspondientes nitratos de hierro, magnesio, calcio, estroncio, cobalto, níquel, cobre y zinc, todos ellos de calidad analítica (Merck); de igual forma, se utilizó ácido cítrico y etilenglicol, grado analítico. En todos los casos el agua utilizada para efectos de preparar las disoluciones fue agua doblemente destilada y desionizada. Las disoluciones de los distintos metales se prepararon a concentraciones nominales de 0,1M y para efectos de dosificar con precisión las cantidades requeridas, se valoraron con EDTA (sal trisódica) en presencia de indicadores apropiados.

Tal como se muestra en la Figura 3, la metodología utilizada para preparar las distintas espinelas consistió en las siguientes etapas: **1.** Mezclado de las disoluciones de nitrato de hierro y del nitrato del ion M ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ ), **2.** Calentamiento a 50 °C y adición del ácido cítrico (sólido ó disuelto en agua), agitación vigorosa, **3.** Adición de etilenglicol, calentamiento a 80 °C durante 12 horas, obtención del medio viscoso, **4.** Eliminación de disolvente (agua) e incremento de la temperatura, 100 a 120 °C, **5.** Separación de la resina polimérica, enfriamiento y formación de una espuma sólida, **6.** Descomposición del gel sólido a 250 °C, 4 horas, molienda, **7.** Calcinación de los precursores entre 600 y 750 °C, 4 horas. El montaje utilizado consistió en un reactor de vidrio, el cual lleva acoplado un sistema de reflujo, ajustado con un termómetro y unido a un embudo de adición normalizado.



**Figura 3.** Esquema para preparación de sólido tipo espinela (ferrita) por el proceso citrato.

A partir de una evaluación detenida de las variables que pueden incidir sobre la composición, la estructura, la morfología y la textura de los sólidos objeto de este trabajo, se decidió evaluar el efecto de la naturaleza de los iones A, tomando para ello 4 iones de elementos alcalinotérreos (Mg, Ca, Sr y Ba) y 4 iones de elementos de transición del bloque *d* (Co, Ni, Cu y Zn). En consecuencia, se prepararon ocho óxidos mixtos policatiónicos, que luego se sometieron a distintas técnicas de caracterización fisicoquímica con el fin de establecer la presencia de estructuras tipo espinela.

### 3.2 CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LOS SÓLIDOS

Con el propósito de evaluar algunas propiedades fisicoquímicas de los materiales sólidos obtenidos, susceptibles de utilizar como soportes catalíticos, como catalizadores, como pigmentos, como absorbentes o simplemente como relleno,

se les sometió a distintas pruebas de caracterización con el propósito de determinar la estructura, la textura, la morfología de las partículas y la composición química.

### **3.2.1 Evaluación de textura**

Teniendo en cuenta la pretensión de obtener materiales particulados porosos se hizo pertinente analizar ciertas propiedades como el área superficial, la distribución de tamaño de poro, el volumen total de poro y la revisión de la posible microporosidad; para tal efecto se obtuvieron isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K. El equipo utilizado fue un analizador de área superficial Micromeritics Gemini IV. La aplicación del denominado método BET, a presiones relativas comprendidas entre 0,05 y 0,30 permitió obtener el área superficial, mientras que a partir del anillo de histéresis, que regularmente se obtuvo a altas presiones relativas, se cuantificó la distribución de tamaño de poro (PSD), volumen de poro, y área de poro por el método BJH.

### **3.2.2 Determinación de estructura**

La formación de espinelas y la presencia de óxidos residuales se examinó mediante difracción de rayos X. Los análisis se efectuaron entre 5 y 75  $2\theta$ , con pasos de 0,02 ( $2\theta$ ) y tiempos de paso de 3s. El tamaño de cristales se determinó aplicando la ecuación de Debye Scherrer. A partir de los correspondientes índices ( $hkl$ ), se obtuvieron los parámetros de red cristalina. Para estos análisis se utilizó un difractómetro X'pert PRO PANalytical MPD, con ánodo de cobre  $Cu_{K\alpha}$  ( $\lambda_1 = 1,540598\text{\AA}$ ), preparando pastillas de dichos sólidos en un portamuestras de aluminio de 0,0023 m de diámetro y 0,050 m de altura o en su defecto, en caso de que la cantidad de sólido fuese insuficiente para la preparación de una pastilla, a partir de la adición de acetona al sólido sintetizado para formar una suspensión, que luego se secó a temperatura ambiente hasta obtener una fina película. Para la

identificación de las fases cristalinas obtenidas en la síntesis de cada sólido tipo espinela se usó la base de datos de los programas X Powder Ver.2004.04.33 y SofX'Pert High Score Plus.

### **3.2.3 Análisis morfológico**

La granulometría y la morfología de las partículas se examinó mediante microscopía electrónica de barrido; para tal efecto, los sólidos finamente divididos se homogenizaron con relación al tamaño de partícula, se cubrieron con una película delgada de oro depositada con CVD (Deposición de Vapor por Combustión Química)

y se observaron a magnificaciones comprendidas entre 2500 y 20000 X. Para tal efecto se empleó un microscopio HITACHI modelo S-2500.

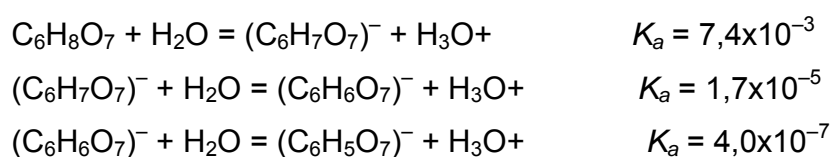
### **3.2.4 Análisis EDS en la modalidad EDX**

En cada caso, para efectos de establecer la composición química, los sólidos finamente divididos se homogenizaron con relación al tamaño de partícula, se cubrieron con una película delgada de oro (depositada con CVD) y se les aplicó la técnica de microsonda EDS (Espectroscopia Dispersiva de Energía), en la modalidad EDX (Análisis de rayos X por dispersión de energía) con el cual se efectuó un análisis semicuantitativo de la composición, para este análisis se empleó una sonda EDX ThermoNoran, modelo System Six, con posibilidad de detectar de elementos livianos.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se exploraron las posibilidades que ofrece el método de Pechini, como una técnica de la ruta húmeda en la preparación de sólidos particulados del tipo espinela. Este proceso, inventado por Maggio Pechini en 1967 (U.S. Patent 3330697), supone como punto de partida una mezcla de disoluciones acuosas de un ion metálico y un ácido carboxílico, de la forma  $\alpha$ -hidroxicarboxílico, como el ácido cítrico, el ácido tartárico y el ácido láctico; en este medio el ión metálico tiene muchas posibilidades de formar compuestos de coordinación con el ácido carboxílico; luego, la adición de un polihidroxiálcohol (etilénglicol, propilénglicol, glicerina) facilita la esterificación con los grupos carboxilato libres para formar una red polimérica, homogénea y soluble, que al juntarse con otro sistema de la misma naturaleza facilita un buen contacto (casi a nivel molecular) de iones precursores de fases sólidas.

En primer lugar, conviene examinar algunas propiedades del ácido cítrico cuya fórmula molecular se puede poner como  $C_3H_4(OH)(COOH)_3$  ó de otra forma como  $C_6H_8O_7$ . Glusker <sup>[29]</sup> ha destacado que en disolución acuosa, el ácido cítrico se disocia de acuerdo con los siguientes equilibrios:



Incluso se plantea que a pH básico se ioniza el grupo hidroxilo que está unido al carbono 2, con una constante de acidez del orden de  $5,01 \times 10^{-14}$ . En este sentido y para el caso de los iones de metales del grupo IIA utilizados en este trabajo se admite que proceden de sales (nitratos) neutras que no hidrolizan fácilmente; luego, el pH inicial del medio estará marcado por la presencia del ácido cítrico. Suponiendo una concentración de ácido cítrico del orden de 0,1M y descartando la

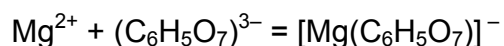
incidencia de la segunda constante de ionización (por efecto del ión común), se puede demostrar que el pH de la disolución en la cual se forma el compuesto de coordinación debe ser del orden de 1,6.

Para el caso de los iones de metales de transición es demostrable que estas especies se hidrolizan en disolución acuosa:

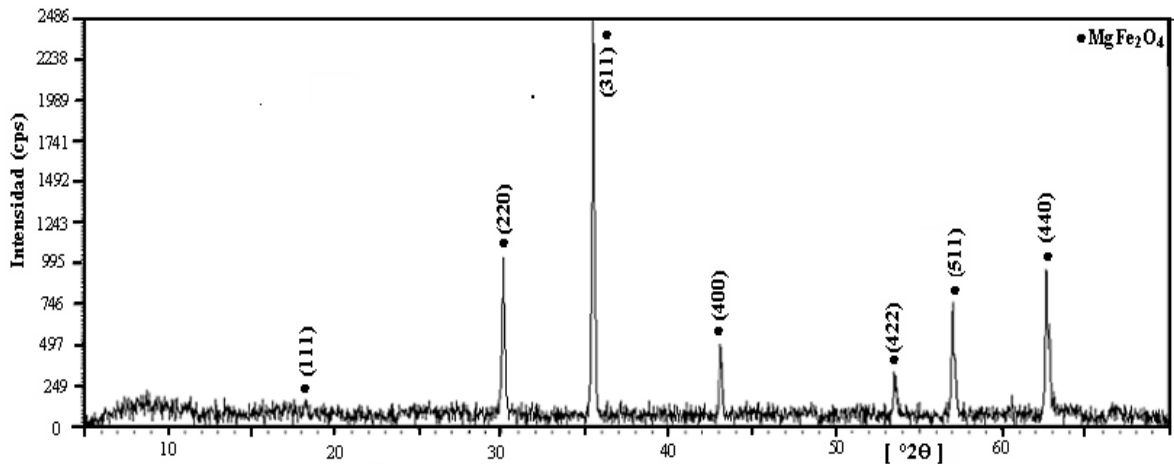


Luego, el pH de las disoluciones de sales de metales de transición es ácido y en definidas cuentas el medio de reacción en el cual interactúa el ácido cítrico con el ión metálico también será ácido.

En principio, la reacción del ión  $\text{Mg}^{2+}$  con ácido cítrico se puede representar a través de la siguiente ecuación:



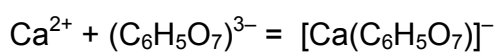
A partir de un medio que contenía ácido cítrico y una fuerza iónica de 0,5 M, Meyer encontró una constante de estabilidad de  $2,19 \times 10^3$  para el ión complejo  $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-$ . Infortunadamente no fue posible localizar información sobre la estructura del mencionado compuesto de coordinación. A partir del diagrama de fases establecido por Phillips *et al.* <sup>[30]</sup>, es posible predecir que por el método cerámico, el sistema  $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  evoluciona hacia la magnesioferrita para composiciones superiores al 76% en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y temperaturas comprendidas entre 1000 y 1720 °C. Este compuesto tiene un punto de fusión incongruente del orden de 1722 °C.



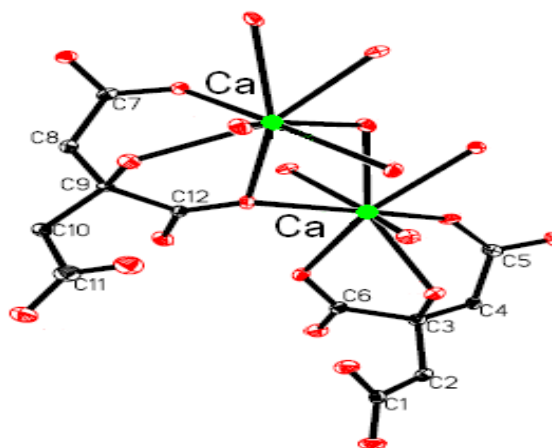
**Figura 4.** Patrón DRX obtenido para el sistema MgFe, sintetizado por el método citrato y calentado a 750°C durante 4 horas.

En este trabajo, el sólido identificado como MgFe presentó como fase mayoritaria la ferrita de magnesio. En el difractograma de la Figura 4, la estructura  $MgFe_2O_4$  se caracteriza por picos representativos localizados en 18,25; 30,11; 35,47; 43,11; 53,50; 57,02 y 62, 61 grados  $2\theta$ . La confrontación con las bases de datos del ICCD mostró que la mencionada fase tiene reflexiones que corresponden a los planos cristalinos (111), (220), (311), (400), (422), (511) y (440), respectivamente (JCPDS 73–2410); luego, el sistema cristalino es cúbico y el grupo espacial es  $fd-3m$ . Estos hechos concuerdan muy bien con el patrón encontrado por Deng *et al.* [31], dan cuenta que el producto formado, corresponde efectivamente a la  $MgFe_2O_4$  sin impurezas detectables. Adicionalmente fue posible determinar que el tamaño de cristalito es de 40 nm para la línea de mayor intensidad.

Desde el punto de vista de la química de la coordinación, la interacción entre el ion citrato, un ligando tetradentado y el ion calcio se puede representar a través de la siguiente ecuación:



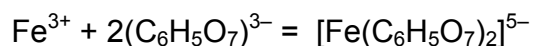
En la estructura propuesta por Wang *et al.* [32] que se representa en la Figura 5 es evidente una organización polimérica del tipo  $[\text{Ca}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ . Es claro que la relación ión–ligando es 1:1 y que el calcio adopta un número de coordinación 8.



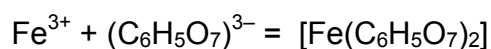
**Figura 5.** Estructura del complejo citrato de calcio,  $[\text{Ca}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n$ , tomado y adaptado del trabajo de Wang *et al.* [32].

Utilizando electrodos selectivos para ion calcio, Singh *et al.* [33], determinaron que la constante de estabilidad para el compuesto de coordinación calcio–citrato oscila entre  $6,8$  y  $7,1 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$  para temperaturas comprendidas entre  $18$  y  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ .

