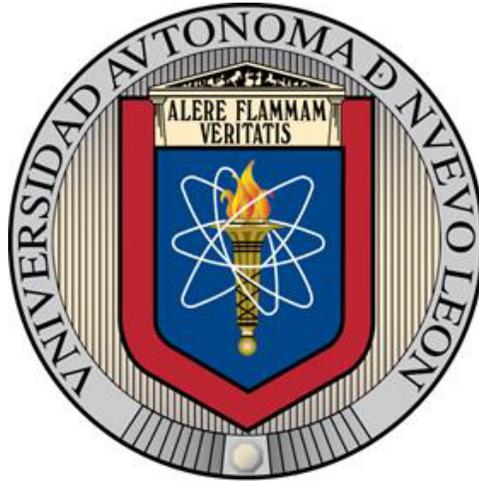


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**TESIS**

**DESARROLLO DE MATERIALES HÍBRIDOS NANOESTRUCTURADOS  
BASADOS EN NANOFIBRAS DE CMC/PVA Y NANOPARTÍCULAS DE  
MAGNETITA**

**PRESENTA**

**JOSÉ GABRIEL DURÁN GUERRERO**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**JUNIO, 2017**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**TESIS**

**DESARROLLO DE MATERIALES HÍBRIDOS NANOESTRUCTURADOS  
BASADOS EN NANOFIBRAS DE CMC/PVA Y NANOPARTÍCULAS DE  
MAGNETITA**

**PRESENTA**

**JOSÉ GABRIEL DURÁN GUERRERO**

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA  
MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO**

**JUNIO, 2017**

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la tesis **“DESARROLLO DE MATERIALES HÍBRIDOS NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN NANOFIBRAS DE CMC/PVA Y NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA”** realizada por el alumno **“JOSÉ GABRIEL DURÁN GUERRERO”**, con matricula 1500806, sea aceptada para su defensa como opción al grado de **“MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES”**.

**El Comité de Tesis**



Dr. Marco Antonio Garza Navarro  
Director



Dr. Raúl Lucio Porto  
Revisor



Dr. Javier Rivera de la Rosa  
Revisor



Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado

## DEDICATORIA

A mi familia, especialmente a mis padres, ***Asunción Guerrero Macías*** y ***Manuel Duran Corral***, que han sido parte importante en mi desarrollo personal, académico y profesional, me han apoyado siempre en todo momento y me han alentado a seguir adelante para alcanzar todas mis metas.

Por eso y muchas cosas más,

***GRACIAS.***

A mi amigo y compañero de carrera ***José Augusto Aguirre Rosales.***

## **RECONOCIMIENTOS Y AGRADECIMIENTOS**

Al Dr. Marco Antonio Garza Navarro por la confianza de brindarme la oportunidad de continuar trabajando con él nuevamente, ahora en este proyecto de tesis de maestría, asimismo por la ayuda y asesoría recibida de su parte, la cual contribuye a mi formación profesional y científica. Gracias.

A mis revisores de tesis, el Dr. Raúl Lucio Porto y el Dr. Javier Rivera de la Rosa, por el tiempo tomado en la revisión de esta tesis, así como también por sus comentarios y sugerencias.

A mis compañeros, amigos y doctores de posgrado y laboratorio que me han apoyado y aconsejado a lo largo de este proyecto.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por la formación académica recibida tanto de licenciatura y maestría, así como también por permitirme el uso de sus instalaciones (CIIDIT, CIIIA) para llevar a cabo este trabajo de tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por los recursos económicos otorgados para la realización de este proyecto de tesis.

*“Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber”*

***Albert Einstein.***

## ÍNDICE

<b>RESUMEN.....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN GENERAL .....</b>	<b>3</b>
<b>CAPITULO 1. ANTECEDENTES .....</b>	<b>6</b>
1.1. INTRODUCCIÓN .....	6
1.2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOESTRUCTURAS .....	8
1.2.1. Cristales mono-dominio y superparamagnetismo.....	8
1.2.2. Efectos superficiales e interacciones entre partículas .....	10
1.3. SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS NANOESTRUCTURADOS .....	12
1.3.1. Materiales híbridos basados en SMON .....	12
1.3.2. Síntesis de materiales híbridos con matriz de CMC .....	14
1.4. ELECTROHILADO DE MATERIALES HÍBRIDOS NANOFIBROSOS BASADOS EN CMC .....	15
1.5. HIPÓTESIS Y OBJETIVO .....	18
1.5.1. Hipótesis.....	18
1.5.2. Objetivo .....	18
<b>CAPITULO 2. EXPERIMENTACIÓN.....</b>	<b>19</b>
2.1. INTRODUCCIÓN .....	19
2.2. METODOLOGÍA DE SÍNTESIS .....	19
2.2.1. Materiales utilizados .....	19
2.2.2. Síntesis de nanopartículas de magnetita SMON .....	20
2.2.3. Síntesis de material nanofibroso CMC/PVA .....	22
2.2.4. Síntesis de materiales híbridos nanofibrosos SMON-CMC/PVA ..	24
2.3. CARACTERIZACIÓN.....	25
2.3.1. Difracción de rayos x (XRD) .....	25
2.3.2. Microscopia electrónica de transmisión (TEM) .....	25
2.3.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	26

