



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Modelo termodinámico de la energía interna de la espinela $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$

Juan Fernando Montoya Carvajal

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2017

Modelo termodinámico de la energía interna de la espinela $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$

Juan Fernando Montoya Carvajal

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

Doctor en Ingeniería – Ciencia y Tecnología de Materiales

Director (a):

Ph.D. Oscar Jaime Restrepo Baena

Línea de Investigación:

Termodinámica de Materiales

Grupo de Investigación:

Cemento y Materiales de Construcción

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2017

Dedico mi título:

A mis abuelos, padres y familia.

Agradecimientos

Agradezco a mis abuelos Graciela y Argemiro por el ejemplo que en vida me dieron, por la inspiración que después de la vida me han brindado y por la alegría de ser su nieto. A mi abuela Aura por el ejemplo que me ha dado y por el amor que sin medida me ha entregado.

Agradezco a mis padres por darme todo, y que, a pesar de la distancia, nos une el inmenso cariño y amor de nuestro hogar.

Agradezco a mi familia por acompañarme en cada momento de mi vida y por plasmar por parte de cada corazón el reflejo de la esencia de mis abuelos.

Agradezco a mis amigos Nelson y María Isabel por brindarme su apoyo e incondicional amistad. También agradezco a mis amigos Sandra y Andrés por su contribución no sólo académica sino personal. Quiero agradecer también a mis amigos María Encarnación y Stiven por permitirme hacer parte de su vida y por brindarme su apoyo incondicional.

Agradezco al profesor Oscar Jaime Restrepo por permitirme trabajar durante todos estos años y darme la confianza para desarrollar los proyectos llevados a cabo.

Resumen

El objetivo principal de esta tesis consiste en la obtención de un modelo termodinámico de la energía interna del compuesto con estructura tipo espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$. Para el desarrollo de este proyecto se plantean tres etapas de investigación: síntesis, caracterización y modelación. La síntesis de las muestras se realizó a partir del método de combustión en solución, obteniendo once muestras correspondiendo a los valores del parámetro estequiométrico $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8$ y 2 . Luego de obtener las muestras en forma de polvos se caracterizaron estructuralmente empleando difracción de rayos X (DRX) y térmicamente empleando análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA y DSC). A partir de los datos obtenidos de la caracterización térmica, se ajustan numéricamente los datos a un modelo propuesto para la capacidad calorífica a presión constante, para finalmente obtener la función de la energía interna dependiente de la temperatura para el sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$.

Palabras clave: Espinela, capacidad calorífica, energía interna.

Abstract

The main objective of this thesis is to obtain a thermodynamic model of the internal energy of the compound with spinel-like structure $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$. For the development of this project three stages of research are considered: synthesis, characterization and modeling. The samples were synthesized using the combustion method in solution, obtaining eleven samples corresponding to the values of the stoichiometric parameter $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8$ and 2. After obtaining the samples in the form of powders, they were characterized structurally using X-ray diffraction (XRD) and thermally using thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry (TGA and DSC). From the data obtained from the thermal characterization, the data are numerically adjusted to a proposed model for the heat capacity at constant pressure, to finally obtain the function of the internal energy dependent on the temperature for the $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ system.

Keywords: Spinel, heat capacity, internal energy.

Contenido

Lista de figuras	XIII
Lista de tablas	XV
Lista de Abreviaturas.....	XVI
INTRODUCCIÓN	17
1. ESTADO DEL ARTE.....	20
1.1 Espinelas.....	20
1.2 Espinelas tipo Ferrita y Cromita	22
1.3 Síntesis de Espinelas tipo Ferrita y Cromita	25
1.3.1 Método Tradicional.....	25
1.3.2 Métodos Alternativos	26
1.3.3 Método de Combustión en Solución	27
1.4 Propiedades de Espinelas tipo Ferrita y Cromita	29
1.4.1 Propiedades morfológicas.....	30
1.4.2 Propiedades estructurales	32
1.4.3 Propiedades eléctricas	34
1.4.4 Propiedades Magnéticas.....	36
1.4.5 Propiedades Térmicas.....	37
1.5 Conclusiones respecto al estado del arte	40
2. ASPECTO GENERALES.....	42
2.1 Motivación	42
2.2 Planteamiento del Problema.....	42
2.3 Hipótesis.....	43
2.4 Objetivos	43
2.4.1 Objetivo General.....	43
2.4.2 Objetivos Específicos	43
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	44
3.1 Síntesis	45
3.1.1 Condiciones de Síntesis.....	45
3.1.2 Proceso de Síntesis	46
3.1.3 Cálculos estequiométricos	49
3.2 Técnicas de caracterización.....	53
3.2.1 Caracterización estructural	53
3.2.2 Caracterización morfológica.....	54
3.2.3 Caracterización térmica	55
3.2.4 Caracterización de tamaño de partícula	56

3.2.5	Caracterización calorimétrica – Medición de calor específico a presión constante (C_p)	57
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
4.1	Caracterización estructural	60
4.2	Caracterización morfológica	65
4.3	Caracterización térmica	71
5.	MODELAMIENTO TERMODINÁMICO DE LA ENERGÍA INTERNA DE LA ESPINELA $\text{ZnCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$	76
5.1	Modelo a partir de Ecuación de Einstein de capacidad calorífica	79
5.2	Modelo Ecuación Paramétrica	85
5.3	Modelo Maier – Kelley y ley de Kopp	95
5.4.1	Ajuste de Modelo	116
6.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	126
6.1	Conclusiones	126
6.2	Recomendaciones	129

Lista de figuras

Figura 1-1: Estructura de la espinela normal [1].....	20
Figura 1-2: Imagen TEM de espinela $ZnFe_2O_4$ [17].....	31
Figura 1-3: Imagen TEM de espinela $ZnCr_{0.3}Fe_{1.7}O_4$ [27].....	32
Figura 1-4: Espectro de difracción para el sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ [39].....	33
Figura 1-5: Variación de conductividad con la temperatura de $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ para $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ [27].....	35
Figura 1-6: Histéresis M – H de polvos $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0$) [39].....	37
Figura 1-7: Medida C_p para la espinela $ZnCr_2O_4$ [45].....	38
Figura 3-1: Diagrama de flujo de metodología experimental	44
Figura 3-2: Gel formado durante el proceso de agitación y calentamiento de la mezcla	46
Figura 3-3: Momento en el que se presenta la ignición para la formación del compuesto.....	47
Figura 3-4: Residuo del proceso de ignición en el gel obtenido a partir de la solución.....	48
Figura 3-5: Polvos de espinelas luego de la síntesis por combustión en solución.....	49
Figura 3-6: Equipo de difracción de Rayos X.....	54
Figura 3-7: Equipo de Microscopía Electrónica de Barrido.....	55
Figura 3-8: Analizador térmico.....	56
Figura 3-9: Medidor de tamaño de partícula NanoPlus.....	57
Figura 4-1: Espectros de difracción para el sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ ($0 < x < 1.0$).....	61
Figura 4-2: Espectros de difracción para el sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ ($1.0 < x < 2.0$).....	61
Figura 4-3: Imagen de microscopía electrónica de la espinela $ZnFe_2O_4$	66
Figura 4-4: Imagen de microscopía electrónica de la espinela $ZnCr_{0.2}Fe_{1.8}O_4$	67
Figura 4-5: Imagen de microscopía electrónica de porosidad en espinela $ZnFe_2O_4$	68
Figura 4-6: Imagen de microscopía electrónica de aglomerados en espinela $ZnFe_2O_4$	68
Figura 4-7: Imagen de microscopía electrónica de aglomerados en espinela $ZnCr_2O_4$	69
Figura 4-8: Imagen de microscopía electrónica de nanopartículas de espinela $ZnCr_2O_4$ con tamaños promedio de cristal de 18.4 nm [59].....	70
Figura 4-9: Espectros EDS de $ZnCr_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ A), $ZnCr_2O_4$ B), $ZnCr_{1.6}Fe_{0.4}O_4$ C) y $ZnFe_2O_4$ D).....	71
Figura 4-10: Análisis termogravimétrico en sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$	72

Figura 4-113: Medición de C_p en muestras $ZnCr_{0.4}Fe_{1.6}O_4$, $ZnCr_{0.8}Fe_{1.2}O_4$, $ZnCr_{1.4}Fe_{0.6}O_4$ y $ZnCr_{1.8}Fe_{0.2}O_4$	75
Figura 5-1: Variación de energía interna estimada a partir de modelo de Einstein	84
Figura 5-2: Comparación entre función C_p para valores reales (experimentales) y calculados a partir del modelo paramétrico propuesto (teórico) para la espinela $ZnCr_2O_4$	93
Figura 5-3: Comparación entre función C_p para valores conocidos y obtenidos a partir de modelo paramétrico para la espinela $ZnFe_2O_4$	94
Figura 5-4: Funciones C_p para las espinelas $ZnCr_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$	98
Figura 5-5: Funciones C_p para las espinelas $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ para $0 \leq x \leq 1$	99
Figura 5-6: Funciones C_p para las espinelas $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ para $1 \leq x \leq 2$	100
Figura 5-7: Comparación entre función C_p experimental y teórica de la espinela $ZnCr_{1.8}Fe_{0.2}O_4$	101
Figura 5-8: Error relativo entre función C_p experimental y teórica de la espinela $ZnCr_{1.8}Fe_{0.2}O_4$	102
Figura 5-9: Funciones C_V del sistema de espinelas $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ para $1.8 \leq x \leq 1.0$	113
Figura 5-10: Funciones C_V del sistema de espinelas $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ para $0.2 \leq x \leq 1.0$	114
Figura 5-11: Difracción de rayos X para tratamientos térmicos de 750, 850, 950 y 1050 °C para espinelas $ZnCr_{0.4}Fe_{1.6}O_4$, $ZnCr_{0.8}Fe_{1.2}O_4$, $ZnCr_{1.4}Fe_{0.6}O_4$ y $ZnCr_{1.6}Fe_{0.4}O_4$ para $0.2 \leq x \leq 1.0$	117
Figura 5-12: Ajuste de modelo a valores experimentales para la espinela $ZnCr_{0.4}Fe_{1.6}O_4$	119
Figura 5-13: Ajuste de modelo a valores experimentales para la espinela $ZnCr_{0.8}Fe_{1.2}O_4$	120
Figura 5-14: Ajuste de modelo a valores experimentales para la espinela $ZnCr_{1.4}Fe_{0.6}O_4$	121
Figura 5-15: Ajuste de modelo a valores experimentales para la espinela $ZnCr_{1.6}Fe_{0.4}O_4$	122

Lista de tablas

Tabla 3-1: Valores máxicos en gramos de los componentes para reacciones de autocombustión	53
Tabla 4-1: Ángulo de dispersión correspondiente al pico de mayor intensidad.	63
Tabla 4-2: Radios catiónicos en posiciones tetraédrica A y octaédrica B.	65
Tabla 5-1: Funciones C_p para el sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$	97
Tabla 5-2: Funciones C_V para el sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$	112
Tabla 5-3: Valores de ecuación $E(T)$ para espinelas $ZnCr_{0,4}Fe_{1,6}O_4$, $ZnCr_{0,8}Fe_{1,2}O_4$, $ZnCr_{1,4}Fe_{0,6}O_4$ y $ZnCr_{1,6}Fe_{0,4}O_4$	118

Lista de Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>DRX</i>	X – Ray Diffraction
<i>SEM</i>	Scanning Electron Microscope
<i>EDS</i>	Energy – Dispersive X – ray spectroscopy
<i>DSC</i>	Differential Scanning Calorimetry
<i>TGA</i>	Thermal gravimetric analysis
<i>PPMS</i>	Physical Property Measurement System

INTRODUCCIÓN

Los materiales en sus diferentes clases han brindado al hombre la posibilidad de mejorar su estilo de vida, lográndose una mejor adaptación a los cambios climáticos y una mejor comprensión de fenómenos naturales, generando procesos de desarrollo e innovando para la construcción de herramientas e instrumentos, al punto de partir de implementos a base de hueso y cuero, hasta poseer la tecnología necesaria para conectar cualquier lugar del mundo con sólo tocar una tecla. El hombre ha usado los materiales a lo largo de la historia, siendo capaz de construir maravillas artísticas y arquitectónicas tan grandes que llevaron a considerar la divinidad como una manifestación material. La técnica y el trabajo ejercidos sobre la materia adaptaron las creaciones del hombre a su historia, siendo esto motivo de su constitución como herramienta empírica en vez de objeto estudiado desde la cognición humana, pero luego de la revelación del hombre como ser pensante, fue cuando tomó la historia en sus manos y empleó la razón como objeto de poder, y desde ese momento se dio la necesidad de responder todas las preguntas, incluso las planteadas en el siglo V a. c. por Demócrito y Leucipo, quienes dieron una idea de lo que compone la materia, hablando por primera vez del átomo.

Estudiando las propiedades de la materia fue como el hombre llegó a caracterizar los diferentes tipos de materiales, hasta definir áreas de investigación en los diversos compuestos sólidos, siendo una de éstas correspondiente a los materiales cerámicos, los cuales se conocen por ser óxidos metálicos de carácter inorgánico, estables a altas temperaturas y de propiedades mecánicas definidas por su enorme dureza y estabilidad termodinámica. Definiendo las propiedades macroscópicas y microscópicas de los cerámicos, fue posible obtener la mayoría de sus propiedades físicas y características estructurales. Entre los cerámicos, las espinelas se caracterizan por poseer una estructura cúbica (parámetro de red aproximado a 8.4 \AA) y por poseer propiedades físicas de interés, tales como sus propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas, entre otras. Las espinelas son compuestos generalmente con fórmula química AB_2O_4 , empleados en diversas aplicaciones, entre ellas como pigmentos cerámicos; ya que los metales de transición que ocupan

las posiciones A y B actúan como cationes cromóforos, otorgando coloración al compuesto en general.

Entre las espinelas más comunes se encuentran las cromitas ($ZnCr_2O_4$) y ferritas ($ZnFe_2O_4$), las cuales han sido estudiadas, con el fin de buscar nuevas aplicaciones tecnológicas. La complejidad asociada a la configuración catiónica de la estructura espinela, hace que el estudio de estos fenómenos esté lejos de ser trivial, sin embargo, estos sistemas por sus propiedades, son una fuente de aplicación tecnológica y para esto se requiere producir materiales por métodos que permitan controlar la estequiometría y el tamaño de partícula, particularmente para sistemas como $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$. La complejidad en los fenómenos acoplados en este tipo de sistemas, hacen que el esfuerzo por explicar la relación de la composición química y fenómenos físicos sea motivante y justificable. En el presente proyecto se desarrolla un estudio termodinámico de la energía interna, a partir de resultados experimentales de la capacidad calorífica a presión constante para la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$.

Los compuestos como las espinelas, tienen en sus posiciones tetraédricas y octaédricas metales de transición en función del radio iónico y su valencia, lo cual permite un gran número de posibles compuestos, brindando versatilidad en cuanto a potenciales aplicaciones tecnológicas y la posibilidad de comprender los fenómenos físicos manifestados en la estructura espinela. Con el fin de estudiar las propiedades físicas de los diferentes compuestos, se orienta hacia la obtención de soluciones sólidas mediante la sustitución catiónica, dando forma a nuevos compuestos y, por ende, la posibilidad de comprender las variaciones de sus propiedades como función de la sustitución catiónica. El estudio en equilibrio de materiales, permite comprender las condiciones de estabilidad estructural del sistema, haciendo factible la descripción de la energía del sistema y sus cambios en función de parámetros, tales como variables termodinámicas (temperatura, presión, etc.). La descripción de la energía de un sistema, es de importancia sustancial si se requiere una mejor comprensión de las propiedades de los compuestos. En el caso particular, la obtención de una expresión de la energía interna de una solución sólida como $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, brindaría mayor claridad de los cambios de sus propiedades físicas y con ello, se podrían proponer modelos

equivalentes para espinelas con características similares, obtenidas mediante la sustitución catiónica.

En este trabajo se desarrolla inicialmente un estudio experimental y generalizado para estudiar propiedades termodinámicas de la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, obteniendo una función del cambio en la energía interna, tendiendo como variables independientes la temperatura y la composición, haciendo una contribución novedosa a los estudios experimentales realizados previamente en la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$.

El primer capítulo recopila información de ferritas y cromitas tipo espinela, enfocándose finalmente en la información obtenida de la mayoría de trabajos que estudian el sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, destacando las propiedades morfológicas, estructurales, eléctricas, magnéticas y térmicas. El segundo capítulo describe el proceso de síntesis química empleada para obtener las espinelas $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ para $0 < x < 2$, sintetizando finalmente once compuestos, de los cuales se hizo un análisis de los cálculos estequiométricos y señalando los parámetros requeridos para la síntesis química de los compuestos. Además de la síntesis, se describen los equipos empleados para la caracterización de los compuestos, definiendo las condiciones de medida de los polvos sintetizados. El tercer capítulo presenta la caracterización de los compuestos, la cual consistió en el análisis estructural, morfológico y térmico de los compuestos, siendo este último asociado al análisis de formación de la fase (termogravimétrico y calorimétrico) y a la medición de la capacidad calorífica a presión constante, con el fin de dar validez al modelo definitivo. En el cuarto se proponen descripciones termodinámicas de la capacidad calorífica en función de la temperatura, partiendo de modelos previos y de resultados conocidos de las espinelas $ZnCr_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$.

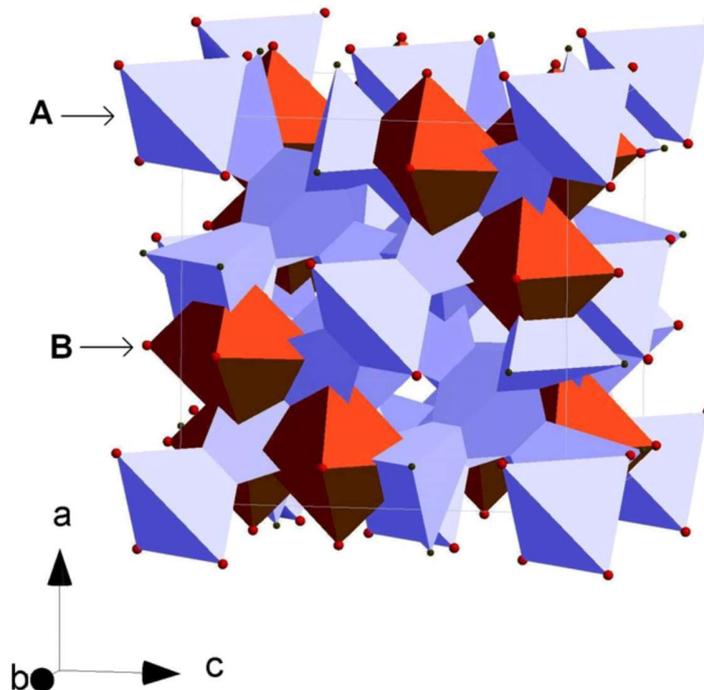
1. ESTADO DEL ARTE

Con el fin de dar claridad al objeto de estudio y conocer sus principales características, en este capítulo se realiza una descripción genérica del compuesto de interés, analizando las propiedades físicas relevantes de la espinela mixta $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ a partir de la caracterización morfológica, estructural, eléctrica, magnética y térmica.

1.1 Espinelas

Las espinelas son óxidos metálicos con fórmula química AB_2O_4 y estructura cristalina cúbica centrada en las caras. La estructura espinela presenta coordinación tetraédrica para los cationes divalentes (A^{2+}) y octaédrica para los cationes trivalentes (B^{3+}). En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se observa la estructura atómica de la espinela común [1].

Figura 1-1: Estructura de la espinela normal [1]



Los cationes A^{2+} y B^{3+} se insertan en el arreglo en posiciones permitidas, llenando la mitad de las posiciones octaédricas y una octava parte de las posiciones tetraédricas disponibles. Esto significa que hay 8 sitios tetraédricos ocupados y 16 sitios octaédricos en una celda unidad [2,4].

Existen dos tipos de espinelas: normales e inversas. En el caso de las espinelas normales $(A)[B_2]O_4$, los cationes A^{2+} se sitúan en los intersticios tetraédricos permitidos en la celda unidad y los cationes B^{3+} se sitúan en las posiciones octaédricas de la celda unidad. En las espinelas inversas $(A)[AB]O_4$, los cationes A^{2+} se sitúan ocupando la mitad de los huecos octaédricos permitidos y la otra mitad es ocupado por cationes B^{2+} en la celda unidad, el resto de los cationes B^{3+} se sitúan en los intersticios tetraédricos permitidos.

Por la inherente distribución de defectos, la compensación de cargas no corresponde necesariamente con el arreglo de espinela normal o inversa, pues al existir excesos de cationes o aniones, la compensación de cargas no está asociada a la cantidad de iones presentes en la celda, es decir que se alteran las distancias y la distribución de átomos, es por eso que no se presenta exactitud en los dos tipos de espinelas y para ello se emplea el parámetro λ , denominado factor de inversión, para indicar la fracción de huecos tetraédricos ocupados por los cationes B^{3+} en la fórmula $(A_\lambda B_{1-\lambda})[A_{1-\lambda} B_\lambda]_2 O_4$ [1, 3].

En correspondencia a la configuración tipo espinela, los cationes presentan características asociadas al tamaño y carga neta, determinándose equilibrio para radios iónicos entre 0.06 y 0.1 nm para el catión A , y entre 0.055 nm y 0.1 nm para el catión B . Los elementos que cumplen los requerimientos de carga eléctrica y radio atómico son metales de transición. Entre los iones divalentes se tiene níquel, cinc, cobalto, magnesio, manganeso, cobre o hierro. Entre los iones trivalentes se tiene cromo, hierro, aluminio y magnesio [2, 3].

Existe un tercer tipo de espinela denominado espinela mixta, en la cual la distribución de los cationes depende de factores de síntesis y del factor de ocupación de los cationes B^{3+} . En el caso de la espinela mixta, la distribución de los cationes dependerá de algunos parámetros como la

temperatura y el factor de ocupación de los cationes B^{3+} . Dos de las pocas espinelas naturales son la magnetita ($FeFe_2O_4$) y la espinela ($MgAl_2O_4$) de donde parte el nombre de la estructura general. Las espinelas generalmente se obtienen sintéticamente y en su mayoría son ferritas [1-4].

Los compuestos con estructura espinela, al poseer iones de metales de transición, tienen una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas debido a sus propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas [5]. Las ferritas se usan ampliamente en dispositivos de aplicación en microondas, ordenadores, chips de memoria, medios de comunicación en medio magnéticos, entre otros [6 - 9]. Las ferritas se han utilizado también para muchos tipos de dispositivos magnéticos, tales como transformadores, inductores y cabezas magnéticas de alta frecuencia debido a su alta resistividad eléctrica (mayor que en las aleaciones comúnmente empleadas) [10]. La aplicabilidad deseada en estos compuestos puede lograrse por la sustitución de diferentes cationes total o parcialmente en sitios tetraédricos u octaédricos. Propiedades físicas, tales como la estructura del cristal, la conducción electrónica y el momento magnético están influenciadas por los cationes presentes en sitios octaédricos o tetraédricos. Las espinelas de ferrita también pueden contener mezclas de dos iones metálicos divalentes, tal que la relación de los cationes A y B puede ser modificada (ferritas mixtas). La distribución catiónica de las ferritas mixtas afecta significativamente las propiedades de superficie de las ferroespinelas [11, 12]. Las ferritas y cromitas han mostrado propiedades eléctricas y magnéticas interesantes. Otros reportes, muestran que factores como los parámetros de red, densidad, porosidad, tamaño de partículas, entre otras, están gobernadas por las condiciones de preparación, distribución de tamaño de partículas y el tipo de sustituyente, por lo tanto, es importante considerar el efecto de parámetros estructurales en las propiedades de transporte y en las aplicaciones específicas de la ferrita [13].

1.2 Espinelas tipo Ferrita y Cromita

La coexistencia de metales de transición ocupando posiciones tetraédricas y octaédricas en una estructura cúbica con diferentes estados de oxidación (+2 y +3) y similares radios iónicos ($r_A \approx r_B$), posibilita la formación de configuraciones aptas para aplicaciones magnéticas, eléctricas, ópticas y químicas. La distancia interatómica al interior de la celda unitaria de la espinela permite la sustitución de cationes tanto en posiciones tetraédricas como octaédricas, lo cual genera un

cambio estructural y con ello cambios en sus propiedades físicas (ejemplo de ello son las características magnéticas y de transporte). Además del parámetro de red de la estructura, se han observado variaciones de las propiedades en función de la metodología de síntesis, permitiéndose determinar variables de control en el proceso de producción y desarrollo de materiales para aplicaciones de interés tecnológico [14, 15].

La búsqueda de nuevas aplicaciones ha llevado al estudio de estructuras potenciales para aprovechar sus propiedades, lo cual se ha manifestado a través de la determinación de los parámetros de control y de conocer las características del compuesto para obtener el resultado deseado. Luego de plantearse una necesidad, se establecen unos estadios asociados a la especificación de la obtención del compuesto: como primera instancia es necesario conocer la aplicación en específico y con ello a través de conocimiento previo, establecer el tipo de estructura, siendo un caso particular la estructura tipo espinela (AB_2O_4), fijándose con ello las características de estabilidad y las potenciales aplicaciones. Luego de conocer la estructura, se procede con la determinación de los cationes A y B que permitan lograr la obtención de las características adecuadas, es decir que se determinan los cationes que ocuparán las posiciones tetraédricas y octaédricas, esto con el fin de especificar y predecir las posibles características del compuesto. De acuerdo a algunos reportes, se tiene que la riqueza física de la estructura espinela es una contribución de la subred octaédrica [16], tal que manteniendo fija la posición tetraédrica, es posible variarse la posición del catión trivalente y su vez, es posible observar los cambios de propiedades físicas respectivamente. En el caso particular, se emplea como catión divalente Zn^{2+} , mientras para el catión trivalente los cationes Fe^{3+} y Cr^{3+} . El tercer estadio consiste en la evaluación previa de las características de la interacción catiónica, tal que permitan lograr el objetivo final, por lo tanto, fijar la posición tetraédrica y variar la posición octaédrica induciría la generación de gradientes de carga eléctrica, por ende, brindando características de transporte y alterando la configuración electrónica al interior de los átomos, siendo esto factor determinante de las características macroscópicas del compuesto. Si se sustituye el catión Fe^{3+} por el catión Cr^{3+} , necesariamente se presentarán cambios en las propiedades magnéticas y eléctricas del sistema, incurriendo en el cambio de la energía interna del compuesto, lo cual se evaluaría a través de mediciones o de cálculos aproximados. Finalmente, conociendo el compuesto a producir, se

procedería a determinar el proceso de síntesis, determinando con ello los parámetros de control necesarios para generar la estructura específica. De acuerdo a reportes [17], se tiene que las propiedades físicas dependen del método de síntesis, por lo tanto, es necesario definirse basándose en eficiencia, efectividad y facilidad de síntesis.

Entre los compuestos con estructura espinela figuran las ferritas MFe_2O_4 (donde $M = Co, Zn, Fe$, etc) como potenciales materiales de aplicación [18], debido a sus propiedades físicas y entre las posibles composiciones, figura la espinela $ZnFe_2O_4$ como un compuesto que pueda contribuir con aplicaciones de interés tecnológico [19]. Las cromitas y ferritas se caracterizan por ser sistemas acoplados, es decir que las propiedades físicas, tales como eléctricas, estructurales y magnéticas presentan correlación en función de variables termodinámicas [20].

A pesar de que las espinelas $ZnCr_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$ han sido estudiadas con anterioridad, poco se sabe acerca de la naturaleza de las propiedades físicas en ambas fases e igualmente es desconocida una posible correlación entre ellas [21].

Los cambios estructurales en espinelas afectan sus propiedades magnéticas y eléctricas, presentándose cambios sustanciales en la energía libre del sistema a medida que se sustituyen los metales de transición en la posición octaédrica, lo cual corresponde a la variación de las propiedades termodinámicas del compuesto como función de las posiciones catiónicas, y a su vez del método de síntesis y del tratamiento térmico empleado para la formación de la estructura cristalina. A pesar de conocerse una dependencia de las propiedades físicas del compuesto con variables termodinámicas, no hay evidencia de un estudio en equilibrio del sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, en el cual se haga un análisis de la energía interna o de la entalpía como función de la temperatura, que permita explicar las variaciones estructurales, magnéticas y eléctricas en la fase estable desde su configuración energética [22].

1.3 Síntesis de Espinelas tipo Ferrita y Cromita

El compuesto con estructura tipo espinela naturalmente se encuentra como magnetita $(Fe)[Fe_2]O_4$ y espinela $(Mg)[Al_2]O_4$, pero es posible llegar a fórmulas químicas modificando las posiciones tetraédricas y octaédricas, mediante la sustitución de iones en las posiciones y manteniendo constante los átomos de oxígeno, por lo tanto, es posible llegar a una estructura tipo AB_2O_4 conociendo los radios atómicos y las valencias de los cationes A y B , esto con el fin de determinar una estructura espinela con potenciales aplicaciones, por lo tanto, se pueden obtener gran cantidad de compuestos que permitan estudiarse, buscando generar materiales con aplicaciones específicas. Definiendo la espinela que se requiere sintetizar, se plantea el método químico requerido para la síntesis, fijando los parámetros necesarios para que ésta sea factible. Básicamente existen varios tipos de síntesis de materiales cerámicos, los cuales se clasifican como: método tradicional y métodos alternativos. Es posible llegar a un mismo compuesto estequiométrico por diferentes rutas, pero el método empleado se define de acuerdo a las condiciones y parámetros de control, es por ello que definir el proceso de síntesis es relevante y en definitiva la etapa inicial de un proyecto de ingeniería de materiales [4, 19].

1.3.1 Método Tradicional

El método tradicional para sintetizar espinelas es la reacción por estado sólido, el cual es empleado industrialmente para la obtención de compuestos, tales como refractarios y pigmentos cerámicos [23]. El método tradicional cerámico consiste inicialmente de la homogenización mecánica de óxidos AO (ZnO) y B_2O_3 (Cr_2O_3 y Fe_2O_3), para luego llevarla a una temperatura promedio de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (pueden ser temperaturas superiores) durante intervalos de tiempo prolongados (superiores a 6 horas). En el proceso de formación, se produce rompimiento y reconstrucción de enlaces, generándose una nucleación, y presentándose un transporte de materia en la región de contacto [24]. Al ser función de altas temperaturas y del tiempo de exposición a éstas, el método tradicional depende de la cinética de reacción, la cual generalmente es lenta, impidiendo una completa homogeneidad en los productos durante el proceso, lo cual es una clara desventaja del método. El método tradicional es generalmente el más empleado, esto debido a su simplicidad y porque los reactivos necesarios para la síntesis son de fácil acceso, es por ello que se emplea

comúnmente en la industria a nivel mundial, pero este método no necesariamente satisface las necesidades específicas respecto a tamaño de partícula y cristalinidad, la cual es óptima para temperaturas altas y durante tiempos prolongados, pero de lo contrario, se presenta inhomogeneidad en los compuestos, presentando desventajas por su dependencia de reacciones a altas temperaturas y baja velocidad de reacción, siendo esto fuente de emisión de gases que podrían afectar el medio ambiente [25]. Con el fin de obtener menores tamaños de partículas y mejorar la pureza de productos, en vez del método tradicional se ha optado por emplear métodos alternativos tales como: sol-gel, coprecipitación, método de combustión, hidrotermal, mecanoquímico, entre otros.

