

Universidad Nacional de Ingeniería

Facultad de Ciencias

Escuela Profesional de Física



Tesis para optar el Título Profesional de
Licenciado en Física

Titulada:

Análisis Estructural y Morfológico
de nanopartículas magnéticas para Aplicaciones Biomédicas

Presentada por:

Miguel Angel Mosquera Molina

Asesora:

Dra. María Quintana Cáceda

LIMA – PERU

2015

*Dedicado a Leito,
quien desde el cielo
observa y guía
cada paso que doy.*

*A Pablito,
quien me inspira y
motiva cada día
por ser mejor.*

Índice general

Agradecimientos	IV
Resumen	V
Lista de figuras	VI
Lista de cuadros	IX
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Estructura Cristalográfica de la Magnetita	2
1.2. Propiedades Magnéticas de NPMs	5
1.2.1. Energía de Anisotropía Magnética - NPs y Superparamagnetismo	9
2. SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	13
2.1. Materiales utilizados para la Síntesis	13
2.2. Método de Síntesis por coprecipitación	13
2.3. Estabilidad y protección de las nanopartículas	15
3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	16
3.1. Espectroscopia Infrarroja - FTIR	16
3.2. Parte Experimental - FTIR	18
3.3. Difracción de Rayos X - DRX	18
3.4. Parte Experimental - DRX	20
3.5. Microscopia Electrónica de Transmisión - MET	22
3.6. Parte Experimental - MET	24

ÍNDICE GENERAL	III
3.7. Magnetometría de Muestra Vibrante - VSM	25
3.8. Parte Experimental - VSM	26
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES	29
4.1. Espectroscopia Infrarroja - FTIR	29
4.2. Difracción de Rayos X - DRX	33
4.3. Microscopia Electrónica de Transmisión - MET	37
4.4. Magnetometría de Muestra Vibrante - VSM	39
5. CONCLUSIONES	44
5.1. Caracterizaciones Químicas y Físicas de las NPs	44
BIBLIOGRAFÍA	46

Agradecimientos

Al Instituto de Física de la Universidad de São Paulo – Brasil, por la prestación de las instalaciones para el desarrollo de este presente trabajo.

Al Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por la prestación de sus instalaciones.

A la Dra. María Quintana, por la asesoría y apoyo al desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Aníbal Valera por el interés constante en el trabajo de investigación.

A la Dra. Carmen Eyzaguirre, por la amistad y consideración hacia mi persona y mi desarrollo profesional.

Al Ing. Víctor Leyton por la amistad y motivación al presente trabajo.

A Alan y Elizabeth quienes en cada momento son mi apoyo constante, gracias por cada momento familiar compartido.

A mis amigos Zoila, Mabel, Elizabeth, Tatiana, Amanda, Angiolo, José Luis, Walter, Guido, Fernando, Clemente, Edgar, Héctor, Roosevelt, ... , por los gratos momentos compartidos y consejos recibidos.

Resumen

Las nanopartículas (NPs) magnéticas están siendo utilizadas en diversas áreas del conocimiento, incluyendo la Física, Química, Biología y Medicina. La síntesis para la obtención de nanomateriales viene siendo un continuo desafío en estas áreas para una determinada aplicación deseada. En este trabajo se realizó el proceso de síntesis de las NPs magnéticas por el método de coprecipitación de sales de hierro hexahidratada ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y tetrahidratada ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en hidróxido de amonio (NH_4OH). La superficie de las NPs luego de ser obtenida, fue recubierta con ácido oleico. Posteriormente, se realizó la caracterización de las NPs magnéticas tanto por técnicas físicas y químicas. Las NPs magnéticas recubiertas con surfactantes hidrofóbicos, como el ácido oleico, en la actualidad son frecuentemente utilizados debido a su baja citotoxicidad y genotoxicidad, evidenciado su potencialidad en aplicaciones biomédicas. En el presente trabajo se recubrieron las NPs magnéticas con ácido oleico.

Las NPs fueron caracterizadas luego de ser sintetizadas y después de ser recubiertas con ácido oleico, la importancia del recubrimiento con ácido oleico es alcanzar la estabilidad y protección de las nanopartículas de magnetita para aplicaciones en Biomedicina. Caracterizamos la composición de las NPs a partir de la Espectroscopia Infrarroja (FTIR), se obtuvieron bandas definidas entre 400 y 600 cm^{-1} , indican la presencia de los enlaces Fe–O en la magnetita, así como bandas de absorción entre 1540 y 1650 cm^{-1} correspondientes al grupo COO^- en el ácido oleico; así como las propiedades estructurales de las NPs por Difracción de Rayos X (XRD), obteniéndose un tamaño de cristalito entre 10 y 11 nm; su morfología con la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), donde se obtuvo un diámetro mediano entre 8 y 10 nm; y la

magnetización específica de saturación fue obtenida con la técnica de Magnetometría de Muestra Vibrante (VMS), teniendo un valor de 62 emu/g.

A partir de las características mencionadas para las nanopartículas de magnetita, tales como su composición, estructura, morfología, magnetismo, podemos inferir que están dentro del rango para aplicaciones biomédicas, como el uso de transporte de fármacos, así como la liberación de biomoléculas que tienen acción contra células cancerígenas bajo una adecuada funcionalización de su superficie, lo cual está reportado en la literatura.

Vale la pena mencionar que las nanopartículas magnéticas, que se ofrecen en el mercado para diferentes aplicaciones, presentan un tamaño de ~ 40 nm. A través de este método se obtienen nanopartículas magnéticas de menor tamaño, lo cual las hace más atractivas en las aplicaciones biomédicas.

Índice de figuras

1.1. (a) Sitio tetraédrico (Sitio A) de la estructura espinela; (b) Sitio octaédrico (Sitio B) de la estructura espinela; (c) Celda unitaria de la estructura espinela y (d) Ampliación de 2/8 de la celda unitaria de la estructura espinela. Figura extraída de la referencia [22].	3
1.2. Distribución catiónica en la estructura espinela normal (como ejemplo: ZnFe_2O_4) y espinela inversa (como ejemplo: la magnetita, Fe_3O_4). En la espinela normal, el catión Zn^{2+} ocupa el sitio tetraédrico (A) y el ión Fe^{3+} ocupa el sitio octaédrico (B); en la espinela inversa, el catión Fe^{3+} ocupa el sitio tetraédrico (A) y los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} ocupan el sitio octaédrico (B).	4
1.3. Difractograma de la magnetita, obtenida de la ficha catalográfica JCPDF 19-0629.	5
1.4. Modelo estructural de la magnetita indicando un eje cristalino de fácil magnetización en la dirección cristalográfica [111] con espaciado interplanar entre las sub-redes tetraédrica y octaédrica de 0,497 nm. En la Figura son presentadas la sub-red tetraédrica (gris) y la sub-red octaédrica (blanca). Figura extraída de la referencia [19].	9
1.5. a. Partícula magnética con eje de fácil magnetización bien definido; b. Energía de anisotropía en función de θ . Figura extraída de la referencia [25].	10
2.1. Esquema de la obtención de las NPMs (NP) y del recubrimiento con ácido oleico (NPAO).	14

3.1. Interacción de los Rayos-X con los planos cristalográficos (con una distancia d) en un cristal, con frentes de onda xx' e yy' , con θ como ángulo de Bragg. Figura extraída de la referencia [21].	19
3.2. Efecto del tamaño de cristalito en la curva de difracción; a. Aumento de la anchura de la curva de difracción debido a la disminución de la espesura del cristal. b. Pico de difracción ideal en el ángulo de Bragg que indica la distancia entre los planos cristalinos. Extraído de la referencia [21].	22
3.3. Distribución <i>Log-Normal</i> de la densidad de probabilidad de diámetros representada a través de f_{LN} (Ecuación 3.9), indicando los valores típicos (D_{TEM}), mediano (d_0) y medio ($\langle D_{TEM} \rangle$).	24
3.4. a. Curva de histeresis de un ferri o ferromagneto, indicando su magnetización específica de saturación (σ_s), y campo coercivo (H_C), así como su magnetización específica remanente (σ_r), b. Curva de histeresis para un material superparamagnético ($H_C = 0$ y $\sigma_r = 0$) [25].	27
4.1. Espectro FTIR de las NPs luego de ser obtenidas (NP) y modificadas en su superficie con ácido oleico (NPAO).	30
4.2. Ampliación de la región entre 400 cm^{-1} y 700 cm^{-1} del espectro FTIR de las NPs obtenidas (NP) y recubiertas con ácido oleico (NPAO), donde son observadas las bandas de deformación ($\delta_{Fe-O} \sim 440\text{ cm}^{-1}$) y estiramiento ($\nu_{Fe-O} \sim 575\text{ cm}^{-1}$) correspondientes al sitio octaédrico (Sitio B) y tetraédrico (Sitio A), respectivamente [34].	31
4.3. Interacción quelante bidentada entre el grupo COO^- del ácido oleico y el átomo de hierro. Figura extraída de [28].	32
4.4. Esquema representativo del recubrimiento de las NPs con ácido oleico.	32
4.5. Curvas de difracción de rayos X de las NPs después de ser obtenidas (NP) y luego del recubrimiento con ácido oleico (NPAO). Las barras en negro, indicados en la Figura, representan las posiciones angulares y las intensidades de difracción esperados correspondientes a los planos cristalinos (hkl) de la estructura espinélio de la magnetita (JCPD 19-0629 - Figura 1.1).	33

4.6. Ajuste del pico de difracción en el plano de reflexión (311) através de una función Lorentziana (Ecuación 3.8) para las NPs después de ser sintetizadas (NP).	36
4.7. Micrografía de las nanopartículas sintetizadas (NP) y su distribución de tamaños. El tamaño de grano cristalino D_{RX} es indicado con la línea roja trazada en el histograma, d_0 , $\langle D_{TEM} \rangle$ y σ_{TEM} corresponden a la mediana, valor medio y desvío padrón de la distribución, respectivamente.	38
4.8. Micrografía de las nanopartículas recubiertas con ácido oleico (NPAO) y su distribución de tamaños. El tamaño de grano cristalino D_{RX} es indicado con la línea roja trazada en el histograma, d_0 , $\langle D_{TEM} \rangle$ y σ_{TEM} corresponden a la mediana, valor medio y desvío padrón de la distribución, respectivamente.	38
4.9. a. Curva de histeresis de las nanopartículas después de ser obtenidas (NP) y luego del recubrimiento con ácido oleico (NPAO); b. Ampliación de la región seleccionada por el retángulo rojo.	40
4.10. a. Ajuste del momento magnético (Ecuación 3.12) para las nanopartículas sintetizadas (NP). b. Distribución de tamaños, indicada por la función <i>Log-Normal</i> (f_{LN} - Figura 3.9) obtenida a partir del ajuste, donde d_{VSM} corresponde a la mediana y σ_{VSM} al desvío padrón.	42
4.11. a. Ajuste del momento magnético (Ecuación 3.12) para las nanopartículas luego del recubrimiento con ácido oleico (NPAO). b. Distribución de tamaños, indicada por la función <i>Log-Normal</i> (f_{LN} - Figura 3.9) obteni-da a partir del ajuste, donde d_{VSM} corresponde a la mediana y σ_{VSM} al desvío padrón.	43

Índice de cuadros

1.1. Principales óxidos de hierro. Extraído de la referencia [20].	2
3.1. Valores de la longitud de onda (λ), número de onda ($\bar{\nu}$) y frecuencia (ν) en la región IR. Extraído de la referencia [32].	16
3.2. Modos vibracionales IR usados para análisis de espectros de las NPs de magnetita.	17
4.1. Ángulos de Bragg correspondientes a los picos de difracción obtenidos de los difractogramas de las nanopartículas después de ser obtenidas (NP) y recubiertas con ácido oleico (NPAO) - Figura 4.5. 4.2.	34
Distancia interplanar d_{hkl} (Ecuación 3.2) y parámetro de red a (Ecuación 3.4) para las NPs después de ser obtenidas (NP) y luego del recubrimiento con ácido oleico (NPAO). 4.3.	35
Media de los parámetro de red para las nanopartículas sin y con recubrimiento.	35
4.4. Tamaño del grano cristalino de las NPs antes (NP) y después del recubrimiento con ácido oleico (NPAO), calculado a partir de cada pico de difracción.	36
4.5. Tamaño de grano cristalino calculado para las reflexiones (311) de todas las muestras.	37

4.6. Valor mediano (d_0) y desvío padrón (σ_{TEM}) obtenidos del ajuste de la función <i>Log-Normal</i> (Ecuación 3.9) a los histogramas de la distribución de tamaños para cada muestra. Valor típico (D_{TEM}) y valor medio ($\langle D_{TEM} \rangle$) obtenidos a partir de las Ecuaciones 3.10 y 3.11, respectivamente.	39
4.7. Magnetización específica de saturación (σ_s) de las NPMs.	40
4.8. Tamaño de grano cristalino (D_{DRX}), valor mediano (d_0_{TEM}), desvío padrón (σ_{TEM}) de la distribución de tamaños obtenidos de la Microscopía Electrónica, y valor mediano del diámetro magnético (d_{VSM}), y su desvío padrón (σ_{VSM}) obtenidos a partir de la distribución de tamaños realizada del ajuste de la variación del momento magnético (μ) a las curvas del momento magnético de cada muestra. .	41

Capítulo 1

INTRODUCCION

La Nanociencia tiene como objeto de estudio la obtención, caracterización y muchas veces funcionalización de materiales con dimensiones nanométricas ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), para aplicaciones en diversas áreas de la ciencia como Física, Química, Biología y Medicina. Materiales de estas dimensiones presentan propiedades físicas y químicas diferenciadas de los mismos materiales en dimensiones mayores, debido a la alta razón superficie-volumen. En las últimas décadas, viene aumentando el número de aplicaciones de materiales nanoestructurados en Biomedicina [1], [2], [3]. En especial, el estudio de nanopartículas magnéticas (NPMs) de dimensiones menores de que 100 nm están siendo destacadas debido a su alta reactividad química de la superficie de las mismas, favoreciendo la ligación de moléculas con características interesantes, y por presentar comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente [4], [5]. Dentro de este contexto, nanopartículas de óxido de hierro como magnetita (Fe_3O_4) y la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) vienen siendo estudiadas, además de las propiedades intrínsecas citadas anteriormente, estas NPMs presentan difusión a través de tejidos y baja citotoxicidad [5], [6], [7]. Como ejemplo de aplicación, la magnetita viene siendo aplicada con éxito en resonancia magnética de imágenes, resultando en un aumento de contraste de las imágenes obtenidas [8].

La obtención de las nanopartículas de hierro, puede ser realizada a través de procesos físicos o químicos. En el caso de procesos físicos, podemos citar, por ejemplo, condensación por gas inerte [9], plasma [10], sputtering de iones [11], y ablación por

laser a partir de materiales macroscópicos [12]. Los procesos químicos para la obtención de nanopartículas ocurren a partir de átomos y moléculas que las forman vía reducción química [13], [14], método sol-gel [15], sonoquímica [16], método solvotérmico [4], decomposición térmica [17] y coprecipitación [18].

1.1. Estructura Cristalográfica de la Magnetita

Existen 16 óxidos de hierro compuestos por Fe y O y/o OH. En la mayoría de los compuestos, el hierro presenta estado de oxidación trivalente; solamente tres compuestos FeO , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ y Fe_3O_4 contienen Fe^{2+} [19]. En el Cuadro 1.1, presentamos los principales óxidos de hierro encontrados en la naturaleza [20].