2.3.4. Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) y Raman .....	26
2.3.5. Magnetometría .....	26
<b>CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>28</b>
3.1. INTRODUCCIÓN .....	28
3.2. CARACTERÍSTICAS CRISTALINAS Y MORFOLÓGICAS .....	28
3.2.1. Cristalinidad y morfología de las SMON .....	28
3.2.2. Morfología de las nanofibras en el material híbrido .....	30
3.3. INTERACCIONES SMON-CMC-PVA.....	38
3.3.1. Espectroscopia FT-IR.....	38
3.3.2. Espectroscopia Raman.....	40
3.4. PROPIEDADES MAGNÉTICAS.....	42
3.4.1. Curvas MvsH .....	42
3.4.2. Curvas TRM .....	46
3.4.3. Curvas MvsT: ZFC y FC .....	49
<b>CAPITULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....</b>	<b>53</b>
4.1. CONCLUSIONES .....	53
4.2. RECOMENDACIONES .....	54
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>55</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>66</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS .....</b>	<b>68</b>
<b>APÉNDICE A. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA .....</b>	<b>69</b>

## RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se reporta la síntesis y caracterización de materiales híbridos nanofibrosos (MHN) basados en nanopartículas de magnetita (SMON) y nanofibras poliméricas de carboximetil-celulosa (CMC) y alcohol polivinílico (PVA). Dichos materiales híbridos nanofibrosos fueron sintetizados en tres pasos, los cuales consistieron en: (1) síntesis de las nanopartículas de magnetita por el método de coprecipitación, (2) dispersión de las nanopartículas en mezclas poliméricas acuosas de CMC/PVA, (3) electrohilado de las dispersiones para la obtención de nanofibras SMON-CMC/PVA.

Las nanopartículas de magnetita (SMON) y los materiales híbridos nanofibrosos SMON-CMC/PVA fueron caracterizados por difracción de rayos x (XRD, por sus siglas en inglés); microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), usando técnicas de imagen en campo claro (BF, por sus siglas en inglés) y difracción de electrones (SAED, por sus siglas en inglés); microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) para el estudio de sus características morfológicas y cristalinas; espectroscopia de infrarrojo (FT-IR, por sus siglas en inglés) y espectroscopia Raman (RS, por sus siglas en inglés), para el estudio de las interacciones de SMON-CMC-PVA; y magnetometría para el estudio de su comportamiento magnético estático.

Los resultados experimentales obtenidos de la caracterización por XRD y TEM corroboran la obtención de nanopartículas magnéticas con estructura cristalina congruente con la reportada para la magnetita. Asimismo, los resultados derivados del estudio por SEM sugieren que la morfología y tamaño de las nanofibras se ve afectada por la concentración y distribución física de las SMON en la dispersión de CMC/PVA; que, en términos generales, provoca la

disminución de diámetro medio de las nanofibras, así como la presencia de defectos tipo cuentas.

Por otra parte los resultados experimentales obtenidos de la caracterización por FT-IR confirmaron la interacción de las SMON con los grupos funcionales de ambos polímeros; esto a manera de un corrimiento batocrómico de la banda relacionada a la vibración de C=O en los grupos  $\text{CH}_3\text{COO-R}$  del PVA; así como uno en la banda relacionada a la vibración asimétrica en O-C=O de los grupos  $\text{R-CH}_2\text{-OCOO}^-$  de la CMC. Más aun, la caracterización por Raman sugiere que existe una interacción entre los grupos funcionales carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) de la CMC con la superficie de las SMON, lo cual se observa a manera de un ligero aumento en la intensidad de la banda relacionada al estiramiento simétrico de  $\text{COO}^-$ , como función del incremento en contenido en peso de SMON en las nanofibras.

Por último, los resultados experimentales obtenidos de la caracterización magnética muestran un cambio en la respuesta de las SMON dispersas en la nanofibras poliméricas de CMC/PVA, con respecto a aquellas exhibidas por las SMON “puras”. Este cambio se observa a manera de una disminución de las interacciones magnéticas de intercambio entre SMON, dada su dispersión en las mezclas poliméricas electrohiladas de CMC/PVA.

De acuerdo con estos resultados, se puede decir que se lograron obtener materiales híbridos nanofibrosos SMON-CMC/PVA, corroborando de esta manera la hipótesis planteada en este trabajo de tesis, la cual propone que mediante la dispersión de nanopartículas de magnetita en mezclas poliméricas de carboximetil-celulosa y alcohol polivinílico, es posible la síntesis de materiales híbridos nanofibrosos a partir de la técnica de electrohilado, cuyas características físicas y morfológicas son modulables.

## INTRODUCCIÓN GENERAL

El surgimiento de la nanotecnología ha hecho posible el desarrollo de nuevas tecnologías, siempre en la búsqueda de solucionar problemas sociales, del medio ambiente y de confort. El desarrollo de estas tecnologías es posible a través del control de las propiedades físicas y químicas de las nanoestructuras. Este control es posible única y exclusivamente bajo cierto tamaño crítico (tradicionalmente por debajo de 100 nm), por debajo del cual los fenómenos cuánticos (tales como confinamiento cuántico, efecto túnel, entre otros) cobran relevancia; y modifican las propiedades de los así llamados materiales nanoestructurados. Por ejemplo, sustancias opacas a escala micrométrica se vuelven transparentes (cobre); materiales inertes se transforman en catalizadores (platino); materiales estables se transforman en combustibles (aluminio); o algunos materiales conductores, como el oro, se vuelven semiconductores y cambian de color.