1.3.2 Métodos Alternativos

Con el fin de obtener compuestos con características interesantes para aplicaciones ingenieriles, la ciencia de los materiales ha optado por desarrollar nuevos métodos de síntesis, siendo este tema motivo de intensos estudios por parte de investigadores [25]. A diferencia del método tradicional cerámico, los métodos alternativos brindan la posibilidad de obtener materiales con menores tamaños de partícula, lo cual afecta las propiedades del material respecto a sus características volumétricas. Además de requerir temperaturas menores, los métodos alternativos brindan la posibilidad de obtener características diferentes en función del tamaño de partícula y alta pureza en las fases; ya que las características serían modificadas, permitiendo obtener las propiedades físicas como función del tamaño de partícula, dándose lugar a la identificación de potenciales aplicaciones tecnológicas [26 - 28].

Generalmente las espinelas se sintetizan a partir del método tradicional, formándose partículas de tamaño micrométrico y con una estructura normal $(A)[B_2]O_4$, pero en el caso de síntesis por método alternativo tiende a formarse cristalitas de orden nanométrico y su estructura tiende a ser parcialmente inversa $(A_\lambda B_{1-\lambda})[A_{1-\lambda} B_\lambda]_2 O_4$. Recientes estudios han revelado que las propiedades físicas de la espinela varían en función del método de síntesis, por lo tanto, de acuerdo al mecanismo de reacción y al proceso químico empleado, éstas se definen para el compuesto [25, 28].

Entre los métodos alternativos más empleados para la síntesis de ferritas y cromitas figuran los métodos Sol-gel, co-precipitación, hidrotermal y combustión en solución [27]. El sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ ha sido sintetizado previamente a partir de métodos alternativos, especialmente el método de combustión en solución, lo cual muestra cambios interesantes en las propiedades físicas respecto a la estructura de la espinela normal; ya que la síntesis por combustión en solución tiende a disminuir el tamaño de partícula, evidenciándose un aumento en la superficie, conllevando a un aumento en la reactividad de las partículas y finalmente en la energía interna del compuesto.

La disminución del tamaño del cristalito, se manifiesta como una disminución en el tamaño de la celda unitaria, esto debido necesariamente a la diferencia del radio iónico, afectando las propiedades físicas, por lo tanto, se presenta la posibilidad de controlar la distribución catiónica a través del proceso de síntesis, permitiendo formar el compuesto óptimo para la respectiva aplicación [26, 27].

1.3.3 Método de Combustión en Solución

El método de combustión ha sido empleado en los últimos años para sintetizar espinelas, tales como el compuesto $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, permitiendo obtener partículas de orden nanométrico y contribuyendo al aumento de la interacción superficial en el compuesto. El sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ se ha caracterizado por ser un material evaluado generalmente desde sus propiedades magnéticas y eléctricas [27]. Los diferentes estudios, han llevado a considerar que este tipo de sistema magnéticamente depende del tipo de síntesis, obteniéndose diferentes respuestas al momento de evaluar sus propiedades. En función de la caracterización de la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, ha sido posible identificarse como material útil desde el comportamiento no sólo magnético, sino también desde las propiedades eléctricas y químicas, siendo esto función del tamaño de partícula y la distribución catiónica, dando margen a un panorama de nuevas aplicaciones basadas en las propiedades de nanopartículas [28, 29].

El método de combustión en solución es una reacción de óxido-reducción, que requiere de un agente oxidante y un combustible (reductor), generando una onda de calor inducida por el

calentamiento hasta la temperatura de ignición del combustible. La energía necesaria para activar el proceso de ignición es debida a una fuente externa, tal que al presentarse la ignición ocurre una reacción rápida abarcando toda la mezcla, manteniéndose de forma sostenida, es decir que el calor liberado es mayor al calor requerido para la reacción. La combustión en solución se caracteriza de acuerdo al tipo de reacción: reacción sin llama (inferior a 1000 °C), reacción con llama (superior a 1000 °C) y reacción explosiva [29, 30].

El método de combustión en solución consiste de una reacción óxido-reducción a partir de un portador de electrones (agente reductor) y un aceptor de electrones (agente oxidante), siendo además el agente reductor un combustible y el agente oxidante un precursor metálico generalmente en forma de nitrato. Empleando agua como disolvente, se obtiene una mezcla que garantice continuidad al momento de presentarse la reacción química a alta temperatura, la cual se propaga a través de una mezcla heterogénea de reactivos debido al gran calor de formación del producto. La solución inicialmente se calienta a una temperatura promedio de 150°C, lo cual permite la evaporación del agua, y cuando alcanza una temperatura crítica, la solución hace ignición y la temperatura se incrementa rápidamente hasta valores aproximados a 1500°C. Finalmente, la reacción autosostenida convierte la mezcla en polvos finos con pequeño tamaño de partícula, alta cristalinidad y con la composición deseada [31].

Dentro de las ventajas del método de autocombustión se destacan:

- Proceso simple y rápido
- Las propiedades del compuesto pueden ser controladas a partir del tamaño de partícula y la estequiometría.
- El compuesto obtenido se caracteriza por tener alta cristalinidad y ausencia de fases secundarias.
- La sustitución catiónica se puede realizar con mayor facilidad debida la naturaleza del método.
- El método corresponde a un procedimiento económico y requiere bajas temperaturas de activación.

El combustible es un reactivo de gran importancia al momento de realizar la síntesis; ya que la reacción es rédox, donde la gran exotermicidad de la reacción se atribuye a la oxidación, debido al

oxígeno atmosférico, para formar CO_2 , H_2O y N_2 , lo cual se obtiene a partir de los precursores empleados. Generalmente el combustible más empleado es la úrea, pero debido a que para obtener diferentes óxidos metálicos se requeriría de procesos intermedios, por lo tanto, se opta por buscar otros tipos de precursores, tal como compuestos que permitan dar estabilidad al momento de hacer la mezcla y una opción son los aminoácidos, siendo ejemplo de ello la glicina, la cual es una proteína caracterizada por ser un reactivo fácil de emplear. La glicina actúa como un agente acomplejante para un gran número de iones metálicos debido a que tiene un grupo carboxilo en un extremo y un grupo amino en otro. Los aminoácidos se convierten en zwitteriones cuando están disueltos en agua con ambas cargas, positiva y negativa, presentes en la misma molécula, lo cual le permite formar complejos metálicos, evitando la precipitación y manteniendo la composición homogénea de los constituyentes. El combustible debe seleccionarse de acuerdo a sus propiedades químicas, principalmente debe ser soluble en agua, temperatura de ignición inferior a $500^\circ C$, no generar masas residuales y debe ser compatible con nitratos, tal que no genere una explosión [31, 32].

Para hacer efectiva la reacción de combustión por solución, es necesario partir de un balance de materia y energía, esto con el fin de establecer un coeficiente que permita describir los coeficientes estequiométricos necesarios para calcular las componentes másicas dentro de la solución. El coeficiente ϕ_E corresponde a la proporción molar oxidante/combustible, el cual para una mezcla se calcula dividiendo la suma del total de valencias que se oxidan por la suma total de los agentes reductores, teniendo en cuenta que los elementos oxidantes tienen valencias positivas y los reductores negativas [33], es decir que

$$\phi_E = \frac{\sum(\text{coeficiente de elementos oxidantes en la fórmula específica}) \times (\text{valencia})}{\sum(\text{coeficiente de los elementos reductores en la fórmula específica}) \times (\text{valencia})} \quad [1.1]$$

1.4 Propiedades de Espinelas tipo Ferrita y Cromita

Las espinelas tipo ferrita y cromita han atraído la atención de investigadores por sus diversas propiedades, tales como propiedades eléctricas [34], magnéticas [35], catalizadores [36], sensores

de gas [37] y químicas [38, 39]. Teniendo en cuenta las diversas aplicaciones de las espinelas tipo ferrita y cromita, se han enfocado investigaciones en desarrollar métodos de síntesis adecuados para lograr obtener fases espinela, evaluando sus propiedades como función del tamaño de partícula y distribución catiónica, es decir que no sólo se han evaluado las espinelas $ZnFe_2O_4$ y $ZnCr_2O_4$, sino que también se han hecho sustituciones catiónicas entre los iones Fe^{3+} y Cr^{3+} [22].

Se han reportado investigaciones donde se estudia la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, variándose el factor estequiométrico x para valores entre $0 \leq x \leq 1$ generalmente, estudiando sus propiedades físicas y químicas, mediante la caracterización en función de la comparación con las diferentes soluciones sólidas obtenidas mediante la sustitución catiónica en las posiciones octaédricas, las cuales se presentan al interior de la estructura de la espinela mixta [22, 27].

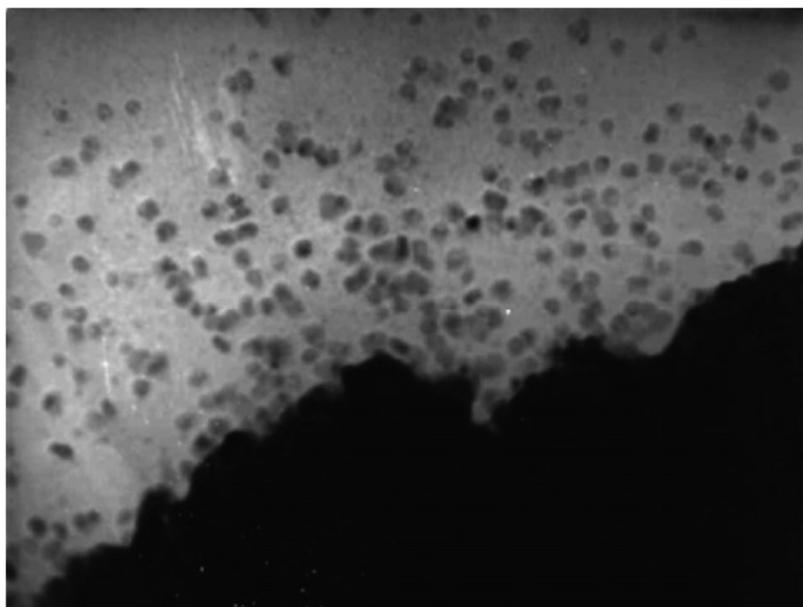
1.4.1 Propiedades morfológicas

El método de síntesis define las propiedades morfológicas en las espinelas, siendo el método tradicional o cerámico empleado inicialmente para obtener los compuestos, caracterizándose por presentar tamaños de partícula de características volumétricas y por tener la estructura AB_2O_4 (siendo A^{2+} el catión tetraédrico y B^{3+} octaédrico). Generalmente, la ferrita $ZnFe_2O_4$ se caracteriza porque en su forma volumétrica presenta un comportamiento conocido, pero de acuerdo a los reportes, los cambios morfológicos cambian sustancialmente sus propiedades físicas y químicas. Investigaciones previas indican que el tamaño de cristalito es de orden nanométrico, asociándose a modificaciones estructurales, pasando de una espinela normal a una espinela inversa, y para predecir con mayor claridad esto, se define un parámetro de inversión λ , tal que la fórmula se expresa como $(Zn_{1-\lambda}Fe_{\lambda})[Fe_{1-\lambda}Zn_{\lambda}]_2O_4$, implicando cambios significativos en las propiedades macroscópicas de la espinela [40].

Las ferritas y cromitas del tipo espinela sintetizadas por métodos alternativos, se caracterizan por presentar forma esférica y diámetros promedio de 10 a 30 nm, tal como se ilustra en la

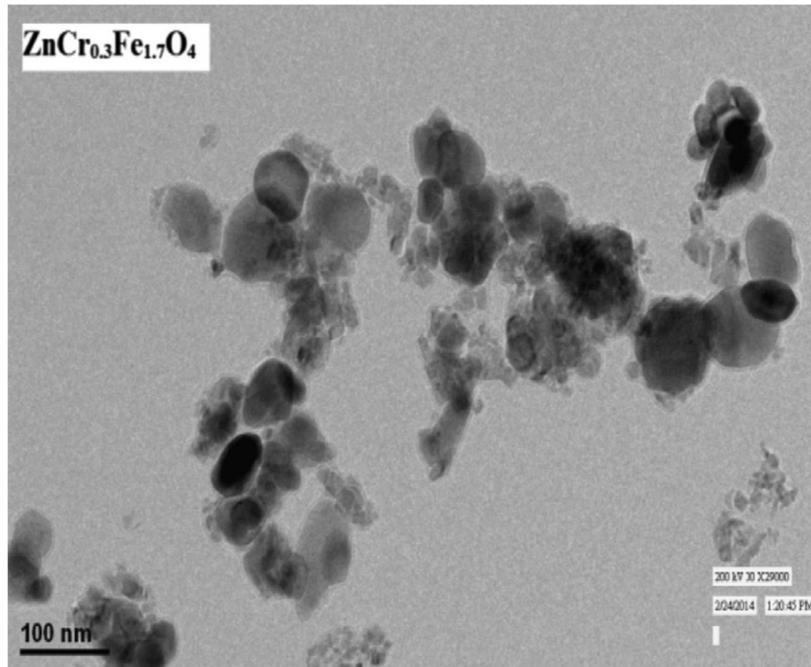
, en la cual se puede apreciar cristalitas de $ZnFe_2O_4$ sintetizadas por método hidrotermal [17]. De acuerdo al método de síntesis es posible controlar el tamaño y la forma de las partículas sintetizadas, buscando con ello nuevas aplicaciones a partir del orden de dimensión.

Figura 1-2: Imagen TEM de espinela $ZnFe_2O_4$ [17]



Los métodos alternativos no sólo permiten obtener fases puras a partir de bajas temperaturas, también determinar la forma y tamaño de las partículas a sintetizar. En la ferrita $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ se presenta una sustitución catiónica entre los cationes octaédricos, lo cual afecta necesariamente el tamaño de la red cristalina y por ende en el tamaño de los cristalitas. En la figura 1-3 se pueden observar nanopartículas de $ZnCr_{0.3}Fe_{1.7}O_4$ sintetizadas por el método de coprecipitación, en el cual se midieron el tamaño de cristalitas y se encontraron diferencias respecto a la espinela $ZnFe_2O_4$, lo cual corresponde a la diferencia de radios iónicos del hierro y del cromo [27].

Figura 1-3: Imagen TEM de espinela $ZnCr_{0.3}Fe_{1.7}O_4$ [27]



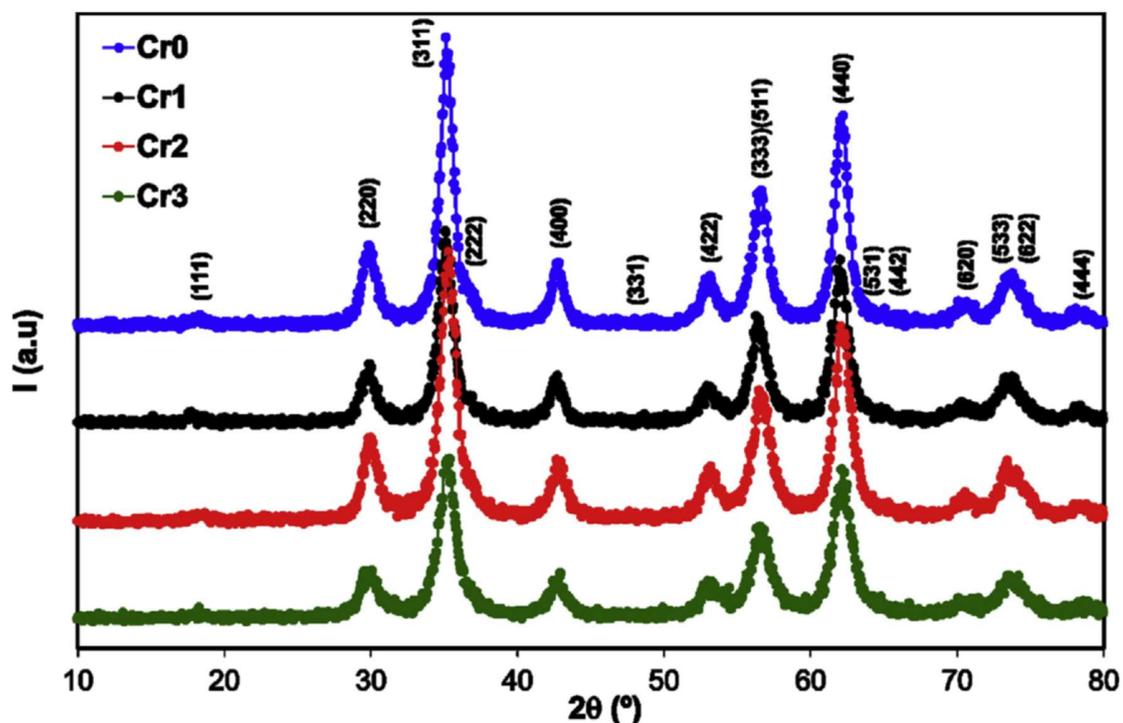
1.4.2 Propiedades estructurales

Las espinelas se caracterizan por presentar una estructura cúbica, con un parámetro de red promedio de 8.4 \AA y grupo espacial Fd-3m. El espectro de difracción de rayos X presenta un patrón similar para la estructura AB_2O_4 , presentando variaciones cuando se induce a la formación de espinelas inversas, lo cual se asocia a la sustitución catiónica entre los iones de posición tetraédrica y octaédrica [40].

A partir de métodos alternativos, se producen polvos con partículas de menor tamaño que las obtenidas por el método tradicional, lo cual ha atraído la atención de investigadores [25], generándose una tendencia a producir partículas de orden nanométrico a partir del control de parámetros de síntesis, definiendo las cantidades de reactivos con el fin de evitar la formación de fases secundarias durante el proceso de síntesis [26, 27].

El sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ se caracteriza porque la sustitución entre los cationes Fe^{3+} y Cr^{3+} se manifiesta con una disminución en el tamaño del cristalito, lo cual se presenta necesariamente por la diferencia de radios atómicos, es decir que en el sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, el tamaño de partícula depende no sólo del método de síntesis sino también de la distribución catiónica en las posiciones tetraédrica y octaédrica. La variación del tamaño del cristalito evidencia la disminución del parámetro de red con la sustitución del catión Cr^{3+} por el catión Fe^{3+} , siendo esto observado en el espectro de difracción de rayos X de acuerdo al pico más intenso; ya que a partir de la ecuación de Scherrer se calcula el tamaño promedio de partícula promedio, evidenciándose la disminución de la distancia interatómica. En la figura 1-4 se ilustra un espectro de difracción de rayos X para el sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ con valores $x=0$, $x=0.1$, $x=0.2$ y $x=0.3$, observándose que la variación en el patrón de difracción es similar para todas las concentraciones [39].

Figura 1-4: Espectro de difracción para el sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ [39]

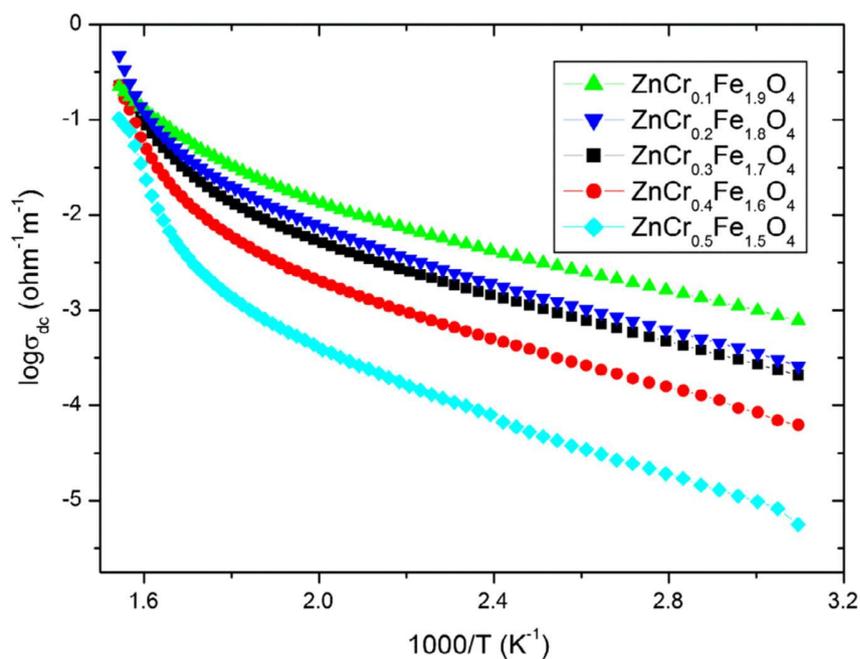


1.4.3 Propiedades eléctricas

Los compuestos con estructura espinela se caracterizan por tener cationes en posiciones tetraédrica y octaédrica, presentándose a lo largo de la estructura un gradiente de potencial eléctrico debido a la diferencia de valencia catiónica, es decir que se plantea este material como un posible compuesto transportador de portadores de carga eléctrica [23].

La sustitución catiónica en la estructura espinela brinda la posibilidad de controlar sus propiedades eléctricas, esto debido a que el cambio en el radio iónico y al mantener la misma valencia, se presenta una alteración en las distancias interatómicas, incidiendo en las propiedades de transporte de la estructura, siendo esto un factor de control en el transporte de cargas a través del material. Las espinelas $ZnCr_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$, presentan comportamiento semiconductor [22, 27]. En el reporte realizado por Borhan, se puede apreciar que existe un valor x al interior de la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, tal que disminuye el potencial entre los estados de valencia y conducción de los compuestos iniciales, es decir que la sustitución catiónica incide sustancialmente en el comportamiento eléctrico del sistema, permitiendo además emplearse como material fotoactivo y con ello emplearse como sensor de gases o agentes contaminantes [39].

Figura 1-5: Variación de conductividad con la temperatura de $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ para $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ [27]



En la figura 1-5 se puede ver la variación de la conductividad eléctrica con la temperatura de la espínela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$), el cual muestra que la conductividad incrementa con el incremento de la temperatura. El aumento de la conductividad con el de la temperatura confirma la naturaleza semiconductor de todos los compuestos y la relación que describe el comportamiento es la relación Arrhenius

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad [1.2]$$

Siendo σ la conductividad eléctrica, σ_0 es la conductividad eléctrica a temperatura cero y E_a es la energía de activación [27].

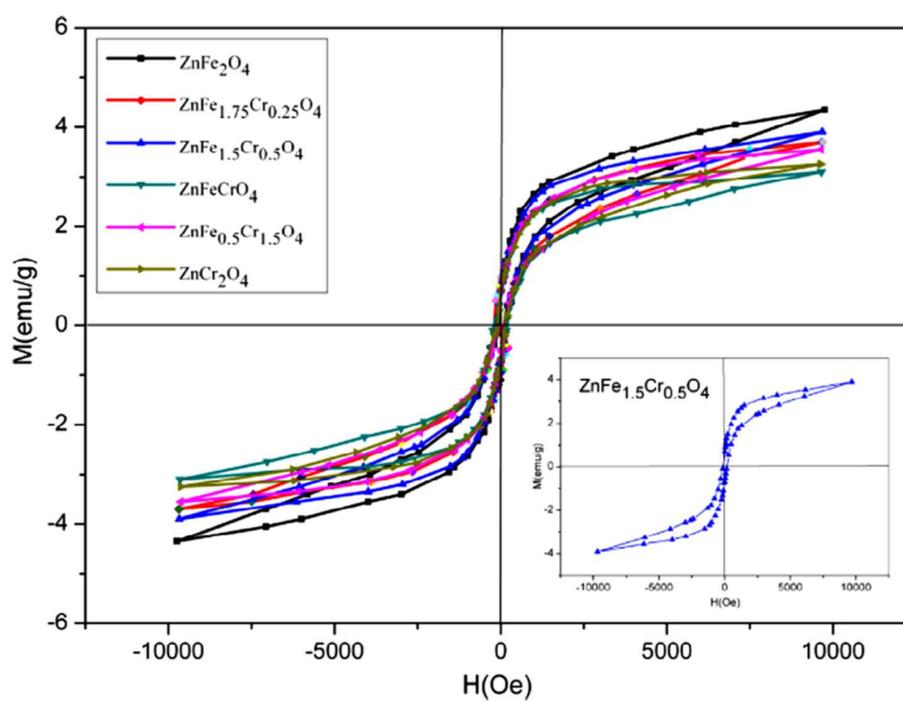
1.4.4 Propiedades Magnéticas

Las ferritas han atraído la atención principalmente por sus propiedades magnéticas, siendo para la espinela normal $ZnFe_2O_4$ un comportamiento magnético conocido, en el cual se presenta una transición de fase magnética a 10 K donde se presentaba la transición antiferromagnética. Por medio de los métodos de síntesis, se ha encontrado que la transformación de espinelas normales a inversas ha generado comportamientos magnéticos incongruentes, es decir que existen reportes que no llegan a un acuerdo en cuanto a sus propiedades magnéticas y esto es básicamente debido a los diferentes acoples magnéticos en cada estructura espinela, debido precisamente al parámetro de inversión asociado a la formación de la estructura $(Zn_{1-\lambda}Fe_{\lambda})[Fe_{1-\lambda}Zn_{\lambda}]_2O_4$ [41].

El comportamiento magnético de la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ depende de la concentración de Cr^{3+} en la estructura, esto debido a que las propiedades magnéticas corresponden al intercambio entre los cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} , el cual se ve interrumpido por la presencia del catión Cr^{3+} , por lo tanto, está comprobado que la adición de cromo en la estructura disminuye su interacción magnética [41, 42].

En la figura 1-6 se ilustra el comportamiento magnético del sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 1.0$ y 2.0) cuando los cationes Fe^{3+} son sustituidos por cationes Cr^{3+} , haciendo que la magnetización disminuya, decrementando la magnetización de saturación; ya que los cationes Cr^{3+} ocupan posiciones preferentemente octaédricas, por ende, reduciendo el momento magnético neto del compuesto [39 - 41].

Figura 1-6: Histéresis M – H de polvos $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0$) [39]



1.4.5 Propiedades Térmicas

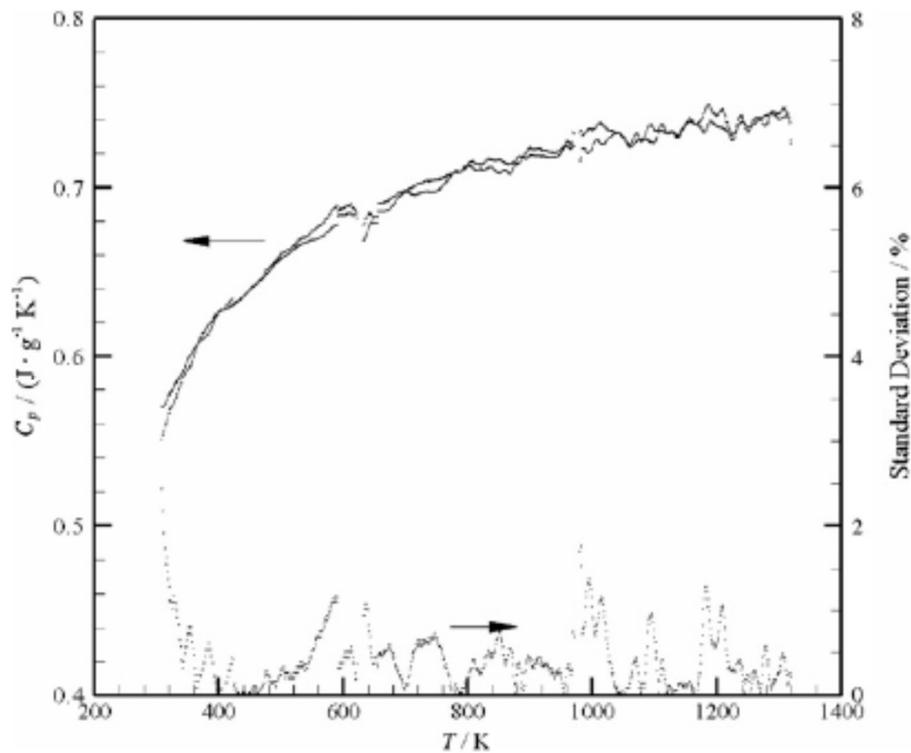
Generalmente las espinelas presentan similitudes estructurales, lo cual permite predecir características a partir de la simetría y correspondencia estructural entre los diferentes compuestos. Claramente hay similitud entre las espinelas y las diferencias se marcan por la variedad de metales de transición, lo cual implica que existen diferencias entre las propiedades físicas de cada compuesto [22].

Se ha reportado que, en diversos óxidos metálicos, las propiedades termodinámicas dependen de la distribución catiónica, es decir que la configuración estructural en el compuesto depende del tamaño catiónico y del cambio de entalpía asociado a la estabilidad de los enlaces iónicos [43, 44]. Con el fin de describir a fondo las propiedades físicas de un compuesto (espinela), se busca conocer sus propiedades termodinámicas, siendo esto dependiente de la interacción en la estructura atómica (campos externos e internos), por lo tanto, se pretende en ocasiones conocer la energía

interna y la energía libre de Gibbs, y para esto se hace necesario conocer alguna cantidad termodinámica medible, tal como la capacidad calorífica a presión constante C_p , la cual se obtiene de forma experimental [43, 44].

En la figura 1-7 se puede observar la curva de C_p como función de la temperatura para la espinela $ZnCr_2O_4$, cuya medida fue realizada para el intervalo de temperatura entre 303 hasta 1323K [45, 46], en el cual se puede apreciar la tendencia de la capacidad calorífica a un valor constante cuando aumenta la temperatura [47].

Figura 1-7: Medida C_p para la espinela $ZnCr_2O_4$ [45]



La capacidad calorífica a presión constante generalmente se mide a bajas (empleando PPMS) y altas temperaturas (empleando DSC) [44], obteniendo con ello una expresión termodinámica a partir de resultados experimentales, siendo esto válido para intervalos específicos de temperatura [47]. Algunos investigadores han planteado modelos con el fin de explicar las transiciones magnéticas a partir de propiedades termodinámicas, es por ello que se hace necesario obtener relaciones de

propiedades en función de la temperatura para describir energéticamente los dominios magnéticos [44].

Para las espinelas $ZnCr_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$ se han reportado resultados de la capacidad calorífica a presión constante [44, 48], así como se tiene información de los coeficientes de dilatación térmica α y la compresibilidad isoterma β [49 – 52]. Los datos termodinámicos de la ferrita y cromita de cinc se encuentran reportados no sólo en artículos previos, sino también en bases de datos de software termodinámicos, tal como el caso del programa HSC 6.0[®], el cual se emplea para referencia teórica al momento de obtener datos termodinámicos experimentales.