Cuadro 1.1: Principales óxidos de hierro. Extraído de la referencia [20].

Oxihidróxidos		Óxidos	
Fórmula	Mineral	Fórmula	Mineral
$\alpha\text{-FeOOH}$	Geotita	$\text{Fe}_5\text{HO}_8\text{4H}_2\text{O}$	Ferrihidrita
$\beta\text{-FeOOH}$	Akaganeita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematita
$\gamma\text{-FeOOH}$	Lepidocrocita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemita
$\delta'\text{-FeOOH}$	Feroxyhyta	Fe_3O_4	Magnetita

En este trabajo estudiaremos las propiedades de la magnetita, un mineral negro, ferromagnético que contiene Fe^{2+} y Fe^{3+} . Algunos otros nombres son usados para identificar la magnetita, tales como óxido de hierro negro, mineral de hierro magnético, imán natural (cuando la polaridad natural está presente), tetraóxido de triferro, ferrita ferrosa, piedra de Hércules y Magneteisenerz (mineral de hierro magnético), debido a su diversidad de utilización [19].

La estructura cristalográfica de la magnetita fue establecida en 1915, siendo una de las primeras estructuras minerales estudiadas por Difracción de Rayos X [21]. Su estructura es del tipo espinela, recordando que los espinelas son minerales que tienen fórmula general $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$, donde A y B son iones metálicos y O es el oxígeno, con estructura cúbica de cara centrada (fcc), presentada en la Figura 1.1 [22].

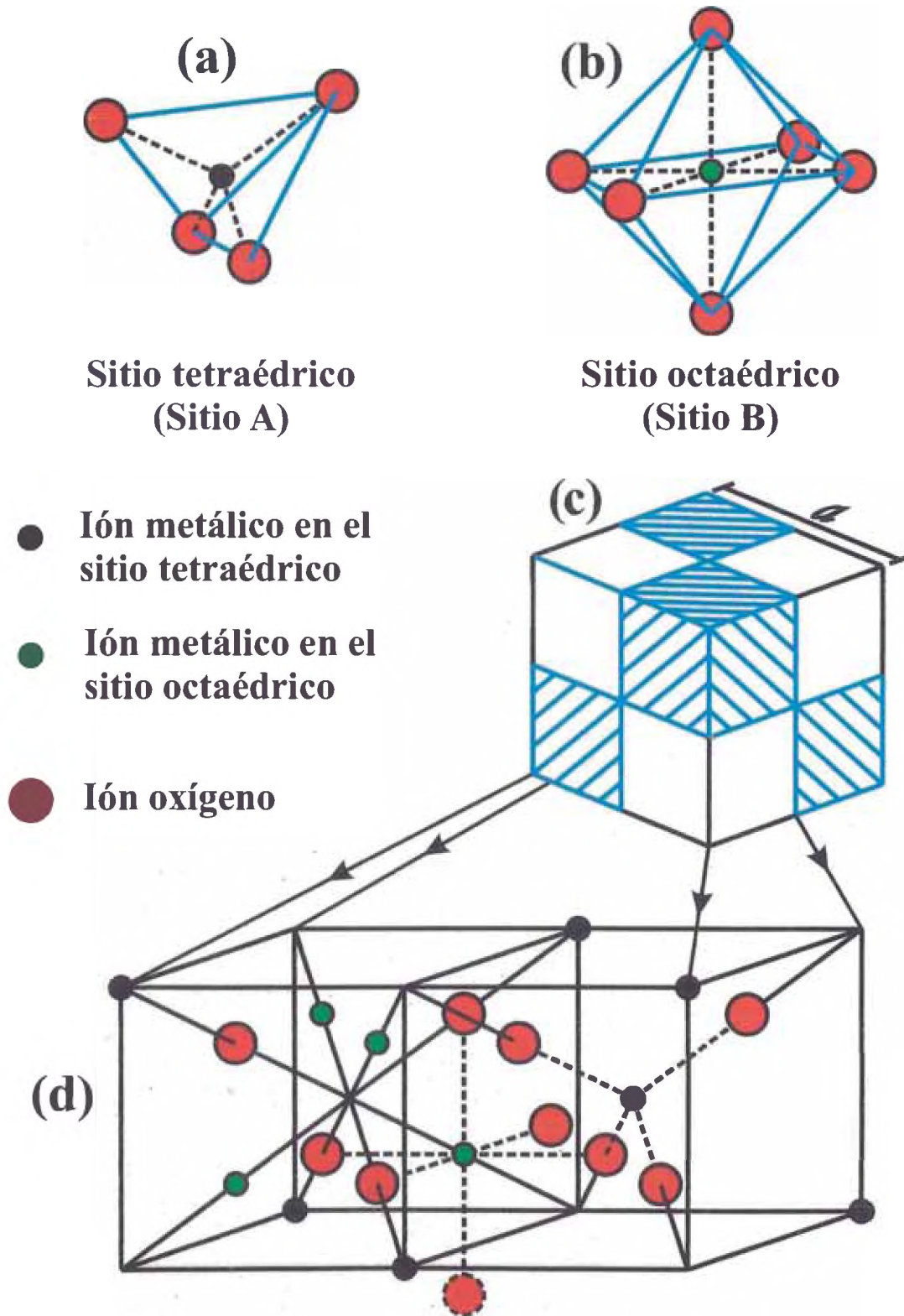


Figura 1.1: (a) Sitio tetraédrico (Sitio A) de la estructura espinela; (b) Sitio octaédrico (Sitio B) de la estructura espinela; (c) Celda unitaria de la estructura espinela y (d) Ampliación de 2/8 de la celda unitaria de la estructura espinela. Figura extraída de la referencia [22].

Las estructuras del tipo espinela pueden ser clasificadas de acuerdo con la posición (llamada **sitio**) que cationes semejantes ocupan en la estructura, formando sub-redes tetraédricas (sitio A) y octaédricas (sitio B). En el sitio tetraédrico, el ión metálico está localizado en el centro de un tetraedro que tiene iones oxígeno en los vértices (Figura 1.1); en el sitio octaédrico (sitio B), el ión metálico está localizado en el centro de un octaedro que tiene iones oxígeno en los vértices (Figura 1.1). La formación de sub-redes es una razón para la diversidad estructural y magnética de óxidos metálicos [20].

La estructura es denominada de espinela normal cuando cationes semejantes ocupan la misma sub-red. La Figura 1.2 presenta un ejemplo para ZnFe_2O_4 . La magnetita presenta estructura espinela inverso: los sitios tetraédricos (sitio A) están completamente ocupados por el ión Fe^{3+} y los sitios octaédricos (sitio B) están ocupados por los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} (Figura 1.1).



Figura 1.2: Distribución catiónica en la estructura espinela normal (como ejemplo: ZnFe_2O_4) y espinela inversa (como ejemplo: la magnetita, Fe_3O_4). En la espinela normal, el catión Zn^{2+} ocupa el sitio tetraédrico (A) y el ión Fe^{3+} ocupa el sitio octaédrico (B); en la espinela inversa, el catión Fe^{3+} ocupa el sitio tetraédrico (A) y los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} ocupan el sitio octaédrico (B).

La celda unitaria de la magnetita contiene 8 iones metálicos de sitio A, 16 de sitio B y 32 oxígeno; esta celda unitaria puede ser imaginada como un cubo de arista a ($a = 0,8396$ nm) [19] dividido en ocho pequeños cubos iguales, cada uno con arista $a/2$ como está presentado en la Figura 1.1. Debido a las propiedades de simetría estructural, la magnetita presenta grupo espacial $F\bar{3}dm$ [19], [20]. En un difractograma de Rayos X, las reflexiones permitidas de los planos cristalinos corresponden a los planos (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440) y (531), conforme se presenta en la Figura 1.3.

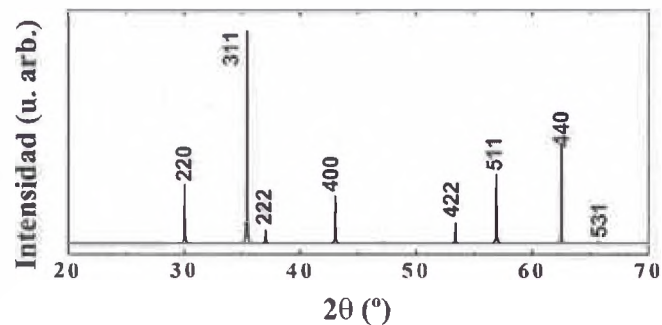


Figura 1.3: Difractograma de la magnetita, obtenida de la ficha catalográfica JCPDF 19-0629.

1.2. Propiedades Magnéticas de NPMs

El nanomagnetismo natural es encontrado, por ejemplo en bacterias magnetostáticas, que tienen vida en ambientes oscuros y contienen cadenas de partículas de magnetita; estas cadenas tienen longitudes entre 40 a 100 nm y son usadas para la orientación vertical de las bacterias [23]. Partículas semejantes son encontradas en los cerebros de algunos otros animales como abejas y palomas, y actualmente se vienen estudiando si estas partículas magnéticas contribuyen en sus orientaciones de vuelo debido a las propiedades magnéticas que presentan [23].

Para comprender las propiedades magnéticas que un determinado material puede presentar, debemos tomar en cuenta que todo material está constituido por átomos (que pueden ser iguales o diferentes). Los electrones presentes en los átomos, debido a su movimiento en torno de su eje y del núcleo, presentan un momento magnético (μ_i). Los núcleos presentan otro momento magnético nuclear (que es despreciable comparado con el momento magnético de los electrones) [23] y, consecuentemente, no influye considerablemente en las propiedades magnéticas del material. En la interpretación clásica, el momento magnético asociado al giro de un electrón en órbita circunferencial alrededor del núcleo es definido por el **magnetón de Bohr** [24]:

$$\mu_B = I S \quad (1.1)$$

donde:

I: intensidad de corriente asociada con el movimiento del electrón (A).

S: área encerrada por la trayectoria del electrón (m²).

Con:

$$I = \frac{ev}{2\pi r}$$

y:

$$S = \pi r^2$$

donde:

e: carga del electrón ($1,6 \times 10^{-19}$ C).

v: módulo de la velocidad del electrón (m/s).

r: radio de la trayectoria de giro (m).

La Ecuación 1.1 podemos reescribirla como:

$$\mu_B = \frac{evr}{2}$$

Desde el punto de vista cuántico, el momento angular está cuantizado: $L = n \hbar$, y el momento angular orbital de valor unitario ($n=1$) es: $L = \hbar = h/2\pi$. En la mecánica clásica, un electrón con masa (m_e) que gira en una órbita de radio «r» y rapidez «v» presenta momento angular $L = m_e v r$. Así, de las consideraciones clásica y cuántica, tenemos: $v r = h/2\pi m_e$. El magnetón de Bohr (μ_B) entonces puede ser descrito como:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9,27 \times 10^{-24} \frac{\text{Joule}}{\text{Tesla}}$$

donde:

h: constante de Planck ($6,627 \times 10^{-27}$ Js⁻¹).

m_e : masa del electrón ($9,1 \times 10^{-31}$ kg).

Considerando un volumen V de material magnético compuesto de N átomos, los electrones de estos átomos presentan un momento magnético μ :

$$\mu = \sum_{i=1}^N \mu_i \quad (1.2)$$

Se define la Magnetización « M » de un material como el momento magnético total resultante (μ) por volumen (V) tal que [25]:

$$M = \frac{\mu}{V} \quad (1.3)$$

La unidad de la magnetización es «unidad electromagnética/cm³», o simplemente «emu/cm³» (1 emu = 10⁻³ J/T). En este trabajo adoptaremos la *magnetización específica* (σ_e) definida como el momento magnético (μ) por unidad de masa (m):

$$\sigma_e = \frac{\mu}{m} \quad (1.4)$$

donde m es la masa del material (en gramos).

Cuando un campo magnético externo es aplicado a un gas de electrones con spin-up y spin-down, estos presentan estados de energía diferentes debido a la orientación de los mismos en relación al campo magnético. En el caso de los momentos magnéticos, cuando un campo magnético externo es aplicado, los momentos magnéticos son alineados en la misma dirección o en dirección opuesta al campo magnético externo y, como resultado, los momentos magnéticos forman sub-redes con poblaciones diferentes. Para el gas de electrones, el momento magnético de spin total (μ) es dado por [25]:

$$\mu = \mu_B(n \uparrow - n \downarrow) \quad (1.5)$$

donde $n \uparrow$ y $n \downarrow$ son el número de electrones con spin-up y spin-down, respectivamente. Este fenómeno es conocido como el *Paramagnetismo de Pauli*, y la correspondiente susceptibilidad magnética es denominada la susceptibilidad de Pauli [25].

El momento magnético en los óxidos de los metales de transición u óxidos $3d$, como la magnetita, es medido en μ_B veces el número de spins desapareados [23]. Así, para comprender el fenómeno del magnetismo en la magnetita, tenemos que tener en cuenta

que en cada unidad estructural de la misma (Figura 1.1) tenemos iones ferroso (Fe^{2+}), que contienen seis electrones en el orbital $3d$ y, en consecuencia, presenta un momento magnético $4\mu_B$, y férrico (Fe^{3+}), con cinco electrones en la subcapa $3d$ y presentan un momento magnético $5\mu_B$. Consecuentemente, por cada unidad de fórmula de la magnetita Fe_3O_4 , o $\text{FeO Fe}_2\text{O}_3$, tenemos dos iones férrico (Fe^{3+}) con momentos magnéticos antiparalelos [25] y un ión ferroso (Fe^{2+}), produciendo un momento magnético total igual a $4\mu_B$. El valor experimental del momento magnético de la magnetita es $4,1\mu_B$ [23].

En el caso de un magneto, su comportamiento magnético puede ser tratado desde el punto de vista clásico y cuántico. Clásicamente el momento magnético es explicado a partir del alineamiento total de los momentos magnéticos cuantificado através de la magnetización de saturación (M_s) y de la función de Langevin ($L(x)$), siendo x la razón entre las energías magnética y térmica del magneto ($x = \mu B/k_B T$), tal que [24,25]:

$$M = M_s L(x) \quad (1.6)$$

y:

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (1.7)$$

con: B : módulo de la inducción magnética (Tesla); $B = \mu_0 H$, donde $\mu_0 = 4 \pi \times 10^{-7}$ Tesla metro/ Ampère y H : módulo del campo magnético (Ampère/metro).

Del punto de vista cuántico, la magnetización (M) depende de la magnetización de saturación (M_s) y de la función de Brillouin $B_J(x)$, siendo J el momento angular total del sistema de spins tal que [25]:

$$M = M_s B_J(x) \quad (1.8)$$

y:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left[\frac{2J+1}{2J}x\right] - \frac{1}{2J} \coth\left[\frac{x}{2J}\right] \quad (1.9)$$

En el límite clásico, los momentos magnéticos pueden ser alineados continuamente y, asumiendo todos los valores para el momento angular total ($J \rightarrow \infty$), la función de Brillouin es simplificada, obteniendo la función de Langevin (Ecuación 1.7).

1.2.1. Energía de Anisotropía Magnética - NPs y Superparamagnetismo

El diferente grado de dificultad para magnetizar un material en diferentes direcciones cristalográficas se denomina *anisotropía magnética*. Abajo de un cierto diámetro crítico, las NPs pueden ser consideradas con un único dominio magnético (monodominio) y presentan contribuciones anisotrópicas a su energía total asociadas con algunas direcciones preferenciales de magnetización, tensiones sufridas o a la propia estructura cristalina [25]. En el caso de la magnetita, los monodominios son formados en partículas de 5 a 20 nm de diámetro [7], siendo la dirección [111] la de fácil magnetización (Figura 1.4).