La tecnología desarrollada a partir de materiales nanoestructurados cubre diversas industrias, como lo son la electrónica, a manera de dispositivos de alta densidad para el almacenamiento de información y procesamiento; la energética, a manera de dispositivos de almacenamiento, producción y conversión de energía; procesamiento y almacenaje de los alimentos perecederos; así como también en el cuidado del medio ambiente (limpieza de aguas residuales y purificación del aire) y cuidado de la salud. En este último, los materiales nanoestructurados han encontrado potenciales aplicaciones en el tratamiento terapéutico y de diagnóstico de diversas enfermedades.

Por ejemplo, en el tratamiento del cáncer, los métodos terapéuticos más empleados para la destrucción de células cancerígenas son por quimioterapia, radioterapia y cirugía; así como también algunos otros métodos menos empleados como la terapia génica. La quimioterapia, es una técnica terapéutica que consiste en la administración de sustancias químicas

(fármacos antineoplásicos) en su mayoría por vía intravenosa. El segundo método, la radioterapia, es una forma de tratamiento basada en el empleo de radiaciones ionizantes, por lo general rayos x, sobre el tumor, destruyendo las células malignas y así impidiendo su crecimiento y reproducción. Mientras que los métodos quirúrgicos son una práctica operatoria quirúrgica para la extracción del tumor. Sin embargo, dichos tratamientos conllevan efectos secundarios que son perjudiciales para la salud de los pacientes. Al respecto, en los últimos años ha surgido un gran interés en la obtención de materiales nanoestructurados, conocidos más específicamente como materiales híbridos nanoestructurados (MHN). Un material híbrido nanoestructurado se define como aquel material que está formado por dos o más materiales distintos (orgánico/inorgánico) a escala nanométrica, en el cual ambos materiales interactúan a nivel molecular ya sea química o físicamente, a diferencia de una mezcla física como las formadas en un material compuesto.

De entre estos materiales híbridos nanoestructurados desarrollados se encuentran aquellos a base de nanopartículas magnéticas como óxidos de hierro (magnetita y maghemita) o ferritas cobalto/manganeso y recubrimientos orgánicos (biopolímeros). Tales materiales exhiben un comportamiento superparamagnético a escalas nanométricas, haciendo posible su manipulación a través de un campo magnético externo. Dicha propiedad magnética de las nanopartículas, ha sido intensamente investigada por la comunidad científica en busca de nuevas alternativas en el tratamiento terapéutico y de diagnóstico de tumores cancerígenos, en la que los efectos secundarios asociados a los métodos convencionales se minimizan o suprimen por completo. En el caso del tratamiento terapéutico, este tipo de sistemas magnéticos pueden ser utilizados en el tratamiento por hipertermia [4-7], entrega localizada de fármacos y de liberación de genes [1-4]. Mientras que para el caso de diagnóstico, estos sistemas se han investigado como agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética (MRI, por sus

siglas en ingles) para la detección de tumores [4, 8, 60,] y separación magnética de entidades biológicas [4].

Específicamente, el tratamiento por hipertermia consiste en la destrucción de las células cancerígenas a través del incremento localizado de la temperatura en el tejido cancerígeno. En este sentido, las nanopartículas magnéticas son capaces de generar calor de manera localizada como resultado de la oscilación de sus momentos magnéticos bajo la acción de un campo magnético alternante. Por otra parte la entrega localizada de fármacos proporciona una manera más eficiente de llevar a cabo el tratamiento de tumores, en la cual los fármacos pueden ser cargados a la superficie de las nanopartículas magnéticas y ser dirigidos a las áreas de interés a través de un campo magnético externo controlado, donde posteriormente pueden liberar el fármaco como respuesta a un cambio de temperatura o pH. Por consiguiente, tanto el control de las propiedades magnéticas de las nanopartículas, como su funcionalización con moléculas biocompatibles, resultan sumamente importantes para su uso en alguna de estas vertientes de desarrollo tecnológico.

En base a esto, se ha sugerido el desarrollo de este tipo de materiales híbridos a manera de estructuras nanofibrosas. Debido a su alta área superficial, estas nanoestructuras son capaces de alojar nanopartículas magnéticas (vía la adsorción de las nanopartículas con los grupos funcionales de las nanofibras); así como también moléculas de fármacos que pueden liberar de manera controlada. Este tipo de arquitecturas facilita una actividad dual en la supresión de tejido cancerígeno ya sea por hipertermia o entrega de fármaco, y minimiza la dosis de fármacos suministrados durante la quimioterapia [22]. Dicho esto, en este trabajo de tesis se propone el desarrollo de materiales híbridos nanoestructurados basados en nanopartículas magnéticas de magnetita estabilizadas en nanofibras poliméricas CMC/PVA, cuyas características físicas y morfológicas sean modulables.

## **CAPITULO 1.**

### **ANTECEDENTES**

#### **1.1. Introducción**

La síntesis y caracterización de nanoestructuras ha hecho posible el desarrollo de dispositivos útiles para la solución de problemas sociales como el cuidado de la salud y el medio ambiente. Al respecto, se pueden mencionar dispositivos útiles para la medicina terapéutica y de diagnóstico, purificación del aire y aguas residuales. Específicamente, el uso de nanoestructuras en el área médica ha motivado numerosos reportes relacionados a la preparación de sistemas de dosificación y entrega localizada de fármacos, terapia genética y de RNA interferente, ingeniería de tejidos, agentes de contraste para resonancia magnética e inductores de hipertermia, por mencionar algunos [1-4].