Generalmente los modelos termodinámicos para describir la capacidad calorífica de compuestos sólidos, se obtienen mediante datos numéricos a través de mediciones en función de la temperatura para intervalos definidos, los cuales se ajustan a polinomios, es decir que en general la capacidad calorífica se describe en función de la temperatura en ecuaciones tales como

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots \quad [1.3]$$

Pero se tiene que la expresión polinómica se convierte en una ecuación difícil de manipular por el gran número de términos que se pueden llegar a tener para otorgar exactitud, además se tiene que para temperaturas altas se presenta tendencia a cumplirse la Ley de Dulong – Petit para la capacidad calorífica a volumen constante, lo cual, matemáticamente indica que las funciones ajustadas cambiarían de acuerdo a los diferentes intervalos, tal que requeriría diversas validaciones para diferentes intervalos de temperatura, siendo esto un proceso extenuante y complejo. Con el fin de disminuir la complejidad de las ecuaciones de la capacidad calorífica, en 1932, Maier y Kelley propusieron un modelo experimental [53], el cual se expresa mediante la relación

$$C_p = A + BT - ET^{-2} \quad [1.4]$$

Donde A , B y E son constantes, siendo en esta ecuación diferente para cada compuesto y la naturaleza de cada coeficiente depende de las características de cada material. La ecuación Maier

– Kelley, es una aproximación que se ajusta de forma adecuada para intervalos de temperatura entre 298.15 y 1500 K tanto para la ferrita como para la cromita de zinc (HSC 6.0®).

1.5 Conclusiones respecto al estado del arte

Las espinelas se caracterizan por poseer una estructura conformada por metales de transición en posiciones tetraédricas y octaédricas, brindando la posibilidad de sintetizar compuestos con potenciales aplicaciones en función de la composición y el tamaño de partícula. Las cromita y ferrita de zinc se han sintetizado por diversos métodos, con el fin de caracterizarse física y químicamente, para finalmente descubrir sus potenciales aplicaciones, por lo tanto, haciendo posible la sustitución catiónica entre el cromo y el hierro, se establece un parámetro de control, entonces al variarse se tiene que la caracterización sería una función de ésta, por lo tanto, se hace posible una mejor comprensión de la naturaleza de los fenómenos asociados a las propiedades de la estructura espinela. Entre las espinelas sustitucionales con potenciales aplicaciones, se encuentra la solución sólida $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, la cual es una solución sólida que ofrece potenciales aplicaciones tanto tecnológicas como investigativas.

La espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ ha sido estudiada previamente, con el fin de correlacionar la sustitución catiónica entre Cr^{3+} y Fe^{3+} con las propiedades eléctricas y magnéticas. La sustitución de cationes de Cr^{3+} en posición octaédrica, incurre en la disminución del tamaño de la celda unitaria, siendo esto suficiente para aumentar el nivel de porosidad en las partículas y con ello un decremento en la conductividad eléctrica, presentándose además una alteración en la brecha energética asociada al comportamiento semiconductor de la ferrita de zinc. Además de sus propiedades eléctricas, sus propiedades magnéticas se ven modificadas, debido a que el intercambio magnético entre los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} se altera con la sustitución catiónica; ya que el catión Cr^{3+} presenta una fuerte tendencia a ocupar la posición octaédrica, permitiendo entonces que la magnetización disminuya sustancialmente y con esto el acople magnético se vea modificado en el compuesto.

En conclusión, se han estudiado las propiedades estructurales, químicas, eléctricas y magnéticas de la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, pero hasta el momento no se ha realizado un estudio de sus

propiedades termodinámicas, es decir que no se ha hecho un estudio de la energía interna de esta estructura o la entalpía, con el fin de describir en función de la temperatura los estados de fases, los cambios asociados a la sustitución catiónica y los posibles cambios de energía durante las transformaciones durante la formación del compuesto y crecimiento del cristalito.

2. ASPECTO GENERALES

2.1 Motivación

Las cromitas y ferritas se caracterizan por ser sistemas acoplados, es decir que tanto las propiedades físicas como las eléctricas, estructurales y magnéticas presentan correlación en función de variables termodinámicas. La complejidad en la estequiometría, hace que el estudio de estos fenómenos esté lejos de ser trivial. Sin embargo, estos sistemas por sus interesantes propiedades son una fuente de aplicación tecnológica y para esto se requiere producir materiales por métodos que permitan controlar la estequiometría y el tamaño de partícula, particularmente para sistemas como $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$. La complejidad en los fenómenos acoplados en este tipo de sistemas, hacen que el esfuerzo por explicar la relación de la composición química y fenómenos físicos sea motivante y justificable. En el presente proyecto se efectuará un estudio termodinámico, basándose en resultados experimentales de la correlación la capacidad calorífica a presión constante en función de la temperatura para la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$.

2.2 Planteamiento del Problema

A pesar de que las espinelas $ZnCr_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$ han sido estudiadas con anterioridad, poco se sabe acerca de la naturaleza de las propiedades físicas en ambas fases e igualmente es desconocida una posible correlación entre ellas.

Como puede observarse en los resultados reportados en la literatura, los cambios estructurales afectan las propiedades magnéticas y eléctricas, presentándose cambios sustanciales en la energía libre del sistema a medida que se sustituyen los metales de transición en posición B , al igual que las propiedades físicas dependen directamente de los cambios térmicos en el sistema, pero a pesar de tener clara la dependencia, no hay evidencia de un estudio en equilibrio del sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, en el cual se haga un análisis de la energía interna como función de la temperatura, que permita explicar las variaciones estructurales, magnéticas, eléctricas y ópticas en la fase estable desde su configuración energética.

2.3 Hipótesis

Dado que existe un efecto de la temperatura sobre la capacidad calorífica del sistema $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$, entonces es posible obtener el modelo termodinámico de la capacidad calorífica a presión constante para el sistema $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$, a partir del cual se pueda realizar un estudio de las variaciones en las propiedades físicas a través del modelamiento de la energía interna.

2.4 Objetivos

2.4.1 Objetivo General

Construir un modelo termodinámico de la energía interna para el sistema $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ en función de la temperatura.

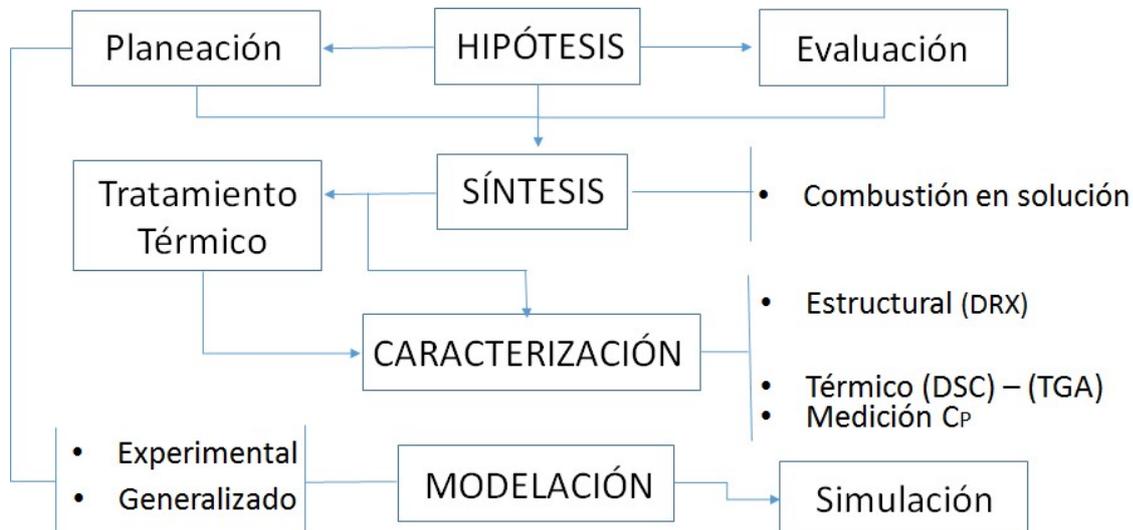
2.4.2 Objetivos Específicos

- Determinar los parámetros de síntesis óptimos por el método de autocombustión para la síntesis de la espinela $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$.
- Definir la variación de la capacidad calorífica a presión constante en función de la temperatura para la espinela $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$.
- Plantear la variación de la energía interna a partir del estudio de la relación entre la capacidad calorífica como función de la temperatura.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Definida la hipótesis y planteado el objetivo general del proyecto de trabajo, se procedió inicialmente con el desarrollo experimental, describiendo el proceso de síntesis de los compuestos e identificando los parámetros de síntesis necesarios para obtener la solución sólida con estructura espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$. Luego de obtener los polvos por el método de síntesis, se describieron los equipos empleados para caracterizar los compuestos obtenidos, presentando las características de éstos y describiendo las condiciones de medida. El proceso experimental se enfoca necesariamente hacia la validación inicial de la hipótesis, esto con el fin de obtener un modelo termodinámico, es decir que el desarrollo experimental necesario para la validación del modelamiento de la energía interna de la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$. Con el fin de dar claridad al proceso teórico-experimental, se muestra a continuación un esquema que indica la metodología propuesta, partiendo de una hipótesis que subyace inicialmente en un proceso experimental y finalmente en la descripción generalizada [figura 3-1].

Figura 3-1: Diagrama de flujo de metodología experimental



3.1 Síntesis

La síntesis química de los compuestos se realizó por un proceso de autocombustión, para lo cual inicialmente se realizan los cálculos estequiométricos a partir de la relación entre agentes oxidantes y reductores, con el fin de obtener las cantidades estequiométricas necesarias para la reacción y finalmente realizar la síntesis química.

3.1.1 Condiciones de Síntesis

La síntesis de las espinelas se realizó a partir del método de combustión en solución, empleando como combustible glicina, lo cual permite la generación de un proceso de ignición estable, para bajas temperaturas de activación (Temperatura crítica). Partiendo de considerar una combustión completa, se procede a calcular la relación estequiométrica ϕ_E , el cual es la relación oxidante/reductor, siendo esto fundamental para realizar los cálculos estequiométricos y con ello finalmente determinar las cantidades másicas de cada reactivo para generar la reacción química. La reacción se llevó a cabo a partir de un calentamiento de 60 °C y agitación constante alrededor de 1000 RPM durante un tiempo promedio de 40 minutos. A partir de la evaporación del agua se presenta la formación del gel, procediendo a detener la agitación y aumentar la temperatura hasta 120° C durante 20 min para permitir la evaporación del agua remanente, para finalmente elevar la temperatura a 180° C hasta alcanza la ignición.

El cálculo estequiométrico se planteó para obtener 5 gramos de cada compuesto, sintetizándose la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ para $(0 \leq x \leq 2)$, obteniendo en total once muestras. Para la síntesis de los compuestos se emplearon los reactivos:

Nitrato de zinc ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), nitrato de cromo ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), nitrato de hierro ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) y glicina (NH_2CH_2OOH)

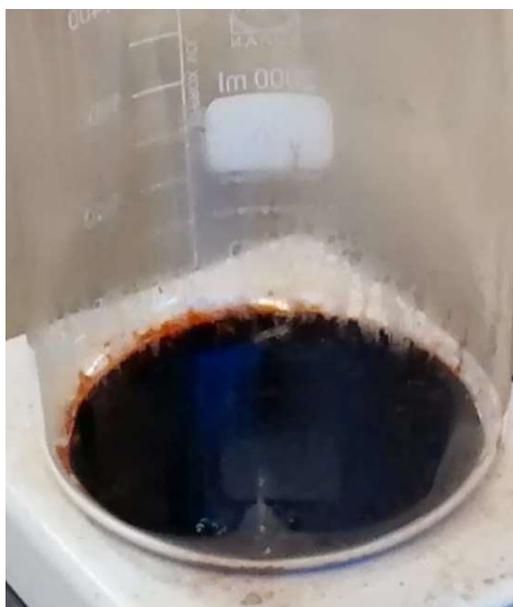
Manteniendo constante los parámetros de control y variando únicamente las cantidades másicas de los nitratos y el combustible, se sintetizaron los compuestos:

$ZnFe_2O_4$, $ZnFe_{1.8}Cr_{0.2}O_4$, $ZnFe_{1.6}Cr_{0.4}O_4$, $ZnFe_{1.4}Cr_{0.6}O_4$, $ZnFe_{1.2}Cr_{0.8}O_4$, $ZnFeCrO_4$,
 $ZnFe_{0.8}Cr_{1.2}O_4$, $ZnFe_{0.6}Cr_{1.4}O_4$, $ZnFe_{0.4}Cr_{1.6}O_4$, $ZnFe_{0.2}Cr_{1.8}O_4$ y $ZnCr_2O_4$

3.1.2 Proceso de Síntesis

Los reactivos se disolvieron en agua desionizada mediante agitación y calentamiento constante, obteniéndose para cada caso un valor pH aproximadamente de 2.5 y describiéndose para cada disolución características similares. Disueltos los reactivos, se procedió a agitar y calentar durante 40 minutos para todos los compuestos. Luego de evaporarse el agua, se retiró el agitador magnético y se eleva la temperatura a 120 °C durante 20 minutos con el fin de evaporar el agua remanente en la mezcla. Luego de evaporar la mayor cantidad de agua, se obtiene un gel oscuro, tal como se muestra en la figura 3-2, cuyo aspecto fue característico en todos los casos.

Figura 3-2: Gel formado durante el proceso de agitación y calentamiento de la mezcla



Luego de evaporar el agua, se incrementa la temperatura hasta una temperatura de 180 °C, con el fin de generar la ignición en el compuesto formado. En la figura 3-3 se puede observar el momento en el cual se presenta la combustión.

Figura 3-3: Momento en el que se presenta la ignición para la formación del compuesto



La combustión tiene una muy corta duración y permite generar una onda de calor de alta temperatura, la cual permite la formación de polvos de textura suave y coloración rojiza para las espinelas con exceso de hierro y verdosa para exceso de cromo. En la figura 3-4 se muestra un ejemplo del residuo obtenido luego de la autocombustión.

Figura 3-4: Residuo del proceso de ignición en el gel obtenido a partir de la solución



Luego de la obtención de polvos, se procedió a homogenizar en un mortero cerámico, obteniendo polvos de textura muy fina. En la figura 3-5 se muestran los polvos sintetizados, de los cuales se evidencia el cambio de coloración, siendo esto evidencia cualitativa de la sustitución catiónica de iones cromóforos.

Figura 3-5: Polvos de espinelas luego de la síntesis por combustión en solución.



3.1.3 Cálculos estequiométricos

Para describir la síntesis de los compuestos, fue necesario obtener el coeficiente ϕ_E , el cual corresponde a la relación reductor - oxidante y se calcula mediante la ecuación

$$\phi_E = \frac{\sum_i x_i X_i}{\sum_j y_j Y_j} = \frac{x_1 V_1 + x_2 V_2 + x_3 V_3}{y Y} \quad [3.1]$$

Donde x_i e y_j son coeficientes estequiométricos en los reactivos, es decir reductores y oxidantes respectivamente. Las cantidades X_i y Y_j corresponden a las valencias. Teniendo en cuenta los compuestos a formar, se realizan el cálculo del coeficiente ϕ_E para determinar las cantidades másicas de cada reactivo. Para hacer efectivo el cálculo se determinan los coeficientes y valencias de los oxidantes y reductores, es decir que

$$Zn(NO_3)_2 * 6H_2O: X_1 = +2 + 2(0) + 6(-2) = -10$$

$$Cr(NO_3)_3 * 9H_2O: X_2 = +3 + 3(0) + 9(-2) = -15$$

$$Fe(NO_3)_3 * 9H_2O: X_3 = +3 + 3(0) + 9(-2) = -15$$

$$NH_2CH_2COOH: Y = +4(2) + 5(1) + 1(0) + 2(-2) = 9$$

Conociendo las valencias, se procedió a determinar las proporciones de cada elemento en el compuesto, lo cual se determina a partir de la fórmula química $ZnCr_{2-x}Fe_xO_4$, es decir que:

$$x_1 = 1, x_2 = x, x_3 = 2 - x$$

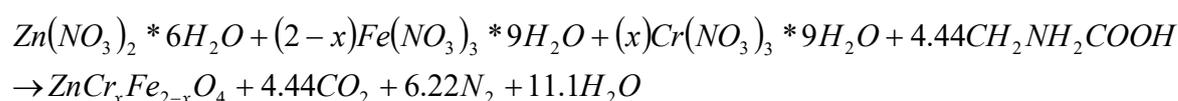
De acuerdo a las cantidades anteriores, se procedió a calcular el coeficiente ϕ_E

$$\phi_E = \frac{-10 + x(-15) + (2-x)(-15)}{(-1)(9)} = \frac{-10 - 15x - 30 + 15x}{-9} = \frac{-40}{-9}$$

Entonces finalmente se obtiene un valor aproximado

$$\phi_E \approx 4.44$$

Partiendo del anterior cálculo, entonces se realiza el balance estequiométrico en la reacción



Teniendo en cuenta la reacción y los pesos moleculares de cada reactivo, se calcularon las cantidades másicas necesarias para producir 5 gramos de la espinela $\text{ZnCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$. A modo de ejemplo, a continuación, se muestran el cálculo para la espinela ZnFe_2O_4 . Conociendo las cantidades molares y los pesos moleculares se calculan las cantidades de reactivos necesarios en la reacción, entonces sabiendo que el peso molecular de ZnFe_2O_4 es 241.0816 g/mol , se tiene que le número de moles:

$$\text{Número de moles de ZnFe}_2\text{O}_4 = \frac{5 \text{ g}}{241.0816 \text{ g/mol}} \approx 0.02074 \text{ moles de ZnFe}_2\text{O}_4$$

Entonces la cantidad de moles del nitrato de zinc se calcula mediante la relación:

$$0.02074 \text{ moles de ZnFe}_2\text{O}_4 \times \frac{1 \text{ mol de Zn}(\text{NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de ZnFe}_2\text{O}_4} = 0.02074 \text{ moles de Zn}(\text{NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}$$

Conociendo que el peso molecular de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}$ es 297.4866 g/mol , entonces la cantidad de masa sería:

$$(0.02074 \text{ mol}) \cdot (297.4866 \text{ g/mol}) = 6.1698 \text{ g de Zn}(\text{NO}_3)_2$$

La cantidad de nitrato de hierro se obtiene mediante la proporción:

$$0.02074 \text{ moles de } ZnFe_2O_4 \times \frac{2 \text{ mol de } Fe(NO_3)_3}{1 \text{ mol de } ZnFe_2O_4} = 0.0415 \text{ moles de } Fe(NO_3)_3 * 9H_2O$$

Conociendo que el peso molecular de $Fe(NO_3)_3 * 9H_2O$ es 403.9903 g/mol , entonces finalmente la cantidad de masa se obtiene como:

$$(0.0415 \text{ mol}) \cdot (403.9903 \text{ g/mol}) = 16.756 \text{ g de } Fe(NO_3)_3$$

Finalmente, para la glicina (NH_2CH_2OOH) se tiene que:

$$0.02074 \text{ moles de } ZnFe_2O_4 \times \frac{4.44 \text{ mol de } NH_2CH_2OOH}{1 \text{ mol de } ZnFe_2O_4} = 0.0920 \text{ moles de } NH_2CH_2OOH$$

Entonces a partir de su peso molecular 75.064 g/mol , se obtiene finalmente la cantidad de glicina empleada para la formación por la reacción de óxido reducción de la espinela $ZnFe_2O_4$

$$(0.0920 \text{ mol}) \cdot (75.064 \text{ g/mol}) = 6.9123 \text{ g de } NH_2CH_2OOH$$

A partir de la fórmula $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, si se considera la sustitución $y = \frac{x}{2}$, entonces se puede considerar que $ZnCr_{2y}Fe_{2(1-y)}O_4$, por lo tanto, con base en esta sustitución y en el procedimiento de cálculo llevado a cabo para la ferrita de zinc ($ZnFe_2O_4$), es posible calcular las cantidades másicas para las demás muestras, las cuales se muestran en la tabla 3-1.

Tabla 3-1: Valores másicos en gramos de los componentes para reacciones de autocombustión

	$Zn(NO_3)_2 * 6H_2O$	$Fe(NO_3)_3 * 9H_2O$	$Cr(NO_3)_3 * 9H_2O$	H_2NCH_2COOH
$y = 0$	6,16981055	16,7574108		6,91229081
$y = 0.1$	6,189584332	15,13000531	1,665087077	6,934444181
$y = 0.2$	6,209485264	13,49213488	3,340881428	6,956740009
$y = 0.3$	6,229514582	11,84369823	5,027486664	6,979179671
$y = 0.4$	6,249673531	10,18459276	6,725007739	7,001764565
$y = 0.5$	6,26996337	8,51471458	8,43355097	7,0244961
$y = 0.6$	6,290385389	6,833958413	10,15322406	7,047375723
$y = 0.7$	6,310940873	5,142217623	11,88413611	7,070404871
$y = 0.8$	6,331631138	3,439384172	13,62639767	7,093585021
$y = 0.9$	6,352457515	1,725348599	15,38012072	7,116917661
$y = 1.0$	6,37342135		8,57270938	7,1404043

3.2 Técnicas de caracterización

La caracterización en las muestras sintetizadas se realizó con el fin de determinar la estructura de los compuestos, conocer la forma definida por la reacción de autocombustión en las partículas y observar la evolución térmica de los compuestos en función de la temperatura. A continuación, se presentan las descripciones de los equipos empleados para la caracterización de las muestras obtenidas.

3.2.1 Caracterización estructural

La caracterización estructural fundamentalmente se realizó empleando difracción de rayos X (DRX), empleando un difractómetro de doble círculo multipropósito X-pert-Pro PANalytical de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín (figura 3-6). Las medidas realizadas se caracterizaron mediante difractogramas $\theta - 2\theta$ en geometría Bragg - Brentano con radiación Cu - K_α ($\lambda = 0.15406$ nm).

3.2.2 Caracterización morfológica

La morfología y la composición de las partículas sintetizadas se evaluaron a partir de microscopía electrónica de barrido (MEB), empleando un microscopio SEM - EDX JEOL JSM – 5910 LV detectores BES (electrones retroproyectados), con una aplicación de 12 Kv para la generación de imágenes y a una distancia de trabajo de 10 mm (figura 3-7). El equipo opera con una pulverización catódica previa de una capa de oro, del orden de 6 nm de espesor, siendo operado desde la sede Medellín de la Universidad Nacional de Colombia.

Figura 3-6: Equipo de difracción de Rayos X.



Figura 3-7: Equipo de Microscopía Electrónica de Barrido.



3.2.3 Caracterización térmica

Con el fin de evaluar la emisión y absorción energética de los compuestos se realizó un análisis de la evolución mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB), utilizando un Analizador Térmico Simultáneo marca NETZSCH referencia STA 409 CD, en un rango de temperatura entre 25 y 1000°C, con tasas de calentamiento de 10°C/min y en atmósfera de oxígeno (figura 3-8). Los ensayos de calorimetría diferencial se realizaron en el Laboratorio de Caracterización de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

Figura 3-8: Analizador térmico.



Además de evaluar los cambios calorimétricos, se evaluaron las variaciones de masa de los compuestos en función de la temperatura a partir de un análisis termogravimétrico (TG) empleando un Analizador Termogravimétrico (TGA) modelo 1600DTA Instruments, considerando un barrido de temperatura desde 29° C hasta 950 °C. Las mediciones termogravimétricas se realizaron en la Universidad de Antioquia, con el Grupo de investigación en Catalizadores y Absorbentes.

3.2.4 Caracterización de tamaño de partícula

Buscando conocer el tamaño de partícula de los compuestos obtenidos, se emplearon dos equipos para obtener los diámetros promedio de los compuestos. Se empleó un NanoPlus DLS de alta definición con potencia de láser 70 mW, para un rango de medición entre 0.1 nm y 1.30 μm (figura 3-9), el cual se encuentra en la Corporación Universitaria Lasallista sede Caldas, Antioquia.

Figura 3-9: Medidor de tamaño de partícula NanoPlus.



Con el fin de dar resolución al tamaño de partículas que componen los aglomerados formados durante la reacción por autocombustión, se empleó microscopía electrónica con emisión de campo con un FESEM – JEOL JSM 6701F, con voltajes de operación entre 12 y 15 kV, una corriente eléctrica de 10 μA y una distancia de trabajo de 6.2 mm. El equipo al momento de realizar las mediciones se encontraba en los laboratorios de materiales de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.

3.2.5 Caracterización calorimétrica – Medición de calor específico a presión constante (C_P)

Luego de haber obtenido los compuestos y determinadas sus estructuras, se hicieron mediciones de la capacidad calorífica a presión constante usando DSC. Las muestras de espinelas de alrededor de 10 mg fueron calentadas desde la temperatura ambiente hasta 1000 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1} en atmósfera de aire. La velocidad de calentamiento es igual a la velocidad de enfriamiento. Los compuestos fueron tratados para un tamaño estándar, empleando crisoles de platino como portadores de muestras durante el calentamiento. Los experimentos se

realizaron en un equipo de análisis térmico NETZSCH STA 449C del departamento de ingeniería de materiales de la Universidad Federal de Sao Carlos, Brasil.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de la síntesis de los compuestos por el método de combustión en solución, se realizó la caracterización: morfológica, estructural y térmica. El estudio inicialmente correspondió a la identificación de las características de coloración y textura a simple vista, esto con el fin de evaluar los cambios de coloración evidente por sustitución catiónica y a su vez afectando las características cromóforas. Para la descripción morfológica se recurrió a la microscopía electrónica de barrido (SEM), permitiendo un aumento medio en la resolución de observación (orden micrométrico), con el objetivo de visualizar la porosidad y la aglomeración de partículas en el compuesto sintetizado. Finalmente, se hizo una observación de la morfología desde el tamaño de partícula, mediante una observación detallada a partir de microscopía electrónica con emisión de campo, permitiendo observar los cristalitos formados por la ignición. A partir de la microscopía electrónica de barrido, fue posible obtener la proporción de elementos al interior de la estructura atómica, es decir, se realizó un análisis composicional a partir de la microscopía electrónica de barrido (EDS), haciendo posible la determinación de las proporciones estequiométricas de los elementos al interior de la estructura.

La morfología y la estructura de los compuestos, corresponden a resultados existentes para la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, es decir que los resultados obtenidos mediante su estructura y morfología, permiten compararse con la información reportada previamente, tal que la caracterización estructural otorga una garantía de la obtención de la estructura espinela, pudiendo además comprobarse la sustitución catiónica con la disminución del tamaño de los cristalitos. La caracterización estructural se realizó mediante la difracción de rayos X (DRX), permitiendo observar el patrón espectral asociado a los compuestos con la estructura, lo cual incide en el cálculo del parámetro de red y del tamaño de cristalito, por lo tanto, la evidencia principal de la síntesis de la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$.

La caracterización térmica consistió de dos partes: caracterización de formación y medición de la capacidad calorífica a presión constante. Con el fin de obtener la pérdida o ganancia de masa, se realizó una medición termogravimétrica (TGA) y acorde a ésta, se miden las emisiones de calor

desde y hacia el compuesto (DSC), es decir que a partir de las medidas TGA y DSC es posible describir la transformación de fase para obtener la fase espinela, brindando la explicación de la formación estructural de los compuestos. Obtenida la fase espinela y validada la sustitución catiónica de los iones Fe^{3+} por Cr^{3+} , entonces se procede a obtener la capacidad calorífica a presión constante en los compuestos, permitiendo acceder a una relación numérica para los diversos compuestos, teniendo como variable independiente la temperatura absoluta.

Los resultados experimentales de la capacidad calorífica en función de la temperatura, brindaron la posibilidad de obtener un modelo experimental, cuyo ajuste implicó una expresión matemática en función de la temperatura y la proporción catiónica, lo cual incurre no sólo obtener un modelo experimental, sino en la validación para un modelo termodinámico generalizado.

4.1 Caracterización estructural

Los compuestos obtenidos con estructura espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ presentaron espectros de difracción similares para todas las muestras, es decir que la estructura espinela permanece invariante, no evidenciándose presencia de segundas fases para los compuestos sintetizados. En las figura 4-1 y 4-2, se observan los espectros de difracción para los compuestos correspondientes a los valores $0 \leq x \leq 1$ y $1 \leq x \leq 2$ respectivamente, los cuales presentan un patrón de difracción idéntico para todos los compuestos, variando solamente en las intensidades de los picos (plano (3 1 1)), siendo esto prueba de una solución sólida por la sustitución catiónica en posición octaédrica. De acuerdo a los espectros de difracción, no se evidencia presencia de fases secundarias, lo cual es común para compuestos sintetizados por métodos alternativos, esto debido a que se alcanzan altas temperaturas en cortos intervalos de tiempo, presentándose condiciones para formaciones de fase en pequeñas proporciones, tal que al realizar calentamiento el tamaño de grano aumentaría, presentándose la coexistencia de varias fases. Las policristales formados por combustión en solución, se caracterizan porque su estructura tiende a ser inversa, es decir que se presenta una distribución catiónica, tal que parte de los iones de posición tetraédrica pasan a ocupar posición octaédrica, lo cual incide en la posible formación de óxidos si se aumenta la temperatura en un ambiente de oxígeno, los cuales mediante un proceso de nucleación se manifiestan como una fase estable [26, 38, 54, 55].