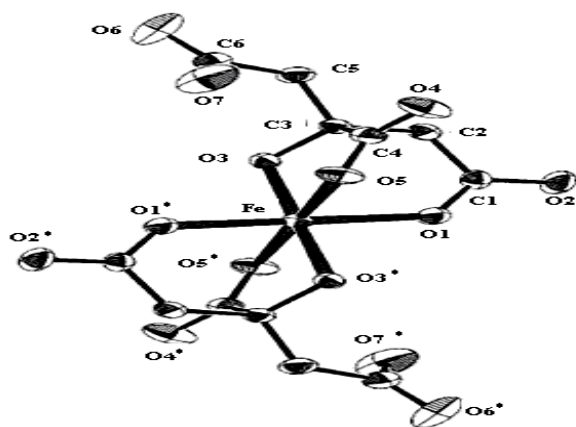
De acuerdo con Matzapetakis *et al.* [34], a pH 8 y relación molar 1:2, el ión  $\text{Fe}^{3+}$  reacciona con el ácido cítrico para dar un compuesto amarillo, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Si la proporción molar  $\text{Fe}^{3+}$ –ácido cítrico es 1:1, la reacción se puede representar por la ecuación [35,36,37] :



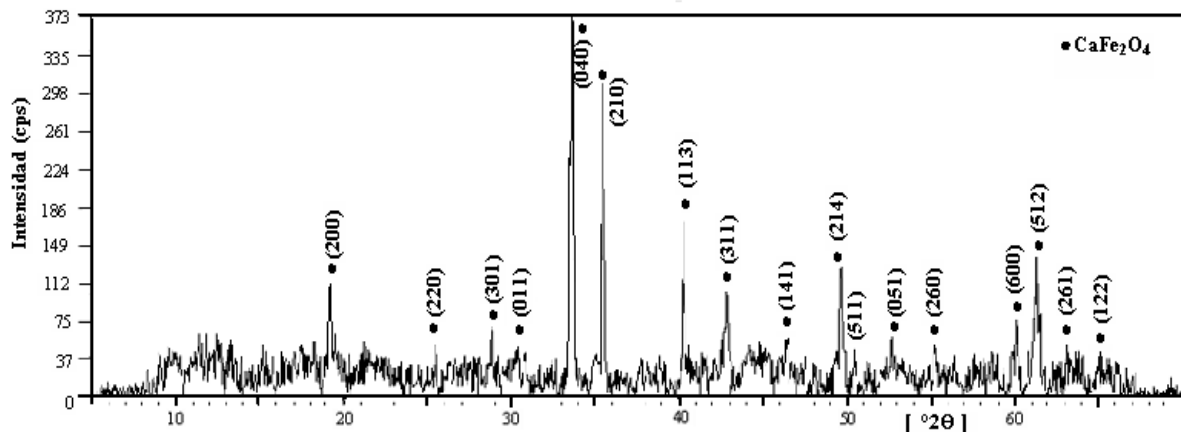
Que corresponde con una constante de estabilidad  $\beta = 1,995 \times 10^{13}$  para una fuerza iónica de 0. En la estructura espacial, visualizada de acuerdo a los diagramas ORTEP (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot), el ion  $\text{Fe}^{3+}$  exhibe una coordinación octaédrica unida a dos ligandos de citrato, tal como se muestra en la Figura 6.



**Figura 6.** Diagrama ORTEP del anión  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^{5-}$ . Tomado del trabajo de Matzapetakis *et al.* [34].

Con relación al sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ , Phillips y Muan [38], estudiaron el diagrama de fases encontrando que el compuesto  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  emerge por encima de los  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  con un punto de fusión incongruente a  $1223\text{ }^\circ\text{C}$ , para una composición cercana al 26% en CaO.

Tal como se muestra en la Figura 7 en este trabajo se prueba que el tratamiento térmico, a  $750\text{ }^\circ\text{C}$ , de un sistema de precursores de hierro y calcio obtenido por el método de Pechini, produce una fase predominante del tipo espinela ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ).

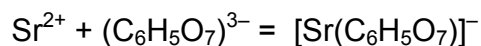


**Figura 7.** Patrón DRX obtenido para el sistema CaFe, sintetizado por el método citrato y calentado a 750°C durante 4 horas.

En efecto, al comparar cada uno de los picos de difracción obtenidos con los patrones existentes en las bases de datos de la ICCD (tarjeta JCPDS 32–0168) se constató la presencia de una fase cristalina mayoritaria cuyas reflexiones son compatibles con una espinela directa del tipo  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ . El difractograma de la figura 5 muestra picos localizados a ángulos  $2\theta$  de 19,22; 33,58; 35,49; 40,30; 42,79; 49,70 y 61,19°. La indexación de estas señales, conduce a establecer la correspondencia con los planos cristalinos (200), (040), (210), (113), (311), (214) y (600), respectivamente; estos índices son compatibles con un sistema cristalino cúbico y grupo espacial  $Pnam$ , datos que concuerdan muy bien con los resultados aportados por Candeia *et al.* <sup>[11]</sup>. La aplicación de la ecuación de Debye–Scherrer, tomando como base la línea más intensa, conduce a generar que el tamaño de cristalito de este sólido es de 28 nm.

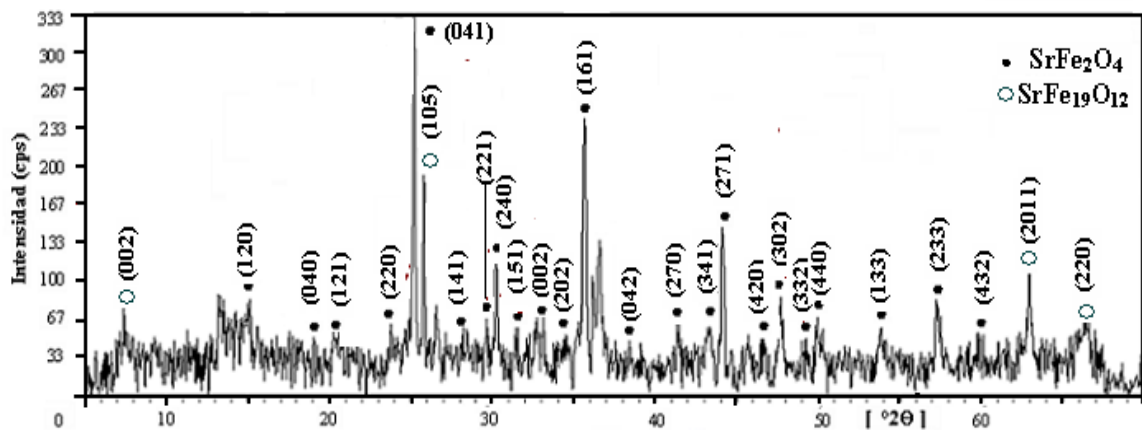
Aunque no se encuentra mucha información sobre la naturaleza del citrato de estroncio, Zacharias y Glusker<sup>[39]</sup> determinaron la estructura cristalina de un compuesto con fórmula  $\text{Sr}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5$ . En esta sustancia (cuya figura no se muestra), uno de los iones estroncio está coordinado con 8 átomos de oxígeno, el segundo con nueve y el tercero con 10; dos de los iones estroncio se unen a los

iones citrato de forma tridentada. Para el citrato de estroncio, Schubert y Richter [40], determinaron una constante de estabilidad  $\beta = 6,457 \times 10^2$  a 25 °C, de acuerdo con la siguiente reacción:



En términos de diagramas de equilibrio, Fossdal *et al.* [41], han mostrado que por debajo de 1150 °C, el sistema SrO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se puede interpretar como un conjunto pseudobinario con tres fases estables: Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7-□</sub>, SrFeO<sub>3-□</sub> y SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. A partir de estos resultados, es evidente que la interacción entre el óxido de estroncio y el óxido férrico es compleja ya que depende de la composición del sistema, de la temperatura y de la presencia de oxígeno; sin embargo, Kahlenberg y Fischer [42] han puesto en evidencia la existencia del sistema SrFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, el cual obtuvieron a partir de un sistema ternario SrO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

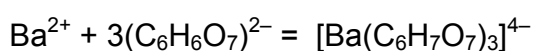
En este trabajo se muestra que la fase mayoritaria obtenida para el sólido SrFe presenta señales de difracción localizadas en 15,12; 25,18; 31,45; 32,71; 35,65; 41,45 y 47,73 grados 2 $\theta$ , tal como se enseña en la Figura 8. Estas líneas son compatibles con los planos (120), (041), (151), (002), (161), (042) y (302), respectivamente, de acuerdo con el patrón identificado con la tarjeta JCPDS 48–0156 del ICCD. En consecuencia, se identifica un sistema cristalino ortorrómbico, con grupo espacial *Pbc21*, correspondiente a la espinela SrFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que se ajusta a los datos encontrados por Volker y Fischer [43]. Sin embargo, en el difractograma también se revela la presencia de una segunda fase, en menor proporción, que corresponde a la estructura SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (clasificada en el JCPDS con la tarjeta 72–0739), encontrada también Xu *et al.* [44].

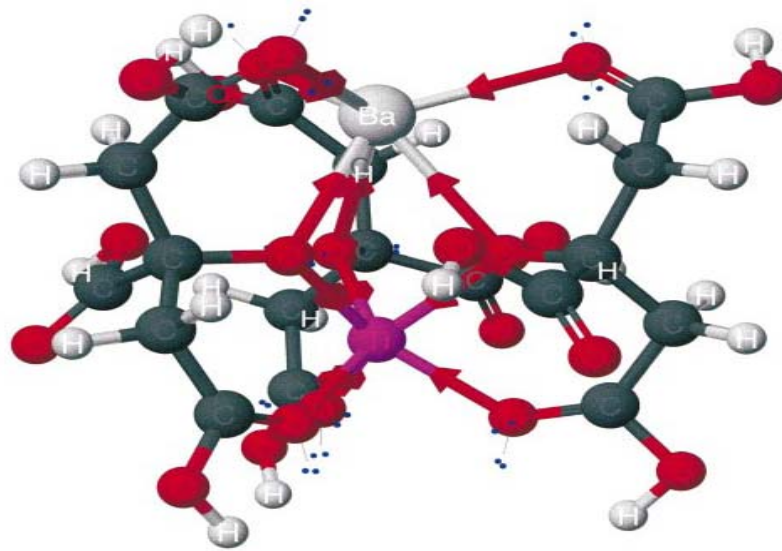


**Figura 8.** Patrón DRX obtenido para el sistema SrFe, sintetizado por el método citrato y calentado a 750°C durante 4 horas.

Recientemente Rakshit *et al.* [12], encontraron que el tratamiento de Sr<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> con exceso de ácido cítrico y posterior tratamiento de los geles a 1273 K produce una mezcla de las fases Sr<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, SrFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Sr<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Sr<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; sin embargo, la diferencia concreta entre estas preparaciones y el método utilizado en este trabajo es la adición del agente de polimerización (etilenglicol). De otra manera, a partir de la señal más intensa para la fase espinela, se determinó un tamaño de cristalito de 32 nm.

Lo más cercano que hasta ahora se puede encontrar en la bibliografía con relación a la estructura del complejo bario–citrato está contenido en el trabajo de Kikahana *et al.* y se refiere al citrato de bario y titanio. Tal como lo proponen estos investigadores, a partir de la Figura 9 se colige que el ion Ba<sup>2+</sup> se une a tres moléculas de citrato de tal forma que se configura un compuesto del tipo Ba(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O. Luego, con base en esta hipótesis la interacción entre el ácido cítrico y el ion bario puede representarse por la siguiente ecuación:



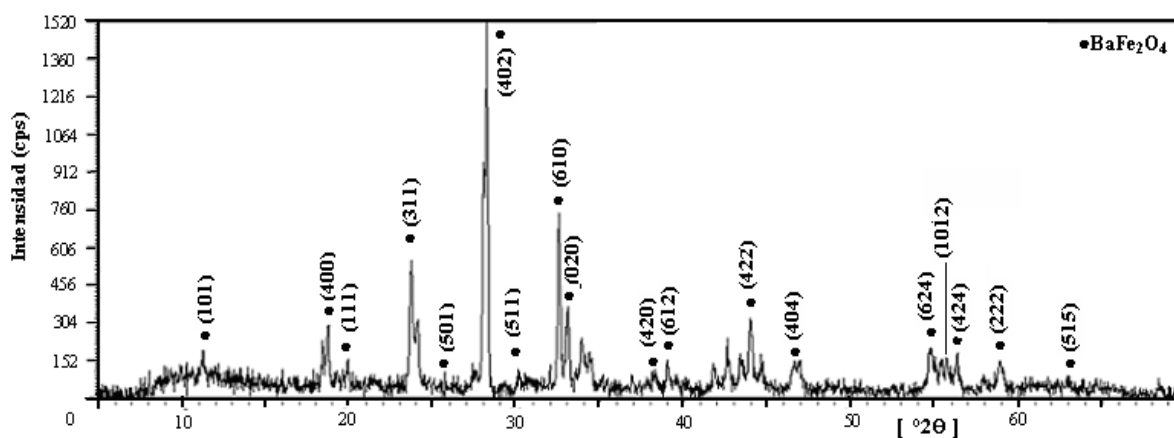


**Figura 9.** Modelo para la estructura del ion  $[\text{BaTi}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_3]^{4-}$ . Tomado del trabajo de Kikahana *et al.* [45].

Al evaluar la interacción entre el bario y el ácido cítrico, Schubert [46] encontró una constante de formación relativamente pequeña, de  $3,467 \times 10^2$ , para una fuerza iónica de 0,16 M (como NaCl), a pH de 7,2 y 25 °C.

En otro sentido, Goto y Takada [47], estudiaron el sistema  $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  y mostraron que por encima de 780 °C, para composiciones cercanas al 50% en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , evoluciona la fase  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  con un punto de fusión congruente del orden de los 1500 °C. En este mismo sentido, Sloccari [48], comprobó la existencia de la fase espinela entre 750 y 1250 °C, Pouillard *et al.* [49], probaron que a temperaturas menores de 880 °C se forma la fase  $\square-\text{BaFe}_2\text{O}_4$ . Todos estos estudios se realizaron preparando las ferritas por el método cerámico. En la Figura 10, se muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido para el sólido BaFe. En este espectro, las señales más intensas corresponden a la fase ferrita de bario,  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ . Las líneas de difracción se ubican en posiciones 11,24; 18,72; 23,71; 28,22; 32,53; 33,05 y 43,97 grados  $2\theta$ ; la comparación con el patrón JCPDS 46-0113 [50], produce los índices de Miller (101), (400), (311), (402), (610), (020) y

(422); el sistema cristalino es ortorrómbico y el grupo espacial es  $Bb21m$ . Aún así, el difractograma permite distinguir impurezas que se relacionan con excedentes de  $Fe_2O_3$ ; no se detectan residuos de  $BaO$ , luego la presencia del óxido férrico puede atribuirse a dificultades en la dosificación del precursor de hierro. El tamaño de cristalito, calculado con la ayuda de la ecuación de Debye–Scherrer, resultó ser de 26 nm para el pico de mayor intensidad.



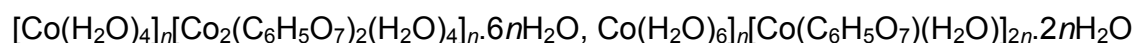
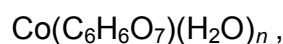
**Figura 10.** Patrón DRX obtenido para el sistema BaFe, sintetizado por el método citrato y calentado a 750°C durante 4 horas.