En la literatura se ha sugerido el uso de materiales híbridos basados en nanoestructuras magnéticas de óxidos metálicos y polímeros inteligentes para la obtención de dispositivos para entrega de fármacos, cuya respuesta de liberación pueda activarse a través de cambio en pH o temperatura [4, 5]. También se ha documentado el uso de estos materiales híbridos magnéticos para el desarrollo de inductores de hipertermia localizada, como alternativa para el tratamiento del cáncer [5-7]. No obstante, uno de los aspectos importantes a considerar para el uso de estos materiales híbridos nanoestructurados en alguna de las aplicaciones médicas antes mencionadas, es el control de sus propiedades magnéticas, tanto intrínsecas como las debidas a la interacción o acoplamiento entre partículas. Es bien sabido que el uso de este tipo de sistemas magnéticos es deseable siempre y cuando las partículas que los componen sean capaces de exhibir propiedades afines a las denominadas partículas de un solo dominio magnético, tales como el

superparamagnetismo; y que son altamente dependiente del tamaño, así como de la dispersión de su tamaño de partícula y morfología [7, 8].

A su vez, el desarrollo de materiales nanofibrosos ha sido motivo de numerosos reportes, en consideración de las ventajas que estos presentan respecto a su contraparte en bulto, como lo son su alta relación superficie/volumen y su porosidad. Ambas características permiten su uso en aplicaciones especializadas, como en membranas multifuncionales, nanofiltros, andamios para ingeniería de tejidos, vendajes para heridas, sistemas de entrega de fármacos, entre otros [9, 10]. Los materiales nanofibrosos están basados comúnmente en polímeros orgánicos, ya que estos presentan importantes características mecánicas y de solubilidad, así como facilidad para su procesamiento.

De acuerdo a la literatura, la síntesis de materiales nanofibrosos basados en polímeros puede lograrse mediante rutas como la separación de fases, autoensamblaje y el electrohilado [11-14]. De entre estas aproximaciones, la técnica de electrohilado es preferida debido al bajo costo del equipo de procesamiento; versatilidad para la producción de nanofibras de distintos polímeros; así como la producción de materiales nanofibrosos en un solo y simple paso. En consideración de esto, la técnica de electrohilado se ha usado para la síntesis de un gran número de materiales nanofibrosos basados en polímeros naturales y sintéticos, cuyas características morfológicas y fisicoquímicas pueden modularse a partir del control de los parámetros de síntesis. Más aún, se ha reportado la síntesis de materiales híbridos nanofibrosos basados en nanopartículas de metales preciosos como la plata, estabilizadas en nanofibras de poliacrilonitrilo, alcohol polivinílico (PVA), carboximetil-celulosa, o mezclas PVA/CMC [15-19]; o en nanopartículas magnéticas de óxidos metálicos, como la magnetita (SMON), estabilizadas en nanofibras de DNA, poliimida o ácido poli-(láctico-co-glicólico) (PGLA) [20-22]. De entre estas aproximaciones se puede destacar la síntesis de

nanoestructuras híbridas basadas en nanofibras de PGLA y SMON para el desarrollo de dispositivos endoscópicos para tratamiento de cáncer, vía la hipertermia [22].

En este capítulo se expondrán los antecedentes que motivaron este trabajo de investigación en el siguiente orden. Primeramente se describirán las propiedades magnéticas de las nanoestructuras. Posteriormente se abordarán las metodologías comúnmente empleadas para la síntesis de nanoestructuras y materiales híbridos basados en SMON y biopolímeros. Luego se describirá a detalle el proceso de electrohilado y su uso para la obtención de materiales híbridos. Finalmente se expondrá la hipótesis que fundamenta este trabajo de investigación, así como su objetivo.

## **1.2. Propiedades magnéticas de nanoestructuras**

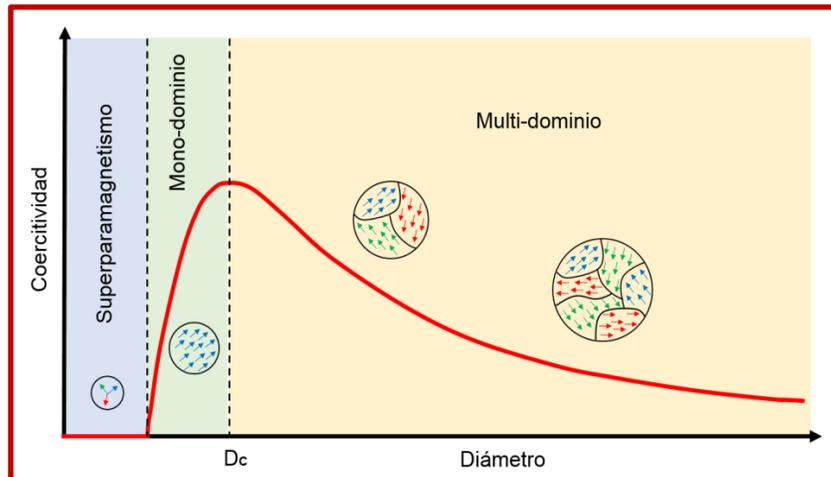
El desarrollo de nanoestructuras magnéticas es un área de interés para la comunidad científica, principalmente debido a que su respuesta a campos magnéticos externos difiere sustancialmente de sus homólogos en bulto. La fuente de dicha variación es la reducción en el tamaño de cristal, la cual trae consigo al menos tres efectos inherentes a la nanoescala: (1) la reducción en la cantidad de dominios magnéticos a solo uno (partículas mono-dominio); (2) el incremento del impacto de los fenómenos superficiales sobre sus propiedades magnéticas; y (3) el incremento de la sensibilidad del orden magnético de los sistemas de nanopartículas a la temperatura. A continuación se abordarán las características de las nanoestructuras magnéticas.