Figura 4-1: Espectros de difracción para el sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ ($0 < x < 1.0$)

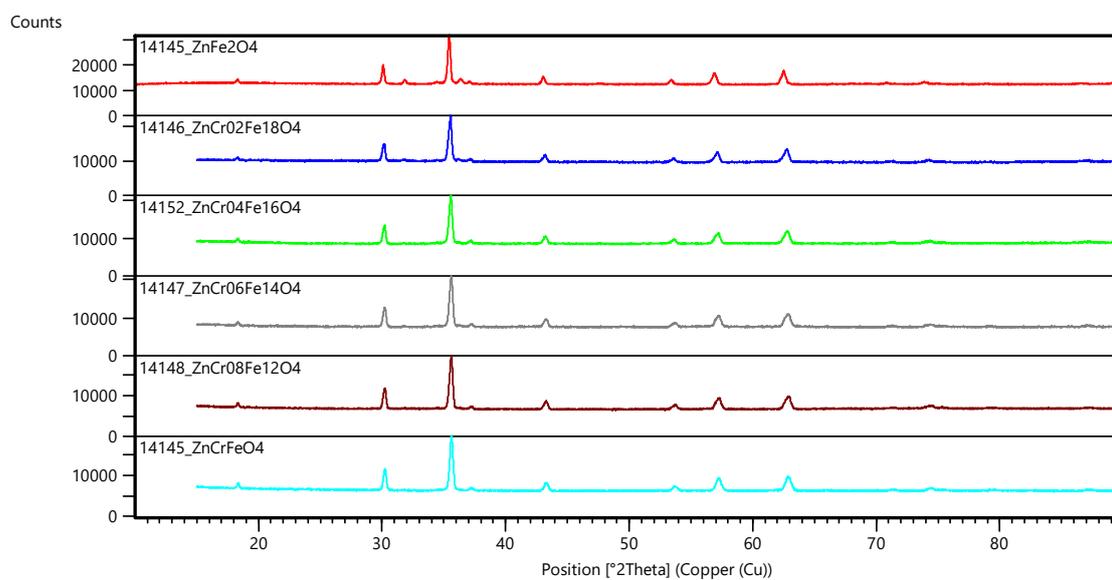
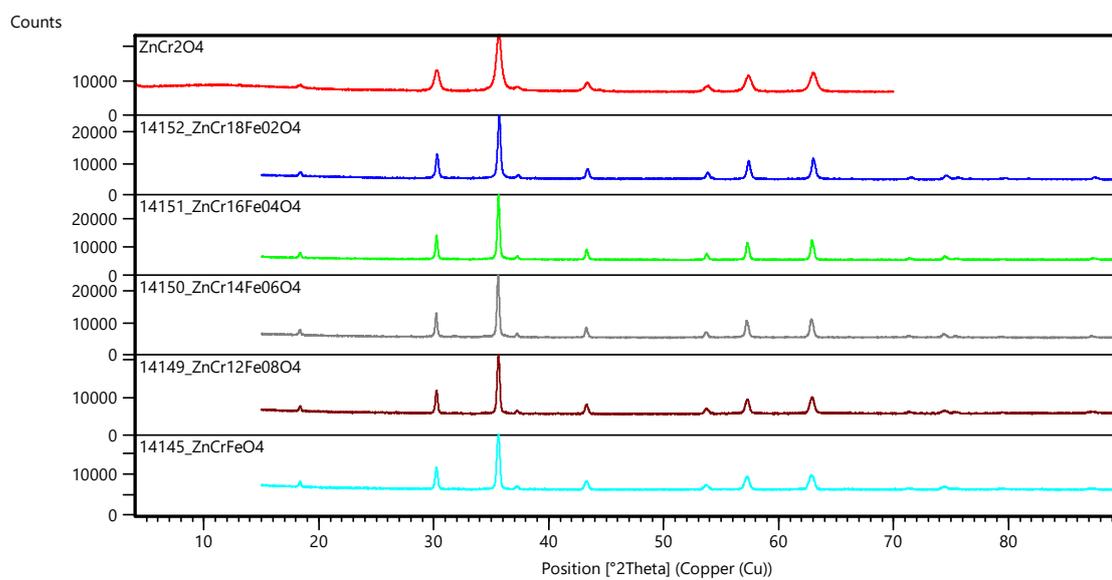


Figura 4-2: Espectros de difracción para el sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ ($1.0 < x < 2.0$)



Sabiendo que la estructura es una espinela, entonces la cristalización corresponde a un sistema cúbico, cuyo parámetro de red es posible ser calculada a partir de la ley de Bragg

$$\lambda = 2d_{hkl} \text{sen} \theta_{hkl} \quad [4.1]$$

Siendo λ la longitud de onda de la onda electromagnética, d_{hkl} la distancia interplanar y θ_{hkl} el ángulo correspondiente al pico más intenso hkl . Teniendo en cuenta además que

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad [4.2]$$

Entonces se tiene que

$$a = \frac{\lambda (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}{2 \text{sen} \theta_{hkl}} \quad [4.3]$$

Por las condiciones del equipo de medida, es conocido que $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ y conociendo que el plano de difracción con picos más intensos es (3, 1, 1), entonces es posible obtener numéricamente el numerador de la expresión anterior y al sustituir se tiene que

$$a = \frac{0.2555}{\text{sen} \theta_{hkl}} (\text{nm}) \quad [4.4]$$

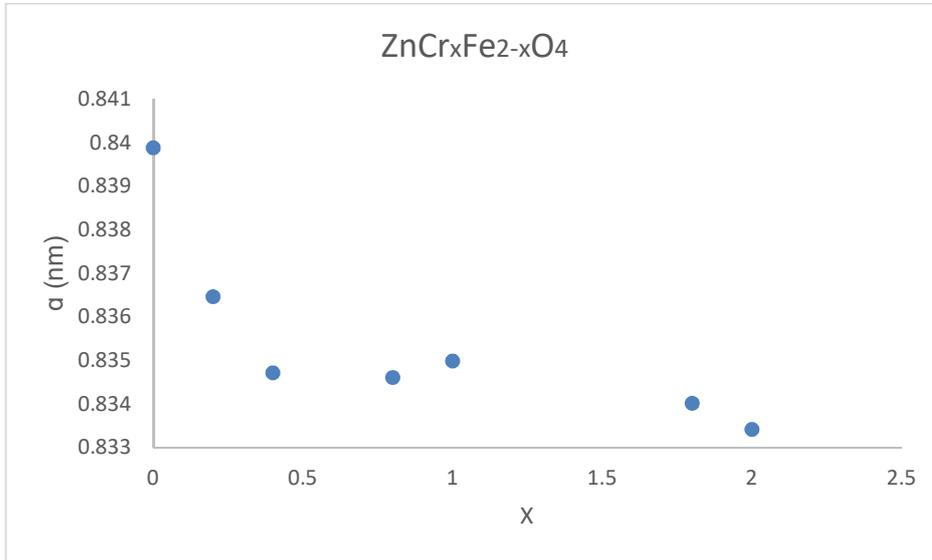
Considerando los espectros de difracción y empleando el programa X'Pert High Score[®], se obtuvieron los datos que se presentan en la tabla 4-1, los cuales corresponden a los ángulos $2\theta_{hkl}$ para diferentes compuestos. Es necesario aclarar que, a pesar de presentar patrones similares para las diferentes concentraciones de Cr, se presenta un pequeño desplazamiento al momento de

darse la sustitución catiónica, manifestándose necesariamente en el ángulo de difracción correspondiente a cada compuesto, tal como lo reporta la literatura [53, 54].

Tabla 4-1: Ángulo de dispersión correspondiente al pico de mayor intensidad.

ZnCr _x Fe _{2-x} O ₄ (x)	2 Θ_{hkl} (°)	a (nm)
0.0	35.4207	0.83989
0.2	35.5705	0.83647
0.4	35.6474	0.83472
0.8	35.6526	0.83461
1.0	35.6354	0.83499
1.8	35.6785	0.83402
2.0	35.7050	0.83342

De acuerdo a los datos obtenidos de la tabla 4-1, se evidencia que el incremento de Cr³⁺ incide en el parámetro de red, lo cual se asocia a la sustitución catiónica y formación de solución sólida [26]. La figura 4-3 muestra la relación entre parámetro de red y la composición de Cr³⁺ (x), evidenciando el decremento de a a medida que incrementa la cantidad de iones de Cromo al interior de la red cristalina, lo cual es de esperarse debido a que el radio iónico del catión Cr³⁺ (aproximadamente 0.67 Å) es menor al radio iónico del catión Fe³⁺ (aproximadamente 0.67 Å). La disminución del parámetro de red con el incremento de la cantidad de cromo es un indicador de la sustitución catiónica, lo cual coincide con la observación de varios autores [26, 38, 54, 55].

Figura 4-3: Parámetro de red vs cantidad de Cr^{3+} en posición octaédrica

Kumari, en su reporte [26], sugiere calcular el valor promedio de los radios catiónicos a partir de las relaciones:

$$r_A = (u - 0.25)a\sqrt{3} - R_0 \quad [4.5]$$

Y

$$r_B = (0.625 - u)a - R_0 \quad [4.6]$$

Donde r_A y r_B son los radios catiónicos correspondientes a las posiciones tetraédrica y octaédrica, respectivamente, a es el parámetro de red y R_0 es el radio del anión oxígeno. Considerando $u = 3/8$ y $R_0 = 0.1319 \text{ nm}$ [46, 47].

Como se puede observar de las ecuaciones [4.5] y [4.6], los radios de los cationes A y B dependen del parámetro de red, por lo tanto, el tamaño de los radios estará en función de la cantidad de

cromo, entonces al sustituir los valores del parámetro parámetros de red calculados en la tabla 4-2, se obtienen los valores de r_A y r_B , los cuales se muestran en la table 4-2.

Tabla 4-2: Radios catiónicos en posiciones tetraedrica A y octaedrica B.

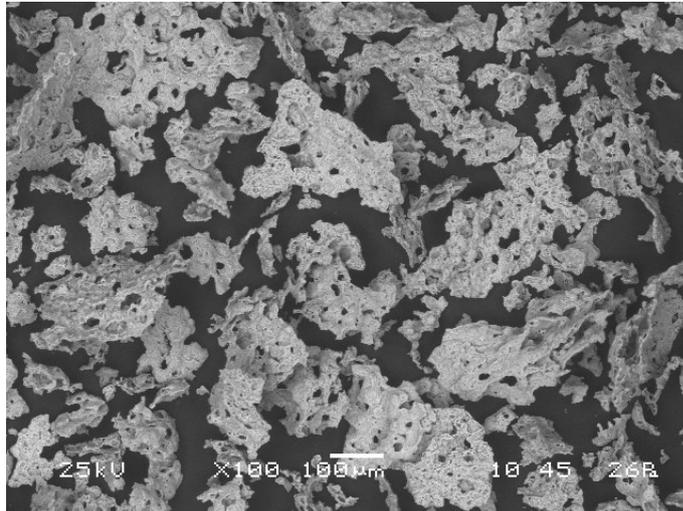
ZnCr _x Fe _{2-x} O ₄ (x)	r_A (nm)	r_B (nm)
0.0	0.049558	0.077630
0.2	0.049318	0.077353
0.4	0.049288	0.077318
0.8	0.049060	0.077055
1.0	0.048998	0.076983
1.8	0.048614	0.076540
2.0	0.048541	0.076455

De acuerdo a la tabla 4-2, se evidencia una disminución en los radios catiónicos, especialmente en el radio del catión trivalente, lo cual se manifiesta con la disminución del parámetro de red y a su vez en el volumen de la celda unitaria.

4.2 Caracterización morfológica

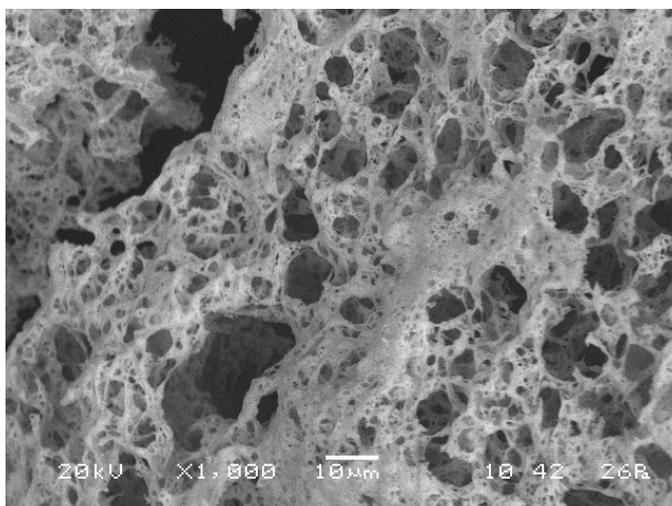
La reacción por combustión en solución se caracteriza por alcanzar altas temperaturas durante cortos intervalos de tiempo, presentándose reacciones químicas a altas temperaturas y con ello la formación de las fases sólida, pero a su vez se producen gases (N_2 , H_2O , CO_2) y con ello la formación de poros. En la figura 4-3 se muestra una fotografía de microscopía electrónica de barrido (SEM) del compuesto $ZnFe_2O_4$, observándose una distribución de fracciones con un tamaño promedio de 200 μm , las cuales presentan forma irregular y una evidente porosidad en cada fracción.

Figura 4-3: Imagen de microscopía electrónica de la espinela $ZnFe_2O_4$.



En la figura 4-4 se ilustra una imagen que expone una clara porosidad en una muestra $ZnCr_{0.2}Fe_{1.8}O_4$, la cual presenta una forma similar en los demás compuestos, haciendo evidente la formación de gases durante la reacción de autocombustión y la homogeneidad en los tamaños de los poros, dando a entender la uniformidad en la presión de los gases formados durante la reacción.

Figura 4-4: Imagen de microscopía electrónica de la espinela $ZnCr_{0.2}Fe_{1.8}O_4$.



Los poros formados, son consecuencia de la presión de los gases formados durante la reacción, pero la diferencia de tamaño en los poros da entender la existencia de gradientes térmicos durante la reacción, por lo tanto, se evidencia que las condiciones termodinámicas del proceso definen la formación de las fracciones y las partículas que la conforman. En la figura 4-5 se ilustra una imagen de una muestra de $ZnFe_2O_4$, apreciándose la forma irregular inducida por la reacción a altas temperaturas y la presencia de diferentes tamaños de agujeros por los gradientes térmicos y la presión de gases formados durante la ignición, caracterizando además diversos tamaños de poros debido a la diversidad de gases generados.

La síntesis de espinelas por métodos alternativos, debido a las condiciones termodinámicas del proceso de síntesis, tienden a formar partículas de orden nanométrico, es decir que a partir del método tradicional se forman compuestos con características volumétricas debido a que la temperatura de formación es homogénea y su variación es paulatina en función del tiempo. A partir del método de combustión en solución, se presentan gradientes de temperatura durante el proceso de síntesis, formándose partículas de pequeño tamaño y presentándose una adhesión superficial de éstas, lo cual se presenta por la minimización energética superficial y presentándose una tendencia a la formación de aglomerados de partículas. En la figura 4-6 se ilustra una imagen

tomada sobre una muestra de $ZnFe_2O_4$, en la cual se pueden apreciar gran cantidad de aglomerados con morfología esférica que conforman las ramificaciones entorno a los poros.

Figura 4-5: Imagen de microscopía electrónica de porosidad en espinela $ZnFe_2O_4$.

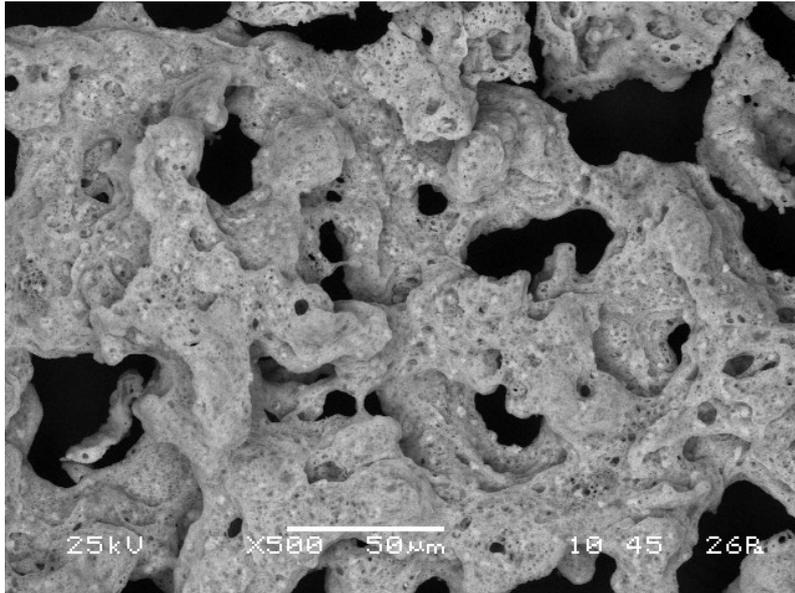
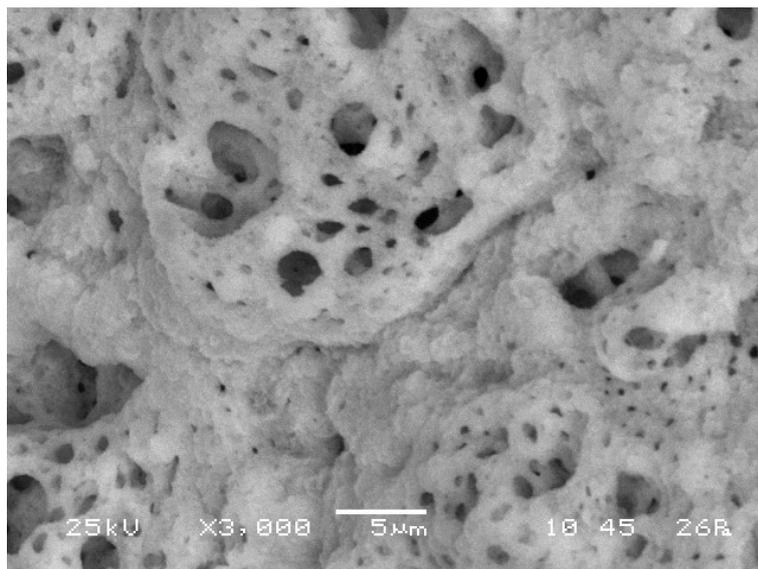


Figura 4-6: Imagen de microscopía electrónica de aglomerados en espinela $ZnFe_2O_4$.



De acuerdo a reportes, los aglomerados de partículas corresponden al acoplamiento magnético de cristalitos, tanto para spines como para orbitales electrónicos, siendo esto una posible explicación a la gran densidad de pequeñas partículas que conforman la fracción y a la reactividad de las superficies de las partículas [56 – 58]. En la figura 4-7 se muestra el tamaño de partícula promedio obtenido a partir de una caracterización óptica (NanoPlus), dando como resultado partículas con tamaño promedio de 320 nm, corroborando necesariamente el fuerte acoplamiento entre las partículas que componen los aglomerados.

Con el fin de determinar el tamaño de partícula que conforman los aglomerados, se recurrió a la microscopía electrónica de barrido por emisión de campo. En la figura 4-8 se pueden apreciar claramente cristalitos de $ZnCr_2O_4$ con morfología uniforme, presentando un tamaño de partícula equivalente y con un diámetro promedio de 18.4 nm [59].

Figura 4-7: Imagen de microscopía electrónica de aglomerados en espinela $ZnCr_2O_4$.

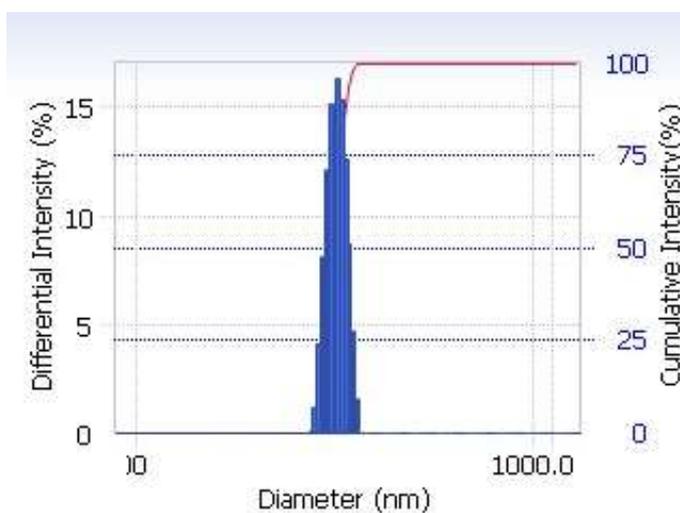
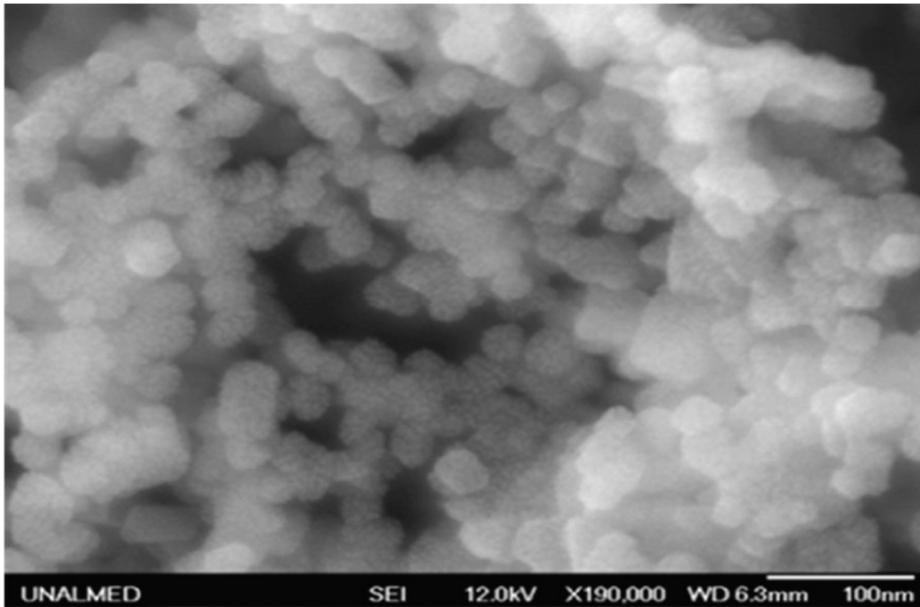
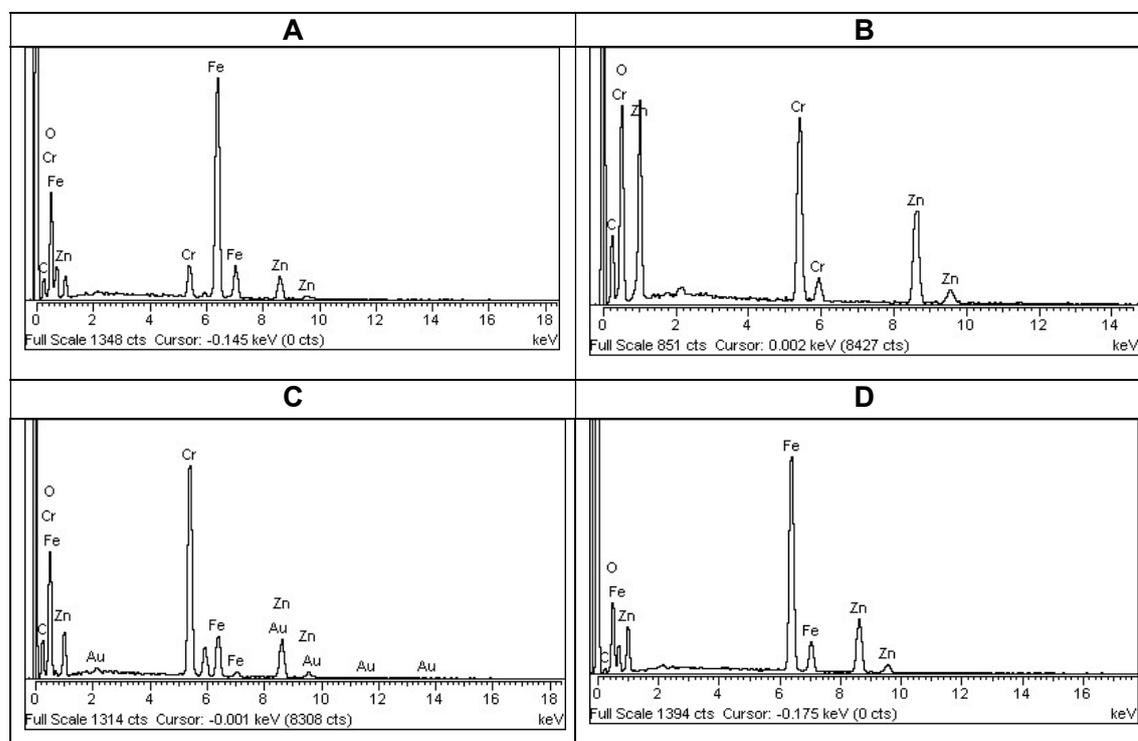


Figura 4-8: Imagen de microscopía electrónica de nanopartículas de espinela $ZnCr_2O_4$ con tamaños promedio de cristal de 18.4 nm [59]



Con el fin de evaluar la efectividad de la reacción para la formación de los compuestos, generalmente se recurre al análisis composicional a partir de la microscopía electrónica (EDS), con el fin de obtener relaciones de proporcionalidad atómica. La figura 4-9 ilustra los espectros de los compuestos $ZnCr_{0.2}Fe_{1.8}O_4$, $ZnCr_2O_4$, $ZnCr_{1.6}Fe_{0.4}O_4$ y $ZnFe_2O_4$ (a, b, c, d), en los cuales se puede observar claramente carencia de hierro (Fe) en la cromita de cinc y de cromo (Cr) en la ferrita, presentando además correspondencia con las cantidades estequiométricas en ambos compuestos. Los espectros EDS para los compuestos $ZnCr_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ y $ZnCr_{1.6}Fe_{0.4}O_4$ determinan equivalencia estequiométrica con los valores aproximados de la técnica, los cuales pueden notarse desde las intensidades y las áreas asociadas a cada pico, por lo tanto, cualitativamente existe concordancia entre los resultados experimentales y los esperados estequiométricamente.

Figura 4-9: Espectros EDS de $ZnCr_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ A), $ZnCr_2O_4$ B), $ZnCr_{1.6}Fe_{0.4}O_4$ C) y $ZnFe_2O_4$ D)

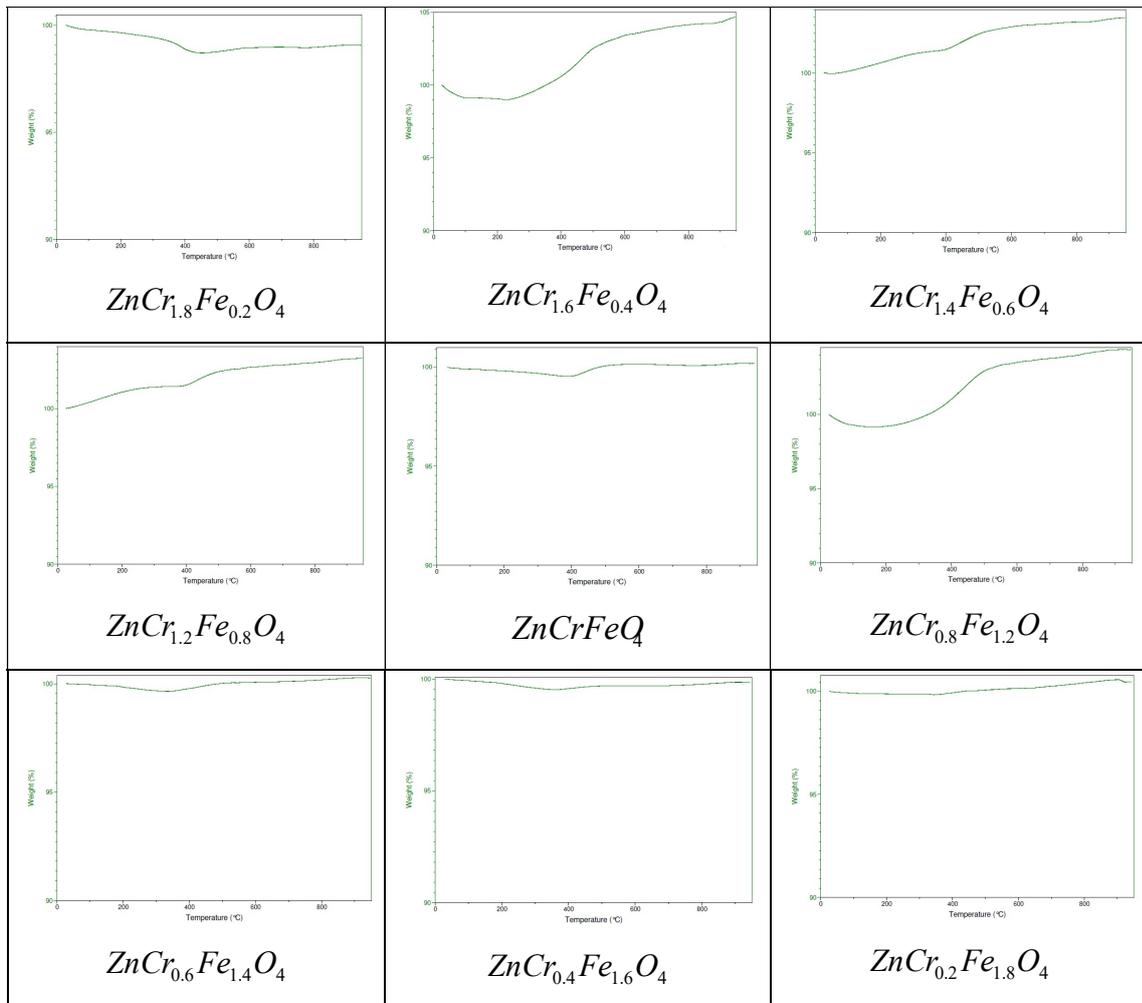


4.3 Caracterización térmica

Al igual que en la caracterización estructural, el análisis termogravimétrico en los compuestos obtenidos por combustión presentaron un comportamiento similar en las muestras, dándose pérdidas mínimas de agua y materia orgánica. De acuerdo a los resultados, generalmente no hubo cambios másicos sustanciales en algunos compuestos, tal como en el caso de los compuestos $ZnCr_{1.8}Fe_{0.2}O_4$, $ZnCrFeO_4$, $ZnCr_{0.6}Fe_{1.4}O_4$, $ZnCr_{0.4}Fe_{1.6}O_4$ y $ZnCr_{0.2}Fe_{1.8}O_4$ (figura 4-10), siendo esto evidencia de la formación de la estructura con la onda de calor generada con la ignición, es decir, formación del material a partir de una combustión completa. Además de los compuestos que no presentaron cambios másicos evidentes, se presentó para las espinelas $ZnCr_{0.8}Fe_{1.2}O_4$, $ZnCr_{1.2}Fe_{0.8}O_4$, $ZnCr_{1.4}Fe_{0.6}O_4$ y $ZnCr_{1.6}Fe_{0.4}O_4$ ganancia de masa del orden de 5 % entre

400 y 1200°C, lo cual se puede asociar a la absorción de oxígeno para la estabilización de las fases.