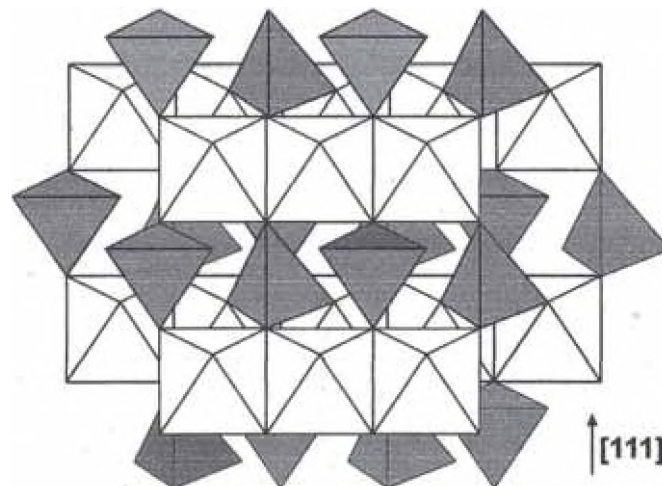


Figura 1.4: Modelo estructural de la magnetita indicando un eje cristalino de fácil magnetización en la dirección cristalográfica [111] con espaciado interplanar entre las sub-redes tetraédrica y octaédrica de 0,497 nm. En la Figura son presentadas la sub-red tetraédrica (gris) y la sub-red octaédrica (blanca). Figura extraída de la referencia [19].

En muchos casos, se supone una anisotropía uniaxial, caracterizada por una constante de energía anisotrópica magnetocristalina « K_a ». En este caso, la energía de anisotropía (E_A), para una partícula de volumen « V » se altera con el ángulo « θ » formado por el eje de fácil magnetización y la dirección del momento magnético (presentada en

la Figura 1.5) y es escrita como [25]:

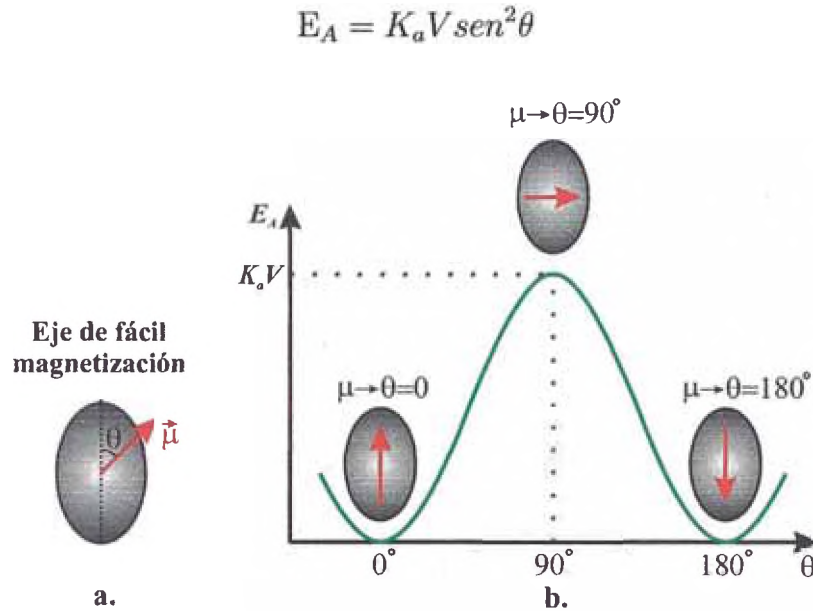


Figura 1.5: a. Partícula magnética con eje de fácil magnetización bien definido; b. Energía de anisotropía en función de θ . Figura extraída de la referencia [25].

La transición de un mínimo de energía a otro (Figura 1.5) puede ser térmicamente activada a temperaturas T diferentes de 0 K, en la cual la probabilidad de transición es grande si la energía térmica ($k_B T$) es comparable o mayor que la energía de anisotropía (E_A). Si consideramos un conjunto de partículas magnetizadas a temperatura diferente de 0 K, en la ausencia de un campo magnético externo, la magnetización evolucionará con el tiempo desde que existen transiciones térmicamente activadas entre los dos mínimos de energía, tal que [25]:

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{1}{\tau_0} M e^{-\left(\frac{K_a V}{k_B T}\right)} = -\frac{M}{\tau} \quad (1.10)$$

donde τ es el tiempo de relajación, o inverso de la frecuencia de salto de un mínimo de energía para el otro. El pre-factor τ_0 es conocido como el inverso de la frecuencia de tentativas, siendo del orden de 10^{-12} a 10^{-9} s [25]. En términos simples, la Ecuación 1.10 describe que sobre la influencia de la energía térmica, el sistema realiza τ_0^{-1} tentativas

por segundo para saltar la barrera de energía. El tiempo de relajación es entonces dado por:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_a V}{k_B T}\right) \quad (1.11)$$

conocido como ley de Neel-Arrhenius [25].

El comportamiento magnético observado de una partícula magnética depende de la escala de tiempo de la medida experimental. Para técnicas macroscópicas como medidas directas de magnetización M , el tiempo de medida t_m es normalmente del orden de 100 s [25]. En espectroscopía Mossbauer $t_m = 10^{-9}$ a 10^{-7} s [25]. En consecuencia, si el tiempo de relajación τ es menor que t_m , la magnetización espontánea es cero, y la partícula se dice que está en el estado superparamagnético. Si $\tau > t_m$, la partícula está en un estado bloqueado (o ferromagnético) y la magnetización es diferente de cero.

Nótese también que si el volumen de la partícula varía, la energía de la barrera E_A también varía. Siendo así, a una temperatura T dada, la partícula puede estar en un régimen superparamagnético o ferromagnético dependiendo de su tamaño. Así, se define un volumen crítico superparamagnético como:

$$V_{cr}^{spm} = \frac{k_B T}{K_a} \ln\left(\frac{t_m}{\tau_0}\right) \quad (1.12)$$

Debajo de la cual, a una cierta temperatura T , la partícula se encuentra en un estado superparamagnético. Por ejemplo, nanopartículas de magnetita exhiben comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente para diámetros menores que 17 nm en una medida de susceptibilidad magnética y menores que 9 nm en un experimento de Mossbauer [26].

Inversamente, para un volumen dado V , a temperatura abajo de la cual el comportamiento ferromagnético es observado, es llamada temperatura de bloqueo T_B , dado por [25]:

$$T_B = \frac{K_a V}{k_B \ln(t_m/\tau_0)} \quad (1.13)$$

Las temperaturas de bloqueo para NPs de magnetita de dimensiones entre 5 a 13 nm están en el orden de ~ 10 a 30 K [24, 25, 27].

Considerando ahora el sistema en la presencia de un campo magnético \mathbf{H} aplicado a lo largo del eje de fácil magnetización. La energía libre total pasa a ser [25]:

$$E_A = K_a V \sin^2\theta - \mu H \cos\theta \quad (1.14)$$

En esas condiciones, los estados de mínima energía no son más equivalentes, pues uno de ellos será favorecido dependiendo del sentido de aplicación del campo magnético, induciendo algunos de los momentos magnéticos de partículas a reorientarse en su dirección. Así, se mide una magnetización neta M no nula para el sistema y el grado de reorientación aumenta con el aumento en la intensidad del campo hasta que, cuando todos los momentos magnéticos están orientados, la magnetización de saturación M_s es alcanzada. En materiales ferromagnéticos formados por dominios múltiples, las interacciones entre ellos hace con que, después de la aplicación de un campo magnético, exista un valor no nulo para la magnetización, mismo después de retirar el campo. Ese valor es denominado magnetización remanente o remanescencia (M_r). Para que esta se anule, es necesario la aplicación de otro campo magnético en sentido contrario, cuyo valor es denominado campo coercivo o coercividad (H_C). En régimen superparamagnético, se espera la ausencia de histeresis ($H_C=0$ e $M_r=0$) [25].

Capítulo 2

SÍNTESIS DE LAS NANOPARTICULAS MAGNETICAS

2.1. Materiales utilizados para la Síntesis

Los materiales utilizados en el presente trabajo son cloruro ferroso tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), comprados de Sigma-Aldrich. Ácido clorhídrico (HCl), hidróxido de amonio (NH_4OH), así como el ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$), también proporcionados por Sigma-Aldrich.

2.2. Método de Síntesis por coprecipitación

Para la realización de este trabajo utilizamos la infraestructura del Laboratorio de Cristalografía del Instituto de Física de la Universidad de São Paulo y fue replicada en el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Las nanopartículas fueron obtenidas por el método de coprecipitación de sales de hierro siguiendo el protocolo descrito en la literatura [28].

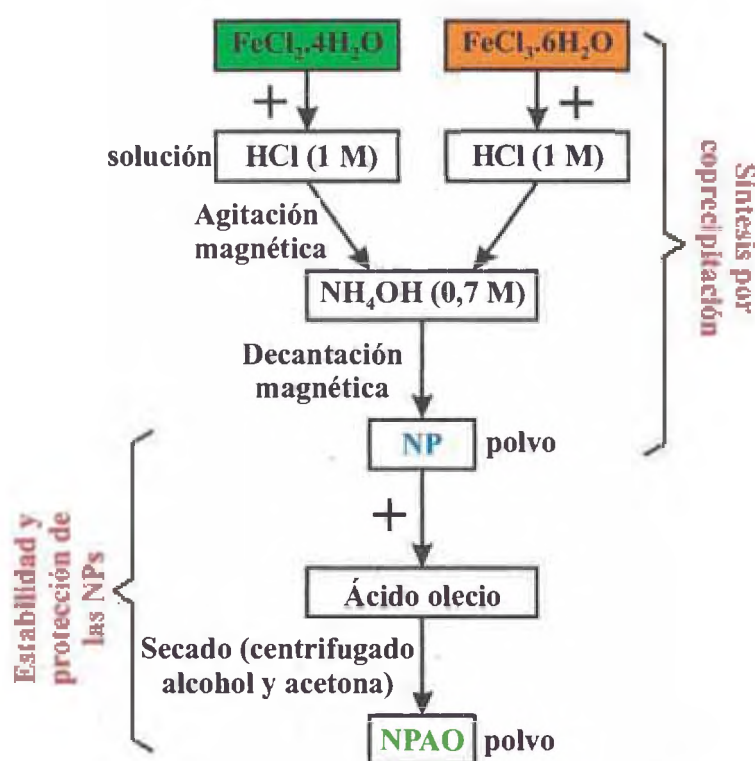
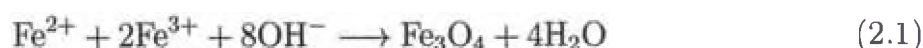


Figura 2.1: Esquema de la obtención de las NPMs (NP) y del recubrimiento con ácido oleico (NPAO).

Las nanopartículas fueron obtenidas por el método de coprecipitación de sales de hierro siguiendo el protocolo descrito en la literatura [18]. Inicialmente disolvemos 0,2 g de cloruro ferroso tetrahidratado $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, y 0,5 g de cloruro férrico hexahidratado $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ separadamente en 1 y 4 ml de HCl (1 M), respectivamente, obteniéndose soluciones con razones molares 1:2. En seguida, las soluciones fueron colocadas en agitación magnética, al mismo tiempo, 50 ml de hidróxido de amonio (0,7 M) era adicionado en la solución. Después de la adición de la base, en la solución están presentes los iones Fe^{2+} , Fe^{3+} e OH^- que reaccionan químicamente (Ecuación 2.1) dando origen al óxido de hierro [29]:



Las NPs de óxido de hierro precipitan en una solución dando origen a un sólido negro. Luego de 40 minutos aproximadamente, este precipitado fue centrifugado (5 minutos a 2500 rpm) y lavado con acetona y etanol por 3 o 4 veces. En seguida, este material fue colocado en un desecador aproximadamente por 8 h, obteniéndose una muestra en polvo, la cual llamamos de nanopartículas recién sintetizadas (NP).

2.3. Estabilidad y protección de las nanopartículas

Las NPs de magnetita obtenidas en la Sección 2.2 (en polvo), están en contacto con el aire. Conforme fue mencionado en la introducción, este medio puede producir la oxidación de las mismas. Para protegerlas realizamos un recubrimiento con ácido oleico [30,31].

A las NPs (~ 5 mg) se le adicionó ácido oleico (6 ml) en agitación magnética, durante 3 minutos, formándose una masa pastosa de color negro. Después de la obtención, esta misma fue lavada y centrifugada (2500 rpm) con acetona y etanol por tres veces, durante 5 minutos, siendo el precipitado obtenido colocado en un desecador. En el final de este proceso, las NPs deben estar recubiertas con ácido oleico, que sería identificado por Espectroscopia Infrarroja (Sección 4.1). Esta muestra es llamada **NPAO**.

Capítulo 3

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1. Espectroscopia Infrarroja - FTIR

Los átomos de las moléculas oscilan constantemente alrededor de sus posiciones de equilibrio. Las amplitudes de estas oscilaciones son extremadamente pequeñas (10^{-10} a 10^{-9} cm) y sus frecuencias son altas (10^{13} a 10^{14} Hz). Algunas de estas frecuencias son del mismo orden de magnitud de la frecuencia de radiación infrarroja (longitud de onda $\sim 10^{-5}$ a 10^{-1} cm), conforme se presenta en el Cuadro 3.1 [32].

Cuadro 3.1: Valores de la longitud de onda (λ), número de onda ($\bar{\nu}$) y frecuencia (ν) en la región IR. Extraído de la referencia [32].

Región Infrarroja	λ (cm)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	ν (Hz)
Próximo	$7,8 \times 10^{-5} - 2,5 \times 10^{-4}$	4000 - 12800	$1,2 \times 10^{14} - 3,8 \times 10^{14}$
Medio	$2,5 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-3}$	200 - 4000	$6 \times 10^{12} - 1,2 \times 10^{14}$
Lejano	$5 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-1}$	10 - 200	$3 \times 10^{11} - 6 \times 10^{12}$

Sabemos que la radiación eletromagnética pode ser caracterizada por su longitud de onda (λ), su frecuencia (ν), y su número de onda ($\bar{\nu}$), donde:

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c/n} \quad (3.1)$$

siendo c la rapidez de la luz en el vacío ($2,997925 \times 10^8$ m/s), y (c/n) la rapidez de la luz en el medio cuyo índice de refracción es n , en el cual la longitud de onda es medida. El índice de refracción del aire es 1,0003. La frecuencia es independiente del medio y su unidad es Hertz (Hz) y la unidad del número de onda ($\bar{\nu}$) es cm^{-1} . En la jerga técnica de la espectroscopía infrarroja (IR), el número de onda también puede ser llamado de frecuencia.

Una muestra irradiada con radiación infrarroja, con número de onda ($\bar{\nu}$) variando entre 400 a 4000 cm^{-1} , absorberá y transmitirá la radiación diferentemente para cada $\bar{\nu}$. Como resultado podemos graficar el porcentaje de la radiación transmitida en función del número de onda $\bar{\nu}$, tal que las bandas de absorción presentes en este gráfico son asociadas a movimientos característicos intramoleculares [33].

En el Cuadro 3.2 presentamos los valores del número de onda $\bar{\nu}$ reportados en la literatura relativos a las principales bandas de absorción esperadas en este trabajo, debido a la adsorción de AO, en la superficie de las NPs de óxido de hierro.