### **1.2.1. Cristales mono-dominio y superparamagnetismo**

Los materiales ferromagnéticos (FM) y ferrimagnéticos (FRM) convencionales se encuentran constituidos de dominios magnéticos. Estos dominios se encuentran separados por paredes que tienen un ancho característico y una

energía asociada a su creación (energía magnetostática); y cuyo movimiento constituye su principal mecanismo de magnetización [23]. Sin embargo, a medida que el tamaño de cristal disminuye hacia uno crítico ( $D_c$ ), la formación de las paredes de dominio no es favorecida energéticamente, lo cual restringe el orden magnético al interior del cristal a un dominio magnético (partículas mono-dominio) [24]. Los cambios en la magnetización de materiales constituidos de este tipo de cristales ocurren a través de su coherente rotación, razón por la que usualmente se incrementa la magnitud de su coercitividad ( $H_c$ ), respecto a la de cristales multidominio [25].

A medida que el tamaño de cristal disminuye por debajo de este tamaño  $D_c$ , la magnitud de  $H_c$  puede tener un valor de cero (véase Figura 1), lo cual significa la pérdida de sus características histeréticas ( $H_c$  y remanencia,  $M_R$ ). Esto puede ocurrir incluso a una temperatura por debajo de la temperatura de Curie ( $T_c$ ) en nanoestructuras FR o FRM. La explicación de este fenómeno es que, a medida que el tamaño de cristal disminuye, la barrera energética que mantiene estable la orientación de su momento magnético es equiparada a la energía térmica del entorno en que se mide su respuesta, aún a bajas temperaturas ( $T < T_c$ ). Esto se manifiesta a manera de fluctuación del momento magnético de los cristales entre distintos estados metaestables de magnetización. Este comportamiento se denomina superparamagnetismo [24, 25]. La temperatura por encima de la cual el superparamagnetismo tiene lugar se denomina temperatura de bloqueo ( $T_B$ ) [24, 25].



**Figura 1.** Ilustración cualitativa del comportamiento de la coercitividad ( $H_c$ ) en sistemas de partículas ultrafinas en función del cambio en su tamaño, a una temperatura constante.

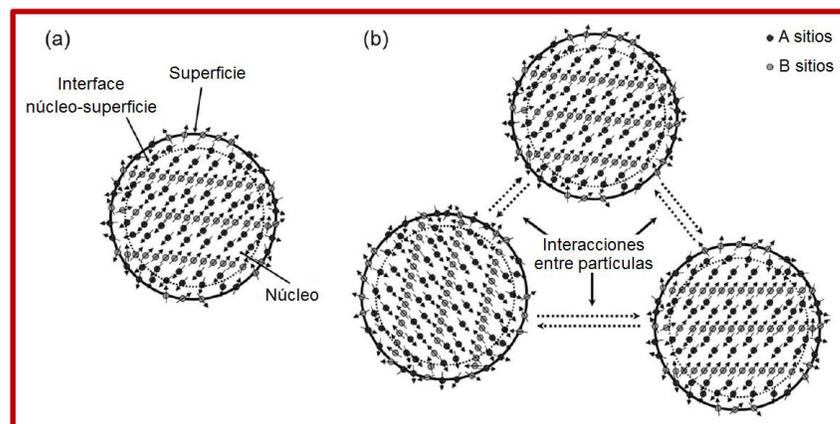
### 1.2.2. Efectos superficiales e interacciones entre partículas

Debido al reducido tamaño de las nanopartículas superparamagnéticas, un buen número de sus átomos o iones se encuentran en su superficie [26]. Por lo que la idea de un mono-dominio magnético formado por el alineamiento paralelo de todos los momentos magnéticos al interior de las nanopartículas no es del todo correcta; ya que existen espines superficiales desorientados. Esta configuración se presenta especialmente en SMON como la magnetita, dado que el orden de sus espines es dependiente de la distribución y coordinación de los cationes metálicos en los sitios octaédricos (A) y tetraédricos (B) disponibles en su estructura cristalina. La ruptura de enlaces, defectos superficiales y coordinación incompleta de cationes en la superficie desestabilizan el orden magnético al interior de las SMON.

En consecuencia, la magnetización de las SMON no es uniforme, siendo menos magnetizados los espines superficiales que los del núcleo de las nanopartículas [26]. Se ha modelado este perfil de magnetización de diferentes formas, y una de ellas sugiere que la capa de espines superficiales no

contribuye a la magnetización de las SMON [27]. Otros modelos sugieren una inclinación aleatoria en la orientación de los espines superficiales, como consecuencia de alteración de las interacciones antiferromagnéticas entre cationes en sitios A y B [28]. De acuerdo a este modelo, las SMON están constituidas de un núcleo en donde los espines presentan un alineamiento colineal y una superficie donde los espines presentan un ángulo de inclinación con respecto del orden magnético al interior; que depende de los espines vecinos más próximos [26].