En la Tabla 1 se muestran los principales hallazgos, de tipo estructural, para los materiales obtenidos utilizando iones de metales alcalinotérreos (Mg, Ca, Sr, Ba), hierro y ácido cítrico como precursores. En todos los casos se verifica que el tratamiento térmico de los geles generados por la vía de la formación de complejos con ácido cítrico y posterior polimerización con etilenglicol (método de Pechini), a 750 °C durante 4 horas, produjo fases espinélicas si bien, el sistema  $SrO-Fe_2O_3$  revistió especial complejidad en la medida en que se produjo una fase del tipo  $Sr_2Fe_{12}O_{19}$ . La mayoría de los sólidos, con excepción de la ferrita de magnesio, cristalizaron en el sistema ortorrómbico.

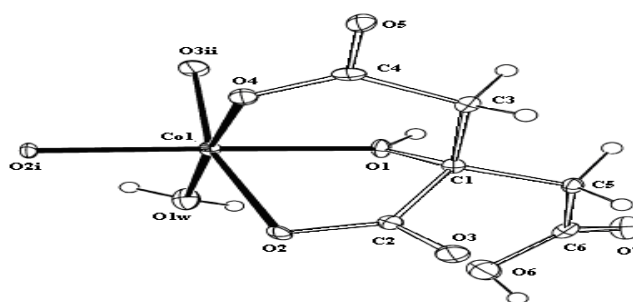
SÓLIDO	FASE MAYORITARIA	IMPUREZAS (DRX)	TAMAÑO CRISTAL nm	TARJETA JCPDS	SISTEMA CRISTALINO	GRUPO ESPACIAL
MgFe	MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ND	40	73-2410	Cúbico	<i>fd-3m</i>
CaFe	CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ND	28	32-0168	Ortorrómbico	<i>Pnan</i>
SrFe	SrFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SrFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	32	48-0150	Ortorrómbico	<i>Fbc2f</i>
BaFe	BaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26	46-0113	Ortorrómbico	<i>Bb2f.m</i>

**Tabla 1.** Parámetros estructurales de ferritas de metales alcalinotérreos, sintetizadas por el método de polimerización con ácido carboxílico.

A partir de las investigaciones realizadas por Zhou *et al.* [51] quienes evaluaron la interacción en disolución acuosa del Co<sup>2+</sup> con ácido cítrico, a pH comprendido entre 1 y 4, se sigue que como producto de esta reacción se pueden generar 3 complejos poliméricos que responden a las siguientes fórmulas:

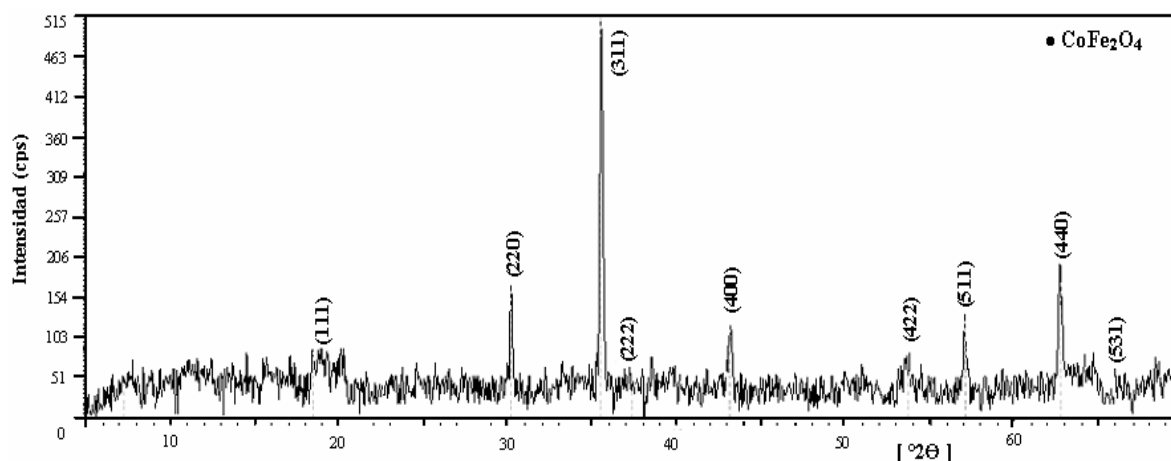


El diagrama ORTEP para el complejo  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_n$ , que se obtuvo a pH 2,0 y que aparentemente es el compuesto de coordinación más sencillo, se muestra en la Figura 11. En este sistema, el citrato se coordina en forma tridentada a través del  $\square$ -hidroxilo, del  $\square$ -carboxilo y del  $\square$ -carboxilo como una característica básica.



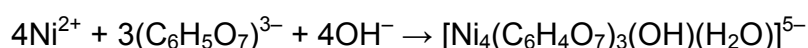
**Figura 11.** Modelo para la estructura del complejo  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_n$ . Tomado del artículo de Zhou *et al.* [51].

La referencia más cercana, que es posible ubicar con relación al diagrama de fases del sistema  $\text{CoO-Fe}_2\text{O}_3$ , corresponde al trabajo realizado por Robin [52]. Según esta investigación, las espinelas se forman para distintas composiciones a temperaturas superiores a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  y para contenidos atómicos de cobalto inferiores al 33% la espinela emerge con impurezas de  $\square\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; entre el 33 y el 50% de carga de Co la espinela es metaestable y por arriba del 50% en cobalto se produce un sólido integrado por dos espinelas. Para aclarar un poco esta situación, en la Figura 12 se destaca el difractograma de rayos X obtenido para el sólido CoFe. En esta figura se destacan picos localizados en las posiciones 18,38; 30,19; 35,52; 43,21; 53,58; 57,05 y 62,69, que de acuerdo con el patrón del registro JCPDS se asignan a planos cristalográficos con índices de Miller (111), (220), (311), (422), (400), (511) y (440), respectivamente. Al igual que las espinelas de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) y zinc ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), la ferrita de cobalto sólido obtenida cristalizó en el sistema cúbico, con grupo espacial es el  $fd-3m$ , hecho que concuerda mucho con otros resultados de la bibliografía [53] y [54]. El máximo tamaño de cristal obtenido aplicando la ecuación de Debye Scherrer es de 33 nm.



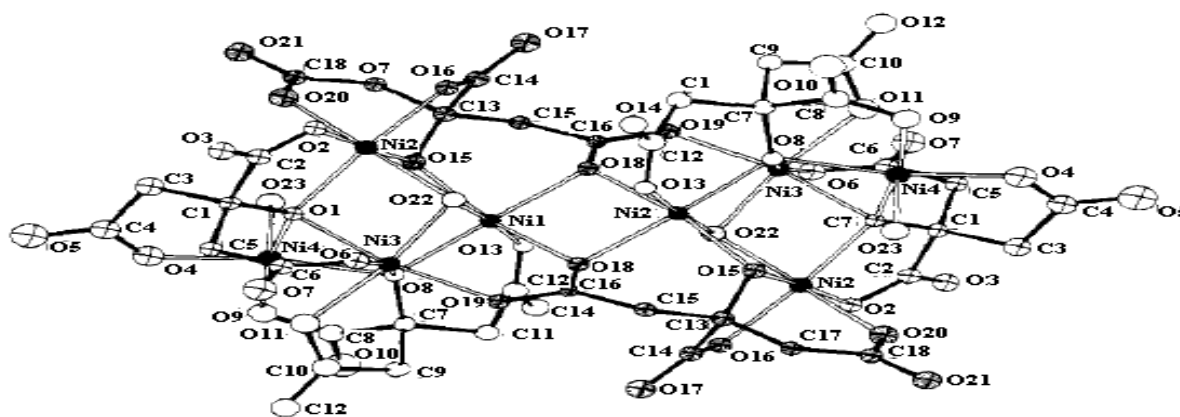
**Figura 12.** Patrón DRX obtenido para el sistema CoFe, sintetizado por el método citrato y calentado a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas.

Tal parece que la coordinación de algunos iones de metales de transición con el ácido cítrico produce iones complejos cuyas estructuras son literalmente más complicadas que aquellas que se obtienen con iones de elementos representativos. Así por ejemplo, Strouse *et al.* [55] han mostrado que en medio básico el ión  $(C_6H_4O_7)^{4-}$  (tetraionizado) interactúa con  $Ni^{2+}$  formando complejos aniónicos grandes, en concordancia con una reacción del tipo:



Cuya organización espacial discreta se puede representar de acuerdo con la Figura

13.

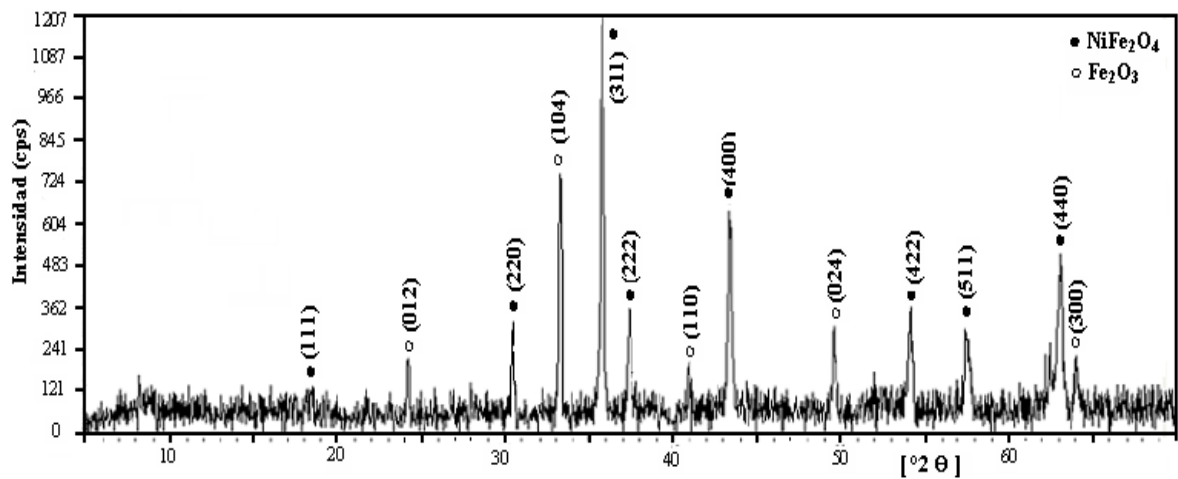


**Figura 13.** Representación espacial discreta del ión complejo  $[Ni_4(C_6H_4O_7)_3(OH)(H_2O)]^{5-}$  que se produce en medio alcalino. Tomado y adaptado del artículo de Strouse *et al.* [55]

Sin embargo, es de suponer que en virtud de la distribución de especies citrato, a pH neutro ó ácido la interacción entre el ácido cítrico y el níquel sea diferente. En el desarrollo de una investigación sobre la biodegradación del citrato de níquel, Arokiasamy *et al.* [56], adoptaron las siguientes constantes termodinámicas para los distintos complejos de níquel–citrato, estimados para una fuerza iónica de 0,1M:  $K = 1,66 \times 10^6$  para  $[Ni(C_6H_5O_7)]^-$ ,  $K = 1,23 \times 10^4$  para  $Ni(C_6H_6O_7)$ ,  $K = 1,35 \times 10^2$  para  $[Ni(C_6H_7O_7)]^+$ , y  $K = 1,26 \times 10^2$  para  $[Ni(C_6H_5O_7)_2]^{2-}$ . Desafortunadamente no fue

posible localizar mayor información sobre la estructura de estos iones por lo que constituyen una oportunidad de estudio en futuras investigaciones.

A partir del estudio de fases realizado por Pelton *et al.* [57] (sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ , alto vacío), es posible predecir que para una composición del 33% en NCO, la espinela evoluciona a partir de los 707 K (434 °C), como un compuesto que tiene un punto de fusión incongruente a 1205 K. A cargas mayores de NiO y temperaturas inferiores 1068 K (795 °C) el sistema produce la fase espinela y NiO.

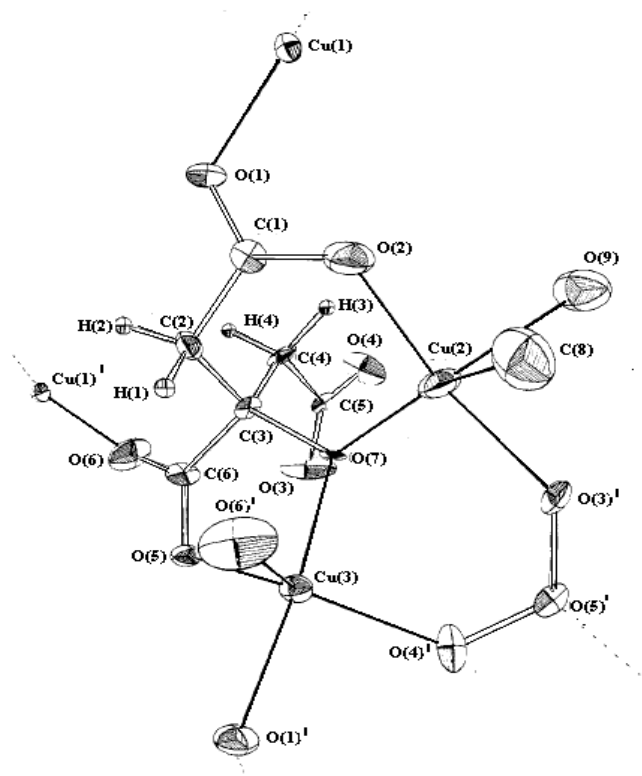


**Figura 14.** Patrón DRX obtenido para el sistema NiFe, sintetizado por el método citrato y calentado a 750°C durante 4 horas.

Tal como se muestra en la Figura 14, el difractograma de rayos X obtenido para el sólido NiFe muestra señales importantes ubicadas en ángulos 18,54; 30,40; 35,76; 43,40; 54,16; 57,44 y 63,03 grados  $2\theta$ . Por comparación con patrones de difracción de la ICCD se pudo establecer que estos picos corresponden a planos cristalográficos que poseen índices de Miller (111), (220), (311), (400), (422), (511) y (440), respectivamente. En consecuencia de lo observado, el material obtenido cristalizó en un sistema cúbico, grupo espacial  $fd-3m$  y correspondió a la fase  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , ferrita de níquel, con alto grado de consolidación, de acuerdo con las investigaciones de Rashad *et al.* [58] y Wang [59]; aún así, en esta preparación

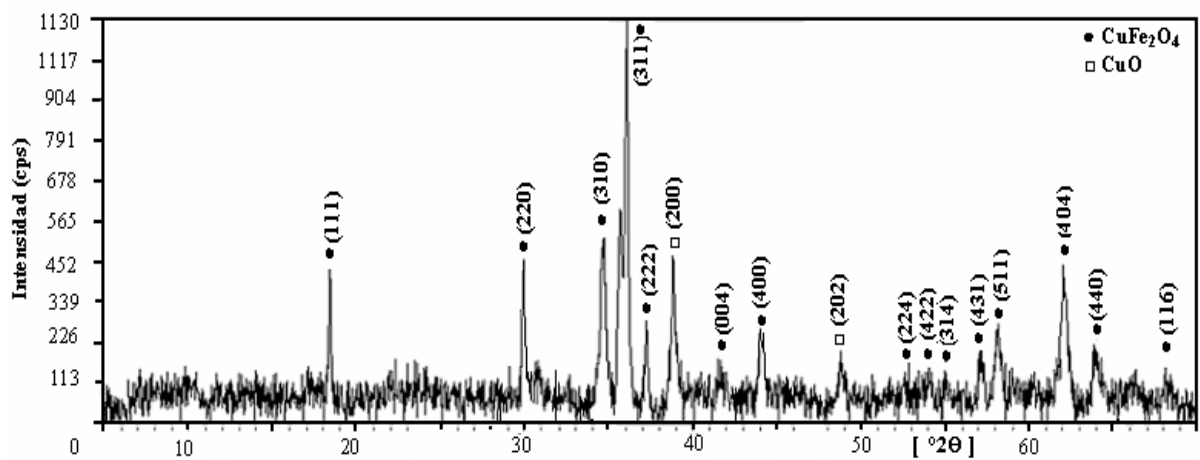
se detectaron algunos residuos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  si bien, el tamaño de cristalito de la espinela fue del orden de 90 nm.