Cuadro 3.2: Modos vibracionales IR usados para análisis de espectros de las NPs de magnetita.

Enlace	Modo Vibracional	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Referencia
Fe–O–Fe	estiramiento	566-632	[18, 34–36]
	deformación	400-440	[35, 36]
O–H	deformación	920-1640	[28, 37]
	estiramiento	3400-3500	[27, 28]
C–O	estiramiento	1000-1300	[28]
COO ⁻ (simétrico-asimétrico)	estiramiento	1520-1600	[28, 38, 39]

3.2. Parte Experimental - FTIR

Las medidas FTIR fueron realizadas en un Espectrómetro Shimadzu Prestige-21 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) con una resolución de 2 cm^{-1} ; las medidas fueron realizadas en la Central de Análisis de la UNIFESP-Diadema São Paulo-Brasil. Las medidas fueron realizadas en pastillas de KBr que presentan transparencia al infrarrojo en la región de 400 a 4000 cm^{-1} . En este contexto, nanopartículas en polvo fueron trituradas con KBr (espectroscópico, de alta pureza). Para formar las pastillas, la mezcla fue colocada en una prensa hidráulica, al mismo tiempo que el aire fue extraído con una bomba mecánica.

Antes de realizar cada medida de FTIR de las NPs, realizamos una medida de background (del aire), que fue descontada automáticamente por el software del equipo, obteniéndose así el espectro de FTIR para cada una de las muestras analizadas.

3.3. Difracción de Rayos X - DRX

La Difracción de Rayos X (X-Ray Diffraction o XRD) desempeña un papel importante dentro de las técnicas de determinación de las propiedades estructurales de muchos materiales orgánicos e inorgánicos. Los difractogramas experimentales permiten la identificación de compuestos cristalinos, así como la determinación de los parámetros de red, tamaño de grano cristalino, orientación preferencial y grado de cristalinidad de los materiales.

El fenómeno de difracción ocurre cuando una onda electromagnética incide en un conjunto de objetos difractores regularmente espaciados (presentado en la Figura 3.1) y cuando la longitud de onda de la radiación es del mismo orden de magnitud de las distancias entre los centros difractores [21], o sea, del orden de Angstrom (\AA) para átomos y rayos X. Las primeras consideraciones sobre el fenómeno de difracción de rayos X en cristales fueron realizadas por el físico alemán Max von Laue en 1912. En un cristal, los centros difractores son formados por átomos contenidos en planos virtuales, los cuales son denominados planos cristalográficos e indexados a través de

los índices de Miller (hkl), separados una distancia (d_{hkl}). Por medio de relaciones geométricas entre el rayo incidente y el rayo difractado por los planos, W. L. Bragg formuló la ecuación a través de la cual es posible obtener el espaciamiento entre los planos cristalinos conociéndose el ángulo de incidencia y la longitud de onda del rayo incidente, conocida como la ley de Bragg, y dada por [21]:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{Sen}\theta_{hkl} \quad (3.2)$$

donde:

- | | | | |
|-------------|---|------------------|--|
| n : | orden de difracción
(normalmente se considera $n=1$). | λ : | longitud de onda
de la radiación incidente. |
| d_{hkl} : | distancia interplanar. | θ_{hkl} : | mitad del ángulo de difracción medido. |

Así, en un difractograma de R-X, conociéndose λ , para cada θ_{hkl} medido experimentalmente, se determina el correspondiente espaciamiento interplanar d_{hkl} .

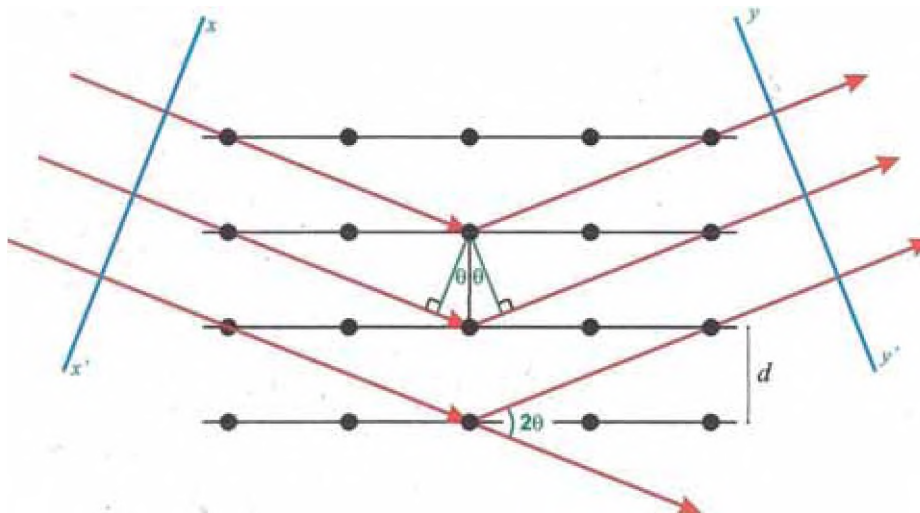


Figura 3.1: Interacción de los Rayos-X con los planos cristalográficos (con una distancia d) en un cristal, con frentes de onda xx' e yy' , con θ como ángulo de Bragg. Figura extraída de la referencia [21].

3.4. Parte Experimental - DRX

La identificación estructural de las muestras fue realizada através de medidas de Difracción de Rayos X (XRD - "X-Ray Diffraction") en el Laboratorio de Cristalografía del Instituto de Física de la USP. El equipo usado consiste de un difractómetro de polvo, Rigaku-Denki (Rint2000) con un gerador de rayos X convencional. La ventana de salida de los rayos X dispone de un monocromador montado sobre un sistema de colimación para seleccionar la radiación característica CuK_α ($\lambda=1,5418\text{\AA}$).

Las NPs en polvo son compactadas sobre una lámina de vidrio en un área de $\sim 2 \text{ cm}^2$. El haz de rayos X difractado es registrado por un detector de cintilación. La barrerura angular comprendió el intervalo de 20° a 70° con pasos de $0,05^\circ$ cada 5 segundos. Durante el tiempo de la medida, el difractómetro fue mantenido en las condiciones de 40 kV y 30 mA. La difracción difusa del substrato de vidrio fue substraído como una línea de base de cada difractograma.

Como vimos en la Introducción (Sección 1.1) la estructura de la magnetita es cúbica de cara centrada ($F\bar{3}dm$), tal que el parámetro de red puede ser obtenido a partir de las reflexiones de Bragg (hkl) [21]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.3)$$

A partir de las Ecuaciones 3.2 y 3.3, el parámetro de red (a) en una celda cúbica es dado por:

$$a = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta_{hkl}} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.4)$$

Suponiendo que un cristal tenga un cierto espesor en la dirección perpendicular a un conjunto particular de planos de Bragg, los rayos X incidentes llegan a cada uno de los planos formando ángulos iguales al ángulo de Bragg (θ_B), y otros rayos forman ángulos mayores y menores al ángulo de Bragg. Como resultado, el pico de difracción presenta una cierta anchura, que aumenta con la disminución del espesor del cristal [21], como se indica en la Figura 3.2.

El tamaño de grano cristalino (D_{RX}) puede ser obtenido através de la fórmula de Scherrer, tal que [21]:

$$D_{RX} = \frac{0,89\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta_{hkl}} \quad (3.5)$$

donde β_{hkl} es la anchura a media altura del pico de difracción, desconvoluído del alargamiento instrumental b . Considerando que el pico de difracción puede ser ajustado através de una función Lorentziana (Ecuación 3.8), la anchura a media altura es (Figura 3.2):

$$B^2 = \beta_{hkl}^2 + b^2 \quad (3.6)$$

En la fórmula de Scherrer (Ecuación 3.5), temos:

$$D_{RX} = \frac{0,89\lambda}{\sqrt{B^2 - b^2} \cos\theta_{hkl}} \quad (3.7)$$

La función Lorentziana $L(x)$ (Ecuación 3.8) [27] es dada por:

$$L(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{(x - x_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (3.8)$$

donde:

Γ : anchura a media altura.

x_0 : centro de la función.

En nuestro caso, la anchura a media altura es $\Gamma = B$ o b , dependiendo si estamos considerando el pico de difracción del difractograma obtenido de las NPs o el alargamiento instrumental obtenido a partir de una muestra de silício policristalino (provisto en el Laboratorio), respectivamente.

La identificación estructural de las NPs analizadas fue realizada comparándose los difractogramas experimentales obtenidos con el padrón cristalográfico disponible en la ficha cristalográfica **JCPDF 19-0629** (Figura 1.3).

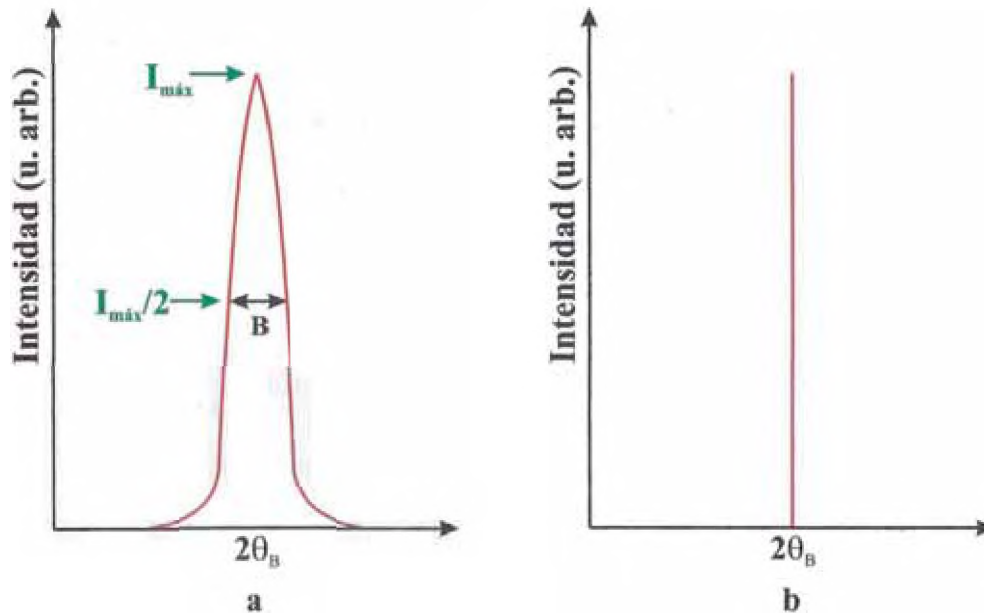


Figura 3.2: Efecto del tamaño de cristalito en la curva de difracción; **a.** Aumento de la anchura de la curva de difracción debido a la disminución de la espesura del cristal. **b.** Pico de difracción ideal en el ángulo de Bragg que indica la distancia entre los planos cristalinos. Extraído de la referencia [21].

3.5. Microscopia Electrónica de Transmisión - MET

En el estudio de sistemas nanoestructurados es necesario conocer la distribución de tamaño de las nanopartículas. Para tal finalidad, en el presente trabajo fue utilizada la técnica de Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), además de analizar la morfología de las NPs sintetizadas, podemos evaluar su distribución de tamaños.

El Microscopio Electrónico tiene dos modos de operación: *campo claro* y *campo oscuro*. De estas dos modalidades, la primera es la más comúnmente usada. En la formación de la imagen en campo claro, el flujo directo no dispersado por la muestra alcanza el plano de la imagen, en cuanto que las regiones oscuras corresponden a las regiones de mayor dispersión de electrones (menor número de electrones llega al plano imagen). En la otra modalidad (campo oscuro), la formación de la imagen ocurre con el flujo directo siendo interceptado antes de alcanzar el plano de la imagen (regiones oscuras

de la imagen) y los electrones dispersados por la muestra son direccionados para el sistema de formación de la imagen final (regiones claras de la imagen). La modalidad de campo oscuro permite la observación de los planos cristalinos del material a través de sus reflexiones de Bragg, pues la imagen es formada solamente por los electrones dispersados por el plano cristalino deseado [27]. Esta modalidad no fue utilizada en este trabajo.

Conforme fue mencionado, el análisis de una micrografía electrónica nos permite evaluar la distribución de tamaños de las NPs formadas. Los correspondientes histogramas de distribución de tamaños, pueden ser ajustados por una función *Log-Normal* (Ecuación 3.9) [40]:

$$f_{LN}(d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \frac{1}{d} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\log(d/d_0)}{\sigma}\right)^2\right) \quad (3.9)$$

donde f_{LN} indica la función de densidad de probabilidad (PDF del inglés Probability Distribution Function) de las nanopartículas tener un diámetro d ; d_0 es la mediana (posición que separa la población en la mitad 50% arriba y 50% abajo de un cierto tamaño d) e σ_{TEM} es el desvío padrón, conforme es presentado en la Figura 3.3.

Existen tres parámetros importantes en el análisis de tamaños a través de una función *Log-Normal* (f_{LN}), indicados en la Figura 3.3. Estos son:

1. Valor típico: posición del máximo de la densidad de probabilidad;

$$D_{TEM} = d_0 e^{(-\sigma_{TEM}^2)} \quad (3.10)$$

2. Mediana (d_0), indica una posición de equilibrio de la población;

3. Valor medio: centro de gravedad de la distribución.

$$\langle D_{TEM} \rangle = d_0 e^{(-\frac{\sigma_{TEM}^2}{2})} \quad (3.11)$$

Cuando los tres valores anteriormente mencionados son iguales, la distribución es simétrica. En el caso de la Figura 3.3 presentamos una distribución *Log-Normal* asimétrica.

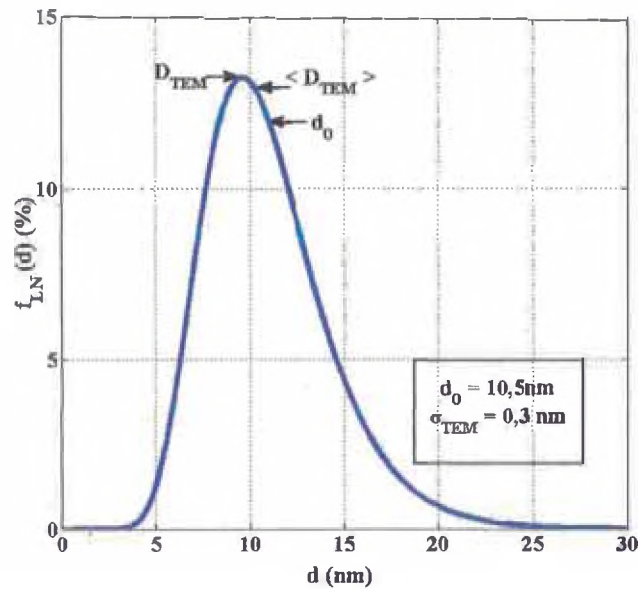


Figura 3.3: Distribución *Log-Normal* de la densidad de probabilidad de diámetros representada a través de f_{LN} (Ecuación 3.9), indicando los valores típicos (D_{TEM}), mediano (d_0) y medio ($\langle D_{TEM} \rangle$).

3.6. Parte Experimental - MET

La identificación de la morfología de las NPs y distribución de tamaños fue realizada utilizándose un Microscopio Electrónico Jeol 220 con un cañón termoiónico de LaB_6 , con un voltaje de trabajo de 150 kV, en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto de Física de la Universidad de São Paulo. Este microscopio electrónico dispone de cinco lentes magnéticas: una objetiva, dos condensadoras y dos proyectoras.