Además, las interacciones entre nanopartículas en este tipo de sistemas son un ingrediente adicional para la desviación de sus propiedades magnéticas con respecto a las observadas en materiales en bulto [26]. Estas interacciones pueden inducir un estado de bloqueo “cooperativo” en la respuesta de los espines de las nanopartículas, evitando su relajación y restringiendo su orientación en una dirección preferencial. Esta orientación es dependiente del balance entre la energía de anisotropía de la nanopartícula y la energía de interacción con sus nanopartículas vecinas. Se ha sugerido que la interacción en este tipo de sistemas es principalmente de tipo dipolo-dipolo entre partículas no propiamente en contacto, y/o de interacción de intercambio a través de la interface de partículas en contacto (véase Figura 2) [26].



**Figura 2.** Ilustración esquemática de a) intercambio de espines núcleo-superficie y b) interacciones entre partículas dipolo-dipolo que guían la respuesta magnética de SMON [112].

La compleja relación entre los efectos superficiales y la interacción entre partículas, así como las características intrínsecas de su orden magnético, determinan las propiedades de un sistema de nanopartículas magnéticas. Debido a ello, es de sumo interés el conocimiento y control de las fuentes de modificación de sus propiedades magnéticas, a fin de diseñar sistemas de nanopartículas capaces de exhibir propiedades idóneas para su aplicación en el desarrollo nuevas tecnologías, como por ejemplo inductores de hipertermia o vehículos para la entrega de fármacos.

### **1.3. Síntesis de materiales híbridos nanoestructurados**

#### **1.3.1. Materiales híbridos basados en SMON**

De acuerdo a la literatura consultada, la síntesis de SMON se conduce a través de rutas tales como la microemulsión, poliol, sol-gel, co-precipitación, entre otras. Por ejemplo se ha documentado la preparación de nanopartículas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), manganeso ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) y magnesio ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) en microemulsiones de micelas inversa, usando surfactantes como el dodecilsulfato de sodio (NaDS), bis sulfosuccinato de 2-etilhexilo (AOT), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), el dodecilmencensulfonato de sodio (NaDBS) y Triton-X [29-38].

También, se ha reportado la síntesis de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en microemulsiones de micelas normales en medios acuosos, a partir de disoluciones de cloruro de Fe(II) y acetato de Co(II), o nitratos de Fe(II) y Co(II), utilizando NaDS como surfactante [38-41]. Además, se ha logrado la síntesis de SMON a través de la metodología del poliol, utilizando disoluciones de sales orgánicas, como los acetyl-acetonatos (acac) de Fe(III) y Co(II), en dioles como el 1, 2-hexadecanodiol y el dietilen-glicol, para la síntesis de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [42, 43].

Además, la ruta de co-precipitación se ha empleado para la preparación de materiales híbridos basados en matrices orgánicas de polímeros como PVA, poliestireno y algunos de sus co-polímeros como el poli[estireno-*b*-(etilen-co-butilen)-*b*-estireno)], poli-propileno, CMPO, TBP y quitosán, por mencionar algunos; y nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [44-58]. La síntesis de estos materiales híbridos se logra a través de la precipitación de cationes metálicos en disolución acuosa o en medios orgánicos luego de la adición de álcalis, como el hidróxido de sodio (NaOH) o de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

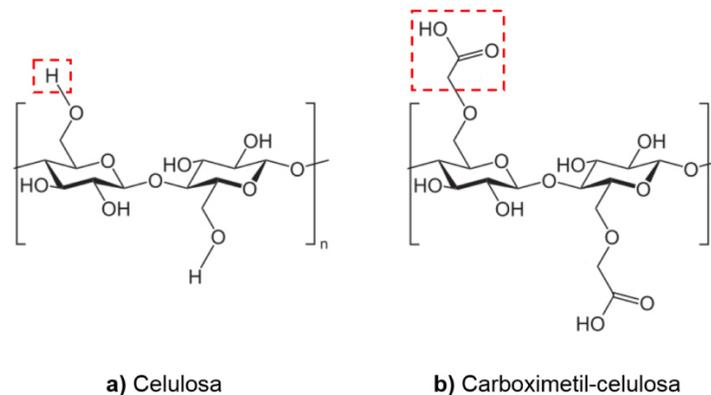
La ruta de co-precipitación se ha usado en la síntesis de nanopartículas útiles para sistema de la entrega localizada de fármacos y para contraste en MRI. En este sentido, se ha reportado el desarrollo de materiales híbridos basados en nanopartículas de magnetita recubiertas de complejos montmorillonita/N-(carboxiacil)/quitosán para la dosificación de paracetamol, por una ruta de cinco pasos, que involucra: (1) la síntesis de nanopartículas en medio acuoso por co-precipitación; (2) recubrimiento de las nanopartículas con quitosán; (3) funcionalización del quitosán con N-(carboxiacil); (4) formación de complejo montmorillonita/N-(carboxiacil)/quitosán; y (5) cargado de fármaco paracetamol [59].