Utilizando la técnica de hidrólisis de la úrea, Mastropaolo *et al.* [60] prepararon, separaron (a pH = 4,0) y caracterizaron un citrato de cobre con fórmula  $\text{Cu}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  cuya organización espacial se representa en la Figura 15.



**Figura 15.** Dibujo en perspectiva que muestra la organización espacial del  $\text{Cu}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Tomado y adaptado del trabajo de Mastropaolo *et al.* [60].

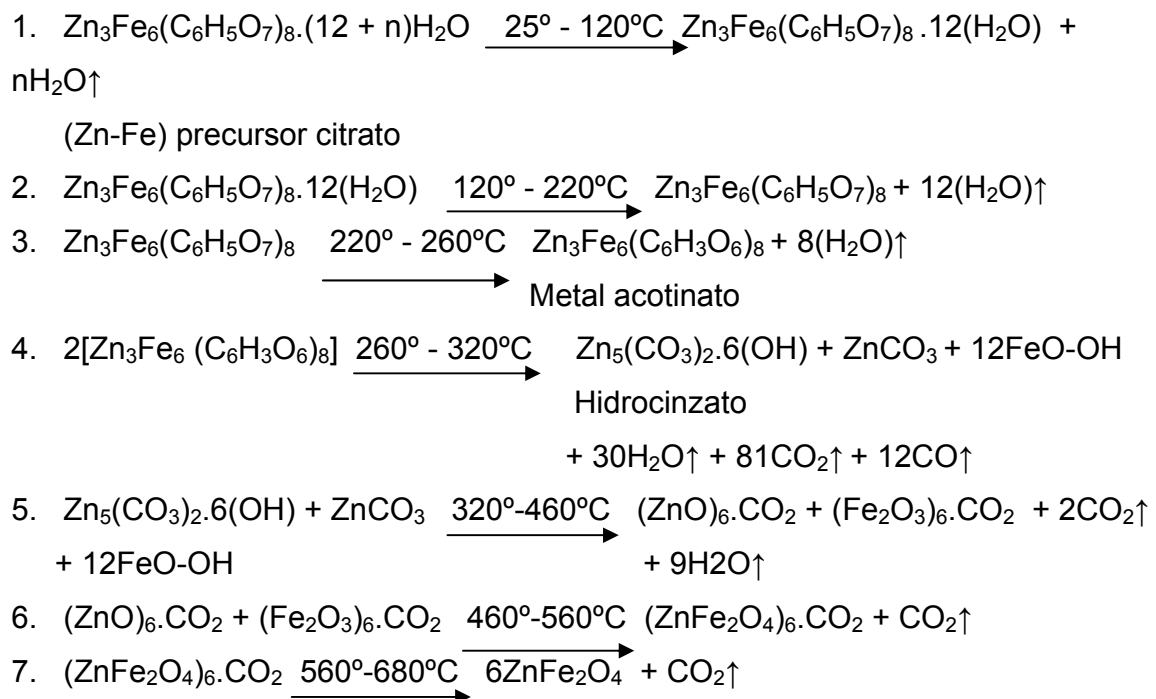
Según las investigaciones realizadas por Shaheen y Ali [61], el tratamiento térmico de la mezcla  $\text{CuO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtenida a 400 °C por descomposición de nitratos produce ferrita de cobre a partir de los 750 °C. Estos autores plantean que la presencia de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  evita la reducción del  $\text{CuO}$  a  $\text{Cu}_2\text{O}$  y que además el exceso de óxido cúprico estimula la formación de la ferrita mientras que un exceso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  retrasa el proceso.



**Figura 16.** Patrón DRX obtenido para el sistema CuFe, sintetizado por el método citrato y calentado a 750°C durante 4 horas.

En la Figura 16 se enseña el espectro de rayos X obtenido para el sistema CuFe. En concordancia con el difractograma registrado con la tarjeta JCPDS 77-0010 de la ICCD, es evidente que la fase predominante en este sólido es la ferrita de cobre directa (CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>[31]</sup>. Los índices de Miller que identifican los distintos planos cristalográficos y las posiciones de los picos, en grados 2θ, fueron en su orden: (111) a 18,41; (220) a 29,96; (311) a 35,65; (400) a 43,40; (422) a 53,63; (511) a 57,10 y (440) a 62,09. Como consecuencia de estos datos, el sistema cristalino es cúbico y el grupo espacial es *fd-3m*. La aplicación de la ecuación de Debye Scherrer permitió determinar un tamaño máximo de cristalito de 7 nm. Es necesario destacar sin embargo, que a pesar de que la ferrita directa fue la fase mayoritaria, también se identificaron impurezas de CuO.

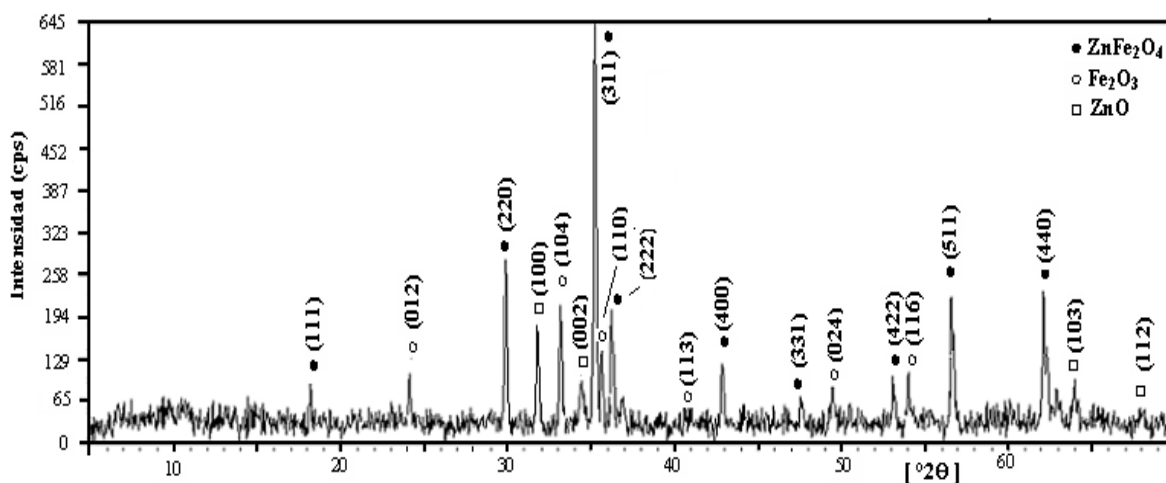
Gajbhiye y Bhattacharia<sup>[62]</sup>, usaron la técnica del citrato para la síntesis de ferritas de zinc. El precursor obtenido, cuya descomposición térmica incluye 6 etapas, fue descrito como Zn<sub>3</sub>Fe<sub>6</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>8</sub>·(12+n)H<sub>2</sub>O. En la Figura 17 se ilustra el mecanismo de descomposición más probable que genera el tratamiento térmico de este compuesto de coordinación.



**Figura 17.** Mecanismo de descomposición del complejo  $\text{Zn}_3\text{Fe}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_8$ . Tomado del trabajo de Gajbhiye y Bhattacharia <sup>[62]</sup>.

Tanida y Kitamura <sup>[63]</sup>, publicaron un diagrama de fases para el sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$  en el cual se establece que la fase ferrita de zinc progresa por encima de  $800^\circ\text{C}$  para una composición molar del 50,0% en  $\text{ZnO}$ . De acuerdo con el difractograma de la Figura 18, los picos más representativos del sólido  $\text{ZnFe}$  se encuentran localizados a  $18,54$ ;  $30,40$ ;  $35,76$ ;  $43,40$ ;  $54,16$ ;  $57,44$  y  $63,03$  grados  $2\theta$ . La indexación de estas bandas de difracción tomando como base el registro 22-1012 del JCPDS permitió establecer los siguientes planos cristalográficos: (111), (220), (311), (400), (422), (511) y (440), que resultaron compatibles con la fase  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , de estructura cúbica y grupo espacial  $fd-3m$ . Estos hallazgos son equivalentes a los encontrados por Berbenni *et al.* <sup>[64]</sup>, Lee *et al.* <sup>[65]</sup>, Zhang *et al.* <sup>[66]</sup>. Sin embargo, aunque el tamaño más grande de cristalito es de  $54\text{ nm}$  valores que representan en el patrón de difracción obtenido también se identificaron fases residuales de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZnO}$ . Este hecho sugiere que el sistema  $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

requiere de condiciones más altas de temperatura y tiempo para lograr una mayor transformación.



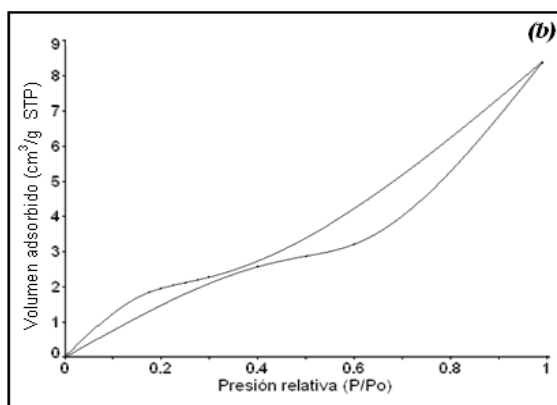
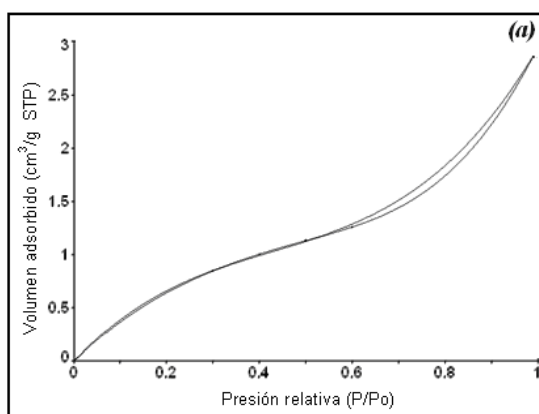
**Figura 18.** Patrón DRX obtenido para el sistema ZnFe, sintetizado por el método citrato y calentado a 750°C durante 4 horas.

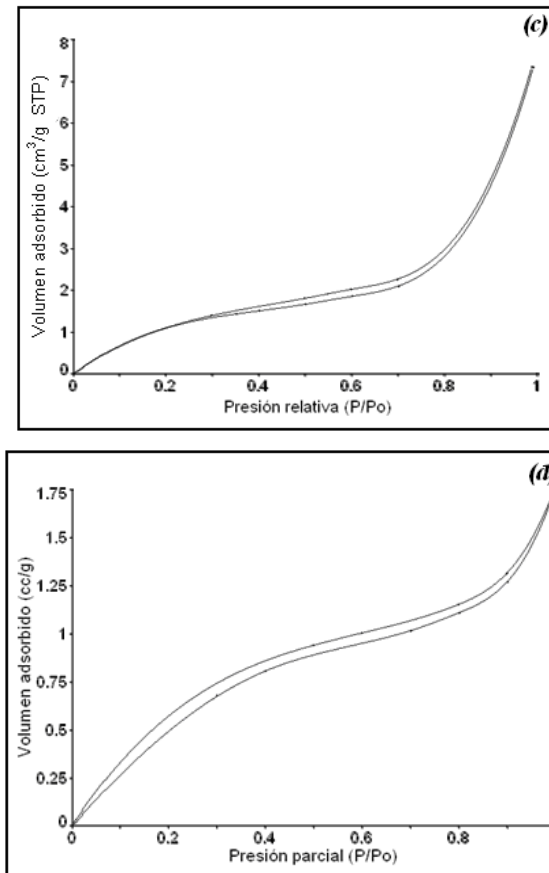
En la Tabla 2 se muestran los principales hallazgos, de tipo estructural, para los materiales obtenidos utilizando iones de metales de transición (Ni, Cu, Zn, Co) e hierro. En todos los casos se verifica que el tratamiento térmico de los sólidos obtenidos vía técnica citrato (método de Pechini), a 750 °C durante 4 horas, produjo fases espinélica. Tal como ya se ha mencionado, todos los sólidos cristalizaron en el sistema cúbico y pertenecen a un grupo espacial idéntico.

SÓLIDO	FASE MAYORITARIA	IMPUREZAS (DRX)	TAMAÑO CRISTAL nm	TARJETA JCPDS	SISTEMA CRISTALINO	GRUPO ESPACIAL
CoFe	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ND	29	22-1086	Cúbico	<i>fd-3m</i>
NiFe	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	86-2267	Cúbico	<i>fd-3m</i>
CuFe	CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CuO	4	77-0010	Cúbico	<i>fd-3m</i>
ZnFe	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZnO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24	22-1012	Cúbico	<i>fd-3m</i>

**Tabla 2.** Parámetros estructurales de ferritas de algunos metales de transición, sintetizadas por el método de polimerización con ácido carboxílico.

En la Figura 19 se representan las isothermas de adsorción–desorción de nitrógeno a 77 K para los sólidos particulados obtenidos por interacción entre el óxido férrico y los metales alcalinotérreos objeto de este trabajo (Mg, Ca, Sr y Ba). En todos los casos se confirman los siguientes hechos: 1. La capacidad de adsorción es sensiblemente baja, situación que se traduce en áreas superficiales pequeñas. 2. La adsorción se manifiesta a través de isothermas del tipo II según la clasificación de la IUPAC. 3. Se identifican anillos de histéresis muy estrechos, característica que sugiere que la mesoporosidad también es muy baja.