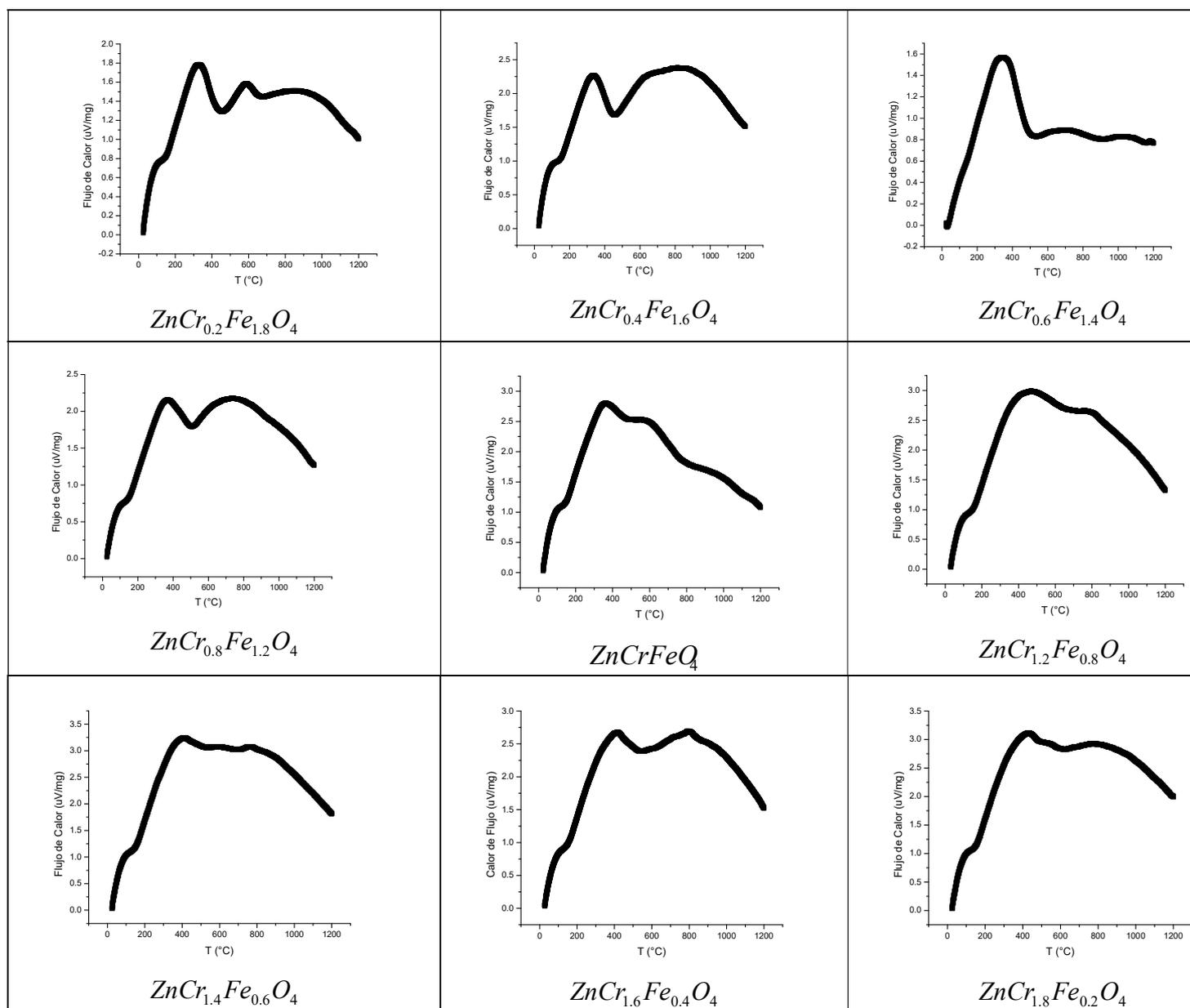
Figura 4-10: Análisis termogravimétrico en sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$.



El análisis de calorimetría diferencial (DSC), se realizó para identificar los flujos de calor respecto al incremento de la temperatura, presentándose para todos los compuestos un comportamiento similar, dándose certeza de la combustión completa y formación de la estructura cristalina para la síntesis en general. En la figura 4-11 se muestran las curvas calorimétricas para el sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, observándose que hasta 200°C se indica un pico asociado a pérdida de agua y eliminación de residuos orgánicos. A lo largo del intervalo de temperatura, se evidenció que la reacción de autocombustión fue completa, siendo esto asociada a la transformación de fase en

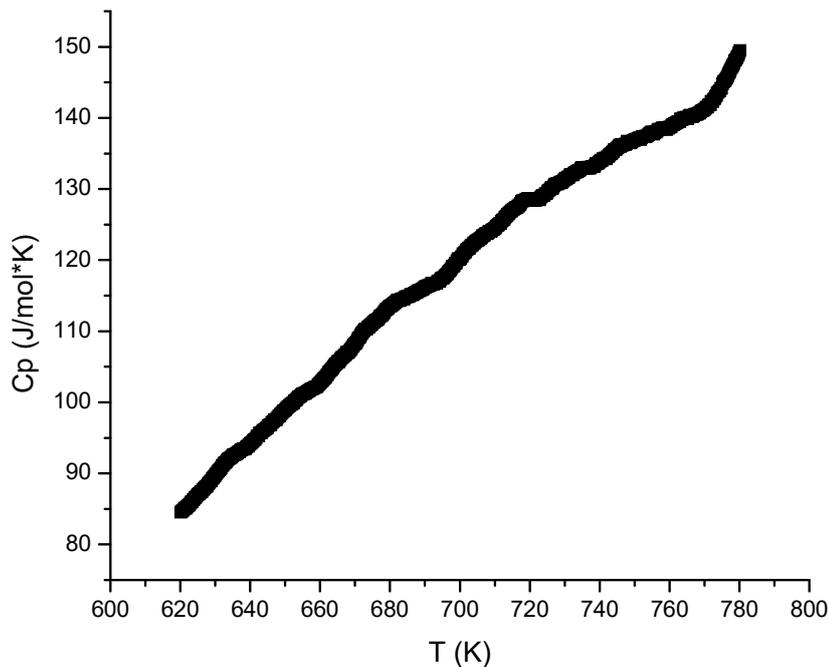
función de la temperatura, definiéndose la fase espinela a partir de 400°C y su estructura completa con el aumento de la temperatura, lo cual corresponde a la cristalización y posterior disminución del flujo de calor, siendo esto evidencia de la espontánea estabilización de la fase espinela.

Figura 4-11: Calorimetría diferencial de barrido (DSC) para el sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$



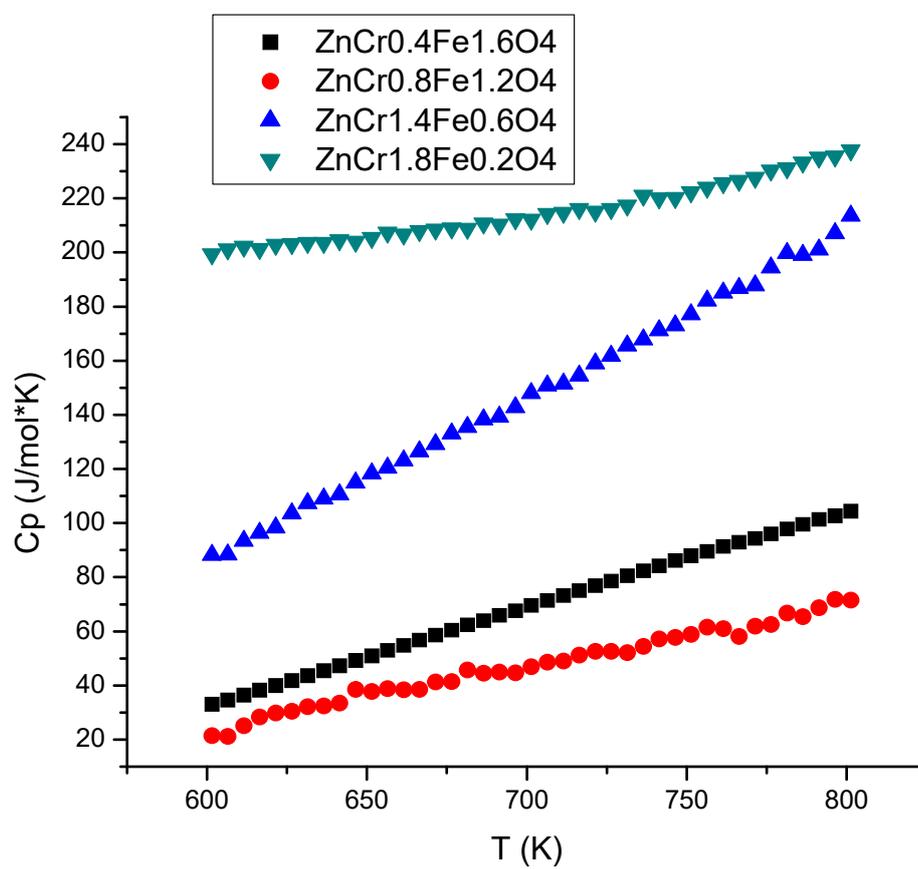
Luego de obtener la estructura espinela y caracterizar de formación de las respectivas fases, se realizaron mediciones de la capacidad calorífica a presión constante de algunas muestras, describiéndose la dependencia de la capacidad calorífica en función de la temperatura, observándose una dependencia aproximadamente lineal. En la figura 4-12 se observa la medición del calor específico a presión constante de la muestra $ZnCr_{1.6}Fe_{0.4}O_4$ para el intervalo de temperatura entre 620 y 780 K.

Figura 4-12: Medición de C_p en muestra $ZnCr_{1.6}Fe_{0.4}O_4$



En la figura 4-13, se pueden observar las diferencias de calores específicos entre 600 y 800 K para las espinelas $ZnCr_{0.4}Fe_{1.6}O_4$, $ZnCr_{0.8}Fe_{1.2}O_4$, $ZnCr_{1.4}Fe_{0.6}O_4$ y $ZnCr_{1.8}Fe_{0.2}O_4$, en los cuales se puede apreciar una tendencia similar para todas las espinelas, observándose un comportamiento lineal con pequeñas variaciones en las respectivas pendientes.

Figura 4-13: Medición de C_p en muestras $ZnCr_{0.4}Fe_{1.6}O_4$, $ZnCr_{0.8}Fe_{1.2}O_4$, $ZnCr_{1.4}Fe_{0.6}O_4$ y $ZnCr_{1.8}Fe_{0.2}O_4$



5. MODELAMIENTO TERMODINÁMICO DE LA ENERGÍA INTERNA DE LA ESPINELA $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$

Luego de sintetizar el conjunto de espinelas $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ para $0 \leq x \leq 2$, se realizó la caracterización hasta definir experimentalmente la obtención de las fases esperadas y con ello se procedió a obtener la medición de la capacidad calorífica a presión constante, la cual se define para un intervalo específico de temperatura. El objetivo del proceso experimental consistió en la obtención de resultados experimentales que permitan obtener una relación entre la temperatura y la capacidad calorífica a presión constante C_p , siendo esto necesario si se requiere validar un modelamiento termodinámico para esta propiedad termodinámica; ya que la única forma de validar el modelo consistirá en obtener un resultado común, partiendo de una propiedad termodinámica medible (en este caso C_p), tal que se pueda validar tanto generalizado como experimentalmente, por lo tanto, luego de tener los datos experimentales de la capacidad calorífica a presión constante, entonces el paso a seguir consiste en deducir una expresión termodinámica para compararse dichos valores.

En esta tesis se plantearon tres modelos termodinámicos en función de la temperatura, siendo la variable dependiente la capacidad calorífica. Los modelos propuestos son:

- a) Modelo 1: modelo obtenido a partir de la teoría de Einstein
- b) Modelo 2: modelo paramétrico obtenido a partir de un análisis calorimétrico.
- c) Modelo 3: modelo obtenido bajo la combinación de la ecuación genérica Maier - Kelley y regla de Kopp.

El modelo 1 consiste en la obtención de una función aproximada de la capacidad calorífica a volumen constante C_v , con el fin de obtener la variación de la energía interna como función de la

temperatura. El modelo es planteado a partir del modelo propuesto por Einstein, obteniendo su expresión a partir de los principales conceptos de la física del estado sólido y la termodinámica estadística. Este modelo se propone para un compuesto genérico, es decir que no se emplean datos o valores de ningún sólido en particular, por lo tanto, al no poseer los datos experimentales suficientes, se planteó la ecuación y finalmente se deja propuesto definir la expresión luego de obtenidos las temperaturas de Einstein para cada espinela.

El modelo 2 consistió en la obtención de una función de la capacidad calorífica para los compuestos $ZnCr_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$, es decir que se obtuvieron los modelos 2 y 3 empleando datos conocidos para ambas espinelas, esto con el fin de describir una ecuación general que permita calcular la capacidad calorífica para un intervalo específico de temperatura (por encima de la temperatura ambiente). La ecuación se dedujo partiendo de modelamientos conocidos, y bajo consideraciones similares, se planteó un procedimiento bajo la consideración de presentarse un calentamiento con rampa de calentamiento constante sobre una muestra genérica, siendo esto válido para un intervalo de temperatura durante el calentamiento de la muestra, es por ello que para temperaturas muy por encima de la temperatura ambiente el ajuste pierde validez (dos veces mayor). En la obtención del modelo 2, se hizo necesario evaluar la validez de la expresión deducida, por lo tanto, se recurrió a la comparación de datos reales, obteniendo mediante regresión lineal un polinomio con valores conocidos para los compuestos $ZnCr_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$, tal que fuera posible comparar el orden de los coeficientes del polinomio ajustado a partir de datos y el estimado por el modelo propuesto. La construcción del modelo se evaluó a partir del término independiente del polinomio de ajuste y con éste se obtuvieron las constantes propias de la expresión deducida, para finalmente graficar y comparar los resultados de ambas funciones, obteniendo como resultado valores aproximados entre los calculados y los reales. El modelo se considera válido para temperaturas superiores a la temperatura ambiente durante el calentamiento de los compuestos hasta que se presenta la tendencia a la homogeneidad térmica, es decir, cuando la temperatura de la muestra es aproximadamente igual a la temperatura del medio.

El modelo 3 consiste en la deducción de la capacidad calorífica a presión constante para la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, partiendo de datos de la capacidad calorífica para los compuestos base $ZnCr_2O_4$ y

$ZnFe_2O_4$, con el fin de obtener la ecuación tipo Maier Kelley para las espinelas mixtas, obteniéndose una función combinación lineal de los elementos base, siendo las ecuaciones asociadas a los compuestos base el conjunto generador. Esta combinación lineal correspondería a una forma de la regla de Kopp, la cual asume a la capacidad calorífica de una mezcla como la suma de las capacidades caloríficas de los componentes. Se empleó la ecuación de Maier Kelley para ajustar los valores reales para la ferrita y cromita de cinc, empleando el software termodinámico HSC 6.0*. Obtenidos las funciones de C_p para los componentes base en función de la temperatura, se planteó la ecuación general en función de la temperatura y la proporción catiónica en la estructura espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$. La ecuación obtenida fue validada a partir de datos experimentales de la capacidad calorífica, para luego hallar la expresión de la capacidad calorífica a volumen constante C_V y finalmente obtener la variación de la energía interna de la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$.

Los modelos propuestos corresponden a relaciones matemáticas de la capacidad calorífica en función de la temperatura, lo cual es una herramienta necesaria si se requiere obtener una descripción física de la energía interna del sistema; ya que los valores deducidos de la modelamientos energéticos generalmente presentan diferencias con los valores reales, debido a que en general, las relaciones termodinámicas se deducen considerando la capacidad calorífica a presión y a volumen constante, lo cual se asume válido en líquidos y sólidos, tal que C_p sea aproximadamente igual a C_V , siendo esto una aproximación para sistemas donde la variación volumétrica es mínima. Construir un modelo termodinámico de la capacidad calorífica, considerando su dependencia con la temperatura, permite obtener una ecuación de la energía interna del compuesto con mayor exactitud, siendo esto justificable para describir sus propiedades termodinámicas y evaluar con mayor claridad sus principales características.

5.1 Modelo a partir de Ecuación de Einstein de capacidad calorífica

Inicialmente se procedió a obtener un modelo termodinámico a partir del modelo estadístico propuesto por Einstein, con el cual se podría obtener una relación teórica y con ello abrir paso a la descripción matemática de las cantidades termodinámicas posiblemente medidas en varios sólidos, tales como estructuras tipo espinelas.

A partir del modelo de Einstein propuesto en 1907, se tomó las bases necesarias para entender con mayor claridad el comportamiento térmico de la red cristalina en función de la temperatura, considerando que existe una frecuencia de oscilación característica de cada compuesto. Boschetto [60] hizo un estudio teórico partiendo del modelo de Einstein, planteando un estudio termodinámico bajo consideraciones conceptos cuánticos, describiendo la distribución fonónica al interior de un sistema con N posibles estados termodinámicos, con el fin de evaluar las propiedades físicas de un sistema real, concluyendo que la temperatura de Einstein depende del compuesto.

La energía promedio $\langle E \rangle$ de un conjunto de partículas, es la suma total de las energías E_i en los i estados, lo cual se asocia a que los niveles energéticos teniendo en cuenta que la energía está cuantizada, entonces es necesario asumir que asociado al nivel energético existe una probabilidad p_i , tal que la energía total del sistema se calcula mediante la relación

$$\langle E \rangle = \sum_i p_i E_i \quad [5.1]$$

Considerando que la probabilidad corresponde a la distribución Maxwell – Boltzmann, entonces se tiene que:

$$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} \quad [5.2]$$

Entonces la energía promedio se expresaría mediante la relación:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_i E_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}} \quad [5.3]$$

Considerando que la energía depende de la frecuencia de vibración, entonces se tiene que:

$$E_i = n\hbar\omega \quad [5.4]$$

Donde n es un número entero, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ es la constante de Planck y ω es la frecuencia de vibración de la red atómica.

Considerando entonces que el nivel n define los estados energéticos, entonces se considera que la energía promedio se expresa mediante la relación:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum n\hbar\omega e^{-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}}}{\sum e^{-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}}} \quad [5.5]$$

Si se considera que $x = -\frac{\hbar\omega}{k_B T}$ y asumiendo que ω es igual para todos los niveles de energía, entonces se tiene que:

$$\langle E \rangle = \hbar\omega \frac{\sum n e^{nx}}{\sum e^{nx}} \quad [5.6]$$

Expandiendo la serie se tiene que:

$$\langle E \rangle = \hbar\omega \frac{(e^x + 2e^{2x} + 3e^{3x} + \dots)}{(1 + e^x + e^{2x} + \dots)} \quad [5.7]$$

Es decir que:

$$\langle E \rangle = \hbar\omega \frac{d}{dx} (\ln(1 + e^x + e^{2x} + \dots)) \quad [5.8]$$

Considerando una p-serie, entonces:

$$1 + e^x + e^{2x} + \dots = \frac{1}{1 - e^x}$$

Conociendo el valor exacto de la suma, entonces a partir de su derivada se llega a que:

$$\langle E \rangle = \hbar\omega \frac{d}{dx} \left(\ln \left(\frac{1}{1 - e^x} \right) \right) = \hbar\omega \frac{e^x}{1 - e^x} \quad [5.9]$$

Entonces la energía promedio sería definida como:

$$\langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1} \quad [5.10]$$

Con el fin de obtener la energía total del sistema, se multiplica por el número de Avogadro (N_A) y el número de grados de libertad espacial, entonces finalmente:

$$U = \frac{3N_A \hbar\omega}{\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1} \quad [5.11]$$

Entonces derivando respecto a T se obtiene C_V :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3N_A k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\hbar\omega/k_B T)}{(\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1)^2} \quad [5.12]$$

Considerando que la temperatura es alta, entonces se puede considerar que:

$$C_V \approx 3N_A k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\left(1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} + \dots \right)}{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} + \dots \right)^2} \quad [5.13]$$

Despreciando los demás términos de la serie debido luego de considerar valores de temperaturas altas ($T \rightarrow \infty$), entonces se puede aproximar la capacidad calorífica a la expresión:

$$C_V \approx 3N_A k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\left(1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)}{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2} \quad [5.14]$$

Entonces, finalmente la capacidad calorífica se expresa mediante la relación:

$$C_V \approx 3N_A k_B \left(1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \quad [5.15]$$

Distribuyendo se tiene que:

$$C_V \approx 3N_A k_B + \frac{3N_A \hbar\omega}{T} \quad [5.16]$$

Siendo ω una frecuencia de oscilación constante, conocida como frecuencia de Einstein y se asumiría invariante, entonces si se toma la definición de capacidad calorífica a volumen constante se tiene que:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad [5.17]$$

Considerando el volumen constante, entonces al integrar a partir de la temperatura ambiente T_0 , es posible obtener el cambio en la energía interna, es decir que:

$$\Delta U = \int_{T_0}^T C_V dT \quad [5.18]$$

Sustituyendo la expresión se encuentra que:

$$\Delta U \approx \int_{T_0}^T \left[3N_A k_B + \frac{3N_A \hbar \omega}{T} \right] dT \quad [5.19]$$

Distribuyendo la integración:

$$\Delta U \approx 3N_A k_B \int_{T_0}^T dT + 3N_A \hbar \omega \int_{T_0}^T \frac{dT}{T}$$

Integrando y evaluando se encuentra finalmente que:

$$\Delta U \approx 3N_A k_B (T - T_0) + 3N_A \hbar \omega \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad [5.20]$$

Considerando la frecuencia de Einstein en relación con la temperatura de Einstein, entonces se tiene que:

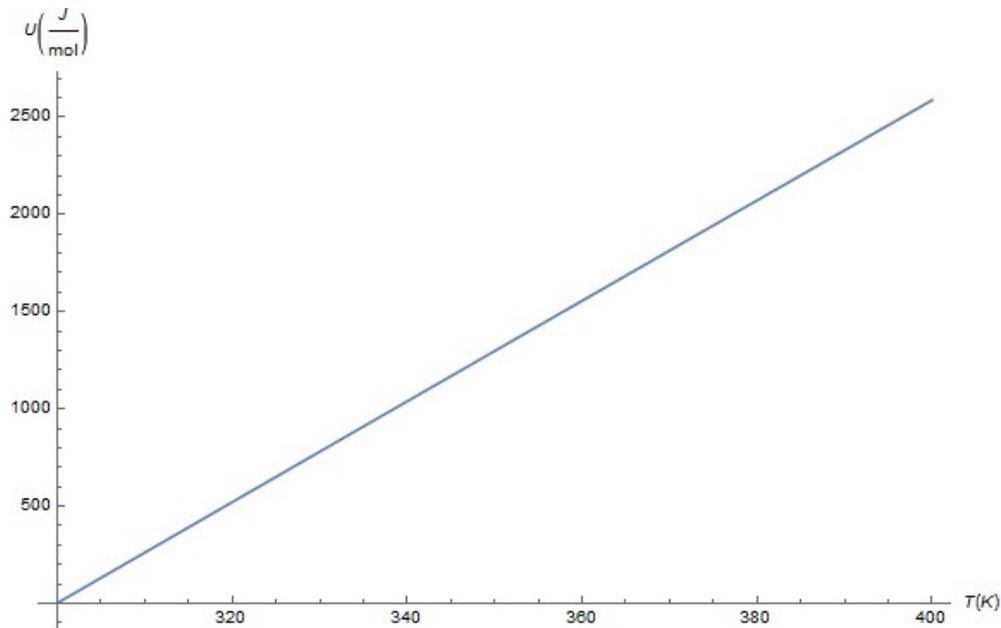
$$\hbar\omega = k_B\theta_E \quad [5.21]$$

Siendo θ_E es la temperatura de Einstein, entonces la expresión se puede finalmente escribir como:

$$\Delta U \approx 3N_A k_B \left[(T - T_0) + \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\theta_E} \right] \quad [5.22]$$

La figura 5 – 1 ilustra la gráfica de la expresión de la energía aproximada, presentando una tendencia aproximadamente lineal para el intervalo de temperatura $[298.15\text{K}, 400\text{K}]$.

Figura 5-1: Variación de energía interna estimada a partir de modelo de Einstein



Esta relación corresponde al cambio de la energía interna, pero para hallar el cambio en la energía para cada compuesto es necesario hallar la temperatura de Einstein θ_E ; lo cual requiere de datos experimentales que en el momento no se tienen, por lo tanto, esta relación se propone para luego tratar de comprobar mediante mediciones para la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$.

Con el anterior modelo, se plantea una descripción teórica, partiendo de un modelo ya planteado, siendo posible darle validez a partir de datos experimentales, siendo esto una motivación para plantear una nueva expresión a partir de datos reales en función de la temperatura, es decir que se plantea una función que no tenga en cuenta la vibración atómica y únicamente tenga como variable independiente la temperatura, por lo tanto, se procedió a deducir un modelo paramétrico, siendo el parámetro la temperatura.

5.2 Modelo Ecuación Paramétrica

Con este modelo se pretende obtener una ecuación aproximada para la capacidad calorífica de las espinelas $ZnCr_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$, así como también lograr una función cuya obtención incurra en la generalización para otros tipos de espinelas, incluso soluciones en sólidas como la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$.

A partir de la concepción de un modelo convectivo, se plantea un modelo con el fin de obtener una función de la capacidad calorífica a presión constante, describiendo el comportamiento de una muestra sometida a la transferencia de calor en un reactor, asumiendo consideraciones que son aproximaciones válidas bajo condiciones ideales, pero se tiene en cuenta que la rigurosidad matemática no se deja de lado y las condiciones de frontera son consecuentes con el fenómeno físico. Partiendo de trabajos de modelamientos previos [61], fue posible estudiar descripciones físicas que permitieron definir el planteamiento de un modelo aproximado, obteniendo funciones con base en resultados reportados en la literatura para los compuestos $ZnCr_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$, procediendo a calcular las funciones de la capacidad calorífica a presión constante para ambos compuestos.

Si se considera que la muestra está sometida a alta temperatura, entonces se considera un calentamiento a partir de la temperatura ambiente T_0 , tal que la temperatura en la muestra varía respecto al tiempo de forma proporcional a la diferencia entre la temperatura instantánea T y la temperatura del medio T_m , es decir que:

$$\frac{dT}{dt} = k(T_m - T) \quad [5.23]$$

Donde k es una constante de proporcionalidad. T_m es una función del tiempo, cuya expresión se describe como:

$$T_m = mt + T_0 \quad [5.24]$$

Donde m es la razón de variación de la temperatura del medio respecto al tiempo, por lo tanto, al sustituir en la ecuación anterior se llega a que:

$$\frac{dT}{dt} + kT = k(mt + T_0) \quad [5.25]$$

Es decir que:

$$\frac{d}{dt}(e^{kt}T) = k(mt + T_0)e^{kt}$$

Entonces

$$e^{kt}T = \int k(mt + T_0)e^{kt} dt$$

Resolviendo la integral se llega a que:

$$e^{kt}T = km \int te^{kt} dt + kT_0 \int e^{kt} dt$$

Entonces

$$e^{kt}T = km \left(\frac{1}{k} te^{kt} - \frac{1}{k} \int e^{kt} dt \right) + kT_0 \int e^{kt} dt$$

Es decir que

$$e^{kt}T = mte^{kt} - \frac{m}{k} e^{kt} + T_0 e^{kt} + C$$

Siendo C una constante de integración, por lo tanto

$$T = mt - \frac{m}{k} + T_0 + Ce^{-kt} \quad [5.26]$$

Como se puede notar, la temperatura del sistema depende del tiempo, entonces si se asume que para el tiempo inicial la temperatura del sistema corresponde a la temperatura ambiente, es decir que $T(0) = T_0$, la condición se expresaría como:

$$T(0) = -\frac{m}{k} + T_0 + C = T_0$$

Entonces se tiene que:

$$C = \frac{m}{k} \quad [5.27]$$

Al sustituir en la relación

$$T = mt - \frac{m}{k} + T_0 + \frac{m}{k} e^{-kt}$$

Ordenando se encuentra que:

$$T = mt + T_0 - \frac{m}{k} (1 - e^{-kt}) \quad [5.28]$$

Recordando que $T_m = mt + T_0$, entonces se encuentra que:

$$T_m - T = \frac{m}{k} (1 - e^{-kt}) \quad [5.29]$$

Sustituyendo en la ecuación diferencial, se tiene finalmente que:

$$\frac{dT}{dt} = m(1 - e^{-kt}) \quad [5.30]$$

El anterior resultado da a entender que, al aumentar el tiempo de calentamiento, entonces la variación con el tiempo de la temperatura es similar a la del medio, es decir que:

$$\frac{dT}{dt} \approx m$$

Considerando una distribución homogénea de la temperatura en los compuestos, entonces se podría considerar el cambio en la capacidad calorífica se expresa como:

$$C_p = \frac{dH}{dT} = \frac{dH}{dt} \frac{dt}{dT} \quad [5.31]$$

Es decir que:

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} \quad [5.32]$$

Por lo tanto,

$$\frac{dH}{dt} = mC_p(1 - e^{-kt}) \quad [5.33]$$

Consecuentemente,

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT_m} \frac{dT_m}{dt} = m \frac{dH}{dT_m} = mC_p(1 - e^{-kt})$$

Es decir que al eliminar el parámetro tiempo se tiene que:

$$\frac{dH}{dT_m} = C_p(1 - e^{-kt}) \quad [5.34]$$

Como se pudo notar, con el aumento en el tiempo se presenta una tendencia a que $T_m \approx T$ y a su vez

$$\frac{dH}{dT_m} \approx C_p$$

De acuerdo a esto, C_p varía con la temperatura y en el caso en que $T \approx T_m$, entonces C_p tiende a un valor aproximadamente constante, la cual se expresa como C_{p0} . Ahora, teniendo en cuenta lo anterior y considerando la relación entre la temperatura y el tiempo, entonces

$$\frac{dH}{dT_m} \approx C_{p0} [1 - e^{-kt}] \quad [5.35]$$

La anterior expresión, corresponde necesariamente a la evaluación de un cambio, es decir que en realidad la expresión se encuentra medida respecto a la temperatura T_0 , por lo tanto, si se hace una traslación respecto al punto hipotético $T = 0$, entonces en se puede considera que:

$$\Delta C_p = C_p - C_p(T_0) \quad [5.36]$$

Siendo entonces lo anterior matemáticamente una traslación de la función y a su vez es conocida como la ecuación de Kirchoff, entonces realmente se llega a:

$$\Delta C_p \approx C_{p0} [1 - e^{-kt}] \quad [5.37]$$

Entonces respecto a la temperatura absoluta, la expresión de la función C_p sería

$$C_p \approx C_p(T_0) + C_{p0} [1 - e^{-kt}] \quad [5.38]$$

Ahora, teniendo claro que $t = \frac{T_m - T_0}{m}$ y considerando que para valores altos de tiempo $T_m \approx T$,

entonces se puede considerar realmente que $t \approx \frac{T - T_0}{m}$, es decir que:

$$C_p \approx C_p(T_0) + C_{p0} \left[1 - e^{-\frac{k}{m}(T - T_0)} \right] \quad [5.39]$$

Por lo tanto:

$$C_p \approx C_p(T_0) + C_{p0} \left[1 - e^{-\frac{k}{m}T} e^{\frac{k}{m}T_0} \right] \quad [5.40]$$

Denominando $A = e^{\frac{k}{m}T_0}$, entonces:

$$C_p \approx C_p(T_0) + C_{p0} \left[1 - A e^{-\frac{k}{m}T} \right] \quad [5.41]$$

Si se asumen temperaturas altas, se podría considerar la expansión en series de la función exponencial, es decir que:

$$C_p \approx C_p(T_0) + C_{p0} \left[1 - A \left(1 - \frac{k}{1!m}T + \frac{k^2}{2!m^2}T^2 - \frac{k^3}{3!m^3}T^3 + \frac{k^4}{4!m^4}T^4 - \frac{k^5}{5!m^5}T^5 + \frac{k^6}{6!m^6}T^6 \right) \right] \quad [5.42]$$

Se aproxima a un polinomio grado seis con el fin para establecer un punto de equilibrio entre exactitud y facilidad de uso. A partir de la anterior expresión, al momento de simplificar se llega a que:

$$C_p \approx C_p(T_0) + C_{p0}(1 - A) + C_{p0}A \left[\frac{k}{1!m}T - \frac{k^2}{2!m^2}T^2 + \frac{k^3}{3!m^3}T^3 - \frac{k^4}{4!m^4}T^4 + \frac{k^5}{5!m^5}T^5 - \frac{k^6}{6!m^6}T^6 \right] \quad [5.43]$$

Denominando la constante $a = \frac{k}{m}$ y $b = AC_{p0}$, entonces finalmente se llega a que:

$$C_p \approx C_p(T_0) + C_{p0}(1 - A) + \left[baT - \frac{ba^2}{2}T^2 + \frac{ba^3}{6}T^3 - \frac{ba^4}{24}T^4 + \frac{ba^5}{120}T^5 - \frac{ba^6}{720}T^6 \right] \quad [5.44]$$

Con el fin de dar validez a la anterior ecuación, se recurrió a programas (Excel®, Statgraphics®, Mathematica®) que permitieran obtener a partir de datos conocidos (programa termodinámico HSC 6.0®), el ajuste a un modelo no lineal a través de regresión polinómica (grado seis), obteniendo como resultado los polinomios asociados a los compuestos $ZnCr_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$ en un rango de temperatura específico.