También a través de la ruta de co-precipitación se han desarrollado materiales híbridos, cuya aplicación es multimodal, esto es como agente de contraste para MRI y como asistente en terapia para tratamiento de tumores. Estos materiales están basados en nanopartículas de magnetita y polietilenglicol (PEG), y fueron sintetizados siguiendo una ruta de tres pasos: (1) síntesis de nanopartículas; (2) funcionalización de nanopartículas con el fármaco anti-tumoral dorrubicina (DOX); y (3) recubrimiento de nanopartículas con PEG a través de ligandos acilhidrazona [60].

Además de los polímeros antes mencionados, se ha reportado que el polisacárido carboximetil-celulosa (CMC) es un excelente medio para la estabilización del tamaño y control de la dispersión de nanoestructuras, tales como nanopartículas de Au, Ag, Fe, Cu, Fe-Pd, Pd y SMON, por mencionar algunas [61-67]. Debido al interés de este trabajo de investigación, a continuación se abordarán algunos antecedentes respecto de la síntesis de materiales híbridos utilizando como matriz a la CMC.

### 1.3.2. Síntesis de materiales híbridos con matriz de CMC

La CMC es un polisacárido semi-sintético, derivado de la celulosa, que se obtiene luego de la sustitución parcial de los grupos hidroximetilos ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) nativos de la celulosa, por grupos carboximetilos ( $\text{CH}_2\text{COOH}$ ) (véase Figura 3) [68]. El grado de sustitución (DS, por sus siglas en inglés) de estos grupos funcionales es generalmente reportado como un promedio de grupos carboximetilos por unidad de monómero. Debido a esta sustitución, la CMC tiene un carácter polianiónico a pH por encima de 4, que se pierde por debajo de este valor, ya que sus grupos carboximetilos son susceptibles a protonarse [62].



**Figura 3.** Ilustración esquemática de la estructura molecular de a) la celulosa y su derivado, b) la carboximetil-celulosa.

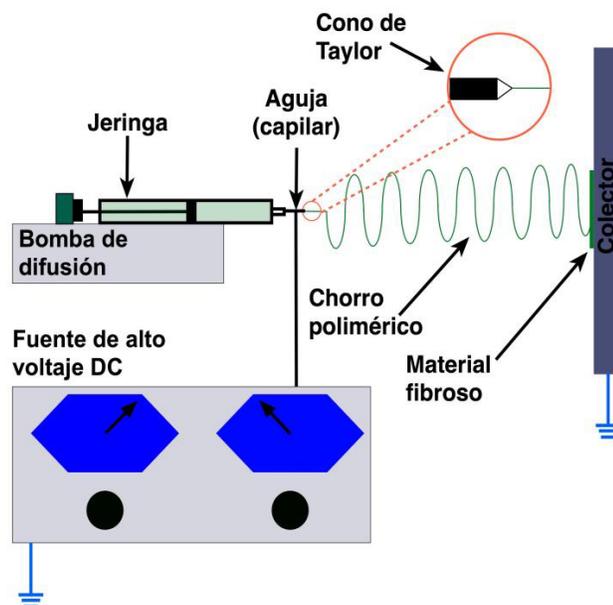
La CMC se comercializa comúnmente como una sal de sodio soluble en agua. Más aún, en disolución acuosa con otros cationes metálicos, los cationes de sodio pueden reemplazarse [69]. Esta característica ha sido útil para la síntesis de materiales compósitos basados en CMC y nanoestructuras de cobre (Cu), hierro (Fe) o plata (Ag), partiendo de los complejos de coordinación entre CMC y los cationes metálicos en cuestión [62-65]. Además, debido a la gran cantidad de grupos hidroxilo en su estructura molecular, la CMC se ha usado como agente reductor en la preparación de materiales compósitos basados en nanopartículas de plata (AgNPs), siguiendo una ruta de química verde [69]. Esta ruta de síntesis no usa o produce residuos tóxicos, además de que asegura una completa reducción de los iones precursores de las AgNPs; así como un excepcional control del tamaño de partícula.

Más aún, se ha documentado la síntesis de materiales híbridos nanofibrosos basados en polisacáridos como la CMC [19, 109]. Considerando el interés del presente trabajo de investigación, a continuación se abordará el estado del arte correspondiente al desarrollo de este tipo de materiales usando la técnica de electrohilado

#### **1.4. Electrohilado de materiales híbridos nanofibrosos basados en CMC**

La técnica de electrohilado se basa en el uso de fuerzas electrostáticas (coulombianas) para la generación de fibras poliméricas a partir de polímeros en solución polar o no polar. El equipo usado para la síntesis de nanofibras poliméricas está compuesto de un capilar a través del cual fluye la solución polimérica que se electrohilará; una bomba de difusión que controla el flujo de solución que pasa a través del capilar; una fuente de alto voltaje que provee de carga electrostática a la solución polimérica; y un colector conectado a tierra. La Figura 4 muestra una ilustración esquemática de este equipo.

El proceso de electrohilado da inicio una vez que la solución polimérica es polarizada de manera negativa por la fuente de alto voltaje. Esto provoca interacciones repulsivas entre las cargas en la solución y atractivas para con el colector conectado a tierra. Esto genera una fuerza tensil que actúa sobre la solución, la cual se elonga desde una gota de solución hasta formar una fibra. Esto ocurre una vez que la intensidad del campo eléctrico generado por la fuente en la solución supera su tensión superficial, y provoca la formación de un cono en la punta del capilar llamado “cono de Taylor”. Posteriormente, este cono se elonga y da lugar al denominado “chorro polimérico” que viaja hacia el colector. Mientras el chorro polimérico viaja por la atmósfera del experimento hacia el colector, éste experimenta un movimiento caótico que incrementa la distancia recorrida y el tiempo que tarda en llegar al colector [71]. Este fenómeno contribuye a la evaporación del solvente, y a la subsecuente depositación de nanofibras sobre el colector (véase Figura 4).