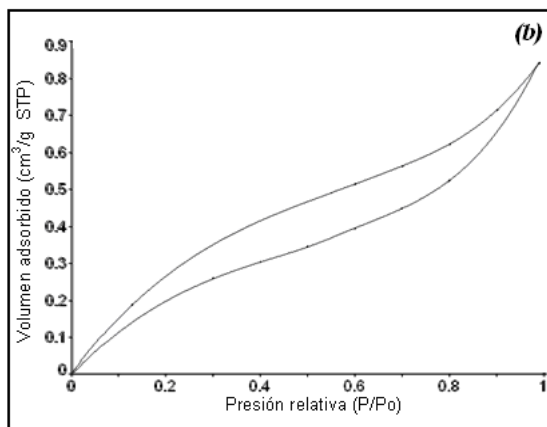
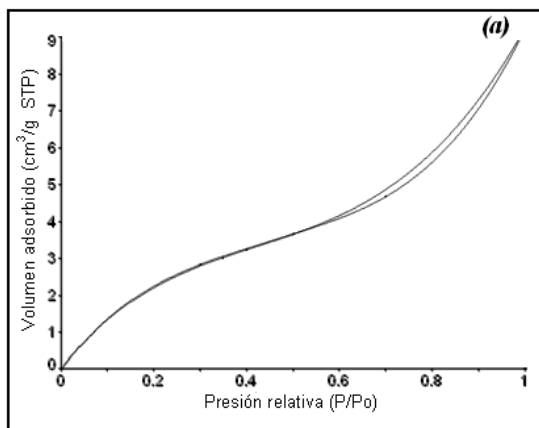


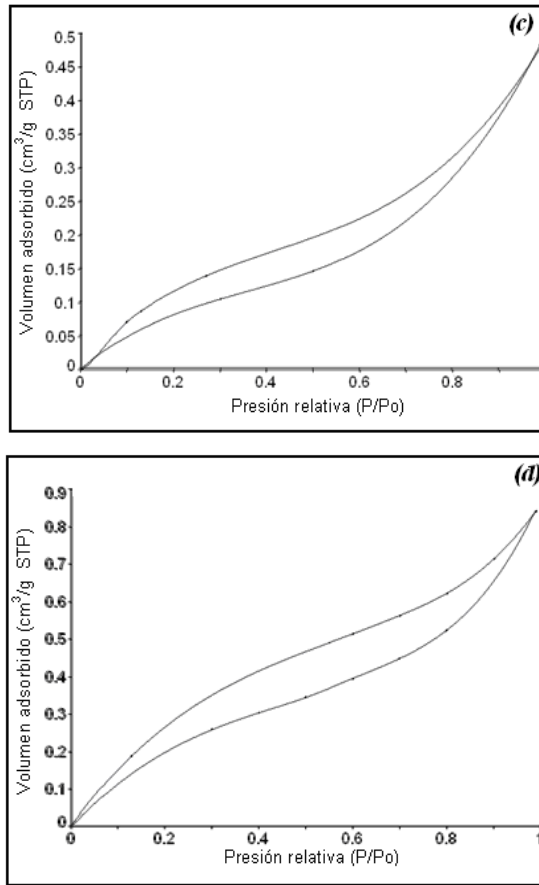
**Figura 19.** Isothermas de adsorción–desorción de nitrógeno a 77 K: **(a)** MgO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **(b)** CaO– Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **(c)** SrO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **(d)** BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Figura 20 se muestran las isothermas adsorción–desorción de nitrógeno a 77 K

obtenidas para algunas ferritas de metales de transición (Co, Ni, Cu y Zn). Nuevamente se pone en evidencia que la capacidad de adsorción es baja, lo cual indica baja porosidad; ciertamente los sólidos son macroporosos y la baja mesoporosidad presente en cada uno de ellos se revela a través de isothermas tipo II según la clasificación de la IUPAC. Con excepción del sistema CoO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la mayoría de las isothermas muestran cierto grado de histéresis, muy similar entre ellas, que es posible clasificar como del tipo C, característica de materiales con poros esferoidales. Comparativamente la amplitud de la histéresis sugiere que las

ferritas de metales de transición tienen tendencia a poseer mayor mesoporosidad que las ferritas de los elementos representativos.





**Figura 20.** Isothermas de adsorción–desorción de nitrógeno a 77 K: **(a)** CoO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **(b)** NiO– Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **(c)** CuO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **(d)** ZnO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A pesar de que los sistemas oxidicos sintetizados en este trabajo mostraron en su conjunto una baja capacidad de adsorción, hecho este que bien puede confundirse con los límites de detección del analizador de área superficial, la tendencia misma y la definición de las isothermas permitió aplicar el método BET para evaluar la magnitud del área superficial generada. En efecto, tal como se muestra en la Tabla 3, el área superficial solo reviste alguna importancia ( $7,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) para el sólido CaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el grupo de metales alcalinotérreos; la menor superficie se obtiene para el sistema BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $1,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). La mayoría de las ferritas de metales de transición (Ni, Cu, Zn) tienen áreas superficiales del orden de  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ó menores; con  $8,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , el sistema CoO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> representa el área superficial más alta obtenida en este trabajo. Par todos los sólidos se encuentra

compatibilidad, dada la misma magnitud de los datos, entre el área multipunto (BET) y el área de punto B.

Sólido	Masa (g)	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )		
		Punto B	BET	Langmuir
MgFe	0,3	2,4	2,4	4,1
CaFe	0,2	7,2	7,0	2,7
SrFe	0,3	4,2	4,1	7,2
BaFe	0,3	1,0	1,0	1,8
CoFe	0,2	8,8	8,5	15,2
NiFe	0,6	0,4	0,3	1,0
CuFe	0,3	0,5	0,3	1,0
ZnFe	0,2	1,4	1,2	3,6

**Tabla 3.** Área superficial, obtenida a partir de isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, para algunas ferritas de metales representativos (Mg, Ca, Sr y Ba) y de transición (Co, Ni, Cu, Zn).

Al aplicar el método de distribución de tamaño de poro desarrollado por Barret *et al.* <sup>[67]</sup>, fue posible verificar de una parte que la gran mayoría de los sólidos tienen cierto grado de microporosidad residual y que el tamaño promedio de poro para la región “mesoporosa” es de 16,1 Å.

Si bien los resultados de difracción de rayos X mostraron que el tratamiento térmico a 750 °C durante 4 horas produjo en todos los casos ferritas directas como fases mayoritarias, con impurezas residuales de óxidos simples en algunos casos, fue necesario recurrir a análisis químico semicuantitativo, mediante microsonda EDX acoplada a microscopía electrónica de barrido, para establecer la composición aproximada de los sólidos. En este sentido, en la Figura 21 se muestra el perfil de fluorescencia del sistema MgO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En este caso se detectan impurezas residuales de carbono (Z = 6) mientras que los componentes mayoritarios son el magnesio (Z = 12), el hierro (Z = 26) y el oxígeno (Z = 8). En este caso, aunque el magnesio está por fuera del rango recomendado para

análisis por XRF, si se detectó y hace parte de la formulación de la composición del sólido.

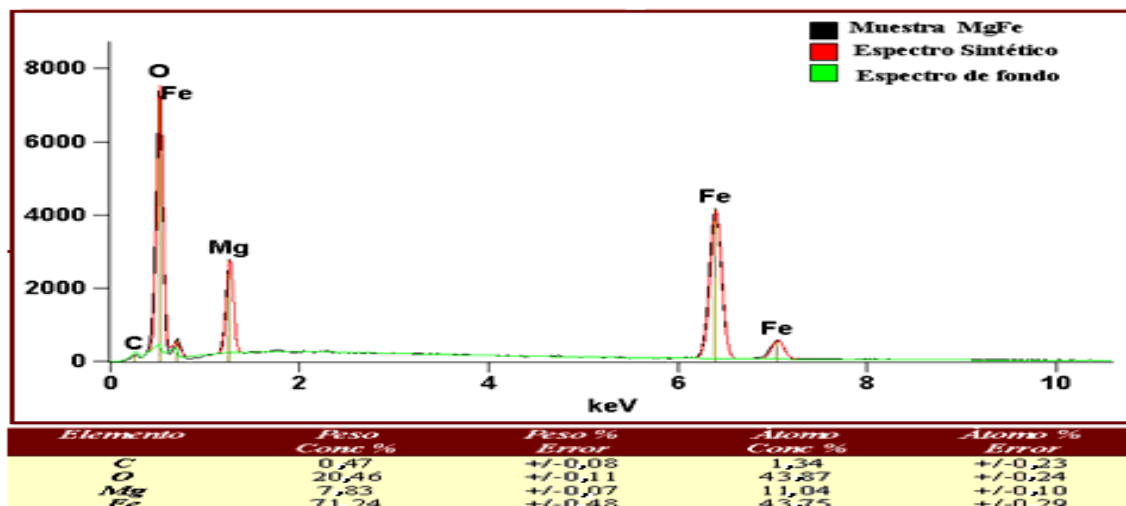


Figura 21. Perfil de fluorescencia de rayos X para el sistema MgO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Figura 22 se muestra el perfil EDS del sistema CaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En principio son detectables líneas de fluorescencia compatibles con oxígeno, hierro y calcio si bien, por la misma sensibilidad de la técnica (para elementos con número atómico mayor ó igual a 23), el contenido de oxígeno no tiene mayor significado.

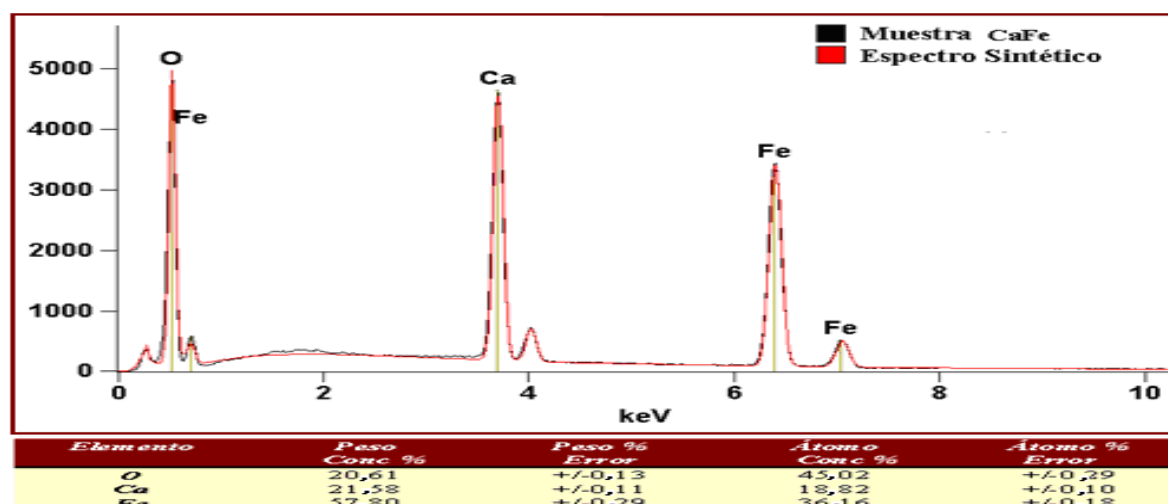
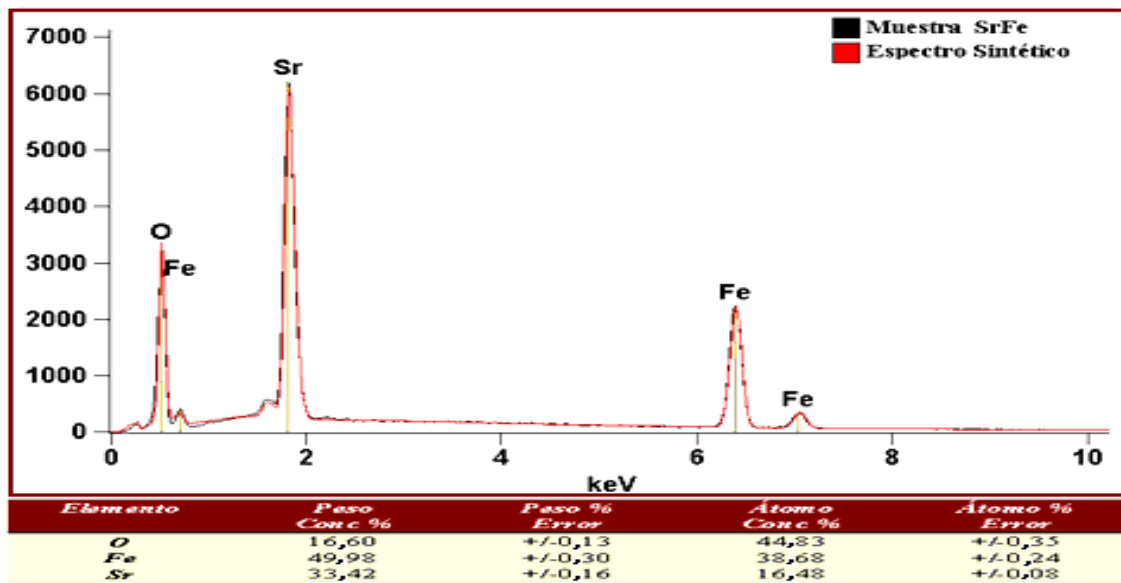


Figura 22. Perfil de fluorescencia de rayos X para el sistema CaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Figura 23 se aprecia el espectro FRX del óxido mixto SrO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El perfil se caracteriza por la ausencia de impurezas ya que solo son detectables las señales correspondientes al estroncio (Z = 38), al hierro (Z = 26) y al oxígeno (z = 8).



**Figura 23.** Perfil de fluorescencia de rayos X para el sistema SrO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Figura 24 se enseña el espectro de fluorescencia de rayos X del sólido BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aunque en muy baja concentración, en este material se detectó la presencia de níquel. Las líneas más intensas se identificaron con los elementos Ba (Z = 56), Fe (Z= 26) y O (Z = 8) con lo cual, se verificó que estos son los principales constituyentes del sistema. Sin embargo, hay que recordar que mediante difracción de rayos X se determinó la existencia de óxido férrico, cuya especiación no es factible por FRX.