Las NPs colocadas en el MET, primero las NPs diluídas en tolueno, debido al comportamiento hidrofóbico, siendo estas muestras NP y **NPAO**.

Después de diluir las NPs en el respectivo solvente, una gota de cada dilución fue pipetada sobre rejillas de cobre de 3 mm de diámetro recubiertas con una capa fina de parlodio ($C_{12}H_{16}N_4O_{18}$), las cuales fueron colocadas en el MET.

De cada una de las micrografías obtenidas, fueron consideradas aproximadamente entre 200 e 400 nanopartículas de cada imagen cuyos diámetros fueron evaluados por el programa de análisis de imágenes "ImageJ v.1.45s". A partir de los resultados fue posible construir un histograma de distribución de tamaños que presenta el comportamiento típico de una función *Log-Normal* (f_{LN}) presentado en la Ecuación 3.9 [40].

Las micrografías fueron realizadas en duplicado para cada una de las NPs mencionadas en este trabajo.

3.7. Magnetometría de Muestra Vibrante - VSM

En la técnica de magnetometría de muestra vibrante (VSM del inglés *Vibrate Sample Magnetometry*), un material magnético es colocado en un campo magnético uniforme (en nuestro caso, entre los polos de un electroimán), inicialmente con campo magnético nulo ($H=0$) y el material desmagnetizado, con el cual la magnetización es nula ($\sigma=0$). Con el aumento del campo magnético, los momentos magnéticos se alinean produciendo un incremento en el momento magnético μ , y del mismo modo en la magnetización hasta alcanzar un valor constante, llamada *magnetización específica de saturación* (σ_s). En esta condición, se puede afirmar que todos (o la gran mayoría) de los momentos magnéticos del material están alineados en la misma dirección con el campo H . En el caso de materiales ferri o ferromagnéticos, cuando el campo magnético es reducido hasta cero, a partir de la saturación, la magnetización no se reduce a cero (Figura 3.4 a). Por lo contrario, el material permanece magnetizado, el cual es caracterizado por una magnetización remanente σ_r . Invertiendo la dirección del campo magnético, la magnetización comienza a reducirse hasta alcanzar un valor H donde la magnetización es nula (*i.e.*, total desorden de los momentos magnéticos). Este valor del

campo es llamado de campo magnético coercivo (H_C). El módulo del campo continua aumentando en dirección opuesta hasta que la magnetización alcanza un valor mínimo $-\sigma_s$, y este ciclo se va repetir. Esta curva ($\sigma \times H$) es llamada de curva histeresis. Como se indicó en la Introducción (Sección 1.2), en el caso de nanopartículas superparamagnéticas, se espera que $\sigma_r=0$ y $H=0$ (Figura 3.4 b). Mayores detalles pueden ser encontrados en las referencias [23–25].

Como fue visto en la Introducción, en el caso de un conjunto de nanopartículas que presentan una cierta polidispersión, tenemos que el momento magnético total de las NPMs depende de su tamaño y de su magnetización de saturación, tal que [41]:

$$\mu = N_T \int_0^{\infty} M_s V L\left(\frac{\mu_0 M_s \pi d_{mag}^3 H}{6 k_B T}\right) f_{LN}(d_{mag}) d(d_{mag}) \quad (3.12)$$

La función f_{LN} (Ecuación 3.9) es la función de distribución de probabilidad de tamaños de las nanopartículas magnéticas representada por un diámetro magnético característico (d_{mag}).

donde:

N_T : número de nanopartículas magnéticas en un volumen V .

μ_0 : permeabilidad magnética del vacío ($4 \pi \times 10^{-7}$ Tm/A).

T : temperatura del sistema (K).

d : diámetro de las nanopartículas magnéticas (nm).

d_{mag} : valor mediano del diámetro de las nanopartículas magnéticas (nm).

H : módulo del campo magnético aplicado en el VSM (kOe).

3.8. Parte Experimental - VSM

El Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM) fue desarrollado por Simon Foner [42]. Este equipo está basado en la variación de flujo magnético en una bobina cuando un dipolo magnético vibra en las proximidades de la misma. La muestra en nuestro caso es colocada en un portamuestra cilíndrico (sorbete de plástico) y fijada en el extremo de la base de un vibrador mecánico (transductor) que trabaja con una frecuencia de f

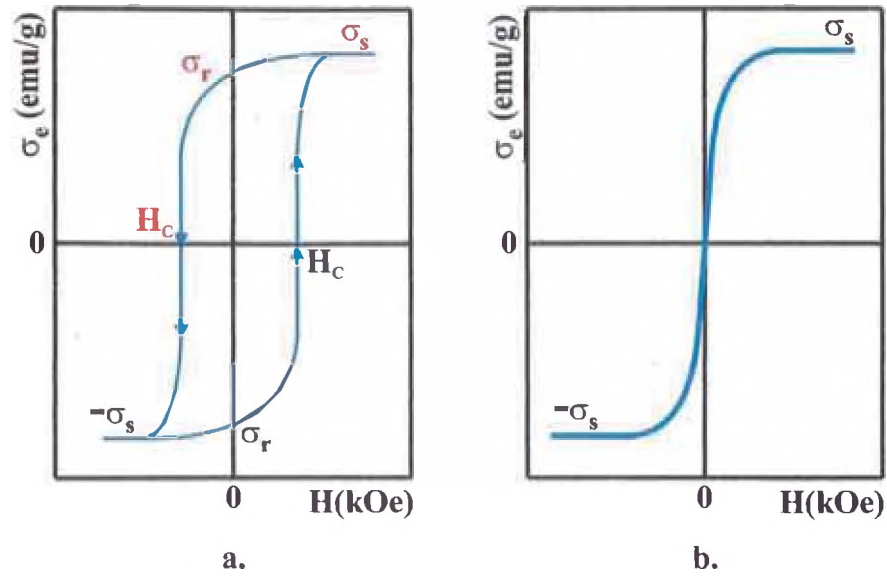


Figura 3.4: **a.** Curva de histeresis de un ferri o ferromagneto, indicando su magnetización específica de saturación (σ_s), y campo coercivo (H_C), así como su magnetización específica remanente (σ_r), **b.** Curva de histeresis para un material superparamagnético ($H_C = 0$ y $\sigma_r = 0$) [25].

= 83,4 Hz y la amplitud A de $\approx 1,0$ nm en la dirección del campo magnético aplicado induce una tensión en las bobinas de detección dada por [43]:

$$V = G\mu A \cos(2\pi f)$$

donde G es una función que depende de la geometría de las bobinas. El momento magnético μ es dado en *emu* (electromagnetic unit).

La caracterización de las propiedades magnéticas de las NPs fueron realizadas en el Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM - Vibrating Sample Magnetometer) Modelo EGG550 en el Laboratorio de Materiales Magnéticos del Instituto de Física de la Universidad de São Paulo (IF-USP).

La magnetización específica σ_e (en emu/g) es obtenida dividiendo el momento magnético por la masa de la muestra (Ecuación 1.4). El equipo experimental fue calibrado con un material de momento magnético de saturación (μ) conocido, en este caso con Óxido de Níquel ($\mu = 1,332\text{emu}$), provisto en el laboratorio.

En una primera etapa, las NPMs ($\sim 10 - 20$ mg) fueron colocadas en frascos de acrílico, que presenta un comportamiento diamagnético, y no interfiere en la medida del momento magnético de las NPs. En una segunda etapa fueron utilizados sorbetes de plástico, debido a una mejora en la señal detectada. Cada medida experimental de VSM fue realizada ~ 30 min, en el cual la barradura del campo magnético fue de -20 kOe a 20 kOe.

Después de la calibración del equipo de VSM, colocamos las NPs en el interior del campo magnético provisto por el electroimán (-20 kOe - 20 kOe); el dispositivo registra el cambio de los valores del momento magnético con respecto al campo magnético. A partir de estos valores calculamos el momento magnético total, que son presentados en la Sección 4.4. Los resultados obtenidos por VSM fueron realizados por duplicado.

Capítulo 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Espectroscopia Infrarroja - FTIR

La Figura 4.1 presenta los espectros de FTIR de las NPs obtenidas del proceso de síntesis (NP) y recubiertas con ácido oleico (**NPAO**). Conforme el Cuadro 3.2, las bandas de estiramiento (ν_{Fe-O}) y deformación (δ_{Fe-O}) del enlace Fe-O correspondientes a la magnetita ocurren en la región entre 400 cm^{-1} y 650 cm^{-1} [36]. A través de una ampliación de esta región (Figura 4.2), podemos identificar dos bandas en 440 cm^{-1} y 575 cm^{-1} correspondientes a δ_{Fe-O} y ν_{Fe-O} , que son asociadas a los sitios octaédrico e tetraédrico de la estructura espinélio, respectivamente [36]. En el espectro FTIR de la NP, observamos también la presencia de bandas en 1622 cm^{-1} y 3424 cm^{-1} (Figura 4.1) correspondientes a la deformación δ_{OH} y estiramiento ν_{OH} , respectivamente [27, 37]. Se observa también hombros en 1392 cm^{-1} , 2332 cm^{-1} y 2362 cm^{-1} , que pueden estar asociados con alguna impureza.

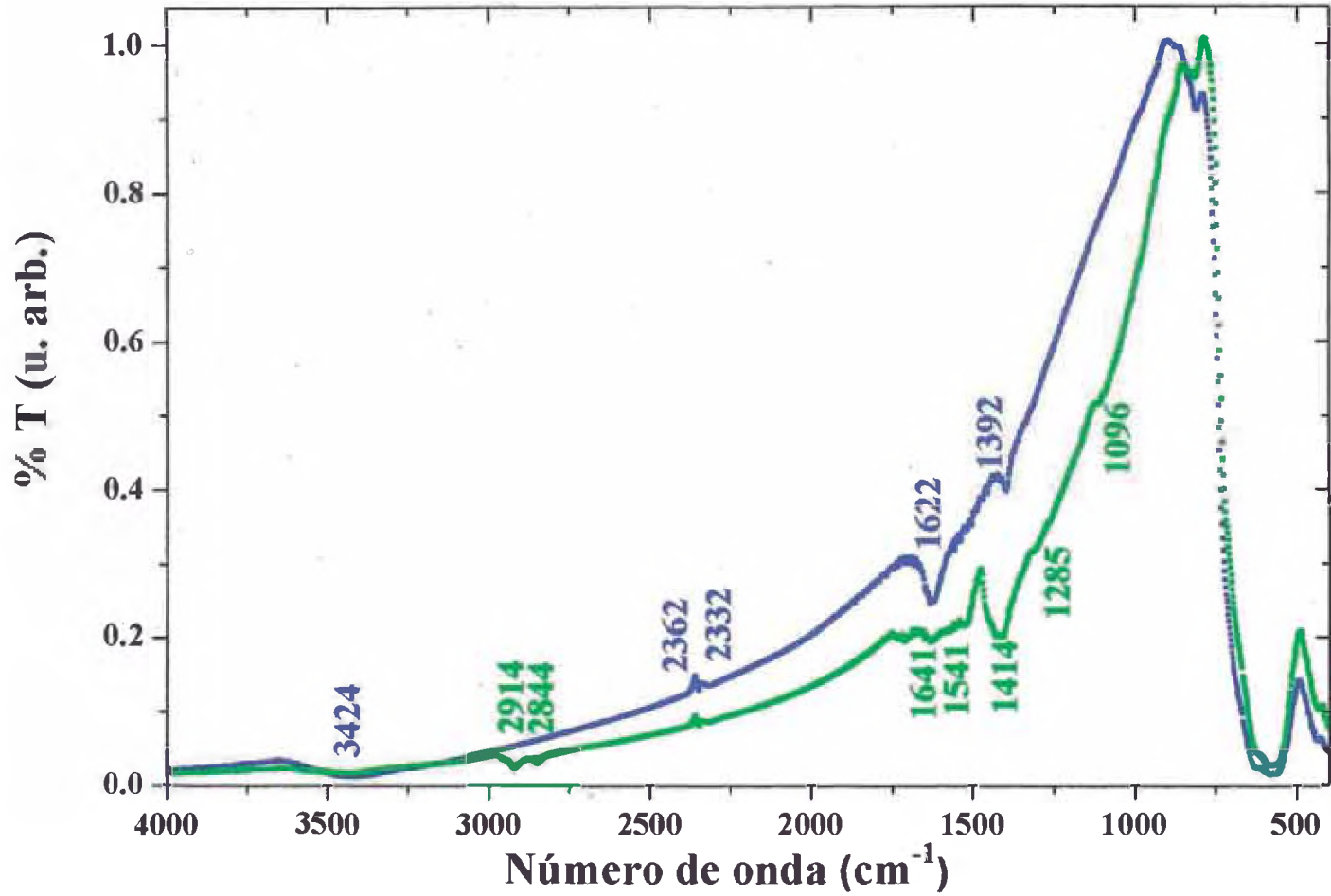


Figura 4.1: Espectro FTIR de las NPs luego de ser obtenidas (NP) y modificadas en su superficie con ácido oleico (NPAO).

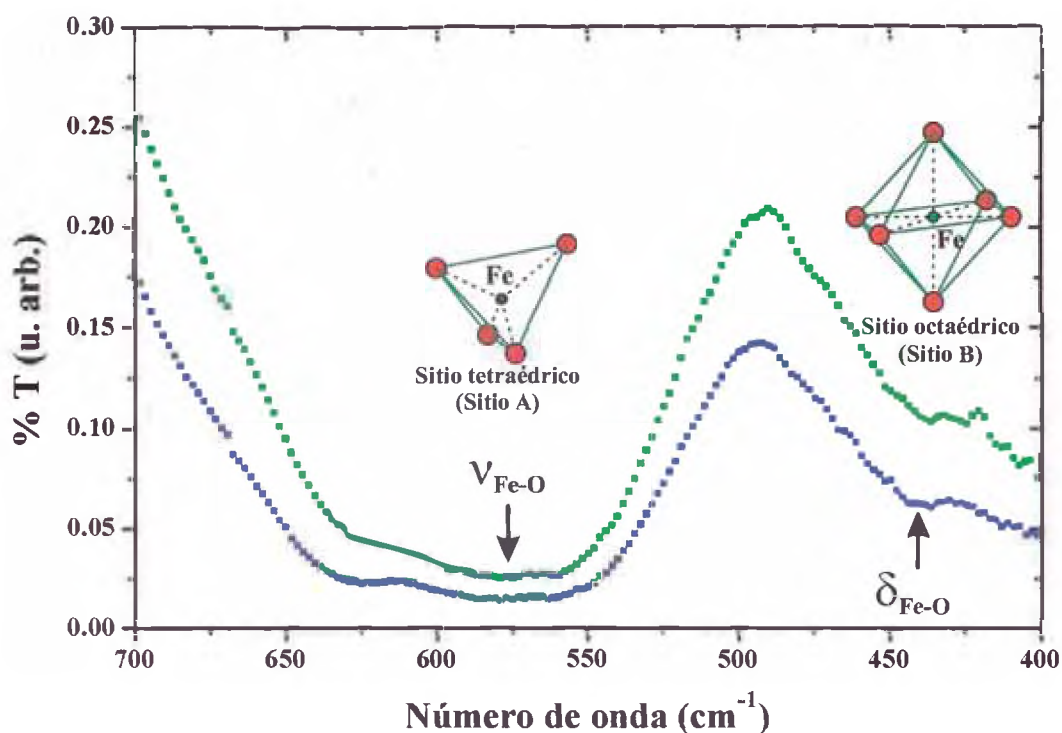


Figura 4.2: Ampliación de la región entre 400 cm^{-1} y 700 cm^{-1} del espectro FTIR de las NPs obtenidas (NP) y recubiertas con ácido oleico (NPAO), donde son observadas las bandas de deformación ($\delta_{\text{Fe-O}} \sim 440\text{ cm}^{-1}$) y estiramiento ($\nu_{\text{Fe-O}} \sim 575\text{ cm}^{-1}$) correspondientes al sitio octaédrico (Sitio B) y tetraédrico (Sitio A), respectivamente [34].