Empleando el software especializado HSC 6.0® y la información obtenida de la bibliografía [44], entonces a partir del ajuste correspondiente para el compuesto $ZnCr_2O_4$, se emplean datos reales válidos entre 298.15 K y 1500 K, entonces:

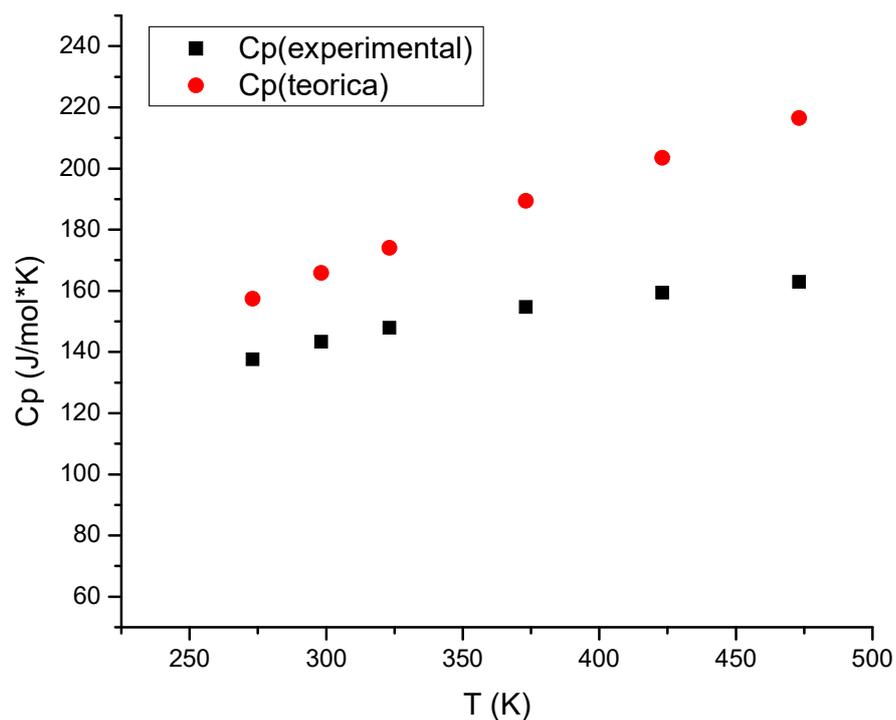
$$T_0 = 298.15 K, C_p(T_0) \approx 165.63 \frac{J}{mol \cdot K}, C_{p0} \approx 200 \frac{J}{mol \cdot K}, A \approx 1.64, b \approx 328 \frac{J}{mol \cdot K} \text{ y} \\ a = 0.00166 K^{-1}$$

De acuerdo a los anteriores datos y sustituyendo en el modelo, se tiene que para $ZnCr_2O_4$, la función capacidad calorífica evaluada entre 273.15 y 573.15 K es

$$C_p \approx 37.63 + 0.5445T - 4.5 \times 10^{-4} T^2 + 2.5 \times 10^{-7} T^3 - 1.04 \times 10^{-10} T^4 + 3.45 \times 10^{-14} T^5 - 9.5 \times 10^{-18} T^6 \quad [5.45]$$

En la figura 5-2 se ilustra la comparación de la función C_p calculada con el modelo (teórico) respecto a los valores reales (experimentales) de la cromita $ZnCr_2O_4$, en la cual se puede apreciar la diferencia entre los datos para un intervalo de temperatura de 300 K.

Figura 5-2: Comparación entre función C_p para valores reales (experimentales) y calculados a partir del modelo paramétrico propuesto (teórico) para la espinela $ZnCr_2O_4$.



Al igual que para la cromita de cinc, se procede a obtener los valores reales correspondientes a la ferrita de cinc $ZnFe_2O_4$, los cuales son válidos entre 298.15 y 1500 K, entonces:

$$T_0 = 298.15 K, C_p(T_0) \approx 165.74 \frac{J}{mol \cdot K}, C_{p0} \approx 206 \frac{J}{mol \cdot K}, A \approx 2.13, b \approx 439 \frac{J}{mol \cdot K} \text{ y}$$

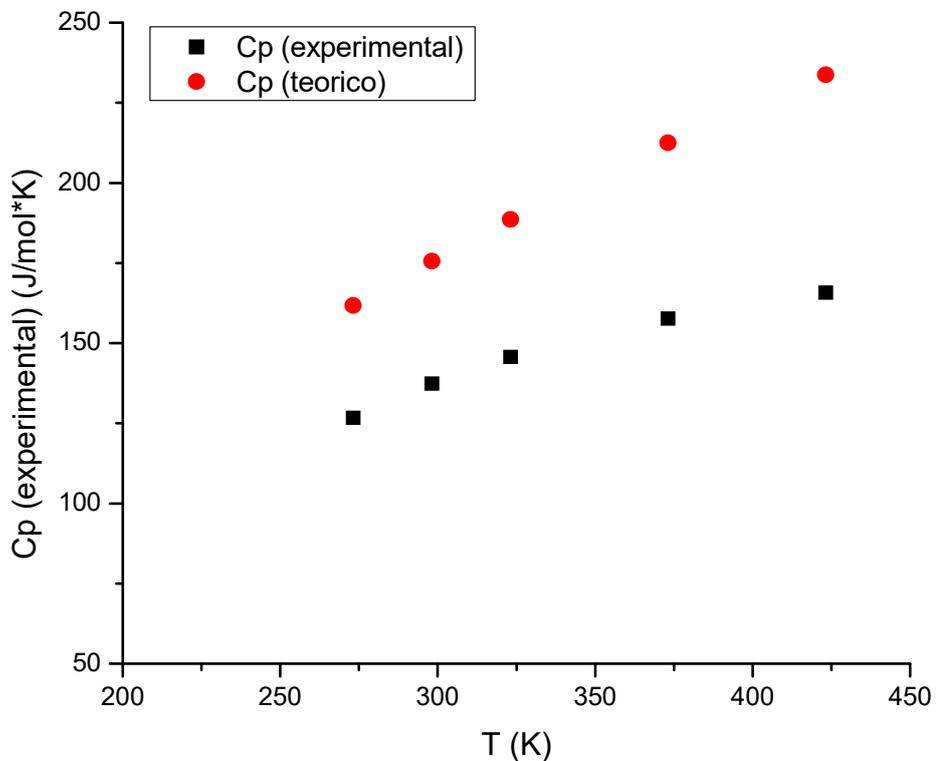
$$a \approx 0.00254 K^{-1}$$

De acuerdo a los anteriores datos y sustituyendo en la ecuación aproximada, se tiene que para la ferrita de cinc $ZnFe_2O_4$, la función capacidad calorífica válida para el intervalo de temperatura entre 273.15 y 450 K es:

$$C_p \approx -60.518 + 1.12T - 0.0014T^2 + 1.2 \times 10^{-6}T^3 - 7.6 \times 10^{-10}T^4 + 3.9 \times 10^{-13}T^5 - 1.6 \times 10^{-16}T^6 \quad [5.46]$$

En la figura 5-3 se ilustra la comparación entre los datos reales (experimental) y los calculados (teórico) a partir del modelo de la capacidad calorífica deducida para la ferrita de cinc, presentando la comparación entre ambas respuestas, en un intervalo de temperatura entre 273.15 y 450 K.

Figura 5-3: Comparación entre función C_p para valores conocidos y obtenidos a partir de modelo paramétrico para la espinela $ZnFe_2O_4$



Se obtuvieron entonces modelos aproximados para las capacidades caloríficas de las espinelas $ZnCr_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$, los cuales se ajustan respecto a los datos reales reportados en la literatura para ambos compuestos [44 y 48]. Con base en los datos reales, se obtiene una función genérica de los compuestos base, pero para obtener la función de la capacidad calorífica de la solución sólida es necesario una aproximación más ajustada y a partir de ésta plantear un modelo con mayor exactitud para un intervalo de temperatura más amplio. No se descarta la validez de los modelos propuestos para la ferrita y cromita de cinc, pero se procede a plantear un modelo que brinde mayor exactitud, teniendo en cuenta que al momento de deducir el modelo paramétrico se recurrió a diversos tipos de aproximaciones, además de consideraciones y aproximaciones que, al momento de evaluar la función esperada, presentaban notorias diferencias respecto a los valores reales. Considerando los valores conocidos para ambas ferritas, se busca obtener la función de la capacidad calorífica de la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, lo cual es posible bajo la consideración de los datos reales como referentes válidos para plantear el modelo genérico.

5.3 Modelo Maier – Kelley y ley de Kopp

Se procede a obtener un modelo generalizado a partir de datos reales de las ferrita y cromita de cinc; ya que el modelo propuesto por Maier y Kelley en 1932 reduce la complejidad al momento de manipular las ecuaciones polinómicas [43], permitiendo obtener una relación más simple donde sólo se consideran a lo sumo cuatro términos y a su vez presentando un mejor ajuste a los valores reales.

La capacidad calorífica a presión constante C_p se mide a bajas y a altas temperaturas [42], siendo la ecuación empírica Maier - Kelley empleada a temperaturas por encima a la temperatura ambiente, la cual se usa para calcular matemáticamente C_p en función de la temperatura y su expresión se define mediante la relación:

$$C_p = A + BT + CT^{-2} + DT^2 \quad [5.47]$$

Las ecuaciones cambian de acuerdo al sólido, variando necesariamente los coeficientes de la ecuación en cada caso. De acuerdo a la información obtenida a partir de reportes previos [44] y las bases de datos empleadas en programas termodinámicos (HSC), se tiene que para los compuestos $ZnCr_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$, las ecuaciones de las capacidades caloríficas tipo Maier - Kelley son:

$$C_{P(ZnCr_2O_4)} = 167.360 + 14.226 \times 10^{-3} T - 25.1 \times 10^5 T^{-2} \quad [5.48]$$

y

$$C_{P(ZnFe_2O_4)} = 189.744 + 7.322 \times 10^{-3} T - 48.530 \times 10^5 T^{-2} \quad [5.49]$$

Considerando que se tiene una solución sólida, se asume que la capacidad calorífica del sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ es una combinación lineal de la capacidad calorífica de los compuestos $ZnCr_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$, entonces se asume que la capacidad calorífica de la solución se podría representar mediante la ecuación, es decir que se considera que la capacidad calorífica de la solución sólida es la suma de las componentes que conforman la solución, lo cual se podría considerar una forma de la regla de Kopp.

De acuerdo a lo anterior, se plantea a partir de la ecuación de Maier – Kelley para las espinelas $ZnCr_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$, la combinación lineal de éstas para construir la ecuación de la capacidad calorífica de la solución sólida $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, siendo esta relación una combinación de la ecuación Maier – Kelley y la regla de Kopp, es decir que:

$$C_{P(ZnCr_xFe_{2-x}O_4)} = (1 - y) (189.744 + 7.322 \times 10^{-3} T - 48.530 \times 10^5 T^{-2}) + y (167.360 + 14.226 \times 10^{-3} T - 25.1 \times 10^5 T^{-2}) \quad [5.50]$$

siendo $y = \frac{x}{2}$, entonces distribuyendo y reordenando:

$$C_{P(\text{ZnCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4)} = y(-22.384 + 6.904 \times 10^{-3} T + 2.343 \times 10^6 T^{-2}) + (189.744 + 7.322 \times 10^{-3} T - 48.530 \times 10^5 T^{-2}) \quad [5.51]$$

entonces finalmente se tiene que la capacidad calorífica se expresa como:

$$C_{P(\text{ZnCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4)} = [189.744 - 22.384y] + [0.007322 + 0.006904y]T + [23.43 \times 10^5 y - 48.530 \times 10^5]T^{-2} \quad [5.52]$$

Con base en los compuestos obtenidos experimentalmente, se tendría para cada caso la ecuación de la capacidad calorífica, tal como se muestra en la tabla 5-1.

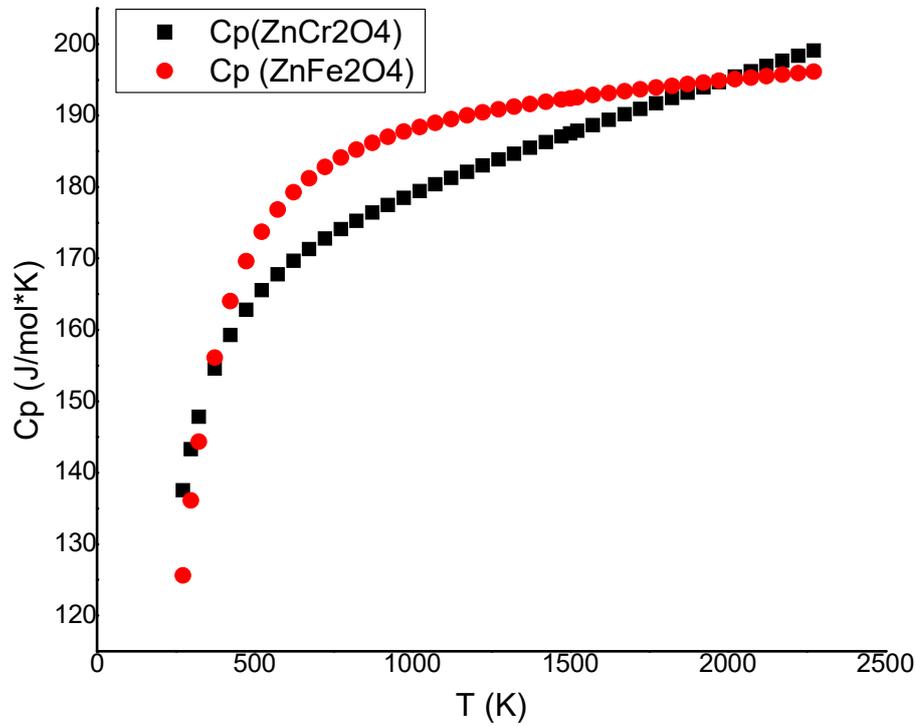
Tabla 5-1: Funciones C_p para el sistema $\text{ZnCr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$

ZnCr _x Fe _{2-x} O ₄ (x)	Ecuación
2.0	$C_{P(y=1)} = 167.360 + 0.014226T - 25.1 \times 10^5 T^{-2}$
1.8	$C_{P(y=0.9)} = 169.5984 + 0.0135356T - 27.443 \times 10^5 T^{-2}$
1.6	$C_{P(y=0.8)} = 171.8368 + 0.0128452T - 29.786 \times 10^5 T^{-2}$
1.4	$C_{P(y=0.3)} = 174.0752 + 0.0121548T - 32.129 \times 10^5 T^{-2}$
1.2	$C_{P(y=0.4)} = 176.3136 + 0.0114644T - 34.472 \times 10^5 T^{-2}$
1.0	$C_{P(y=0.5)} = 178.552 + 0.010774T - 36.815 \times 10^5 T^{-2}$
0.8	$C_{P(y=0.6)} = 180.7904 + 0.0100836T - 39.158 \times 10^5 T^{-2}$
0.6	$C_{P(y=0.7)} = 183.0288 + 0.0093932T - 41.501 \times 10^5 T^{-2}$
0.4	$C_{P(y=0.8)} = 185.2672 + 0.0087028T - 43.844 \times 10^5 T^{-2}$
0.2	$C_{P(y=0.9)} = 187.5056 + 0.0080124T - 46.187 \times 10^5 T^{-2}$

0.0	$C_{P(y=1.0)} = 189.744 + 0.007322T - 48.53 \times 10^5 T^{-2}$
-----	---

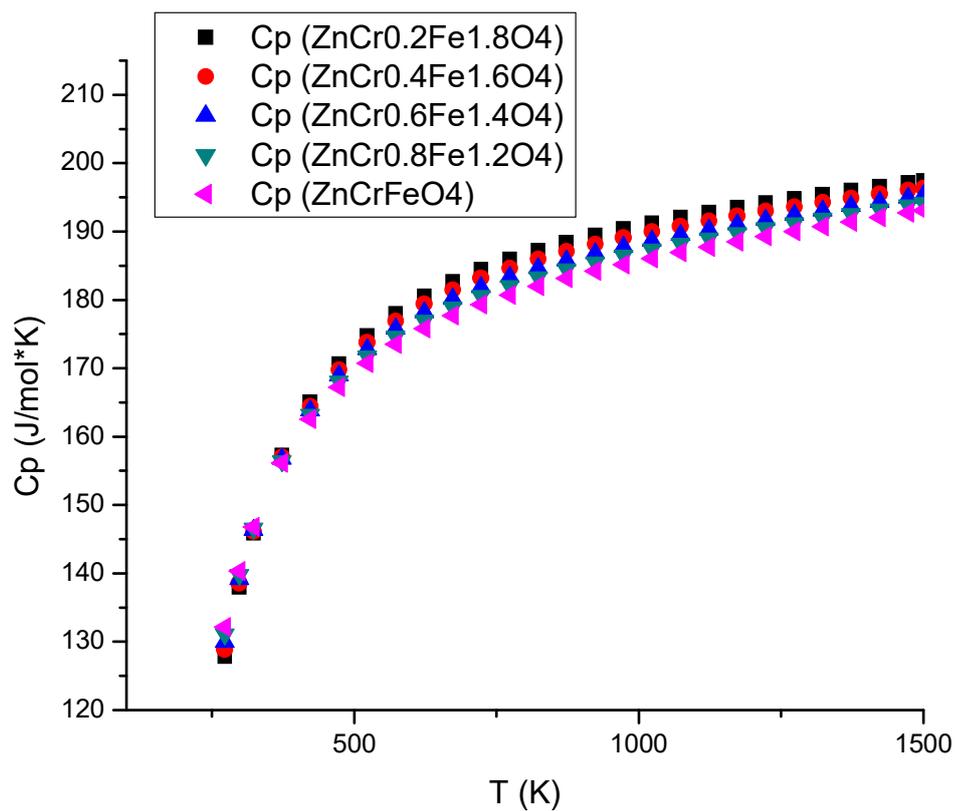
En la figura 5-4 se ilustran las capacidades caloríficas para la cromita y ferrita de cinc, a partir de las cuales se planteó el modelo generalizado para la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$.

Figura 5-4: Funciones C_p para las espinelas $ZnCr_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$

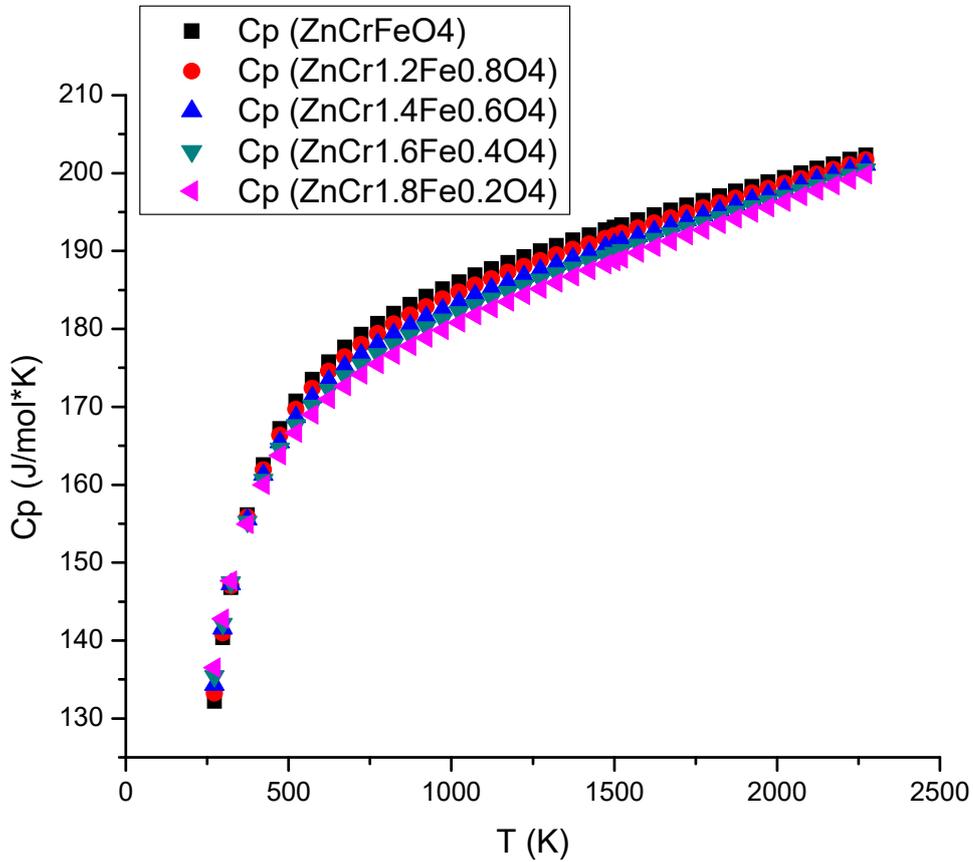


En la figura 5-5 se muestran las funciones C_p de las espinelas $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ para $0 \leq x \leq 1$, en las cuales se evidencia la similitud en los comportamientos, lo cual experimentalmente es de esperarse basándose en los reportes bibliográficos [26, 38, 54].

Figura 5-5: Funciones C_p para las espinelas $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ para $0 \leq x \leq 1$

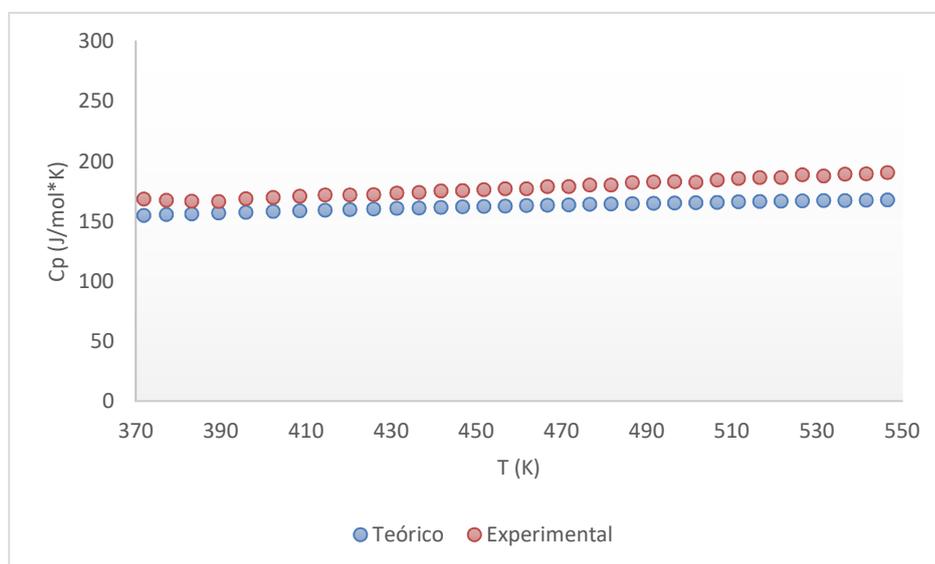


La figura 5-6 ilustra las capacidades caloríficas de la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ para $1 \leq x \leq 2$, observándose la similitud entre las diferentes expresiones de las capacidades caloríficas en función de la temperatura.

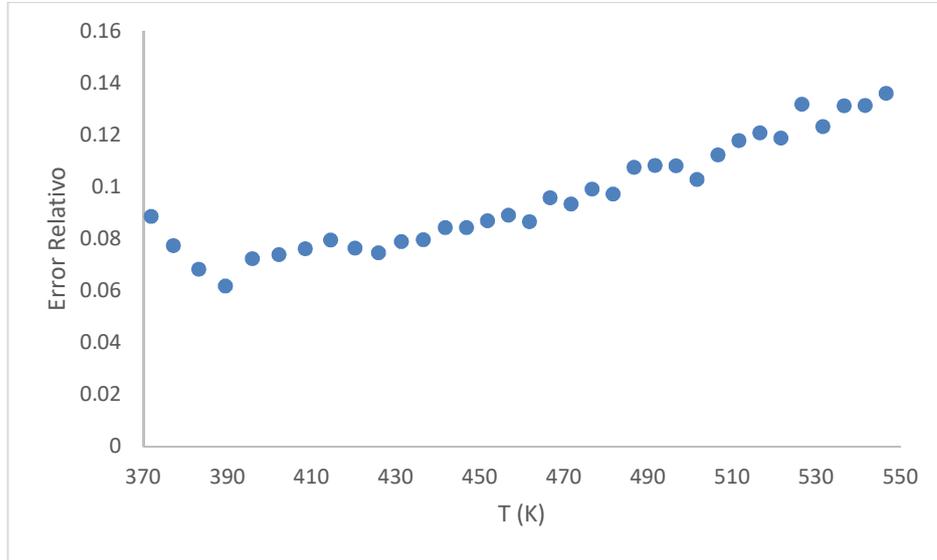
Figura 5-6: Funciones C_p para las espinelas $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ para $1 \leq x \leq 2$ 

Con el fin de validar la función obtenida para la solución sólida $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, se evaluaron los resultados experimentales obtenidos para las espinelas. En la figura 5-7, se puede observar la para la espinela $ZnCr_{1.8}Fe_{0.2}O_4$ entre los valores medidos experimentalmente y teóricamente con el modelo propuesto para la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$. En la misma figura, se puede observar para la espinela $ZnCr_{1.8}Fe_{0.2}O_4$ la gran similitud entre ambas curvas para un intervalo de temperatura entre 371 y 550 K, dándose validez al modelo propuesto para la solución sólida.

Figura 5-7: Comparación entre función C_p experimental y teórica de la espinela $ZnCr_{1.8}Fe_{0.2}O_4$



El error relativo entre los datos experimentales y los valores esperados según el modelo planteado, corresponde a cantidades relativamente pequeñas, lo cual permite dar validez al modelo a pesar de las inminentes digresiones asociadas a los tratamientos térmicos y a los errores sistemáticos generados en las mediciones, considerando además los errores de las aproximaciones teóricas al momento de considerar las soluciones en equilibrio termodinámico. La figura 5-8 ilustra el error relativo entre los valores medidos y calculados en la espinela $ZnCr_{1.8}Fe_{0.2}O_4$, el cual aumenta con la temperatura, indicando que a temperaturas superiores a 600 K el modelo pierde validez para esta espinela, presentando un valor promedio a lo largo del intervalo del orden de 8 %.

Figura 5-8: Error relativo entre función C_p experimental y teórica de la espinela $ZnCr_{1.8}Fe_{0.2}O_4$ 

Asumiendo que el modelo es válido, se procede a calcular la función capacidad calorífica a volumen constante C_V como función de la temperatura a partir de la función obtenida C_p . Para hallar C_V a partir de C_p es necesario obtener una relación entre ambas, lo cual se logra a partir de la definición de la entalpía H

$$H = U + PV \quad [5.53]$$

Siendo U la energía interna, P la presión y V el volumen. Derivando parcialmente respecto a la temperatura y manteniendo la presión constante, se tiene

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad [5.54]$$

La capacidad calorífica a presión constante se define a partir de la relación

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p \quad [5.55]$$

Considerando que la definición de la capacidad calorífica a volumen constante es:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad [5.56]$$

De acuerdo a la ecuación [3.54], es necesario obtener una relación entre C_V y la expresión

$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$, siendo para ello necesario partir de la definición de la energía interna, la cual es una

función del volumen V y la temperatura T , es decir

$$U = U(V, T) \quad [5.57]$$

Por lo tanto

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad [5.58]$$

Derivando parcialmente respecto a la temperatura a presión constante, entonces

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad [5.59]$$

Sustituyendo [3.59] en la ecuación [3.54], entonces

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad [5.60]$$

Ordenando se llega a que

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] \quad [5.61]$$

Considerando la primera ley de la Termodinámica para un sistema cerrado y considerando trabajo mecánico, entonces

$$dU = \delta Q - PdV \quad [5.62]$$

Siendo δQ el diferencial inexacto de la función calor Q . Considerando la segunda ley de la Termodinámica para la condición de reversibilidad, entonces

$$\delta Q = TdS \quad [5.63]$$

Donde S es la entropía. Sustituyendo en [3.62], se tiene entonces que el diferencial de energía interna se expresa como

$$dU = TdS - PdV \quad [5.64]$$

Derivando la expresión [3.64] respecto al volumen a temperatura constante se llega a que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \quad [5.65]$$

Sustituyendo [3.65] en [3.61] se obtiene

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad [5.66]$$

Con el fin de llevar la expresión [3.66] a una relación en función de las variables de estado V , P y T , entonces es necesario expresar la relación $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ a una expresión que incluya dichas variables, por lo tanto, es necesario emplear una función termodinámica a partir de la cual sea posible esto y para ello se emplea la definición de la energía libre de Helmholtz A , es decir

$$A = U - TS \quad [5.67]$$

De acuerdo a la anterior expresión, entonces se tiene que

$$dA = dU - TdS - SdT \quad [5.68]$$

Considerando nuevamente la primera ley [3.61] y segunda ley de la termodinámica, entonces la expresión [3.68] se puede expresar como

$$dA = TdS - PdV - TdS - SdT$$

Entonces

$$dA = -PdV - SdT \quad [5.69]$$

De acuerdo a [3.69], la energía de Helmholtz es función de T y V se expresa como

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT \quad [5.70]$$

A partir de las relaciones [3.69] y [3.70], se observa que $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$ y $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S$, por lo tanto, sabiendo que las variables termodinámicas son continuas, entonces se emplea el teorema de Clairaut (relaciones de Maxwell), es decir que

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \right)_V = \frac{\partial}{\partial V} \left(\left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \right)_T$$

Lo cual es equivalente a considerar la relación

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad [5.71]$$

Sustituyendo la relación [3.71] en la ecuación [3.66], se tiene que

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad [5.72]$$

Ahora, considerando que

$$P = P(V, T) \quad [5.73]$$

Entonces el diferencial dP se expresa como

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV \quad [5.74]$$

Derivando respecto a T y manteniendo P constante, entonces se tiene que

$$0 = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad [5.75]$$

Entonces al despejar se tiene que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad [5.76]$$

Sustituyendo [3.76] en [3.72] se llega a que

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad [5.77]$$

Ordenando la expresión [3.77] se tiene que

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} T \quad [5.78]$$

Es decir que

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = -\frac{\frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} T$$

Ahora, partiendo de las definiciones de las capacidades caloríficas [3.55] y [3.56], considerando el

coeficiente de compresibilidad isotérmico $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ y el coeficiente de dilatación

volumétrico isobárico $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, entonces se tiene finalmente la relación

$$C_P - C_V = \frac{\alpha^2 V}{\beta} T \quad [5.79]$$

Teniendo en cuenta que la relación entre capacidades caloríficas a presión constante C_p y volumen constante C_v , entonces se tiene que:

$$C_v = C_p - \frac{\alpha^2 V}{\beta} T \quad [5.80]$$

Es decir que si se considera la función $f(T) = \frac{\alpha^2 V}{\beta} T$, entonces el paso a seguir consiste en determinar los componentes de la función $f(T)$ para el sistema de espinelas. Partiendo de la relación general $f(T)$, entonces al considerar que el volumen de los compuestos cambia como función de la temperatura, entonces:

$$V(T) = V_0 (1 + \alpha(T - T_0)) \quad [5.81]$$

Siendo V_0 el volumen a una temperatura T_0 , la cual se considera una temperatura de referencia y corresponde a la temperatura ambiente. Sustituyendo la anterior expresión en $f(T)$, entonces se llega a que:

$$f(T) = \frac{\alpha^2 V_0}{\beta} (1 + \alpha(T - T_0)) T \quad [5.82]$$

Distribuyendo términos se tiene que:

$$f(T) = \frac{\alpha^2 V_0}{\beta} (1 - \alpha T_0) T + \frac{\alpha^3 V_0}{\beta} T^2 \quad [5.83]$$

De acuerdo a lo anterior, se puede considerar que $f(T)$ depende de cada compuesto, por lo tanto, es necesario hallar nuevamente las funciones para las espinelas base ($ZnCr_2O_4$ y $ZnFe_2O_4$), tal como se hizo con las capacidades caloríficas a presión constante para hallar la ecuación general del sistema de espinelas $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$.