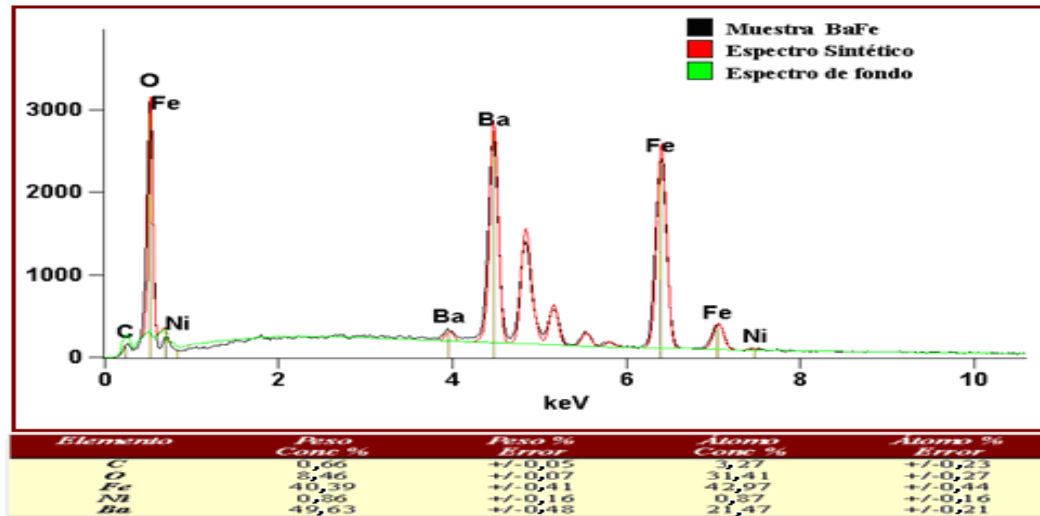


Figura 24. Perfil de fluorescencia de rayos X para el sistema BaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Figura 25 se enseña el espectro FRX para el sistema CoO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se obtuvo por tratamiento térmico, a 750 °C durante 4 horas, del sólido preparado por descomposición de una mezcla de citrato de cobalto y citrato de hierro, polymerizada con etilenglicol. La difracción de rayos X no mostró la existencia de una fase distinta a la ferrita de cobalto (CoFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y en efecto, desde el punto de vista de la composición química, se verifica que el material contiene cobalto (Z = 27), hierro y oxígeno. En cuanto a impurezas, se destaca una señal para el carbono cuya presencia en el sólido se justifica en razón al origen del sólido.

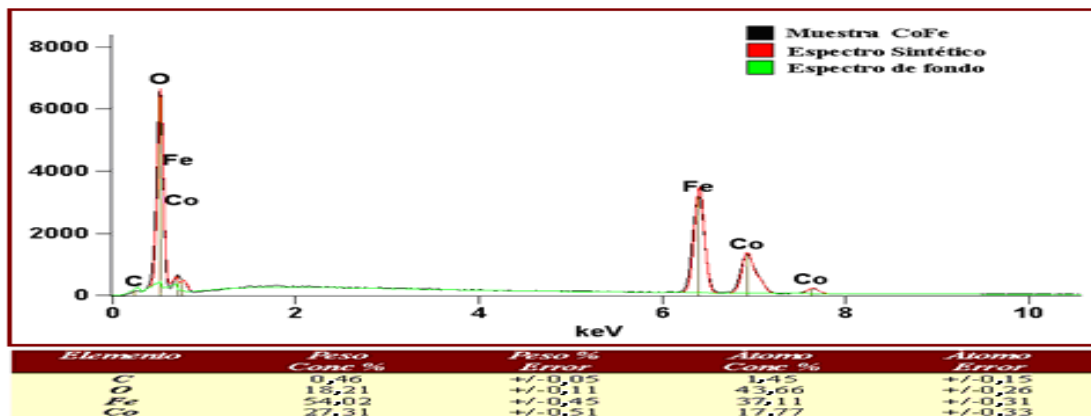
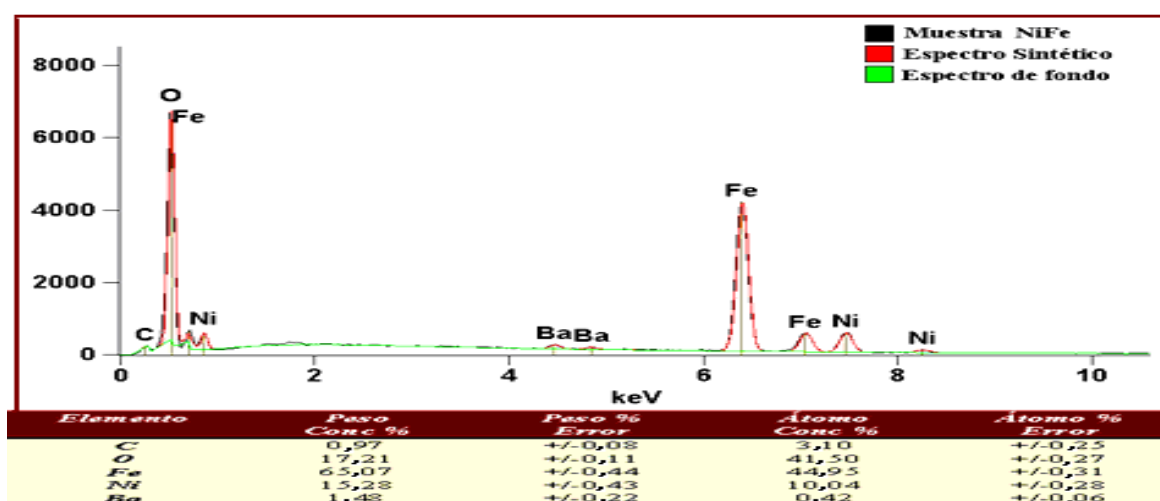


Figura 25. Espectro de fluorescencia de rayos X para el sistema CoO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

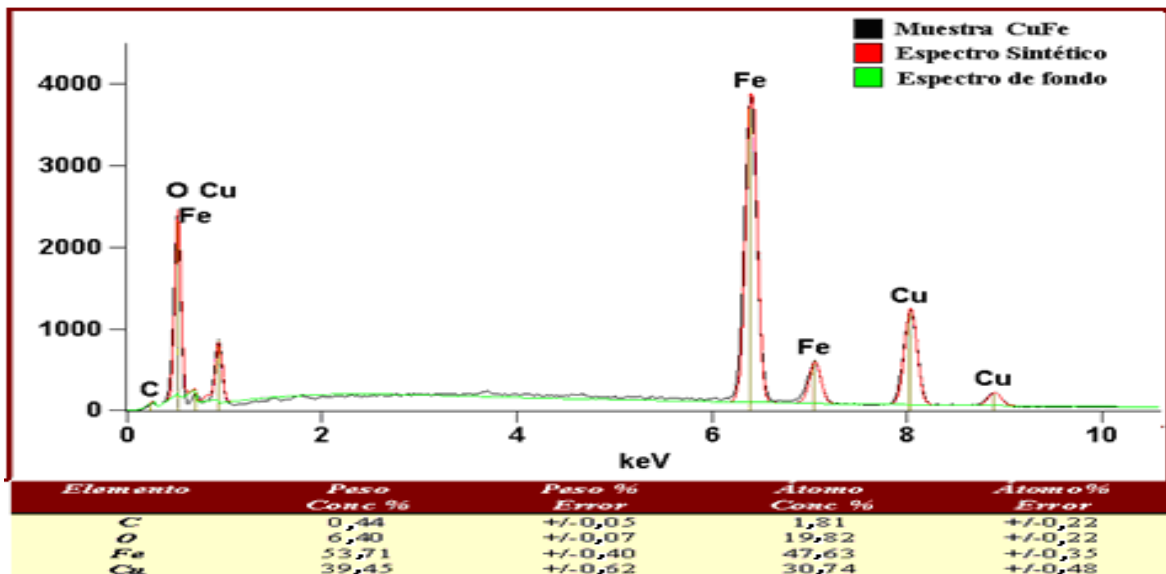
Tal como se puede apreciar en la Figura 26, el espectro de fluorescencia de rayos X secundarios del sistema NiO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se caracteriza por presentar líneas intensas y características para el níquel (Z = 28), el hierro y el oxígeno. Adicionalmente se observan señales para el carbono, que queda como residuo de la carbonización de los precursores carboxilato; pero también se detectan picos muy incipientes para el bario cuyo origen se debe muy seguramente a contaminación externa.



**Figura 26.** Espectro de fluorescencia de rayos X para el sistema NiO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

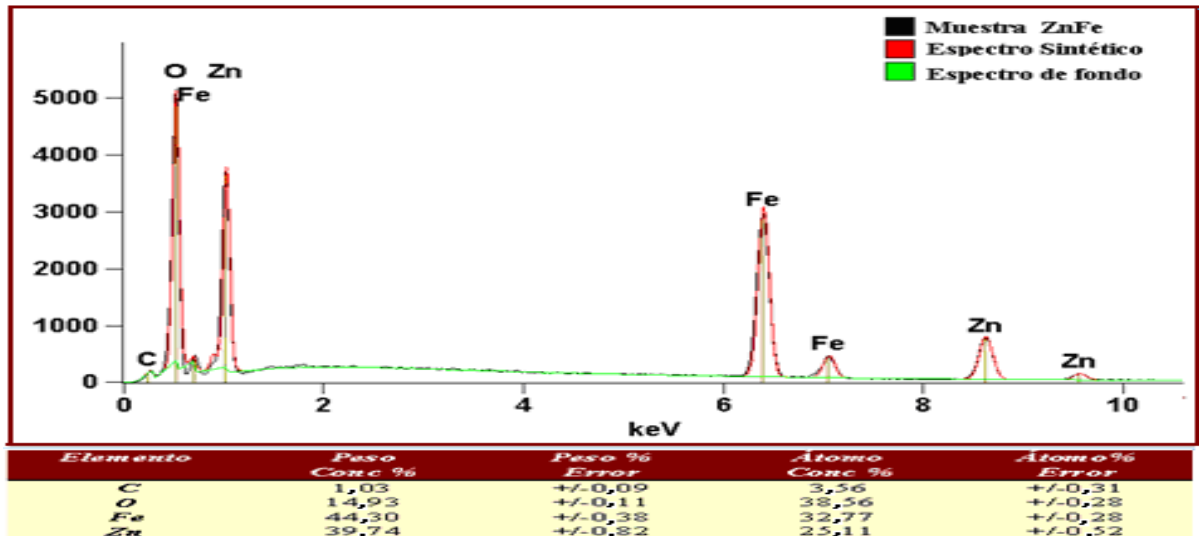
En la Figura 27 se presenta perfil FRX obtenido para el sólido CuO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además de las líneas del hierro, del cobre (Z = 29) y del oxígeno, se observa una señal para el carbono.

El carbono presente en este tipo de materiales procede de la descomposición del citrato utilizado como precursor. La misma intensidad de la señal del cobre a 8 keV confirma la observación hecha por DRX del exceso de CuO.



**Figura 27.** Espectro de fluorescencia de rayos X para el sistema CuO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El espectro de fluorescencia de rayos X obtenido para el sólido ZnO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y que se despliega en la Figura 28 indica que el sistema está compuesto por Zn (Z = 30), que se manifiesta por una señal intensa en las cercanías de 1 keV, hierro y oxígeno. No son evidentes impurezas distintas al carbono. Sin embargo, es de aclarar que mediante DRX se estableció la presencia de fases ZnO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin reaccionar.



**Figura 28.** Espectro de fluorescencia de rayos X para el sistema ZnO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A manera de resumen, en la Tabla 4 están contenidos los resultados de la composición elemental (semicuantitativa), obtenida por EDX, de los materiales sintetizados en este trabajo por la técnica de la polimerización con ácido cítrico (método de Pechini). Como era previsible, en todos los casos el contenido de oxígeno aparece muy por debajo de la composición estequiométrica de la correspondiente espinela (ferrita); esto se debe a la baja sensibilidad de la fluorescencia de rayos X para este elemento. Para los elementos metálicos existe una compatibilidad razonable entre la composición establecida por EDX y el contenido esperado según la estequiometría; sin embargo, hay varias situaciones que contribuyen al desajuste: la presencia de fases residuales (v. gr. BaFe, NiFe, CuFe, ZnFe), la formación de fases distintas a la espinela, como el caso de Sr<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>16</sub> y la uniformidad de la muestra ya que se trata de sólidos porosos conformados por agregados no densificados. De otra parte, se verifica que a pesar de tener números atómicos relativamente pequeños, el magnesio (Z = 12) y el calcio (Z = 20) se detectaron y se cuantificaron en magnitudes aceptables para la capacidad de la técnica.

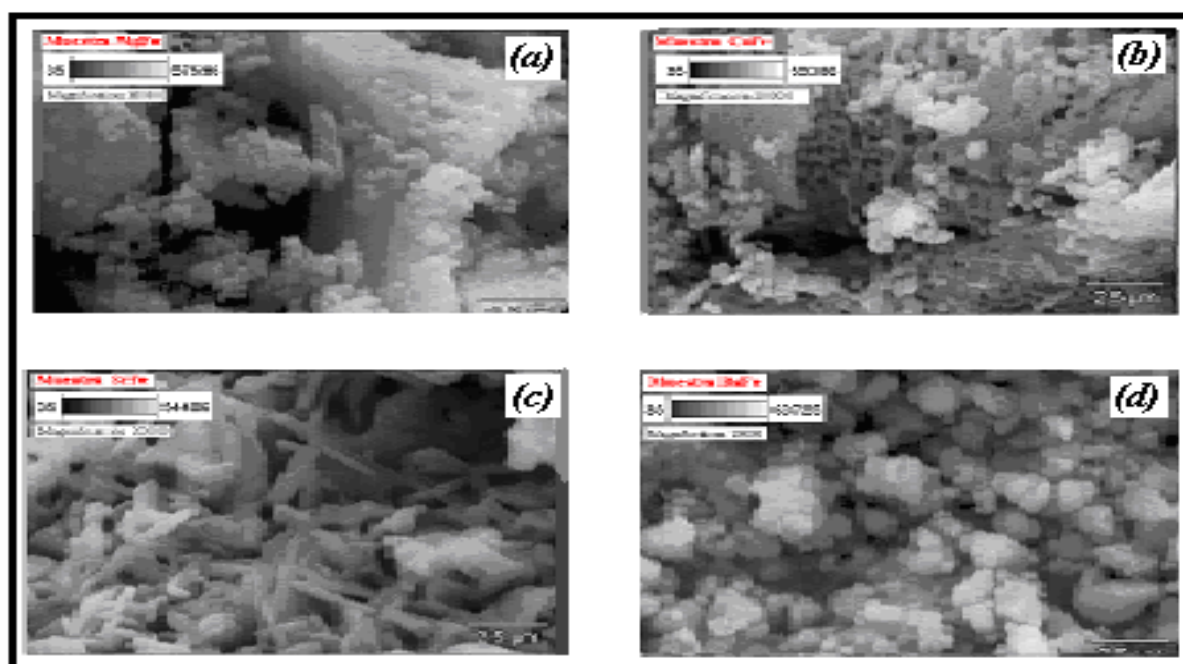
El estudio morfológico de los sistemas MO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Mg, Ca, Sr y Ba), obtenidos por el método citrato, con calcinación de los geles precursores a 750 °C durante 4 horas y que consistían en partículas finamente divididas de espinela como fase predominante, se realizó mediante microscopía electrónica de barrido, tomando micrografías a 2500, 10000 y 20000X.