Para NPs modificadas superficialmente con AO, aparecen dos pequeñas bandas de absorción en 1096 cm^{-1} y 1285 cm^{-1} (Figura 4.1) asociadas a las bandas de estiramiento del enlace C-O ($\nu_{\text{C-O}}$) [28]; se presentan también bandas de absorción en 1541 cm^{-1} y 1641 cm^{-1} correspondientes a los estiramientos asimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ y simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, respectivamente [28]. Las bandas en 2844 cm^{-1} y 2914 cm^{-1} corresponden a los estiramientos simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ y asimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ de la cadena del surfactante. Se observa también los hombros en 2362 cm^{-1} y 2332 cm^{-1} , pero más atenuados. La banda de estiramiento ν_{OH} también es atenuada en relación al observado para el espectro FTIR de NP.

En consecuencia, a partir de las bandas de los espectros de FTIR de las NPs sintetizadas (NP) y recubiertas con ácido oleico (NPAO), podemos considerar una interacción de quelación bidentada entre el grupo COO^- del ácido oleico y el átomo de Fe [28], presentado en la Figura 4.3, de acuerdo con la literatura [28]. Siendo así, las NPs recubiertas con AO deben presentar cierta estabilidad en solventes apolares debido a la repulsión estérica entre las colas hidrofóbicas presentes en su superficie (Figura 4.4).

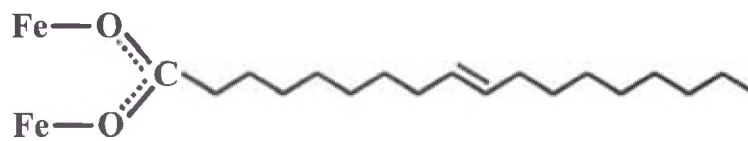


Figura 4.3: Interacción quelante bidentada entre el grupo COO^- del ácido oleico y el átomo de hierro. Figura extraída de [28].

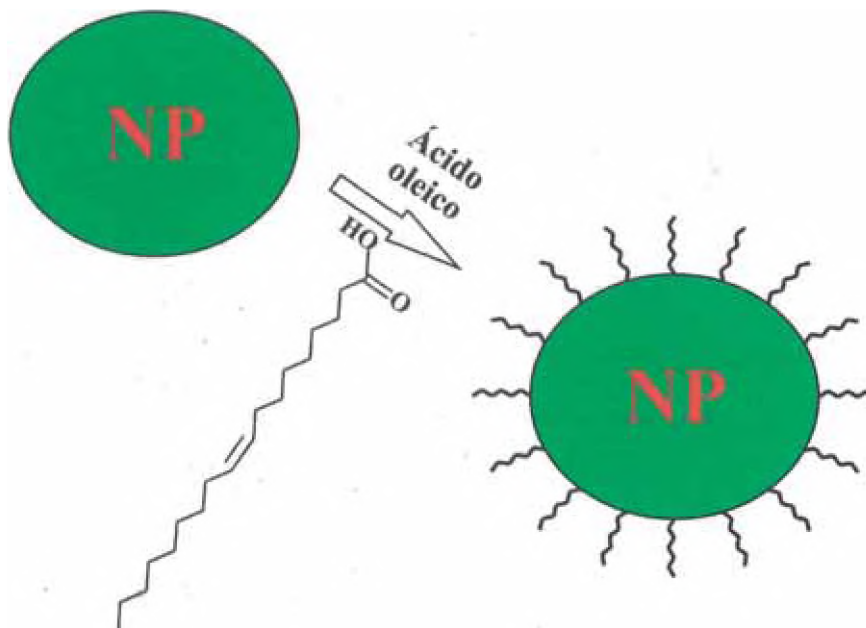


Figura 4.4: Esquema representativo del recubrimiento de las NPs con ácido oleico.

4.2. Difracción de Rayos X - DRX

La Figura 4.5 presenta los difractogramas de las nanopartículas obtenidas después de la síntesis por coprecipitación (NP), y recubiertas con ácido oleico (NPAO). El patrón de la estructura espinela de la magnetita (ficha **JCPD 19-0629**) también es presentado en cada uno de los difractogramas para efecto comparativo. Así, a través de las Figuras 4.5, podemos inferir que las nanopartículas sintetizadas (NP) corresponden a la magnetita, y que la modificación realizada en la superficie de las mismas por adsorción de AO no alteró la estructura cristalográfica de las NPs. A partir de los ajustes de la función Lorentziana (Ecuación 3.8) para cada pico de difracción, tenemos los ángulos de Bragg para los planos cristalinos (hkl). El Cuadro 4.1 presenta los ángulos de Bragg para cada plano cristalino identificado para las muestras NP y NPAO. Los Cuadros 4.1, indica los ángulos de Bragg esperados conforme el patrón de la magnetita (ficha **JCPD 19-0629**).

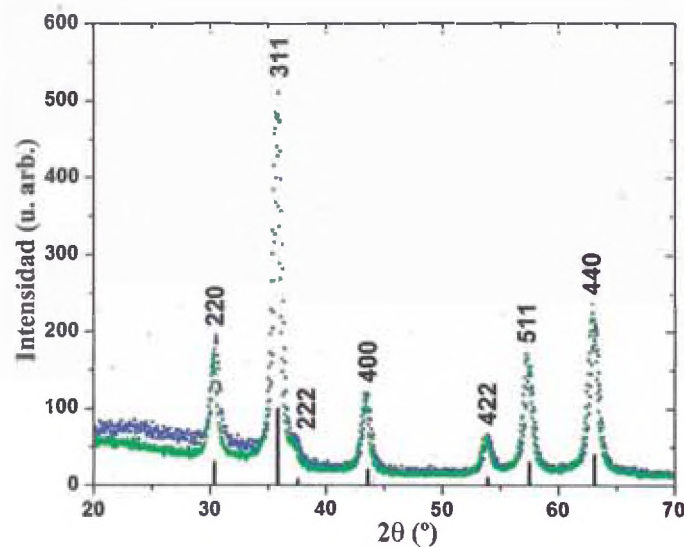


Figura 4.5: Curvas de difracción de rayos X de las NPs después de ser obtenidas (NP) y luego del recubrimiento con ácido oleico (NPAO). Las barras en negro, indicados en la Figura, representan las posiciones angulares y las intensidades de difracción esperados correspondientes a los planos cristalinos (hkl) de la estructura espinélio de la magnetita (JCPD 19-0629 - Figura 1.1).

Cuadro 4.1: Ángulos de Bragg correspondientes a los picos de difracción obtenidos de los difractogramas de las nanopartículas después de ser obtenidas (NP) y recubiertas con ácido oleico (NPAO) - Figura 4.5.

Plano de Reflexión <i>hkl</i>	2θ (grados)	2θ (grados)	
	ficha catalográfica JCPD 19-0629	NP	NPAO
220	30,10	30,50(1)	30,28(1)
311	35,42	35,89(1)	35,67(1)
400	43,05	43,54(1)	43,33(1)
422	53,39	53,97(1)	53,76(1)
511	56,94	57,52(1)	57,30(1)
440	62,52	63,14(1)	62,91(1)

Conforme podemos observar, notamos un desvío sistemático en los valores de θ_{hkl} en relación a los indicados en torno de 0,3 a 0,4 probablemente debido a un pequeño desalineamiento del sistema de medida, pero que no afecta de manera significativa la conclusión de los resultados. Este desvío en la medida también puede ser atribuido al espesor de la muestra colocada en el difractómetro, pues la altura del pico cambia con el espesor del cristal, como fue indicado en la Sección 3.4.

A partir de los ángulos θ_{hkl} medidos experimentalmente, calculamos las distancias d_{hkl} correspondientes a través de la ley de Bragg (Ecuación 3.2) y el parámetro de red (Ecuación 3.4). Los valores para cada muestra se encuentran en el Cuadro 4.2.

A partir de los resultados de los Cuadros 4.2, calculamos la media del parámetro de red (\bar{a}) obtenida para cada muestra teniendo en cuenta todas las reflexiones (hkl) medidas en cada difractograma. El Cuadro 4.3 presenta los valores calculados.

En consecuencia, los resultados de \bar{a} concuerdan con el valor teórico esperado de a 0,8396 nm [19] con desvío porcentual de 0,7%.

A partir de los Cuadros 4.2, se observa que las distancias interplanares d_{hkl} están

Cuadro 4.2: Distancia interplanar d_{hkl} (Ecuación 3.2) y parámetro de red a (Ecuación 3.4) para las NPs después de ser obtenidas (NP) y luego del recubrimiento con ácido oleico (NPAO).

Plano de Reflexión hkl	NP		NPAO	
	d_{hkl} (nm)	a (nm)	d_{hkl} (nm)	a (nm)
220	0,2931(1)	0,8289(3)	0,2923(1)	0,8267(2)
311	0,2502(1)	0,8299(1)	0,2517(1)	0,8348(1)
400	0,2078(1)	0,8313(3)	0,2088(1)	0,8353(2)
422	0,1699(1)	0,8323(3)	0,1705(1)	0,8353(2)
511	0,1602(1)	0,8325(1)	0,1608(1)	0,8355(1)
440	0,1473(1)	0,8330(1)	0,1477(1)	0,8356(1)

Cuadro 4.3: Media de los parámetro de red para las nanopartículas sin y con recubrimiento.

NPs	\bar{a} (nm)
NP	0,831(2)
NPAO	0,834(7)

próximas de los valores indicados por la ficha catalográfica JCPD 19-0629, dados para cada plano de reflexión: (220) \rightarrow 0,2967 nm; (311) \rightarrow 0,2532 nm; (400) \rightarrow 0,2099 nm; (422) \rightarrow 0,1715 nm; (511) \rightarrow 0,1616 nm; (440) \rightarrow 0,1485 nm.

Para obtener los valores de grano cristalino D_{RX} de las muestras, ajustamos una función Lorentziana (Ecuación 3.8) en cada uno de los picos de difracción, obteniendo valores de anchura a media altura. La Figura 4.6 a. muestra un ejemplo de ajuste para la reflexión (311) de la muestra NP. A partir de estos valores y conociéndose la anchura intrínseca b del flujo de R-X, calculamos β y los respectivos tamaños de grano a través de la Ecuación 3.5 para todas las reflexiones medidas experimentalmente de cada muestra estudiada. El Cuadro 4.4 presenta los resultados de D_{RX} para las muestras NP y NPAO.

Cuadro 4.4: Tamaño del grano cristalino de las NPs antes (NP) y después del recubrimiento con ácido oleico (NPAO), calculado a partir de cada pico de difracción.

Plano de Reflexión	D_{RX} (nm)	
	NP	NPAO
220	11,9(4)	10,8(2)
311	10,7(2)	11,8(2)
400	9,7(7)	11,3(2)
422	11,4(1,6)	10,0(5)
511	10,2(3)	11,0(2)
440	10,2(3)	11,0(2)

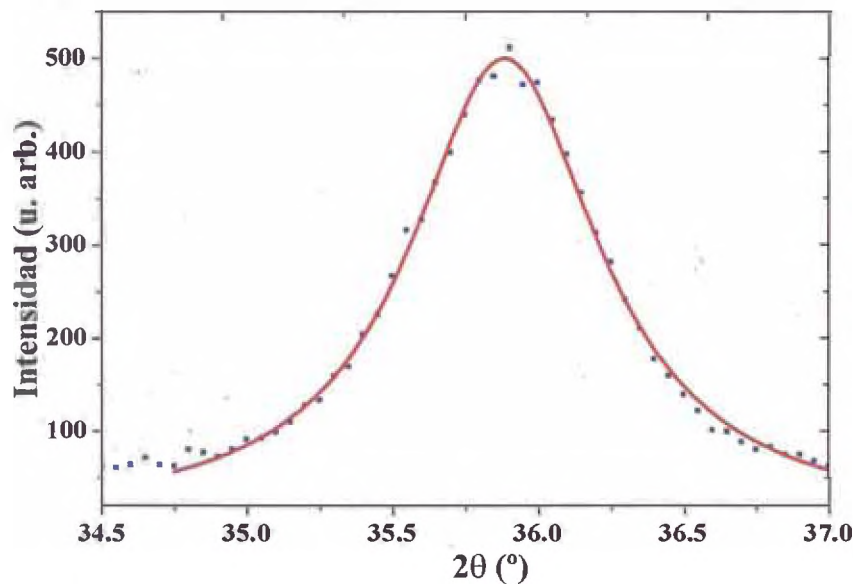


Figura 4.6: Ajuste del pico de difracción en el plano de reflexión (311) a través de una función Lorentziana (Ecuación 3.8) para las NPs después de ser sintetizadas (NP).

Conforme podemos observar de los Cuadros 4.4, D_{RX} varía de cerca de 9 a 11 nm, para todas las muestras considerando los valores obtenidos de todas las reflexiones cristalográficas. Resaltamos, que las reflexiones en (422), (511), (440) son afectadas

por el factor de Debye-Waller [22], que no estamos tomando en consideración en el análisis de los datos. Así, analizando el tamaño de grano D_{RX} obtenido de la reflexión (311), más intensa y bien definida en cada difractograma (Cuadro 4.5), percibimos que el tamaño de grano cristalino puede ser considerado entre $(11,1 \pm 0,7)$ nm de los datos de difracción de R-X, sin ninguna tendencia a aumentar o disminuir con el recubrimiento con AO.

Cuadro 4.5: Tamaño de grano cristalino calculado para las reflexiones (311) de todas las muestras.

NPs	$D_{RX\ 311}$ (nm)
NP	10,7(2)
NPAO	11,8(2)

4.3. Microscopia Electrónica de Transmisión - MET

Las Figuras 4.7 y 4.8 presentan las micrografías e histogramas de las NPs sintetizadas (NP) y recubiertas con ácido oleico (**NPAO**), respectivamente.

El ajuste de los histogramas (línea roja continua, Figura 4.7 y Figura 4.8) para cada distribución de tamaños de las nanopartículas fue realizado a través de una función *Log-Normal* (Ecuación 3.9), de la cual tenemos el valor mediano (d_0) de la distribución, y el desvío estándar (σ_{TEM}). A partir de estos valores y, utilizando las Ecuaciones 3.10 e 3.11, son obtenidos el valor típico (D_{TEM}) correspondiendo al máximo de la función de densidad de probabilidad, y el valor medio ($D_{<TEM>}$) de los diámetros en la distribución de tamaños, respectivamente. El Cuadro 4.6 presenta los resultados obtenidos.

Para fines comparativos en cada histograma presentado en esta sección, indicamos el tamaño de grano cristalino D_{RX} obtenido a partir del análisis del pico de difracción de las reflexiones del plano cristalográfico (311) (Cuadro 4.4).