De acuerdo a Bayer [50], la cromita de cinc $ZnCr_2O_4$ para un intervalo entre 20 y 1120°C el coeficiente de dilatación volumétrico térmico es aproximadamente $7.2 \times 10^{-6} / ^\circ C$. Para la ferrita de zinc $ZnFe_2O_4$, Levy [49] reporta que el coeficiente de dilatación es aproximadamente $6.9 \times 10^{-6} / ^\circ C$.

Catti [51] en su artículo reporta que para $ZnCr_2O_4$ la compresibilidad volumétrica isotérmica es aproximadamente $4 \times 10^{-12} / Pa$, mientras que Ferrari [52] en el suyo reporta que para $ZnFe_2O_4$ la compresibilidad es aproximadamente $5.8 \times 10^{-12} / Pa$.

Ahora, si se considera la cantidad $G(T) = \frac{f(T)}{V_0}$, entonces se podría expresar la cantidad intensiva:

$$G(T) = \frac{\alpha^2}{\beta} (1 - \alpha T_0) T + \frac{\alpha^3}{\beta} T^2 \quad [5.84]$$

Considerando los datos que se indicaron anteriormente y asumiendo que la temperatura ambiente $T_0 = 298.15 K$, entonces:

$$G_{ZnCr_2O_4} = 12.93T + 9.3 \times 10^{-5} T^2 \quad [5.85]$$

Y

$$G_{ZnFe_2O_4} = 8.19T + 5.66 \times 10^{-5} T^2 \quad [5.86]$$

Al igual que se consideró para la capacidad calorífica, se asume posible la combinación lineal de las funciones [3.85] y [3.86], con el fin de obtener la función genérica $G(T)$:

$$G_{ZnCr_xFe_{2-x}O_4} = yG_{ZnCr_2O_4} + (1-y)G_{ZnFe_2O_4} \quad [5.87]$$

Sustituyendo se tiene que:

$$G_{ZnCr_xFe_{2-x}O_4} = y(12.93T + 9.3 \times 10^{-5} T^2) + (1-y)(8.19T + 5.66 \times 10^{-5} T^2) \quad [5.88]$$

Es decir que:

$$G_{ZnCr_xFe_{2-x}O_4} = (8.19 + 4.74y)T + (5.66 \times 10^{-5} + 3.64 \times 10^{-5}y)T^2 \quad [5.89]$$

Para hallar la función $f(T)$ es necesario conocer el valor del volumen V_0 , el cual depende necesariamente de la composición de la espinela. Para calcular el volumen a temperatura ambiente T_0 en el sistema de espinelas $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, se toman los datos reportados en la literatura de los volúmenes específicos $v_{ZnCr_2O_4}$ y $v_{ZnFe_2O_4}$ [55], en los cuales se muestra que en promedio la densidad en ambas espinelas es del orden 5.32 g/cm^3 . Se considera que el volumen específico se expresa mediante la ecuación:

$$v_0 = yv_{ZnCr_2O_4} + (1-y)v_{ZnFe_2O_4} \quad [5.90]$$

A partir del reporte de Kumari [26], se pudo obtener una función del volumen específico de la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ en cm^3/g , la cual se podría expresar mediante la expresión:

$$v_0 = 0.1506y + 0.64232 \quad [5.91]$$

Considerando entonces que este es un volumen específico másico, entonces el volumen específico molar se calcularía multiplicando por el respectivo peso molecular M_y , es decir que

$$V_0 = M_y v_0 \quad [5.92]$$

Ajustando la ecuación [3.91] al sistema internacional de unidades y recordando que $G(T) = \frac{f(T)}{V_0}$

, entonces la función $f(T)$ se expresaría mediante la relación:

$$f(T) = M_y (1.506 \times 10^{-7} y + 6.4232 \times 10^{-7}) [(8.19y + 4.74)T + (5.66 \times 10^{-5} y + 3.64 \times 10^{-5})T^2] \quad [5.93]$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones [3.52] y [3.80], entonces se obtiene la ecuación de la capacidad calorífica a volumen constante:

$$C_V = [189.744 - 22.384y] + [0.007322 + 0.006904y]T + [23.43 \times 10^5 - 48.530 \times 10^5 y]T^{-2} - M_y (1.506 \times 10^{-7} y + 6.4232 \times 10^{-7}) [(8.19y + 4.74)T + (5.66 \times 10^{-5} y + 3.64 \times 10^{-5})T^2] \quad [5.94]$$

Es decir que:

$$C_V = [189.744 - 22.384y] + [(0.007322 + 0.006904y) - M_y (1.506 \times 10^{-7} y + 6.4232 \times 10^{-7})(8.19y + 4.74)]T + [23.43 \times 10^5 y - 48.53 \times 10^5]T^{-2} - [M_y (1.506 \times 10^{-7} y + 6.4232 \times 10^{-7})(5.66 \times 10^{-5} y + 3.64 \times 10^{-5})]T^2 \quad [5.95]$$

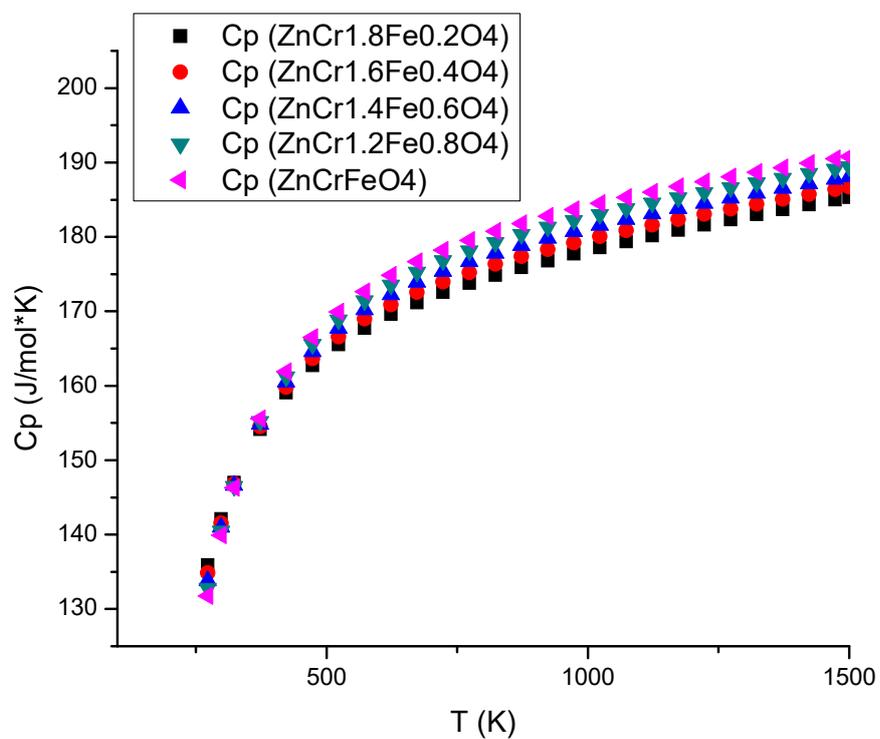
Evaluando la proporción de Cr en las soluciones sólidas, es posible obtener la capacidad calorífica a volumen constante para todas las espinelas a partir del modelo generalizado, lo cual se puede observar en la tabla 5-2.

Tabla 5-2: Funciones C_V para el sistema $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$

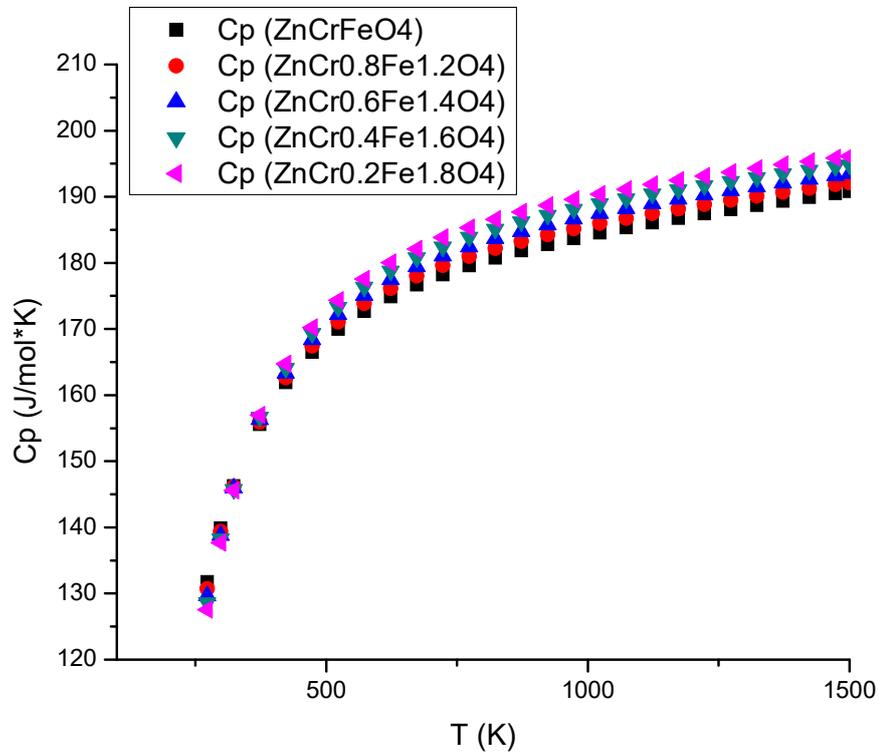
ZnCr _x Fe _{2-x} O ₄ (<i>x</i>)	ECUACIÓN
2.0	$C_{V(y=1)} = 167.360 + 0.01183T - 25.1 \times 10^5 T^{-2} - 1.72098 \times 10^{-8} T^2$
1.8	$C_{V(y=0.9)} = 169.5984 + 0.01133T - 27.443 \times 10^5 T^{-2} - 1.59077 \times 10^{-8} T^2$
1.6	$C_{V(y=0.8)} = 171.8368 + 0.01082T - 29.786 \times 10^5 T^{-2} - 1.4637 \times 10^{-8} T^2$
1.4	$C_{V(y=0.7)} = 174.0752 + 0.01031T - 32.129 \times 10^5 T^{-2} - 1.3397 \times 10^{-8} T^2$
1.2	$C_{V(y=0.6)} = 176.3136 + 0.00979T - 34.472 \times 10^5 T^{-2} - 1.21899 \times 10^{-8} T^2$
1.0	$C_{V(y=0.5)} = 178.552 + 0.00927T - 36.815 \times 10^5 T^{-2} - 1.10146 \times 10^{-8} T^2$
0.8	$C_{V(y=0.4)} = 180.7904 + 0.00874T - 39.158 \times 10^5 T^{-2} - 9.87207 \times 10^{-9} T^2$
0.6	$C_{V(y=0.3)} = 183.0288 + 0.00821T - 41.501 \times 10^5 T^{-2} - 8.7626 \times 10^{-9} T^2$
0.4	$C_{V(y=0.2)} = 185.2672 + 0.00768T - 43.844 \times 10^5 T^{-2} - 7.6866 \times 10^{-9} T^2$
0.2	$C_{V(y=0.1)} = 187.5056 + 0.00713T - 46.187 \times 10^5 T^{-2} - 6.6445 \times 10^{-9} T^2$
0.0	$C_{V(y=0)} = 189.744 + 0.00659T - 48.53 \times 10^5 T^{-2} - 5.6366 \times 10^{-9} T^2$

La figura 5-9 ilustra las curvas de las capacidades caloríficas a volumen constante del sistema de espinelas $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ para $1.8 \leq x \leq 1.0$, en el cual se puede apreciar la gran similitud de comportamiento para todos los compuestos.

Figura 5-9: Funciones C_V del sistema de espinelas $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ para $1.8 \leq x \leq 1.0$



La figura 5-10 ilustra las curvas de las capacidades caloríficas a volumen constante del sistema de espinelas $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ para $1.0 \leq x \leq 1.8$, indicando el comportamiento idéntico para todas las espinelas.

Figura 5-10: Funciones C_V del sistema de espinelas $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ para $0.2 \leq x \leq 1.0$ 

Considerando entonces que la capacidad calorífica a volumen constante se define como:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Siendo U la energía interna, por lo tanto, para hallar U se procede a integrar la función C_V respecto a la temperatura manteniendo el volumen constante, es decir que:

$$\Delta U = \int_{T_0}^T C_V dT \quad [5.96]$$

Se tiene en cuenta que T_0 corresponde a una temperatura referencia a lo largo del intervalo, la cual se considera como la temperatura ambiente. Entonces de acuerdo a esto, se tiene entonces que:

$$\Delta U = \int_{T_0}^T (189.744 - 22.384y) dT + \int_{T_0}^T \left[(0.007322 + 0.006904y) - M_y (1.506 \times 10^{-7} y + 6.4232 \times 10^{-7}) (8.19y + 4.74) \right] T dT + \int_{T_0}^T (23.43 \times 10^5 y - 48.53 \times 10^5) T^{-2} dT - \int_{T_0}^T M_y \left[(1.506 \times 10^{-7} y + 6.4232 \times 10^{-7}) (5.66 \times 10^{-5} y + 3.64 \times 10^{-5}) \right] T^2 dT$$

Integrando y evaluando, se tiene que el cambio en la energía interna en función de la temperatura para el sistema de espinelas $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ es:

$$\Delta U = (189.744 - 22.384y)(T - T_0) + \frac{1}{2} \left[(0.007322 + 0.006904y) - M_y (1.506 \times 10^{-7} y + 6.432 \times 10^{-7}) (8.19 + 4.74) \right] (T^2 - T_0^2) - (23.43 \times 10^5 y - 48.53 \times 10^5) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \frac{M_y}{3} \left[(1.506 \times 10^{-7} y + 6.4232 \times 10^{-7}) (5.66 \times 10^{-5} y + 3.64 \times 10^{-5}) \right] (T^3 - T_0^3)$$

La anterior ecuación, permite calcular la variación de la energía interna de la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ como función de la temperatura. En la ecuación, la temperatura ambiente T_0 es $298.15 K$ y M_y es el peso molecular de cada compuesto, por lo tanto, la ecuación para cada espinela depende de la composición de cromo y la temperatura.

El desarrollo llevado a cabo se orienta hacia la obtención de un modelo determinista de la energía interna de la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, partiendo para esto de teorías termodinámicas tanto clásicas como estadísticas. El modelo obtenido a partir de la combinación de la expresión Maier – Kelley y la regla de Kopp, permite obtener una novedad en cuanto a análisis, esto debido a que para la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ no se ha estudiado las propiedades termodinámicas y porque para este supuesto es necesario asumir la formación única de la solución sólida con estructura tipo espinela.

5.4.1 Ajuste de Modelo

Con el fin de explicar la digresión entre algunos resultados experimentales (figura 4 – 13) y el modelo propuesto para la capacidad calorífica a presión constante (ecuación [5.52]), se hizo un estudio adicional de las espinelas, a partir de tratamientos térmicos a 750, 850, 950 y 1050 °C durante 4 horas, con el objetivo de evidenciar la estabilidad de la fase espinela y su posible transformación estructural como función de la temperatura. La figura 5 – 11 muestra la difracción de rayos X para las espinelas $ZnCr_{0.4}Fe_{1.6}O_4$, $ZnCr_{0.8}Fe_{1.2}O_4$, $ZnCr_{1.4}Fe_{0.6}O_4$ y $ZnCr_{1.6}Fe_{0.4}O_4$, observándose la presencia de una segunda fase; ya que respecto a los difractogramas de la estructura espinela, todas las muestras calcinadas se caracterizan por la presencia de un pico alrededor de 31.2°, el cual incrementa la intensidad con el de la temperatura de calcinación, indicando el tamaño de la segunda fase.

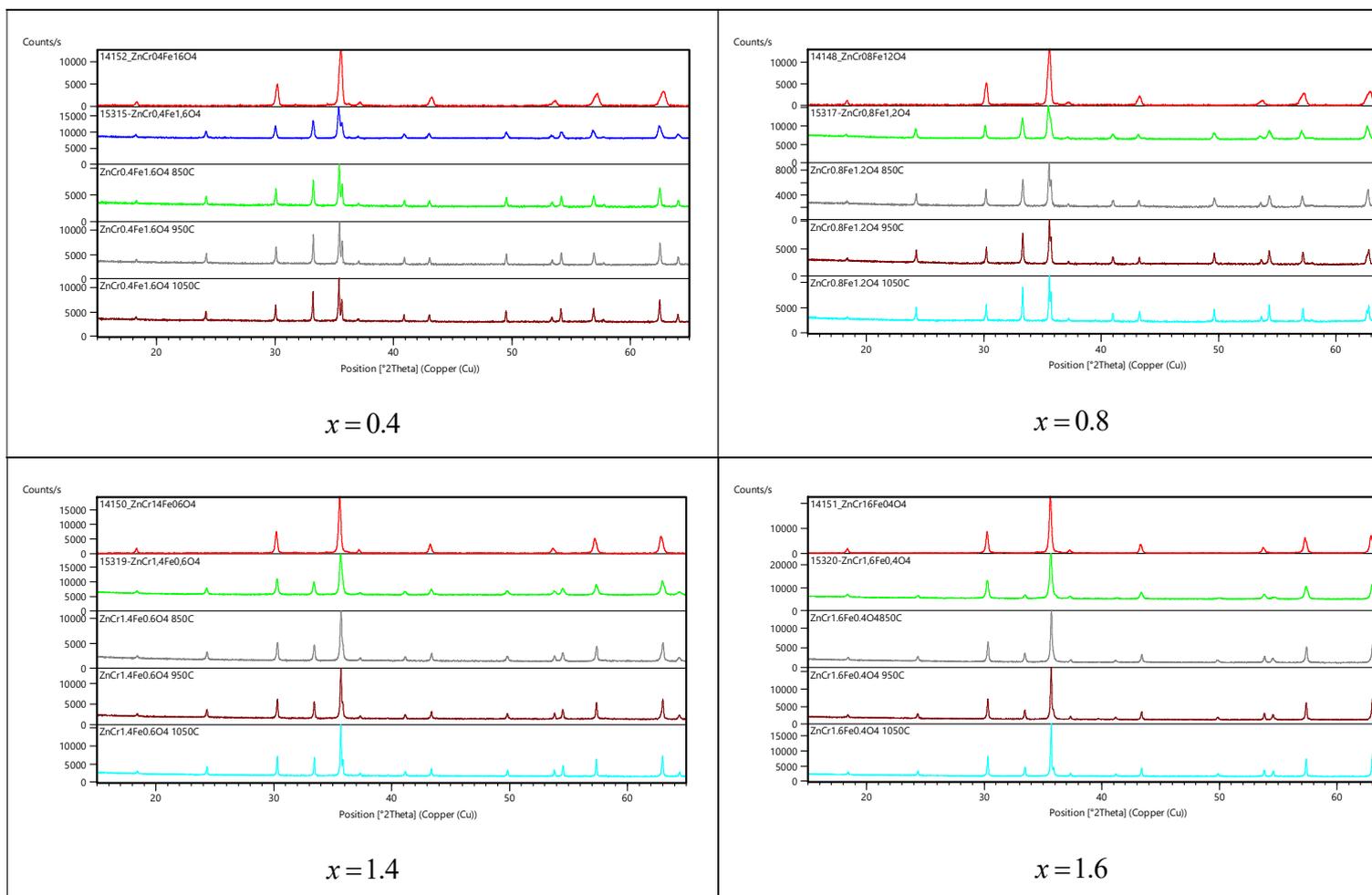
El modelo propuesto para la capacidad calorífica a presión constante [5.52], se planteó asumiendo una fase espinela en equilibrio térmico, omitiendo presencia de otras fases, es por ello que al coexistir junto a la estructura espinela una nueva fase, el modelo ideal se aleja de los valores experimentales, por lo tanto, es necesario considerar un ajuste al modelo ideal para aproximar de forma más aproximada a los datos experimentales.

El modelo obtenido a partir de la forma Maier-Kelley (teórico) C_{PT} , corresponde a un modelo ideal

C_{PI} , es decir que:

$$C_{PT} = C_{PI} \quad [5.97]$$

Figura 5-11: Difracción de rayos X para tratamientos térmicos de 750, 850, 950 y 1050 °C para espinelas $ZnCr_{0.4}Fe_{1.6}O_4$, $ZnCr_{0.8}Fe_{1.2}O_4$, $ZnCr_{1.4}Fe_{0.6}O_4$ y $ZnCr_{1.6}Fe_{0.4}O_4$ para $0.2 \leq x \leq 1.0$



De acuerdo a los datos experimentales, se pudo evidenciar estructuralmente presencia de otra fase, por lo tanto, el modelo real C_{PR} corresponde al modelo ideal sumado a una función error E , es decir que:

$$C_{PR} = C_{PI} + E \quad [5.98]$$

Teniendo en cuenta que la capacidad calorífica tiene como único parámetro la temperatura, entonces la función depende únicamente de ésta, por lo tanto

$$C_{PR} = C_{PI} + E(T) \quad [5.99]$$

Teniendo clara la forma de la ecuación genérica, entonces tras analizar los difractogramas de la figura 5 – 10, se pudo concluir que el incremento de la fase es lineal respecto a la temperatura. A partir de la expresión genérica [5.99] se procedió a evaluar la diferencia entre los datos teóricos y experimentales, es decir que

$$E(T) = C_{PR} - C_{PI} \quad [5.100]$$

Realizando la diferencia [5.100] entre datos experimentales y reales, se obtuvo para todos los casos una expresión lineal de la forma

$$E(T) \approx -aT + b \quad [5.101]$$

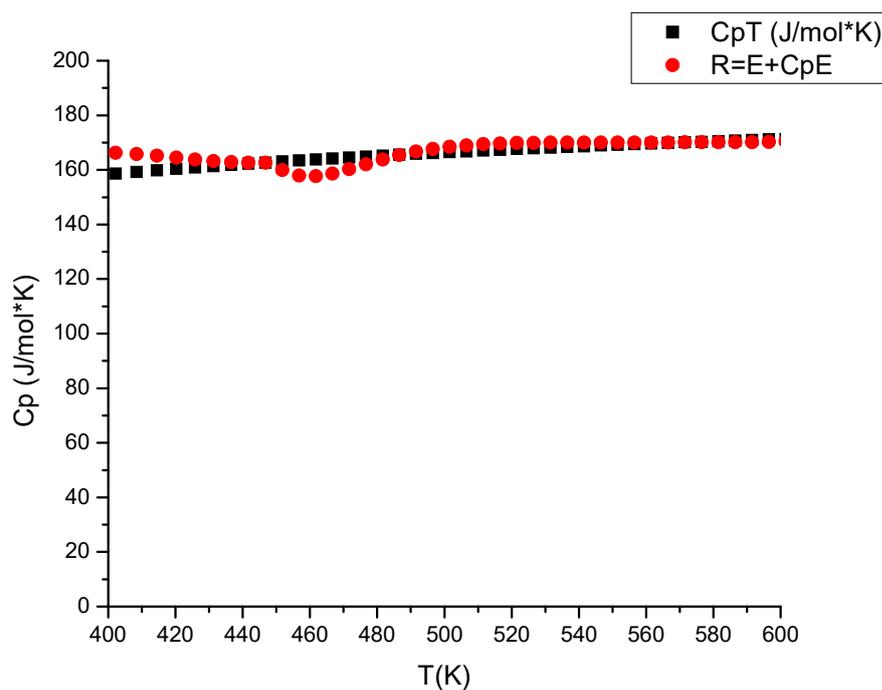
De acuerdo a los datos experimentales y a los valores calculados a partir del modelo ideal (expresión [5.100]), se pudieron obtener las expresiones que se muestran en la tabla 5 – 3, en la cual se pueden apreciar los valores asociados a las expresión [5.101] a , b y el coeficiente correlación R^2 , para las espinelas $ZnCr_{0.4}Fe_{1.6}O_4$, $ZnCr_{0.8}Fe_{1.2}O_4$, $ZnCr_{1.4}Fe_{0.6}O_4$ y $ZnCr_{1.6}Fe_{0.4}O_4$.

Tabla 5-3: Valores de ecuación $E(T)$ para espinelas $ZnCr_{0.4}Fe_{1.6}O_4$, $ZnCr_{0.8}Fe_{1.2}O_4$, $ZnCr_{1.4}Fe_{0.6}O_4$ y $ZnCr_{1.6}Fe_{0.4}O_4$

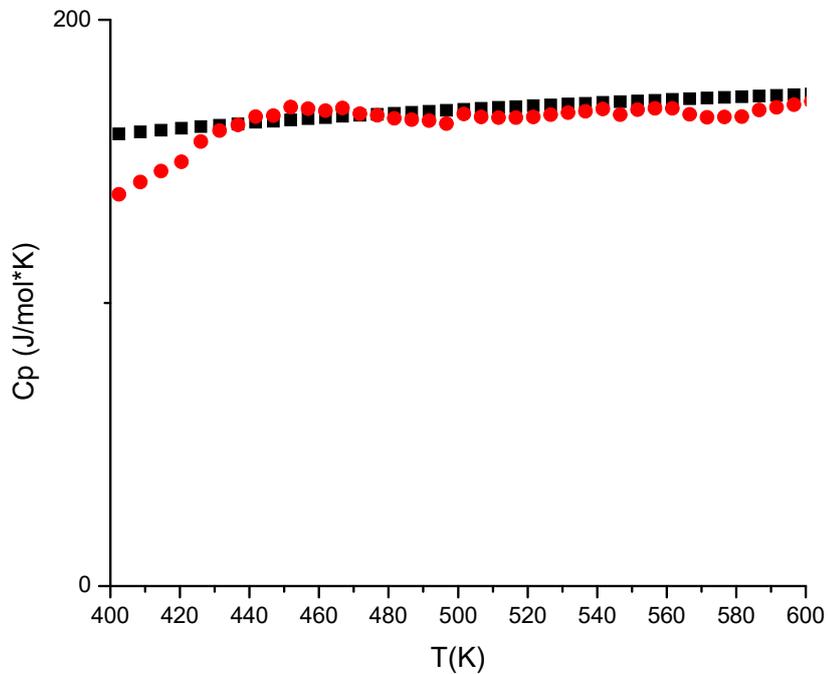
$ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ x	a	b	R^2
$x = 0.4$	0.3134	325.879	0.9949
$x = 0.8$	0.19846	269.145	0.9806
$x = 1.4$	0.47597	366.663	0.9810
$x = 1.6$	0.38628	335.7677	0.9951

La figura 5 – 12 muestra el ajuste para la espinela $ZnCr_{0.4}Fe_{1.6}O_4$, de lo cual se puede apreciar la similitud entre los valores experimentales (R) y ajustados (C_{PT}).

Figura 5-12: Ajuste de modelo a valores experimentales para la espinela $ZnCr_{0.4}Fe_{1.6}O_4$

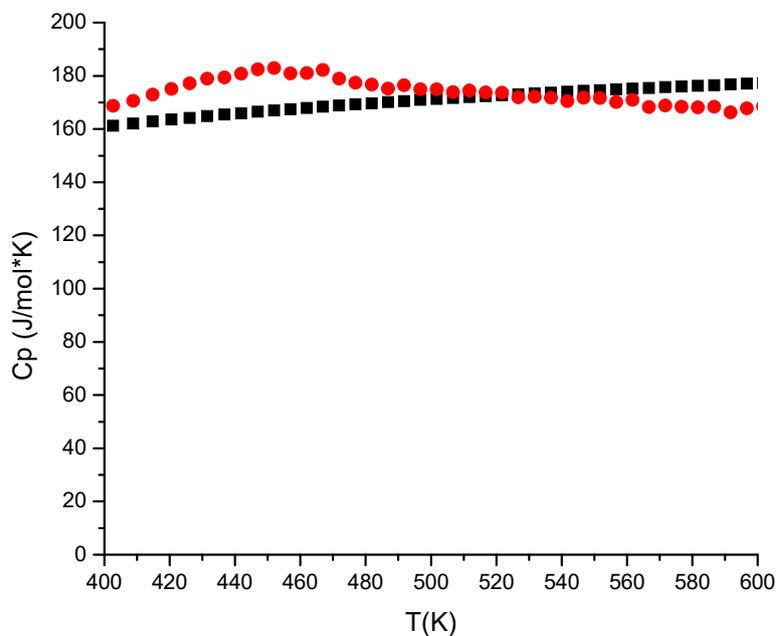


En el caso de la espinela $ZnCr_{0.8}Fe_{1.2}O_4$, se puede observar una diferencia pronunciada entre los valores experimentales y el modelo ajustado, siendo esto evidencia de los errores sistemáticos asociados a las inclusiones de fases en la estructura (figura 5 – 13).