Sistema	Elemento	Composición	
		EDX	Estequiométrica
MgFe	Mg	7,8	12,1
	Fe	71,2	55,8
	O	20,4	32,0
CaFe	Ca	21,5	18,5
	Fe	57,8	51,7
	O	20,6	29,6
SrFe	Sr	33,4	33,4
	Fe	49,9	42,6
	O	16,6	24,3
BaFe	Ba	49,6	43,8
	Fe	40,3	35,6
	O	8,4	20,4
CoFe	Co	27,3	25,1
	Fe	54,0	47,6
	O	18,2	27,2
NiFe	Ni	15,2	25,1
	Fe	65,0	47,6
	O	17,2	27,3
CuFe	Cu	39,4	25,6
	Fe	53,7	46,6
	O	6,4	26,7
ZnFe	Zn	39,7	27,1
	Fe	44,3	46,3
	O	14,9	26,5

**Tabla 4.** Composición elemental de los sistemas MO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ni, Cu y Zn) obtenida por energía dispersiva de rayos X (EDX).

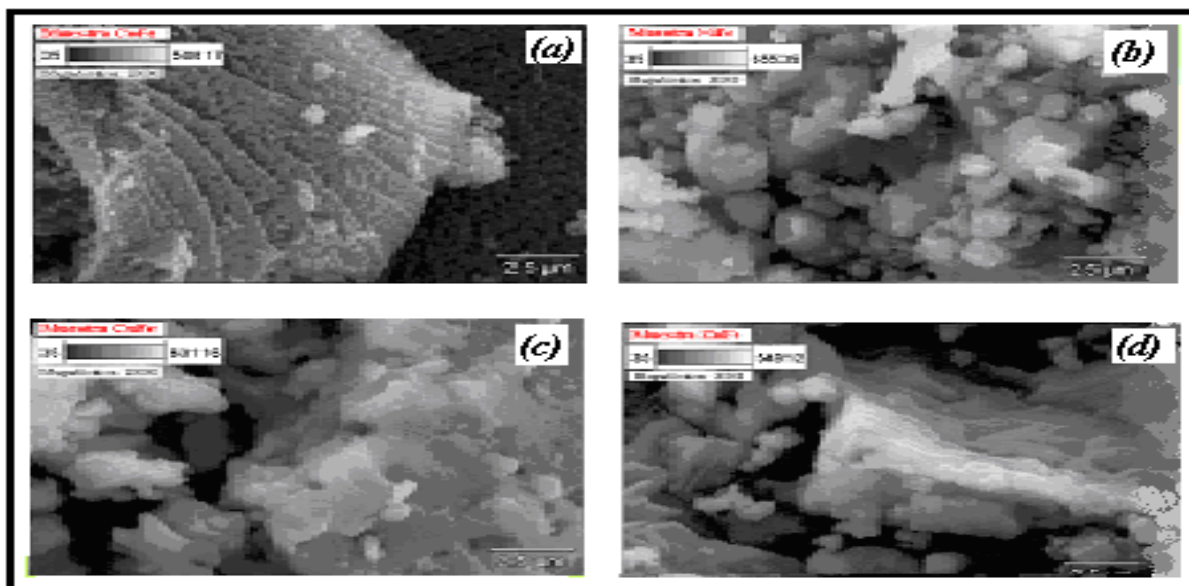
En la Figura 29 se muestran las micrografías, a 20000X, obtenidas para los óxidos  $MO-Fe_2O_3$  ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba$ ). El sólido  $MgO-Fe_2O_3$  presenta una morfología constituida por aglomerados densos, dispuestos a manera de hojuelas con superficies lisas, decoradas con agregados de partículas muy finas que confieren cierto aspecto de relleno. En el campo óptico examinado es posible detectar agregados cuyos tamaños varían entre 100 y 800 nm.

El sistema  $CaFe$  (fotografía **b**) enseña partículas con microestructura cilíndrica, que semejan puntillas distribuidas de manera uniforme, con diámetros que varían entre 100 y 600 nm y que confieren una marcada porosidad, situación que es compatible con un área superficial de  $7,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . El sólido  $SrFe$  (fotografía **c**) también destaca partículas con formas cilíndricas, a manera de agujas, distribuidas en forma regular y con diámetros que fluctúan entre 800 y 2800 nm.



**Figura 29.** Imágenes de SEM, obtenidas a 20000X, para los sistemas  $MO-Fe_2O_3$  ( $M = Mg, Ca, Sr$  y  $Ba$ ). **(a)**  $MgFe$ , **(b)**  $CaFe$ , **(c)**  $SrFe$  y **(d)**  $BaFe$ .

De acuerdo con la Figura 29(c) el sistema BaFe está conformado por aglomerados esferoidales, de bordes rugosos y distribución aproximadamente uniforme. El diámetro de las partículas varía ampliamente, entre 250 y 2500 nm.



**Figura 30.** Imágenes de SEM, obtenidas a 20000X, para los sistemas MO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Co, Ni, Cu y Zn). **(a)** CoFe, **(b)** NiFe, **(c)** CuFe y **(d)** ZnFe.

En Figura 30 se muestran las imágenes SEM, obtenidas a 20000X para los sistemas MO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Co, Ni, Cu y Zn), obtenidos por el método de polimerización con ácido cítrico.

El sistema CoO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene una presentación morfológica de grandes partículas (del orden de 10 μm) de superficie decorada con surcos rugosos, desplegados a manera de nervaduras foliares. Es evidente que la partícula es porosa y este hecho se compagina con la mayor área superficial (8,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) encontrada en estos sólidos.

Las partículas del sistema NiFe, Figura 30 (b), se observan densas, granulares y con facetas labradas; en algunas de ellas se destacan hábitos cúbicos rodeados con partículas pequeñas que producen un efecto de relleno y confieren cierta porosidad por el incremento de los espacios interpartícula. El tamaño de los aglomerados varía entre 100 y 850 nm. El sólido CuFe se muestra más denso que el sistema NiFe y se caracteriza por aglomerados relativamente grandes que parecen haberse formado por superposición de láminas a manera de un hojaldre; sin embargo, también se observan agregados pequeños. Para estas microestructuras se pueden identificar tamaños que fluctúan entre 250 y 2500 nm.

Tal como ocurrió con el sistema CuFe, la morfología del sólido ZnO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se manifiesta por agregados columnares obtenidos por superposición de hojas (hojaldre). En este caso la población de aglomerados más pequeños es escasa, las paredes de las columnas aparecen decoradas con estructuras cúbicas y los tamaños de los agregados varían entre 150 y 2000 nm.

## 5. CONCLUSIONES

El tratamiento térmico en atmósfera de aire, a 750 °C durante 4 horas, de un precursor de óxidos de magnesio y de hierro obtenido por el método de polimerización de ácido carboxílico produjo  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , sinterizada, con alta pureza de fase, cristalizada en el sistema cúbico, grupo espacial  $fd-3m$  y con un tamaño de cristalito de 40 nm.

La aplicación del método citrato, a una mezcla de iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ , permitió obtener el óxido mixto  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  con estructura tipo espinela. El sólido cristalizó en el sistema cúbico, grupo espacial  $Pnam$  y mediante la aplicación de la ecuación de Debye–Scherrer, tomando como base la línea más intensa, se obtuvo un tamaño de cristal de 28 nm. El área superficial de este sólido fue de  $7,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

La descomposición a 250 °C del precursor polimérico de citrato de hierro y citrato de estroncio, obtenido en presencia de etilenglicol y su posterior calcinación a 750 °C, produjo una mezcla de  $\text{SrFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . La fase mayoritaria (la espinela) cristalizó en el sistema ortorrómbico, con grupo espacial  $Pbc21$ , orientada en el plano (041) y con un tamaño de cristalito de 32 nm. El área superficial de este material fue de  $4,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

La calcinación de geles obtenidos por pirólisis del producto de la interacción de iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  con ácido cítrico, en presencia de etilenglicol, condujo a la formación de una ferrita normal de bario ( $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ ), sinterizada, con alta pureza de fase, con orientación cristalográfica en el plano (402), ortorrómbica, grupo espacial  $Bb21m$  y tamaño de cristalito del orden de los 26 nm.

El método del ácido carboxílico (ácido cítrico), aplicado a iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Co}^{2+}$ , permitió sintetizar, por calentamiento a  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  del sistema  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ , una ferrita de cobalto cristalizada en el sistema cúbico, con grupo espacial  $fd\text{--}3m$  y tamaño máximo de cristalito de 33 nm. Mediante este mismo tratamiento, a partir de los correspondientes iones y con estructura cristalográfica similar, se obtuvo la ferrita de níquel, orientada en el plano (311), con tamaño de cristalito de 90 nm; la ferrita de cobre, sinterizada, con tamaño de cristalito de 7 nm; y, la ferrita de zinc, orientada en el plano (311), con un tamaño de cristalito de 54 nm. En este caso, el sistema compuesto por  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  presentó, con  $8,8\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , el área superficial más alta obtenida en este trabajo.

## 6. RECOMENDACIONES

Para precisar las temperaturas del tratamiento térmico y asegurar con ello las mejores condiciones para consolidar las estructuras tipo espinela, se recomienda realizar análisis térmico (ATD, ATG) a las espumas sólidas obtenidas por interacción entre los iones metálicos y el ácido carboxílico.

Se sugiere sintetizar y purificar citrato de magnesio, citrato de calcio y citrato de bario, con el propósito de verificar la estructura y la presencia de enlaces M–O en los compuestos de coordinación, a través de estudios detallados de difracción de rayos X y de espectroscopía FT–IR, Raman y UV–Vis–NIR.

Con el propósito de asegurar la estequiometría de los sólidos sintetizados se recomienda utilizar dos estrategias; el empleo de dosificadores de alta precisión y, realizar los tratamientos térmicos en hornos tubulares con la ayuda de navecillas individuales (por ejemplo, de zirconio) para cada material.

Se sugiere implementar técnicas de análisis químicos, clásicas e instrumentales (absorción atómica, ICP, UV–Vis) para verificar con la debida precisión la estequiometría de los sólidos obtenidos.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Narváez, José Alejandro. Síntesis y Caracterización de espínelas, **2004**. Trabajo de Grado, Carrera de Química. Universidad Nacional de Colombia.
- [2] Shiver, D. F. and Atkins, P. W. Inorganic Chemistry. Ed. Oxford university press, New York. **1999**, p 628.
- [3] Du, J.; Liu, Z.; Wu, W.; Li, Z.; Han, B.; Huang, Y. Preparation of single-crystal copper ferrite nanorods and nanodisks. *Materials Research*., B **2005**, 40, 928–935.
- [4] Verma, A.; Goel, T. C.; Mendiratta, R.G.; Kishan, P. Magnetic properties of nickel zinc ferrites prepared by the citrate precursor method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*., **2000**, 208, 3-19.
- [5] García, L. A. and Sagrario, M. Monte mayor. Synthesis of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles embedded in a silica matrix by the citrate precursor technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*., **2005**, 294, e43–e46.
- [6] Paika, J. G.; Lee, M. J.; Hyun, S. H. Reaction kinetics and formation mechanism of magnesium ferrites. *Thermochimica*., Acta **2005**, 425, 131–136.
- [7] Huang, Y; Tang, Y; Wang, J.; Chen, Q. Synthesis of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  nanocrystallites under mild conditions. *Materials Chemistry and Physics*. **2006**, 97, 394–397.
- [8] Li, Y.; Liu, Z-M.; Yang, Y.; Yang, H-F.; Shen, G-L.; Yu, R-Q. Simple synthesis of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles as gas sensing materials. *Sensors and Actuators*., B **2005**, 107, 600–604.

- [9] Chauhan, B.S.; Kumar, R.; Jadhav, K.M. Singh, M. Magnetic study of substituted Mg–Mn ferrites synthesized by citrate precursor method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2004**, 283, 71–81.
- [10] Candeia, R.A.; Souza, M.A.F.; Bernardi, M.I.B.; Longo, E. Maestrelli S.C.; Santos, I.M.G.; Souza, A. G.; Longo. E.  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  pigment obtained at low temperature. *Materials Research. B* **2006**, 41, 183–190
- [11] Candeia, R.A.; Bernardi, M.I.B.; Longo, E. Santos, I.M.G.; Souza, A. G.; Longo, E. Synthesis and characterization of spinel pigment  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  obtained by the polymeric precursor method. *Materials Letters.*, **2004**, 58, 569-572.
- [12] Rakshit, S.K.; Parida, S.C.; Dash, S.; Singh, Z.; Sen, B.K.; Venugopal, V. Thermodynamic studies on  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}(\text{s})$ ,  $\text{SrFe}_2\text{O}_4(\text{s})$ ,  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5(\text{s})$  and  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6(\text{s})$  *Journal of Solid State Chemistry.*, **2007**, 180, 523–532.
- [13] Carpa, Oana.; Barjega, X.; Segal, E.; Brezeanu, M. Nonconventional methods for obtaining hexaferrites II. Barium hexaferrite. *Thermochimica., Acta* **1998**, 318, 57-62.
- [14] Dimri, M. C.; C, Subhash; D.C. Kashyap, D.C; Dube. Electrical and magnetic properties of barium hexaferrite nanoparticles prepared by citrate precursor method. *Ceramics International*. **2004**, 30, 623–1626.
- [15] Xu, G.; Ma, H.; Zhong, M.; Zhou, J.; Yue, Y.; He, Z. Influence of pH on characteristics of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  powder prepared by sol–gel auto-combustion. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, **2005**, 45.
- [16] Panda, R.N.; Shih J.C.; Chin, T.S. Magnetic properties of nano-crystalline Gd- or Pr-substituted  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  synthesized by the citrate precursor technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, **2003**, 257, 79–86.