A partir del análisis de las Figuras 4.7 y 4.8, y los valores de d_0 , D_{TEM} y $<D_{TEM}>$ (Cuadro 4.6) observamos que estos son valores próximos entre sí, evidenciando, en

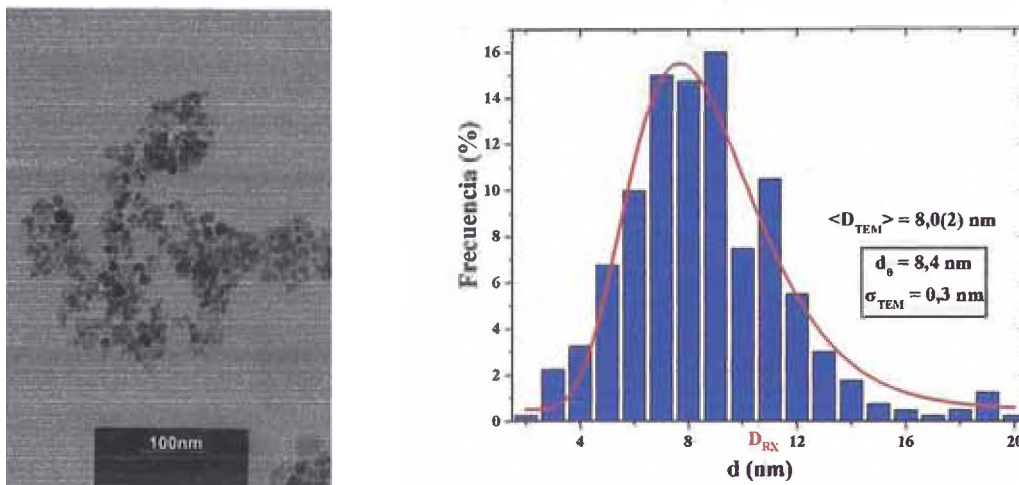


Figura 4.7: Micrografía de las nanopartículas sintetizadas (NP) y su distribución de tamaños. El tamaño de grano cristalino D_{RX} es indicado con la línea roja trazada en el histograma, d_0 , $\langle D_{TEM} \rangle$ y σ_{TEM} corresponden a la mediana, valor medio y desvío padrón de la distribución, respectivamente.

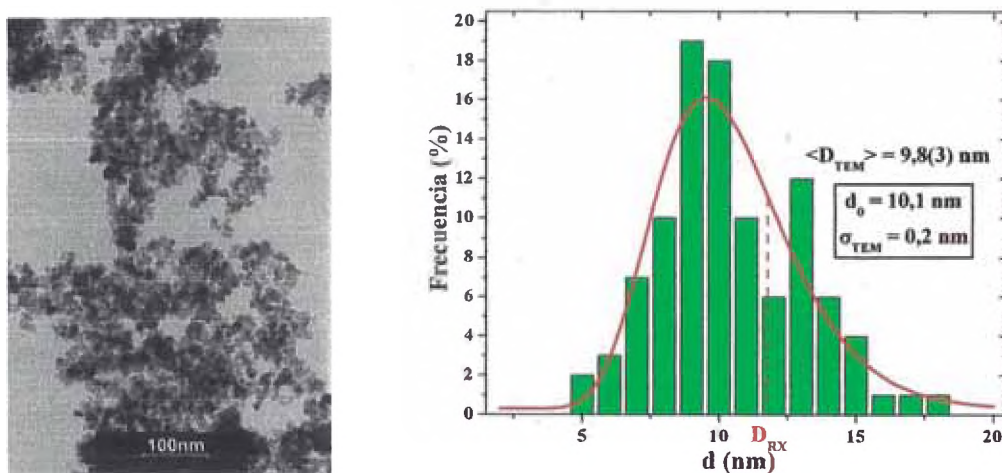


Figura 4.8: Micrografía de las nanopartículas recubiertas con ácido oleico (NPAO) y su distribución de tamaños. El tamaño de grano cristalino D_{RX} es indicado con la línea roja trazada en el histograma, d_0 , $\langle D_{TEM} \rangle$ y σ_{TEM} corresponden a la mediana, valor medio y desvío padrón de la distribución, respectivamente.

Cuadro 4.6: Valor mediano (d_0) y desvío padrón (σ_{TEM}) obtenidos del ajuste de la función *Log-Normal* (Ecuación 3.9) a los histogramas de la distribución de tamaños para cada muestra. Valor típico (D_{TEM}) y valor medio ($\langle D_{TEM} \rangle$) obtenidos a partir de las Ecuaciones 3.10 y 3.11, respectivamente.

NPMs	d_0 (nm)	σ_{TEM} (nm)	D_{TEM} (nm)	$\langle D_{TEM} \rangle$ (nm)	D_{RX} 311(nm)
NP	8,4	0,3	7,7(2)	8,0(2)	10,7(2)
NPAO	10,1	0,2	9,5(3)	9,8(3)	11,8(2)

ambos casos, una distribución de tamaños aproximadamente simétrica. En el caso de la muestra NP sintetizada (sin recubrimiento), la misma presenta el menor valor de diámetro ~ 8 nm en comparación con el valor observado para la otra muestra (de 10,1 nm) y a los tamaños de grano determinados por RX (D_{RX}). Vale la pena resaltar, que el valor de D_{RX} se encuentra dentro de la distribución para la muestra NP (Figura 4.7). Mas aún, la frecuencia con que las NPs con tamaños del orden de 8 a 10 nm aparecen en la distribución (cerca de 50% de la frecuencia de las NPs de tamaño ~ 8 nm - Figura 4.7) justifica que estas NPs mayores contribuyen significativamente para la anchura de los picos de difracción observados. Como consecuencia, observamos $D_{RX} > D_{TEM}$ para NPs sin recubrimiento.

Por otro lado, para NPs recubiertas con AO, observamos un desplazamiento de los valores medios, máximos y medianos de la distribución para valores mayores más próximos a los tamaños de grano cristalino D_{RX} calculados.

4.4. Magnetometría de Muestra Vibrante - VSM

La Figura 4.9 presenta la variación de la magnetización específica con el campo magnético aplicado para las nanopartículas sintetizadas (NP) y recubiertas con ácido oleico (NPAO).

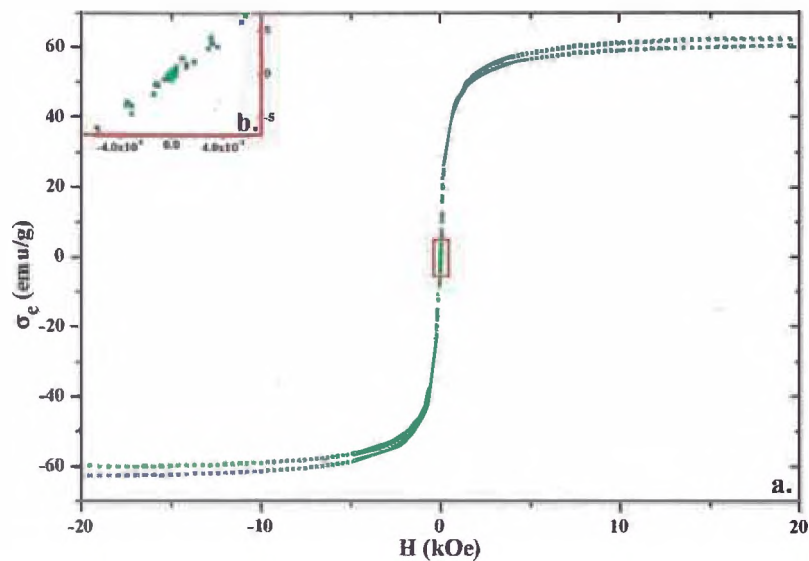


Figura 4.9: **a.** Curva de histeresis de las nanopartículas después de ser obtenidas (NP) y luego del recubrimiento con ácido oleico (NPAO); **b.** Ampliación de la región seleccionada por el retángulo rojo.

En la Figura 4.9, podemos observar un comportamiento superparamagnético de todas las muestras estudiadas. Una ampliación de la región en torno de $H=0$ (ejemplo en la Figura 4.9) indica una baja magnetización específica remanente ($\sigma_r \sim 0,1-0,5$ emu/g), poniendo en evidencia que los momentos magnéticos están aleatoriamente orientados en ausencia del campo magnético; pues el campo coercivo (responsable por la anulación de la magnetización remanente) presenta también valores bajos ($H_c \sim 5-10$ Oe), como se espera para NPs superparamagnéticas. Los valores de saturación de la magnetización específica (σ_s) fueron obtenidos a través de la media de los valores alcanzados de la magnetización específica para valores máximos del campo magnético, y son presentados en el Cuadro 4.7.

Cuadro 4.7: Magnetización específica de saturación (σ_s) de las NPMs.

NPMs	σ_s (emu/g)
NP	62,2(2)
NPAO	62,4(3)

Sabemos de la literatura que la magnetización específica de la magnetita «bulk» es del orden de ~ 85 a 100 emu/g y un campo coercivo entre 115 a 150 Oe [44], mientras que para nanopartículas de magnetita no modificadas en su superficie $\sigma_s \sim 92$ emu/g [27, 44]. En nuestro caso, estamos encontrando un valor de σ_s menor que el reportado en la literatura, probablemente debido a la formación de una capa de spins desalineados próxima a la superficie.

Por otro lado, observamos que σ_s no se alteró luego del recubrimiento con ácido oleico (Cuadro 4.7).

Cuadro 4.8: Tamaño de grano cristalino (D_{DRX}), valor mediano ($d_{0\ TEM}$), desvío padrón (σ_{TEM}) de la distribución de tamaños obtenidos de la Microscopía Electrónica, y valor mediano del diámetro magnético (d_{VSM}), y su desvío padrón (σ_{VSM}) obtenidos a partir de la distribución de tamaños realizada del ajuste de la variación del momento magnético (μ) a las curvas del momento magnético de cada muestra.

NPMs	D_{RX} (nm)	$d_{0\ TEM}$ (nm)	σ_{TEM} (nm)	d_{VSM} (nm)	σ_{VSM} (nm)
NP	10,7(2)	8,4	0,3	8,9	0,2
NPAO	11,8(2)	10,1	0,2	8,2	0,2

Conforme podemos observar, la muestra sintetizada y no modificada superficialmente (NP) presenta un valor mediano de la distribución d_{VSM} del orden de 9 nm, compatible con los valores de TEM y ligeramente menor que el D_{RX} .

Por otro lado, la modificación de la superficie sea por la adsorción de AO compatibles con los valores observados por TEM y del grano cristalino observados por R-X.

Por lo tanto, los resultados conjuntos de las técnicas utilizadas de caracterización dan soporte para concluir que las NPs sintetizadas (NP) corresponden a NPs de magnetita, con carácter superparamagnético a temperatura ambiente, presenta morfología uniforme y esférica, cuyos tamaños están en el orden de 10 nm (y una polidispersión en torno de 2 nm) son apropiados para aplicaciones biomédicas.

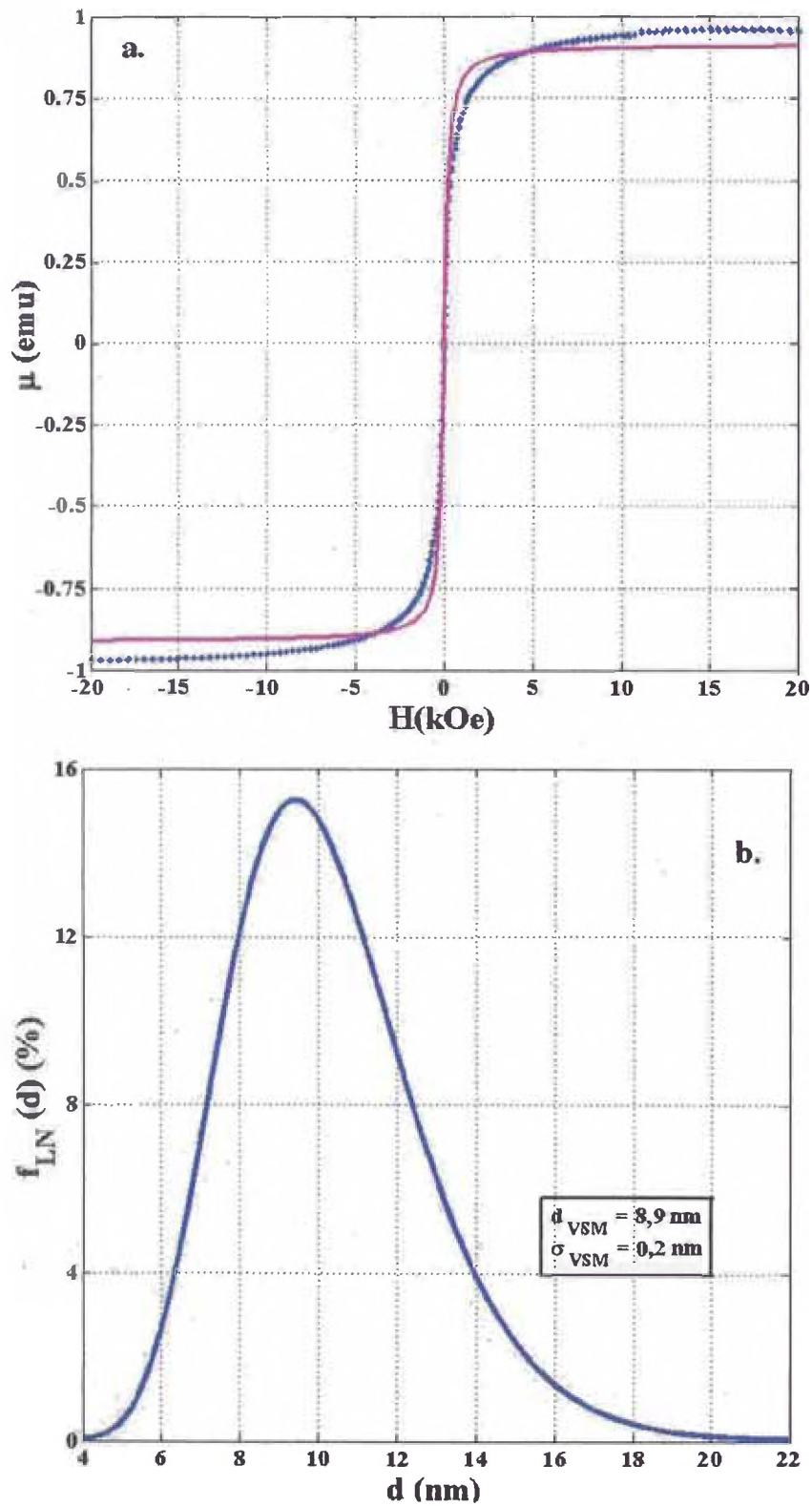


Figura 4.10: a. Ajuste del momento magnético (Ecuación 3.12) para las nanopartículas sintetizadas (NP). b. Distribución de tamaños, indicada por la función *Log-Normal* (f_{LN} - Figura 3.9) obtenida a partir del ajuste, donde d_{VSM} corresponde a la mediana y σ_{VSM} al desvío padrón.