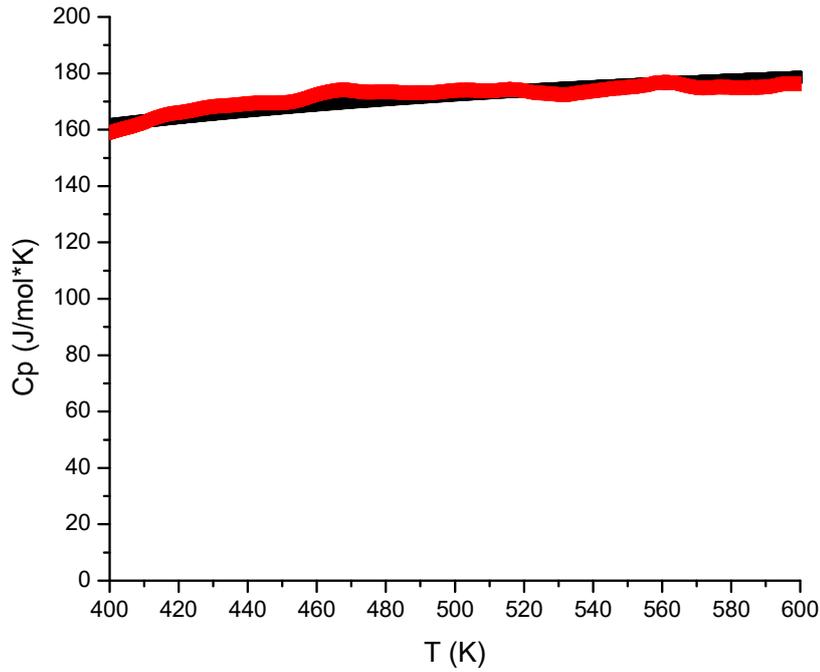
Figura 5-13: Ajuste de modelo a valores experimentales para la espinela $ZnCr_{0.8}Fe_{1.2}O_4$ 

Al igual que en el caso anterior, para la espinela $ZnCr_{1.4}Fe_{0.6}O_4$ se presenta una notoria diferencia entre los valores ajustados y experimentales, es decir que se puede asumir la dificultad de obtener un modelo teórico exacto para este compuesto, es decir que es justificable la diferencia tanto del modelo teórico propuesto y el modelo ajustado (figura 5 -14).

Figura 5-14: Ajuste de modelo a valores experimentales para la espinela $ZnCr_{1.4}Fe_{0.6}O_4$



La figura 5 – 15 muestra el ajuste para la espinela $ZnCr_{1.6}Fe_{0.4}O_4$, presentando un ajuste preciso, siendo esto válido porque experimentalmente la espinela presenta tendencia a estructura normal, mientras que en el caso de la espinela $ZnCr_{1.4}Fe_{0.6}O_4$ posiblemente se indujo a la formación de una estructura espinela inversa y con ello la posible formación de óxidos (segundas fases). Al momento de plantear tanto el modelo teórico como el de ajuste, se planteó para estructuras normales, siendo esto evidencia de una posible explicación a las diferencias de valores calculados y experimentales.

Figura 5-15: Ajuste de modelo a valores experimentales para la espinela $ZnCr_{1.6}Fe_{0.4}O_4$ 

Con el fin de explicar la naturaleza de la función $E(T)$, se considera la presencia de dos fases, siendo una de ellas la espinela (x), tal que con el aumento de la temperatura implica la disminución de la otra, entonces

$$x + y = 1 \quad [5.102]$$

Considerando que la función $E(T)$ depende de las capacidades caloríficas de la espinela C_{PE} y la de otra fase C_{PF} , entonces se considera que

$$E(T) = xC_{PE} + yC_{PF} \quad [5.103]$$

Sustituyendo la ecuación [5.102] en la ecuación [5.103] se tiene que

$$E(T) = xC_{PE} + (1-x)C_{PF} \quad [5.104]$$

De acuerdo a los resultados experimentales, se pudo verificar la dependencia lineal de la función $E(T)$, entonces se asume que existe un intervalo de temperatura tal que las funciones $C_{PF} \approx a_1T + b_1$ y $C_{PE} \approx a_2T + b_2$, por lo tanto:

$$E(T) = x(a_1T + b_1) + (1-x)(a_2T + b_2) \quad [5.105]$$

Ordenando la ecuación [5.105], se tiene que

$$E(T) = a_2T + b_2 + x[(a_1 - a_2)T + (b_1 - b_2)] \quad [5.106]$$

De acuerdo a los resultados experimentales, se pudo observar que el aumento de otra fase presentaba tendencia lineal, entonces se considera que

$$x = \alpha T + \beta \quad [5.107]$$

Sustituyendo la ecuación [5.106] en [5.107], se tiene entonces que

$$E(T) = a_2T + b_2 + (\alpha T + \beta)[(a_1 - a_2)T + (b_1 - b_2)] \quad [5.108]$$

Asumiendo que tanto la composición, como las expresiones de las capacidades caloríficas se describen mediante expresiones lineales, se obtiene finalmente que

$$E(T) = \alpha(a_1 - a_2)T^2 + [a_2 + \alpha(b_1 - b_2) + \beta(a_1 - a_2)]T + [b_2 + \beta(b_1 - b_2)] \quad [5.109]$$

Considerando la ecuación [5.101], se tiene entonces que al igualar con la expresión [5.109]

$$-aT + b \approx \alpha(a_1 - a_2)T^2 + [a_2 + \alpha(b_1 - b_2) + \beta(a_1 - a_2)]T + [b_2 + \beta(b_1 - b_2)] \quad [5.110]$$

De acuerdo a la expresión [5.110], se tiene que $\alpha(a_1 - a_2) \approx 0$, lo cual es una aproximación que restringe la linealización de la función capacidad calorífica. Despejando β se tiene que

$$\beta = \frac{b - b_2}{b_1 - b_2} \quad [5.111]$$

A partir de la ecuación [5.111] y la expresión [5.110] se tiene que

$$\alpha = \frac{(b_1 - b)(a_2 - a_1) + (a + a_1)(b_1 - b_2)}{(b_2 - b_1)^2} \quad [5.112]$$

Sustituyendo en la ecuación [5.107]

$$x = \left[\frac{(b_1 - b_2)(a_2 - a_1) + (a + a_1)(b_1 - b_2)}{(b_2 - b_1)^2} \right] T + \frac{b - b_2}{b_1 - b_2} \quad [5.113]$$

De acuerdo a las consideraciones que se tuvieron en cuenta para llegar a la expresión [5.113], es necesario asumir la linealización de las funciones de capacidad calorífica y que las pendientes $a_2 \approx a_1$, por lo tanto, esto sería posible para un intervalo definido de temperatura. Con el fin de dar validez a la aproximación, se obtuvo para la espinela $ZnCr_{0.4}Fe_{1.6}O_4$ las funciones C_{PE} y C_{PF} , tal que

$$C_{PE} \approx 0.23710T + 75.579 \quad \text{y} \quad C_{PF} \approx 0.22996T + 80.372$$

Como se puede observar, ambas ecuaciones tienen gran parecido, lo cual permite dar validez a la aproximación lineal para ambas ecuaciones.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1 Conclusiones

A partir del objetivo general de esta tesis, se plantearon tres objetivos específicos, los cuales corresponden a tres fases básicamente: síntesis, caracterización y obtención de modelo. La concreción del objetivo general corresponde al cumplimiento de los tres objetivos específicos, inicialmente mediante la obtención de los parámetros necesarios para sintetizar la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ en función de la estequiometría. Luego de obtenidos las espinelas y definida caracterización estructural, se obtuvo la variación experimental de la capacidad calorífica a presión constante en función de la temperatura para la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$. Con base en los resultados de la capacidad calorífica, se pudo comprobar que el planteamiento teórico de ésta era válido tras la evaluación de resultados experimentales, para finalmente construir un modelo termodinámico del cambio en la energía interna en función de la temperatura para la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$. Con el fin de dar una explicación concreta a las anomalías presentes en algunas muestras, se obtuvo analíticamente un ajuste matemático, con el fin de describir de manera comparativa los resultados finales, con el objeto de lograr una posible explicación cuantitativa a la divergencia experimental y teórica.

A continuación, se indican las conclusiones relevantes en función de los objetivos específicos de esta tesis:

- Se sintetizó satisfactoriamente el compuesto con estructura espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ por combustión en solución (autocombustión), lo cual se pudo verificar mediante difracción de rayos X, presentando un patrón similar para todos los compuestos sintetizados para $0 \leq x \leq 2$, siendo esto asociado a la sustitución catiónica al interior de la estructura espinela. Además de la respuesta estructural, se pudo corroborar las proporciones estequiométricas a través del análisis composicional (EDS).
- A partir del análisis estructural de cada espinela, se pudo evidenciar la sustitución catiónica en la posición octaédrica, a partir de la disminución del parámetro de red con el incremento

de Cromo, lo cual es una evidencia de la sustitución catiónica [38, 39]. La disminución del parámetro de red se asocia necesariamente a que el radio iónico del cromo (0.63 Å) es menor que el del hierro (0.67 Å), implicando la disminución de la distancia interatómica al interior de la celda unitaria y con ello la reducción volumétrica del cristalito.

- Definida la estructura espinela, fue posible caracterizarse térmicamente, presentando comportamientos con tendencias similares y variando de forma discreta por la sustitución catiónica. Las mediciones de la capacidad calorífica a presión constante presentaron tendencias alejadas de lo esperado, debido a la posible coexistencia de estructuras espinela normal e inversa, lo cual incide en la formación de otras fases debido a las diferencias de estados de oxidación, incurriendo en la formación de óxidos metálicos, lo cual se pudo evidenciar en el estudio estructural de muestras calcinadas (750, 850, 950 y 1050 °C) y a través del análisis térmico, mediante la formación de otras estructuras para temperaturas superiores a 600 °C. Las mediciones de C_p en las diferentes muestras presentaron inconvenientes por la carga térmica recibida, siendo las espinelas $ZnCr_{1.6}Fe_{0.4}O_4$ y $ZnCr_{1.8}Fe_{0.2}O_4$ los compuestos con el comportamiento más adecuado a lo esperado.
- A partir de los resultados experimentales, se observó el ajuste de la espinela $ZnCr_{1.8}Fe_{0.2}O_4$ al modelo propuesto para un error promedio de 8 % válido en un intervalo de temperatura entre 400 y 650 K.
- Luego de obtener experimentalmente la capacidad calorífica a presión constante, fue posible plantear aproximaciones teóricas, basándose en resultados previos y modelos teóricos planteados con antelación:
 - En primera instancia, a partir de la teoría propuesta por Einstein en 1907, se obtuvo una expresión teórica dependiente de la temperatura y de las características propias de cada espinela (Temperatura de Einstein), la cual requiere de mediciones

experimentales adicionales para buscar obtener una comparativa; ya que es necesario la obtención de la temperatura de Einstein para evaluar su validez. La expresión obtenida bajo la consideración asumida desde el modelo de Einstein corresponde a la aproximación

$$\Delta U \approx 3N_A k_B \left[(T - T_0) + \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\theta_E} \right]$$

- El Modelo macroscópico que considera la capacidad calorífica a presión constante como función paramétrica, permite obtener una aproximación manifestada en un polinomio, el cual se pudo comparar a través de datos experimentales previamente reportados en la literatura [44, 45]. La ecuación propuesta a través de este desarrollo, permite concluir que el modelo es aproximado, pero no es ajustado plenamente en el intervalo de temperatura evaluado, debido a las aproximaciones matemáticas y a las consideraciones ideales que se tuvieron en cuenta. La ecuación deducida a través de este desarrollo corresponde a la expresión

$$C_p \approx C_p(T_0) + C_{p0}(1 - A) + \left[baT - \frac{ba^2}{2}T^2 + \frac{ba^3}{6}T^3 - \frac{ba^4}{24}T^4 + \frac{ba^5}{120}T^5 - \frac{ba^6}{720}T^6 \right]$$

- Considerando la existencia de una solución sólida y la validación de datos reales, se consideró posible obtener una ecuación genérica de la capacidad calorífica a presión constante, empleando como forma general la ecuación de Maier-Kelley y la regla de Kopp, la cual se presenta válida respecto a los datos medidos para el compuesto $ZnCr_{1.8}Fe_{0.2}O_4$. Dando validez al modelo de la capacidad calorífica a presión constante, se procedió a obtener la capacidad calorífica a volumen constante, y con ello, finalmente obtener la variación de la energía interna de la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$, lo cual permite dar cumplimiento al objetivo general de esta tesis. El modelo propuesto a partir de emplear la regla de Kopp y la aproximación Maier – Kelley como forma genérica de la capacidad calorífica, se obtuvo la ecuación que describe el

cambio de la energía interna de la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$ en función de la composición y la temperatura mediante la expresión:

$$\Delta U = (189.744 - 22.384y)(T - T_0) + \frac{1}{2} \left[(0.007322 + 0.006904y) - M_y (1.506 \times 10^{-7}y + 6.432 \times 10^{-7}) (8.19 + 4.74) \right] (T^2 - T_0^2) - (23.43 \times 10^5 y - 48.53 \times 10^5) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) - \frac{M_y}{3} \left[(1.506 \times 10^{-7}y + 6.4232 \times 10^{-7}) (5.66 \times 10^{-5}y + 3.64 \times 10^{-5}) \right] (T^3 - T_0^3)$$

- Se concluye que la diferencia de los resultados experimentales y el modelo propuesto de la capacidad calorífica a presión constante, corresponde a la fuerte tendencia del catión Cr^{3+} a ocupar posición octaédrica, por lo tanto, al momento de presentarse menor cantidad de Cromo, se presenta una incidencia en la formación de óxidos de hierro debido a la coexistencia de los cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} , esto debido a la tendencia de formación de estructuras espinela tipo normal e inversa. Teniendo en cuenta que el modelo propuesto se planteó para una estructura tipo normal, entonces la formación de una espinela inversa corresponde a la obtención de valores alejados a los calculados a partir del modelo propuesto, y a su vez la formación inducida de óxidos de hierro. La diferencia entre los valores experimentales y teóricos, se asocian a la formación de fases, tal que para obtener un ajuste adecuado es necesario agregar una función lineal asociada a la formación de la nueva fase.

6.2 Recomendaciones

- A partir del desarrollo de esta tesis doctoral se propone continuar con el planteamiento de la entropía y energía libre de Gibbs, esto con el fin de obtener un estudio de las condiciones de estabilidad en función de la temperatura, obteniendo además un análisis más completo de las características termodinámicas de la espinela $ZnCr_xFe_{2-x}O_4$.

- En cuanto a al proceso de obtención de compuestos, es posible proponer metodologías de síntesis por otros métodos y así comparar mediante la variación de parámetros de control las características morfológicas y estructurales de las partículas sintetizadas.
- Es recomendable repetir el proceso de síntesis al menos tres veces, con el fin de realizar comparaciones, tal que se verifique la reproducibilidad y la obtención de información más concreta entre el proceso de síntesis y de caracterización.
- Es de interés actual evaluar las propiedades fotocatalíticas y fotoeléctricas en función de variables termodinámicas, y a partir de los parámetros de síntesis, con el fin de obtener un compuesto óptimo para emplearse como material disponible en celdas solares y como agente descontaminante.
- Los modelos propuestos se podrían acoplar a otro tipo de espinelas de características similares, esto con el fin de obtener una descripción genérica para este tipo de compuestos, obteniendo no sólo un modelo de síntesis sino una descripción físico-matemática de funciones termodinámicos de los compuestos con este tipo de estructura.
- En general, existen muchas posibilidades de enfocar nuevos trabajos en torno a este tipo de sistemas con fines tecnológicos, por lo tanto, el interés por la riqueza física en los compuestos con estructura tipo espinelas abre camino al descubrimiento de posibles aplicaciones y sin duda a interesantes descripciones físicas.

Bibliografía

- [1] M J Akhtar, M Nadeem, S Javaid and M Atif. Cation distribution in nanocrystalline ZnFe_2O_4 investigated using x-ray absorption fine structure spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 405303 (9 pp).
- [2] Eppler Richard. Cobalt-Free Black Pigments. *Ceramic Bulletin* Vol. 60, No. 5 pag. 562-565. 1981.
- [3] Eppler Richard. Nickel Spinel. *Ceramic Bulletin* Vol. 61, No. 8 pag. 847-850. 1982.
- [4] Richerson David. *Modern Ceramic Engineering*. Second Edition. Marcel Dekker, Inc. New York. 1992.
- [5] S. Lv, X. Chen, Y. Ye, S. Yin, J. Cheng, M. Xia, Rice hull/ MnFe_2O_4 composite: preparation, characterization and its rapid microwave-assisted COD removal for organic wastewater, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 634–639.
- [6] X.J. Zheng, B. Yang, T. Zhang, C.B. Jiang, S.X. Mao, Y.Q. Chen, B. Yuan, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 221106-3.
- [7] Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, J.P. Li, C.L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3654-3.
- [8] S.R. Morrison, T. Freund, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 1543-9.
- [9] Z.L. Tseng, P.C. Kao, M.F. Shih, H.H. Huang, J.Y. Wang, S.Y. Chu, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 212103-3.
- [10] Y.S. Wang, P.J. Thomas, P.O. Brien, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 21412–21415.

- [11] D. Karmakar, T.V.C. Rao, J.V. Yakhmi, A. Yaresko, V.N. Antonov, R.M. Kadam, S.K. Mandal, R. Adhikari, A.K. Das, T.K. Nath, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 184421-13.
- [12] L.M. Johnson, A. Thurber, J. Anghel, M. Sabetian, M.H. Engelhard, D.A. Tenne, C.B. Hanna, A. Punnoose, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 054419-5.
- [13] P. Gopal, N.A. Spaldin, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 094418-9.
- [14] M J Akhtar, M Nadeem, S Javaid y M Atif. *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 405303 (9 pp).
- [15] M. A. Gabal, Y. M. Al Angari. *Materials Chemistry and Physics* 118 (2009) 153 – 160.
- [16] H. T. Zhang, X. H. Chen. *Inorganic Chemistry Communications* 6 (2003) 992 – 995.
- [17] C. Upadhyay, H. C. Verma, V. Sathe, A. V. Pimpale. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 312 (2007) 271 – 279.
- [18] Feng Li, Junjie Liu, David G. Evans, Xue Duan. *Chem. Mater.* 2004, 16, 1597 – 1602.
- [19] S. T. Alone, Sagar E. Shirsath, R. H. Kadam, K. M. Jadhav. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 5055 – 5060.
- [20] A.C.F.M. Costa, V.J. Silva, H.S. Ferreira, A.A. Costa, D.R. Cornejo, R.H.G.A. Kiminami, L. Gama. *Journal of Alloys and Compounds* 483 (2009) 655 – 657.
- [21] Amal Hamed, Alexander G. Fitzgerald, Lijun Wang, Mariana Gueorguieva, Ritu Malik, Andreas Melzer. *Materials Science and Engineering C* 33 (2013) 1623 – 1628.
- [22] San Jun Yoon, Seung Hun Lee, Keu Hong Kim, Kyung Soo Ahn. *Materials Chemistry and Physics* 73 (2002) 330 – 334.

- [23] R. Eppler. *Journal of the American Ceramic Society* 66 (1983) 791 – 801.
- [24] M. Kakihana. *Journal of Sol – Gel Science and Technology* 6 (1996) 7 – 55.
- [25] Edgar Andres Chavarriaga Miranda, Oscar Jaime Restrepo Baena. *Scientia et Technica* 20 (2015) 234 – 239.
- [26] Renn M. Queiroz, Tiago L. Coelho, Isabella M. Queiroz, Luiza H. O. Pires, Ieda M. G. Santos, José R. Zamian, Geraldo N. da Rocha Filho, Carlos E. F. da Costa. *J. Therm. Anal. Calorim.* (2015).
- [27] Naveen Kumari, Vinod Kumar, S. K. Singh. *Journal of Alloys and Compounds* 622 (2015) 628 – 634.
- [28] A. Mukasyan. *Adv. Sci. Tech* 1 (2010) 2187 – 2196.
- [29] Kashinath C. Patil, S. T. Aruna, Tanu Mimani. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6 (2002) 507 – 512.
- [30] Parthasarathi Bera, K. C. Patil, V. Jayaram, G. N. Subbana, M. S. Hegde. *Journal of Catalysis* 196 (2000) 293 – 301.
- [31] John J. Moore, H. J. Feng. *Progress in Materials Science* 39 (1995) 243 – 273.
- [32] K. Patil. *Bulletin of Materials Science* 1 (1993) 2533 – 2541.
- [33] M. Mozaffari, M.E. Arani, J. Amighian, J. Magn. *Magn. Mater.* 322 (2010) 3240–3244.
- [34] S. Bid, S.K. Pradhan, *Mater. Chem. Phys.* 82 (1) (2003) 27.
- [35] X. Niu, W. Du, W. Du, *Sens. Actuators, B* 99 (2–3) (2004) 405.

- [36] B.J. Liaw, D.S. Cheng and B.L. Yang., *J. Catal.*, 118 (1989) 312.
- [37] F. Qiu, L. Weng, E. Sham, P. Ruiz and B. Delmon., *Appl. Catal.*, 51 (1989) 235.
- [38] B.L. Yang, D.S. Cheng and S.B. Lee., *Appl. Catal.*, 70 (1991) 161.
- [39] Ahmed M. Abu-Dief, Mohammed S.M. Abdelbaky, David Martínez – Blanco, Zakariae Amghouz, Santiago García – Granda. *Materials Chemistry and Physics* 174 (2016) 164 – 171.
- [40] A. I. Borhan, P. Somaila, Vasile Hulea, A.R. Iordan, M.N. Palamaru. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (2014) 1655 – 1660.
- [41] M. Hoffman, S.J. Campbell, H. Ehrhardt, R. Feyerherm. *Journal of Materials Science* 39 (2004) 5057 – 5065.
- [42] A. Trestman-Matts, S.E. Dorris, S. Kumarakrishnan, T.O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 829.
- [43] H.S.C. O'Neill, A. Navrotsky, *Am. Miner.* 68 (1983) 181.
- [44] By Chas. G. Maier y K. K. Kelley. [Contribution from the Pacific Experiment Station, Bureau of Mines, United States Department of Commerce, in Cöperation with the University of California] (1932) Princeton, New Jersey.
- [45] Stephen E. Ziemniak, Lawrence M. Anovitz, Roy A. Castelli, Wallace D. Porter. *J. Chem. Thermodynamics* 39 (2007) 1474 – 1492.
- [46] M.F. Al-Hilli, S. Li, K.S. Kassim, *Mater. Sci. Eng., B* 158 (2009) 1.
- [47] K.J. Standley, *Oxide Magnetic Materials*, second ed., Oxford University Press, 1972. pp. 28.

- [48] L. T. Denisova, Yu F. Kargin, L. T. Chumilina, V. M Denisov, K. S. Gravrichev, M. A. Ryumin. A. V. Tyurin. Synthesis and properties of inorganic compounds. Vol. 61 (2016), No. 1, pp 3 – 8.
- [49] K. Pitzner, *Thermochimica Acta*, 31 (1979) 227 – 236.
- [50] D. Levy and G. Artioli. *Materials Science Forum* Vols. 278 – 281 (1998) pp 390 – 395.
- [51] G. Bayer, *Termochimica Acta* (1971) 421 – 426.
- [52] M. Catti. F. Freyria Fava, C. Zicovich, R. Dovesi. *Phys Chem Minerals* (1999) 26: 389 – 395.
- [53] S. Ferrari, R. S. Kumar, F. Grinblat, J. C. Apesteguy, F. D. Saccone, D. Errandonea. *Solid State Science* 56 (2016) 68 – 72.
- [54] Chas. G. Maier and K. K. Kelley, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 3243 (1932).
- [55] Naveen Kumari, Vinod Kumarn, S.Khasa, S.K.Singh. *Ceramics International* 41 (2015) 1907 – 1911.
- [56] A.I. Borhan, T. Slatineanu, A.R. Iordan, M.N. Palamaru. *Polyhedron* 56 (2013) 82 – 89.
- [57] C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, H. Guérault, J – M Grenèche. *J. Phys.: Condens. Matter* 12 (2000) 7797 – 7805.
- [58] C. Upadhyay, H. C. Verma, V. Sathe, A. V. Pimpale. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 312 (2007) 271 – 279.
- [59] G. F. Goya, H. R. Rechenberg. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 196 – 197 (1999) 191 – 192.

- [60] Edgar Andrés Chavarriaga Miranda, Juan Fernando Montoya Carvajal, Oscar Jaime Restrepo Baena. *Materials Research*. 2015; 18 (5); 1038 – 1043.
- [61] E. Boscheto, M. de Souza, A. López – Castillo. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 451 (2016) 592 – 600.
- [62] B. Wunderlich. *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 48 (1997) 207 – 224.
- [63] G. Bayer. *Termochimica Acta* (1971) 421 – 426.
- [64] J. C. Thméo, J. T. Freire. *Chemical Engineering Science* 55 (2000) 2329 – 2338.
- [65] Y. F. Zhu, J. S. Liam, Q. Jiang. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 16896 – 16900.
- [66] Marco Piazzì, Cecilia Bennati, Carmen Curcio, Michaela Kuepferling, Vittorio Basso. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 400 (2016) 349 – 355.
- [67] B. Wunderlich. *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 48 (1997) 207 – 224.
- [68] Lisa Rivière, Nicolas Caussé, Antoine Lonjon, Éric Dantras, Colette Lacabanne. *Polymer Degradation and Stability* (2015) 1 – 7.
- [69] Hamed Riazi, Sara Mesgari, Noor A. Ahmed, Robert A. Taylor. *International Journal of Heat and Mass transfer* 94 (2016) 254 – 261.
- [70] Sh. M. Khaliullin, V. D. Zhuravlev, V. G. Bamburov. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2016, Vol. 25, No. 3, pp. 139–148.
- [71] B. Ramesh, S. Ramesh, R. Vijaya Kumar, M. Lakshmi pathi Rao. *Journal of Alloys and Compounds* 513 (2012) 289– 293.

- [72] N. Vitorino, C.Freitas, A.V.Kovalevsky, J.C.C.Abrantes, J.R.Frade. *Materials Letters*164(2016)190–193.
- [73] S.T. Alone, Sagar E. Shirsath, R.H. Kadam, K.M. Jadhav. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 5055–5060.
- [74] J.E. Amonette, J. Maty. *Analytica Chimica Acta* 910 (2016) 25 – 35
- [75] G. Ranga Mohan, D. Ravinder, A.V. Ramana Reddy, B.S. Boyanov. *Materials Letters* 40 (1999) 39–45
- [76] G. Raja, S.Gopinath, K.Sivakumar. *Ceramics International* 42(2016)8763–8768.
- [77] Muhammad Javed Iqbal, Mah Rukh Siddiquah. *Journal of Alloys and Compounds* 453 (2008) 513–518.
- [78] K.A.M. Khalaf, A.D. Al-Rawas, H.M. Widatallah, K.S. Al-Rashdi, A. Sellai, A.M. Gismelseed, Mohd Hashim, S.K. Jameel, M.S. Al-Ruqeishi, K.O. Al-Riyami, M. Shongwe f, A.H. Al-Rajhi. *Journal of Alloys and Compounds* 657 (2016) 733 – 747.
- [79] Amit Kumar, K.L. Yadav. *Materials Science and Engineering B* 176 (2011) 227–230.
- [80] Alina Mihaela Cojocariu, Marius Soroceanu, Luminita Hrib, Valentin Nica, Ovidiu Florin Caltun. *Materials Chemistry and Physics* 135 (2012) 728 – 732.
- [81] N. S. Gajbhiye, G. Balaji, Sayan Bhattacharyya, M. Ghafari. *Hyperfine Interactions* 156/157: 57–61, 2004.
- [82] Renan M. Queiroz, Tiago L. Coelho, Isabella M. Queiroz, Luiza H. O. Pires, Ieda M. G. Santos, Jose´ R. Zamian, Geraldo N. da Rocha Filho, Carlos E. F. da Costa. *J Therm Anal Calorim* (2015)

- [83] A. A. Lopera, E. A. Chavarriaga, H. A. Estupiñan, I. C. Valencia, C. Paucar, C. P. Garcia. *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2016).
- [84] Man Han, Christy R. Vestal, Z. John Zhang. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 583-587.
- [85] Izabela Jendrzewska, Tadeusz Groń, Ewa Maciążek, Henryk Duda, Marian Kubisztal, Andrzej Ślebarski, Ewa Pietrasik, Marcin Fijałkowski. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 407 (2016) 122–128
- [86] Feng Li, Junjie Liu, David G. Evans, Xue Duan. *Chem. Mater.* 2004, 16, 1597-1602.
- [87] M.A. Gabal. *Materials Letters* 64 (2010) 1887–1890.
- [88] K.B. Modi, M.C. Chhantbar, H.H. Joshi. *Ceramics International* 32 (2006) 111–114.
- [89] G. Rekhila, Y. Bessekhoud, M. Trari. *Environmental Technology & Innovation* 5 (2016) 127–135.
- [90] P.P. Hankarea, R.P. Patil, U.B. Sankpala, S.D. Jadhava, K.M. Garadkara, S.N. Achary. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 276–280.
- [91] W.A. Bayoumy, M.A. Gabal. *Journal of Alloys and Compounds* 506 (2010) 205–209
- [92] C.A. Pickles. *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 309–317.
- [93] Noppakun Sanpo, Christopher C. Berndt, Cuie Wen, James Wang. *Acta Biomaterialia* 9 (2013) 5830–5837.
- [94] A.R. Shitre, V.B. Kawade, G.K. Bichile, K.M. Jadhav. *Materials Letters* 56 (2002) 188–193.
- [95] M. J. Akhtar, M. Nadeem, S. Javaid, M. Atif. *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 405303 (9pp).
- [96] Nirpendra Singh, Joo Yull Rhee. *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 57, No. 5, November 2010, pp. 1233_1237.

[97] Yuan-Chang Liang, Yu-Ru Cheng, Hao-Yuan Hsia, Cheng-Chia Chung. *Applied Surface Science* 364 (2016) 837–842.

[98] P. A. Dickof, P. J. Schurer, A. H. Morrish. *Physical Review B* 22 (1980).

[99] Mohammad Yazdanbakhsh, Iman Khosravi, Elaheh K. Goharshadi, Abbas Youssefi. *Journal of Hazardous Materials* 184 (2010) 684–689.

[100] H. Ehrhardt, S.J. Campbell, M. Hofmann. *Journal of Alloys and Compounds* 339 (2002) 255–260.

[101] S. Ayyappan, G. Paneerselvam, M.P. Antony, John Philip. *Materials Chemistry and Physics* 128 (2011) 400–404.

[102] Amal Hamed, Alexander G. Fitzgerald, Lijun Wang, Mariana Gueorguieva, Ritu Malik, Andreas Melzer. *Materials Science and Engineering C* 33 (2013) 1623–1628.

[103] H.T. Zhang, X.H. Chen. *Inorganic Chemistry Communications* 6 (2003) 992–995.

[104] Sadan Ozcan, Burak Kaynar, Musa Mutlu Can, Tezer Firat. *Materials Science and Engineering B* 121 (2005) 278–281.