- [17] Terzzoli, M.C.; Duhalde, S.; Jacobo, S.; Steven, L.; Moina, C. High perpendicular coercive field of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thin films deposited by PLD. *Journal of Alloys and Compounds.*, **2004**, 369, 209–212.
- [18] Gabal, M.A. and Ata-Allah, S.S. Effect of diamagnetic substitution on the structural, electrical and magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . *Materials Chemistry and Physics.*, **2004**, 85, 104–112.
- [19] Sankaranarayanan, V.K. and Sreekumar, C. Precursor synthesis and microwave processing of nickel ferrite nanoparticles. *Current Applied Physics.*, **2003**, 3, 205–208.
- [20] Gajbhiye, N.S. and Prasad, S. Thermal decomposition of hexahydrated nickel iron citrate. *Thermochimica., Acta* **1996** , 285, 325-336.
- [21] Yang, L.; Xie, Y.; Zhao, H.; Wu, X, Wang, Y. Preparation and gas-sensing properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  semiconductor materials . *Solid-State Electronics.*, **2005**, 49, 1029–1033.
- [22] Wu, R.; Qu , J.; He, H .; Yu, Y. Removal of azo-dye Acid Red B (ARB) by adsorption and catalytic combustion using magnetic  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  powder. *Applied Catalysis Environmental.*, **2004**, 48, 49 –56.
- [23] Kundu, A.; Anand, S.; Verma, H.C. A citrate process to synthesize nanocrystalline zinc ferrite from 7 to 23. *Powder Technology.*, **2003**, 132, 131-136.
- [24] Li, Y.; Zhao, J.; Qiang, L.; Jiang, J. Combustion synthesis of zinc ferrite powders in oxygen. *Journal of Alloys and Compounds.*, **2004**, 373, 298–303.
- [25] Ehrhardt, H.; Campbell, S.J.; Hofmann, M. Magnetism of the nanostructured spinel zinc ferrite. *Scripta Materialia.*, **2003**, 48, 1141-1146

[26] Yuan, Z. and Lide, Z. Synthesis and structural characterization of capped ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Materials Research.*, **1998**, Vol 33 No 11, p 1587.

[27] Mouallem-Bahout, Mona; Bertrand, Sarah; Pen, Octavio. Synthesis and characterization of Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels prepared by a citrate precursor. *Journal of Solid State Chemistry.*, **2005**, 178, 1080–1086.

[28] Verma, A.; O.P. Thakur, O.P.; Prakash,C.; Goel, T.C.; Mendiratta, R.G. Temperature dependence of electrical properties of nickel–zinc ferrites processed by the citrate precursor technique *Materials Science and Engineering.*, B **2005**, 116, 1–6.

[29] Glusker, J. P. Citrate conformation and chelation: Enzymatic implications, *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 345–352.

[30] Phillips, B.; Somiya, S.; and Muan, A. System MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in air. *Am. Ceram. Soc.*, **1961**, 44 (4), 167-169.

[31] Deng, H.; Chen, H.; Li, H. Synthesis of crystal MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Mg, Cu, Ni) microspheres. *Materials Chemistry and Physics.*, **2007**, 101,509–513.

[32] Wang, W.; Zhang, X.; Chen, F.; Ma, C.; Chen, C.; Liu, Q.; Liao. D.; Li L. Homo- and hetero-metallic manganese citrate complexes: Syntheses, crystal structures and magnetic properties. *Polyhedron.*, **2005**, 24, 1656–1668.

[33] Singh, R. P.; Yeboah, Y. D.; Pambld, E. R.; Debayle, P. Stability Constant of the Calcium-Citrate(3-) Ion Pair Complex. *J. Chem. Eng. Data.*, **1991**, 36, 52-54.

**[34]** Matzapetakis, M.; Raptopoulou, C. P.; Tsohos, A.; Papaefthymiou, V.; Moon, N.; Salifoglou, A. Synthesis, Spectroscopic and Structural Characterization of the First Mononuclear, Water Soluble Iron-Citrate Complex,  $(\text{NH}_4)_5\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 13266-13267.

**[35]** Lanford, O. E.; Quinan, J. R. A spectrophotometric study of the reaction of ferric iron and citric acid, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70(9), 2900–2903.

**[36]** Hamm, R. E.; Shull, Ch. M. Jr.; Grant, D. M. Citrate complexes with iron(II) and iron(III), *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76(8), 2111–2114.

**[37]** Bino, A.; Shweky, I.; Cohen, Sh.; Bauminger, E. R.; Lippard, S. J. A. novel nonairon(III) citrate complex: A "ferric triple-decker", *Inorg. Chem.*, **1998**, 37(20), 5168–5172.

**[38]** Phillips, S. and Muan, A. System  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$  in air. *Am. Ceram. Soc.*, **1961**, 44 (4), 167-169.

**[39]** Zacharias, D. E. and Glusker, J. P. Structure of strontium citrate pentahydrate, *Acta Cryst.*, **(1993)**, C49 (10), 1732–1735.

**[40]** Schubert, J. and Richter, J. W. The use of ions exchangers for the determination of physical-chemical properties of substances, particularly r.idiotracers, is solution II. The dissociation constants of strontium citrate and strontium citrate and strontium tartrate. *Clinton Laboratories, Oak Ridge, Tennessee.*, **1947**. 350-356.

**[41]** Fossdal, A.; Einarsrud, M.–A.; Grande, T. Phase equilibria in the pseudo–binary system  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3$ , *J. Solid State Chem.*, **2004**, 177(8), 2933–2942.

[42] Kahlenberg, V. and Fischer, R.X. Structural characterization of strontium monoferrite  $\text{SrFe}_2\text{O}_4$ , a new stuffed framework compound. *Solid State Sciences.*, (2001), 3, 433–439.

[43] Volker, V. and Fischer, R X. Structural characterization of strontium monoferrite  $\text{SrFe}_2\text{O}_4$ , a new stuffed framework compound. *Solid State Sciences.*, 2001, 3, 433–439.

[44] Xu, Y; Peng, W; Wang, S; Xiang, X.; Lu, P. Synthesis of  $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  via citric acid precursor. *Materials Science and Engineering.*, B **2005**, 123, 139–142.

[45] Kakihana, M. and Arima, M. Spectroscopic Characterization of Precursors Used in the Pechini-Type Polymerizable Complex Processing of Barium Titanate. *Chem. Mater.*, **1999**, 11. 438-450.

[46] Schubert ,J. Complexes of alkaline earth cations including radium with amino acids and related compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 3442–3444.

[47] Goto, Y. and Takada, J. T. System  $2\text{BaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . *Am. Ceram. Soc.*, **1960**, 43 (3),150-153.

[48] Slocari, G. J. System  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ . *Am. Ceram. Soc.*, **1973**, 56 (9).489-490.

[49] Pouillard, M.; Shansul, A, M. C.; Trinel-D, and P. Perrot, J. System  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$ . *Chem. Res., Synop.*, **1981**, 5, 136-137.

[50] Candeia, R.A.; Souza, M.A.F.; Bernardi, M.I.B.; Maestrelli, S.C.; Santos, I.M.G. ; Souza, A.G. ; Longo E. Monoferrite  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  applied as ceramic pigment. *Ceramics International.*, **2006**, 30–2314-2318

**[51]** Zhou, Z-H.; Deng, Y-F.; and Wan, H-L. Structural Diversities of Cobalt(II) Coordination Polymers with Citric Acid. *CRYSTAL GROWTH & DESIGN* ., **2006**, Vol. 5 (3), 1109-1117.

**[52]** Robin, J. System CoO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1 atm pressure. *Ann. Chim. (Paris)*., **1955**, 10, 389-412.

**[53]** Panda, R.N.; Shih, J.C.; Chin, T.S. Magnetic properties of nano-crystalline Gd- or Pr-substituted CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by the citrate precursor technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*., **2003**, 257, 79–86.

**[54]** Liu ,X .M.; Zhang. X.J.; Ni, J. M.; Song, J.M.; Zheng, H. G.; Synthesis and characterization of monodisperse sub-microsized CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> octahedra. *Journal of Solid State Chemistry*., **2007**, 180, 461–46.

**[55]** Strouse, J.; Layten, Steven W.; Strouse, Ch. E. Structural Studies of Transition Metal Complexes of Triionized and Tetraionized Citrate. Models for the Coordination of the Citrate Ion to Transition Metal Ions in Solution and at the Active Site of Aconitase.No. 3599, Department of Chemistry, University of California, 90024. **1976**.

**[56]** Arokiasamy, J.; Geetaa, Francis. Tope, J.; Dodge.; C. J, Biodegradation of Nickel-Citrate and Modulation of Nickel Toxicity by Iron. *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, 30, 562-568.

**[57]** Pelton, A. D.; Schmalzried, H. and Sticher, J. *Phys. Chem. Solids*., **1979**, 40 (12), 1103-1122.

- [58] Rashad, M.M. and Fouad, O. A. Synthesis and characterization of nano-sized nickel ferrites from fly ash for catalytic oxidation of CO. *Materials Chemistry and Physics.*, **2005**, 94, 365–370.
- [59] Wang, J. Prepare highly crystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with improved magnetic properties. *Materials Science and Engineering .*, B **2006**, 127,81–84.
- [60] Mastropaolo, D.; Powers, D. A.; Poter, J. A.; Schc'gar, H. J. Crystal Structure and Magnetic Properties of Copper Citrate Dihydrate, Cu<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.2 H<sub>2</sub>O. *Inorganic Chemistry.*, **1976**, Vol. 15, N° 6.
- [61] Shaheen, W.M. and Ali, A.A. Thermal solid–solid interaction and physicochemical properties of CuO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *International Journal of Inorganic Materials.*, **2001**, 3, 1073–1081.
- [62] Gajbhiye, N.S. and Bhattacharia, U.; Darshane, V.S. Thermal decomposition of zinc-iron citrate precursor. *Thermochimica., Acta* **1995**, 264, 219-230.
- [63] Tanida K. and Kitamura, T. System Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO. Subsolidus relations in air. Spl = spinel, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ss; Hem = hematite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Tohoku Daigaku Senko Seiren Kenkyusho Iho.*, **1984**, T40 (1), 71-76.
- [64] Berbenni, V.; Milanese, C.; Bruni, G.; Marini, A.; Pallecchi, I. Synthesis and magnetic properties of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtained by mechanochemically assisted low-temperature annealing of mixtures of Zn and Fe oxalates. *Thermochimica ., Acta* **2006**, 447, 184–189.
- [56] Yu, S.H.; Fujino, T.; Yoshimura, M. Hydrothermal synthesis of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ultrafine particles with high magnetization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, **2003**, 256, 420–424.

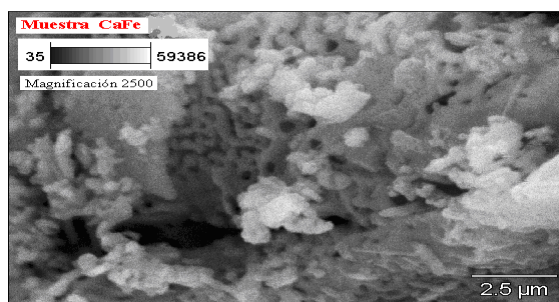
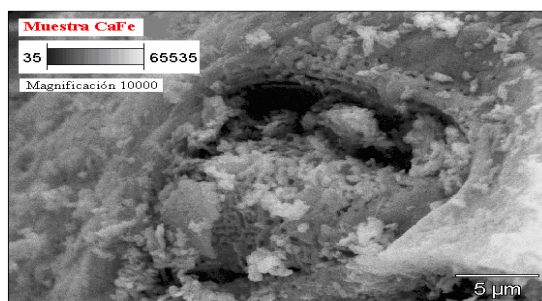
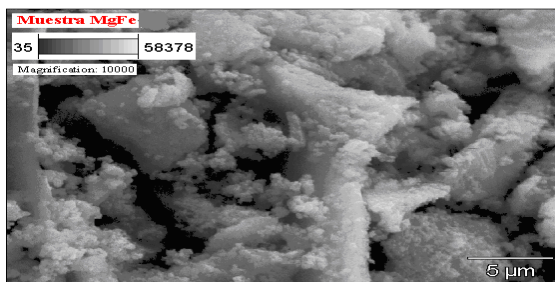
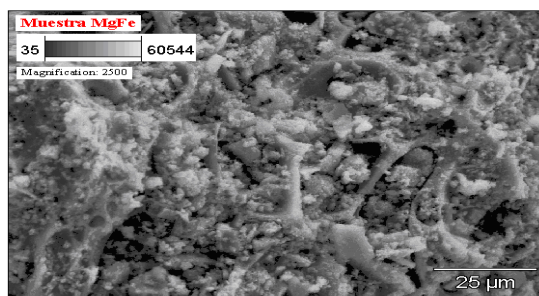
**[65]** Lee, P.Y.; Suematsu, H.; Nakayama, T.; Jiang, W.; K. Niihara. K. Synthesis of  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  nanosized powders from pulsed metallic zinc and iron wire discharge in oxygen. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, **2006**,10,1016

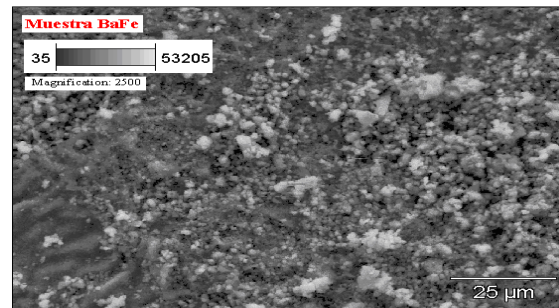
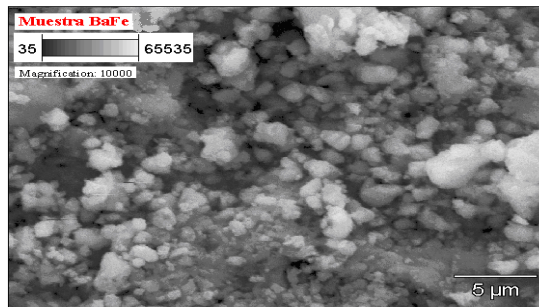
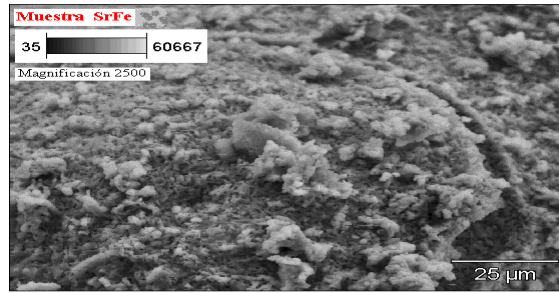
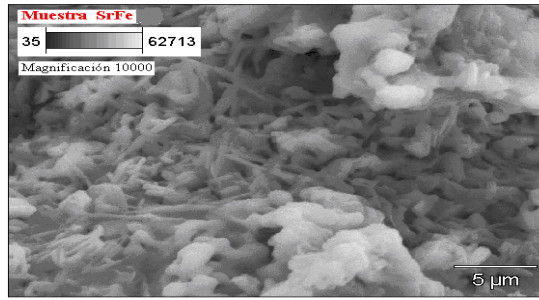
**[66]** Zhang, D.; Zhang, X.; Ni, X.M.; Song.J.M. ; Zheng, H.G. ; Synthesis and characterization of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  octahedrons via an EDTA-assisted route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, **2006**, 305, 68–70.

**[67] Barrett**, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73(1), 373–380.

## ANEXOS

**Anexo 1.** Imágenes SEM obtenidas para los sólidos MgFe, CaFe y BaFe a magnificaciones de 2500 y 10000X.





**Anexo 2.** Imágenes SEM obtenidas para los sólidos CoFe, NiFe, CuFe y ZnFe a magnificaciones de 2500 y 10000X.