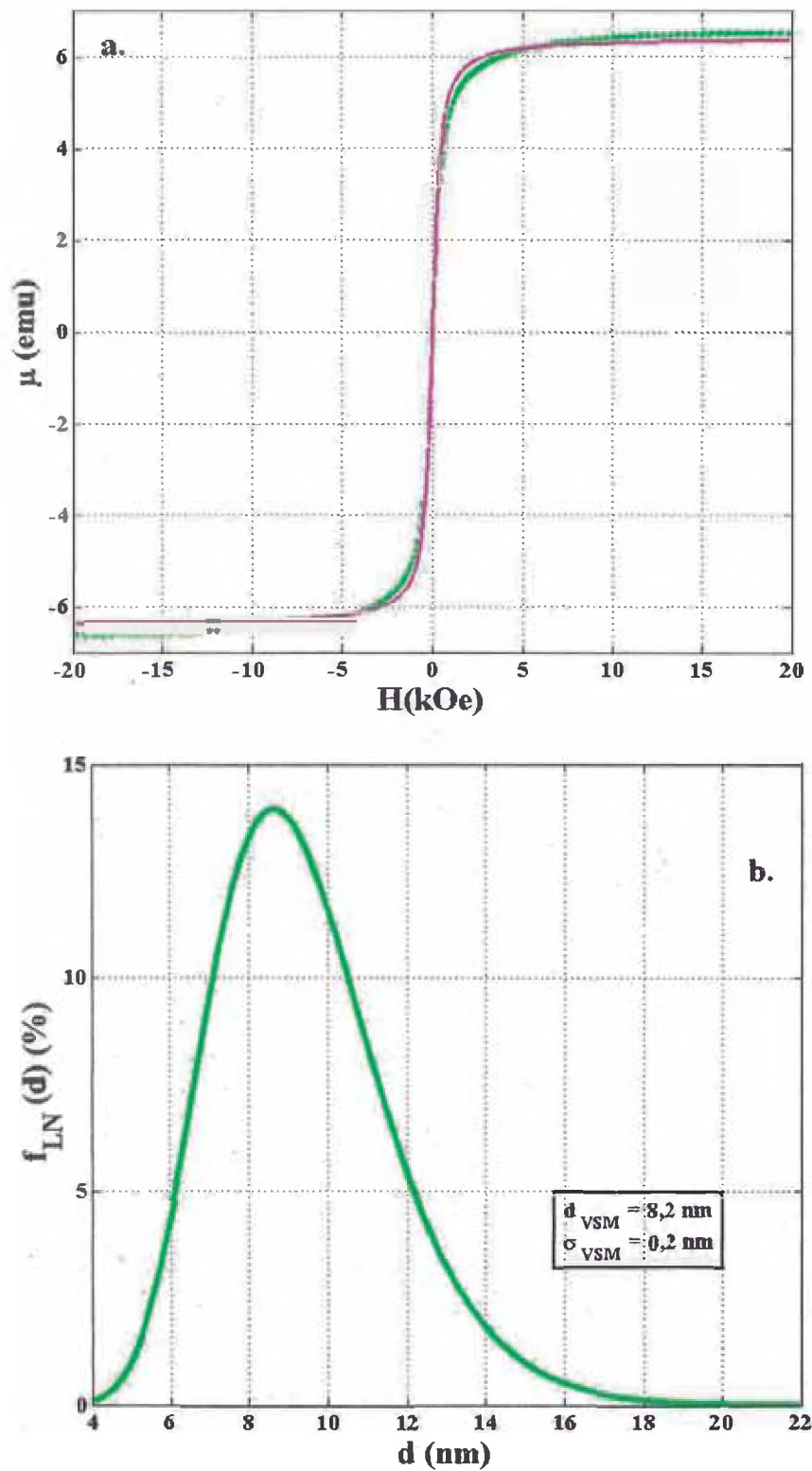


Figura 4.11: a. Ajuste del momento magnético (Ecuación 3.12) para las nanopartículas luego del recubrimiento con ácido oleico (NPAO). b. Distribución de tamaños, indicada por la función *Log-Normal* (f_{LN} - Figura 3.9) obtenida a partir del ajuste, donde d_{VSM} corresponde a la mediana y σ_{VSM} al desvío padrón.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

5.1. Caracterizaciones Químicas y Físicas de las NPs

- A partir de los experimentos de FTIR concluimos que las NPs obtenidas por el método de síntesis por coprecipitación corresponde a óxidos de hierro debido a las bandas características de deformación δ_{Fe-O} y estiramiento ν_{Fe-O} entre 400-650 cm^{-1} que aparecen en los espectros. Observándose además un espectro parecido para las NPs recubiertas con ácido oleico.
- A partir de los resultados de difracción de R-X podemos concluir que las NPs obtenidas, recubiertas con AO presentan difractogramas, parámetros de red y distancias interplanares correspondientes a la estructura espinelio de la magnetita, acorde a la comparación con la ficha catalográfica. El tamaño de grano cristalino puede ser evaluado como $(11,1 \pm 0,7)$ nm sin ninguna tendencia al aumento o disminución con el recubrimiento de AO. Tal tamaño es apropiado para aplicaciones biomédicas.
- De los resultados de TEM podemos inferir que las NPs tienen morfología esférica, con tamaños del orden del tamaño de grano cristalino, pero presenta una cierta polidispersión en torno de 20%.
- De los resultados de VSM podemos concluir que las NPs tienen un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. Para las NPs sintetizadas,

tanto como las recubiertas con AO (67 ± 5) emu/g. Estos valores están abajo del valor de la literatura (~ 92 emu/g), indicando una disminución de la σ_s debido a la modificación de la superficie de la NP.

El análisis de las curvas de histeresis indica la distribución de tamaño de las NPMs compatibles con el análisis de TEM.

Bibliografía

- [1] A. KUNZMANN, B. ANDERSSON, T. Thurnherr, H. KRUG, A. SCHEYNIUS y B. FADEEL, *Toxicology of engineered nanomaterials: Focus on biocompatibility, biodistribution and biodegradation*, BIOCHIMIA ET BIOPHYSICA ACTA, 2011, 1810, 361-373.
- [2] X. Q. ZHANG, X. XU, N. BERTRAND, E. PRIDGEN, A. SWAMI y O. C. FAROKHZAD, *Interactions of nanomaterials and biological systems: Implications to personalized medicine*, ADVANCED DRUG DELIVERY REVIEWS, 2012, 64, 1363-1384.
- [3] L. Y. YANG, X. ZHANG, M. YE, J. JIANG, R. YANG, T. FU, Y. CHEN, K. WANG, C. LIU y W. TAN, *Aptamer-conjugated nanomaterials and their applications*, ADVANCED DRUG DELIVERY REVIEWS, 2011, 63, 1361-1370.
- [4] X. M. LIU y J. K. KIM, *Solvothermal synthesis and magnetic properties of magnetite nanoplatelet*. MATERIALS LETTERS, 2009, 63, 428-430.
- [5] Z. ZHANG y A. CHAI, *Core-shell magnetite-silica composite nanoparticles enhancing DNA damage induced by a photoactive platinum-diimine complex in red light*, JOURNAL OF INORGANIC BIOCHEMISTRY, 2012, 117, 71-76.
- [6] Y. ZHANG, N KOHLER y M. ZHANG, *Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake*, BIOMATERIALS, 2002, 23, 1553-1561.

- [7] A. K. GUPTA y M GUPTA, *Cytotoxicity suppression and cellular uptake enhancement of surface modified magnetic nanoparticles*, BIOMATERIALS, 2005, 26, 1565-1573.
- [8] L. X. TIEFENAUER, A. TSCHIRKY, G KHÜNE y R. Y. ANDRES, *In vivo evaluation of magnetite nanoparticles for use as a tumor contrast agent in MRI*, MAGNETIC RESONANCE IMAGING, 1996, 14, 4, 391-402.
- [9] A. SIMCHI, R. AHMADI, S. M. REIHANI y A. MAHDAVI, *Kinetics and mechanism of nanoparticle formation and growth in vapor phase condensation process*, MATERIALS AND DESIGN, 2007, 28, 850-856.
- [10] M. SHIGETA y T. WATANABE, *Two-dimensional analysis of nanoparticle formation in induction thermal plasmas with counterflow cooling*, THIN SOLID FILMS, 2008, 516, 4415-4422.
- [11] S. H. CHO, S. LEE, D. Y. KU, T. S. LEE, B. CHEONG, W. M. KIM y K. S. LEE, *Growth behavior and optical properties of metal-nanoparticle dispersed dielectric thin films formed by alternating sputtering*, THIN SOLID FILMS, 2004, 447-448, 68-73.
- [12] M. L. PARAMÈS, M. S. ROGALSKI, J. MARIANO, N. POPOVICI y O. CONDE, *UV pulsed laser deposition of magnetite thin films*, MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING B, 2005, 118, 246-249.
- [13] M. MUKHERJEE y A. MAHAPATRA, *Catalytic effect of silver nanoparticle on electron transfer reaction: Reduction of $[Co(NH_3)_5Cl](NO_3)_2$ by iron II*, COLLOIDS AND SURFACES A: PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, 2009, 350, 1-7.
- [14] BEATA CHERTOK, BRADFORD A. MOFFAT, ALLAN E. DAVID, FAQUAN YU, CHRISTIAN BERGEMANN, BRIAN D. ROSS y VICTOR C. YANG, *Iron oxide nanoparticle as a drug delivery vehicle for MRI monitored magnetic targeting of brain tumors*, BIOMATERIALS, 2008, 29, 487-496.

- [15] N. J. TANG, W. ZHONG, H. Y. JIANG, X L WU, W. Liu y Y. W. DU, *Nanostructured magnetite (F_3O_4) thin films prepared by sol-gel method*, JOURNAL DE MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, 2004, 282, 92-95.
- [16] Y. MIZUKOSHI, S. SEINO, K. OKITSU, T. KINOSHITA, Y. OTOME, T. NAKAGAWA y T. A. YAMAMOTO, *Sonochemical preparation of composite nanoparticles of Au/ γ - Fe_2O_3 and magnetic separation of glutathione*, ULTRASONICS SONOCHEMISTRY, 2005, 12, 191-195.
- [17] Y. H. KIM, D. K. LEE, B. G. JO, J. H. JEONG y Y. S. KANG, *Synthesis of oleate capped Cu nanoparticles by thermal decomposition*, COLLOIDS AND SURFACES A: PHYSICOCHEM. ENG. ASPECTS, 2006, 284-285, 364-368.
- [18] Y. CHA, M. KIM, Y. CHOA, J. KIM, B. NAM, J. LEE, D. H. KIM y K. H. KIM, *Synthesis and Characterization of Surface-Coated Superparamagnetic Magnetite Nanoparticle*, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 2010, 46, 2, 443-446.
- [19] R. M. CORNELL y U. SCHWERTMANN, *The Iron Oxides Structures, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, WILEY-VCH VERLAG GMBH AND Co., WEINHEIM, 2003, 2DA.
- [20] WILEY-VCH VERLAG, U. SCHWERTMANN y R. M. CORNELL, *Iron Oxides in the Laboratory Preparation and Characterization*, 2DA, 2000.
- [21] PRENTICE HALL, B. D. CULLITY y S. R. STOCK, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3RA, 2001.
- [22] JOHN WILEY y SONS INC. PUBLICATION, B. D. CULLITY y C. D. GRAHAM, *Introduction to Magnetic Materials*, 1RA, 2009.
- [23] RALPH SKOMSKI, *Simple Models of Magnetism*, OXFORD GRADUATE TEXTS, 2008.
- [24] MATHIAS GETZLAFF, *Fundamentals of Magnetism*, SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG NEW YORK, 2008.

- [25] ALBERTO P. GUIMARÃES, *Principles of Nanomagnetism*, SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG, 2009.
- [26] J. L. DORMANN, D. FIORANI y E. TRONC, *Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems*, ADVANCED IN CHEMICAL PHYSICS, 2007, 98, 283-494.
- [27] E. L. DUARTE, *Síntese e Caracterização de Nanopartículas baseadas em Óxidos de Ferro*, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - INSTITUTO DE FÍSICA, 2005.
- [28] L. ZHANG, R. HE y H C. GU, *Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles*, APPLIED SURFACE SCIENCE, 2006, 253, 2611-2617.
- [29] M. ZHANG, G. PAN, D. ZHAO y G. HE, *XAFS study of starch-stabilized magnetite nanoparticle and surface speciation of arsenate*, ENVIRONMENTAL POLLUTION, 2011, 159, 3509-3514.
- [30] DI LI, D. JIANG, M. CHEN, J. XIE, Y. WU, S. DANG, J. ZHANG, *An easy fabrication of monodisperse oleic-acid coated Fe_3O_4 nanoparticles*, MATERIALS LETTERS, 2010, 64, 2462-2464.
- [31] P. C. PAPAPHILIPPOU, A. POURGOURIS, O. MARINICA, ALINA TACULESCU, G. I. ATHANASOPOULOS, L. VEKAS, y T. KRASIA-CHRISTOFOROU, *Fabrication and characterization of superparamagnetic and thermoresponsive hydrogels based on oleic-acid-coated Fe_3O_4 nanoparticles, hexa (ethylene glycol) methyl ether methacrylate and 2-(acetoacetoxy) ethyl methacrylate*, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, 2011, 323, 557-563.
- [32] B. COLTHUP, L. H. DALY y S. E. WIBERLEY, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, ACADEMIC PRESS, 3RA, 1990.
- [33] ROBERT T. CONLEY, *Infrared Spectroscopy*, ALLYN AND BACON, 1990.
- [34] Y. GE, Y. ZHANG, J. XIA, M. MA, S. HE, F. NIE Y N. GU, *Effect of surface charge and agglomerate degree of magnetic iron oxide nanoparticles on KB cellular uptake in vitro*, COLLOIDS AND SURFACES B: BIOINTERFACES, 2009, 73, 294-301.

- [35] L. SLAVOV, M. V. ABRASHEV, T. MERODIISKA, CH. GELEV, R. E. VANDERBERGHE, I. M. DENEVA Y I. NEDKOV, *Raman spectroscopy investigation of magnetite nanoparticles in ferrofluids*, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, 2010, 322, 1904-1911.
- [36] J. MÜRBE, A. RECHTENBACH y J. TÖPFER, *Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications*, MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, 2008, 110, 426-433.
- [37] S. CHAWLA y K. JAYANTHI *Fabrication of Zn O: Mn nanoparticles with organic shell in a highly alkaline aqueous environment*, APPLIED SURFACE SCIENCE, 2011, 257, 2935-2939.
- [38] K. YANG, H. PENG, Y. WEN y N. LI, *RE-EXAMINATION OF CHARACTERISTIC FTIR SPECTRUM OF SECONDARY LAYER IN BILAYER OLEIC ACID-COATED Fe_3O_4 NANOPARTICLES*, APPLIED SURFACE SCIENCE, 2010, 256, 3093-3097.
- [39] A. I. LESNIKOVICH, T. M. SHUNKEVICH, V. N. NAUMENKO, S. A. VOROBYOVA y M. V. BAYKOV, *Dispersity of magnetite in magnetic liquids and the interaction with a surfactant*, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, 1990, 85, 14-16.
- [40] J. F. HOCHÉPIED, P. BONVILLE y M. P. PILENI, *Nonstoichiometric zinc ferrite nanocrystal synthesis and unusual magnetic properties*, THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, 2000, 104, 905-912.
- [41] A. TAMION, M. HILLENKAMP, F. TOURNUS, E. BONET y V. DUPUIS, *Accurate determination of the magnetic anisotropy in cluster-assembled nanostructures*, APPLIED PHYSICS LETTERS, 2009, 95, 062503-1 - 062503-3.
- [42] S. FONER, *Versatile and Sensitive Vibrating Sample Magnetometer*, REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, 1959, 30, 548-557.
- [43] C. S. MARTINS, *Magnetização e magnetoresistência gigante em ligas granulares CuNiFe*, TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DA USP, SÃO PAULO-SP, 2000.

-
- [44] X. M. LIU, S. Y. FU y H. M. XIAO, *Fabrication of octahedral magnetite microcrystals*, MATERIALS LETTERS, 2006, 60, 2979-2983.