**Figura 4.** Representación esquemática en la que se ilustra el equipo comúnmente usado para el electrohilado de nanofibras.

Como se documenta en la literatura, se ha usado la técnica de electrohilado para producir nanofibras de polisacáridos como la celulosa y algunos de sus derivados, como lo son el acetato de celulosa, etil-celulosa y la CMC [11, 73, 74]. El desarrollo de este tipo de materiales se ha enfocado a la medicina regenerativa, debido a su biocompatibilidad y biodegradación [71, 75, 76]. De entre estos polisacáridos, la CMC se ha convertido en un polímero muy importante en la preparación de materiales nanofibrosos debido a su naturaleza polielectrolítica, biocompatibilidad [77, 78].

No obstante, los polisacáridos como la CMC tienen una intrincada estructura molecular y grupos funcionales que provocan que sus soluciones tengan una alta tensión superficial y viscosidad; y la magnitud de ambos parámetros dificultan su electrohilado [79, 109]. A fin de superar este inconveniente, se ha propuesto la preparación de mezclas poliméricas basadas en polisacáridos y polímeros con características tensoactivas, como lo son el óxido de polietileno (PEO) o PVA. Al respecto se ha reportado que el uso de estos polímeros mejora de manera sustancial la “hilabilidad” de los polisacáridos, cuando son agregados a sus soluciones en diferentes relaciones en peso [75, 77, 80, 109].

Sin embargo, a la fecha existen muy pocos reportes respecto a la preparación de materiales nanofibrosos basados en polisacáridos como la CMC; y en la mayoría de estos reportes se documenta la obtención de materiales nanofibrosos compuestos de fibras de entre 300 y 500 nm de diámetro, con defectos morfológicos significativos [77]. Su “gran” diámetro y defectos morfológicos disminuyen la relación superficie/volumen de las fibras y limita su uso en aplicaciones como las antes mencionadas. Más aún, de acuerdo a la literatura consultada, el desarrollo de materiales nanofibrosos basados en SMON se ha limitado al electrohilado de polímeros como la poliimida y el PGLA, u otras estructuras orgánicas como el DNA [20-22]. Las rutas seguidas para la preparación de este tipo de materiales involucra la dispersión de SMON, como la magnetita, en soluciones de estos polímeros; y su posterior

electrohilado. La síntesis de las SMON es conducida a través de la descomposición térmica de sales orgánicas de hierro, en medios orgánicos y en presencia de dioles (método polioliol) [21, 22].

Considerando los antecedentes expuestos en este capítulo, y que motivaron este proyecto de investigación, a continuación se presenta la hipótesis que sustenta este trabajo de tesis, así como su objetivo.

## **1.5. Hipótesis y objetivo**

### **1.5.1. Hipótesis**

Mediante la dispersión de nanopartículas de magnetita en mezclas poliméricas de carboximetil-celulosa y alcohol polivinílico, es posible la síntesis de materiales híbridos nanofibrosos a partir del método de electrohilado, cuyas características físicas y morfológicas son modulables.

### **1.5.2. Objetivo**

Desarrollo de un material híbrido nanofibroso por el método de electrohilado basado en nanopartículas magnéticas de magnetita estabilizadas en nanofibras de mezclas poliméricas de carboximetil-celulosa y alcohol polivinílico, cuyas características físicas y morfológicas establezcan las bases para la obtención de novedosos materiales magnéticos nanofibrosos.

## **CAPITULO 2. EXPERIMENTACIÓN**

### **2.1. Introducción**

Como se indicó en el capítulo anterior, el presente trabajo de tesis tiene como objetivo el desarrollo de materiales híbridos nanofibrosos basados en nanopartículas de magnetita (SMON) estabilizada en nanofibras de mezclas poliméricas de CMC y PVA. De manera general, estos materiales se obtuvieron a partir de una ruta de síntesis de tres pasos: (1) síntesis de las nanopartículas de magnetita por el método de coprecipitación; (2) dispersión de las nanopartículas en mezclas poliméricas acuosas de CMC/PVA; (3) electrohilado de las dispersiones para la obtención de nanofibras SMON-CMC/PVA.

En este capítulo se expondrá a detalle la metodología de síntesis que se siguió para la preparación de estos materiales híbridos nanofibrosos; así como los protocolos seguidos para el estudio de sus características cristalinas, morfológicas y magnéticas.

### **2.2. Metodología de síntesis**

#### **2.2.1. Materiales utilizados**

Para la síntesis de las nanopartículas de magnetita se utilizaron como precursores de grado reactivo sales inorgánicas de cloruro ferroso tetrahidratado ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) y cloruro férrico hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); ambos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y usados tal como se recibieron. Como álcali para la precipitación de las nanopartículas se utilizó hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 29.5 %), adquirido de CTR Scientific, y como disolvente de las sales metálicas se utilizó agua desionizada (Barnstead EASYpure II system,  $\rho = 13 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ).

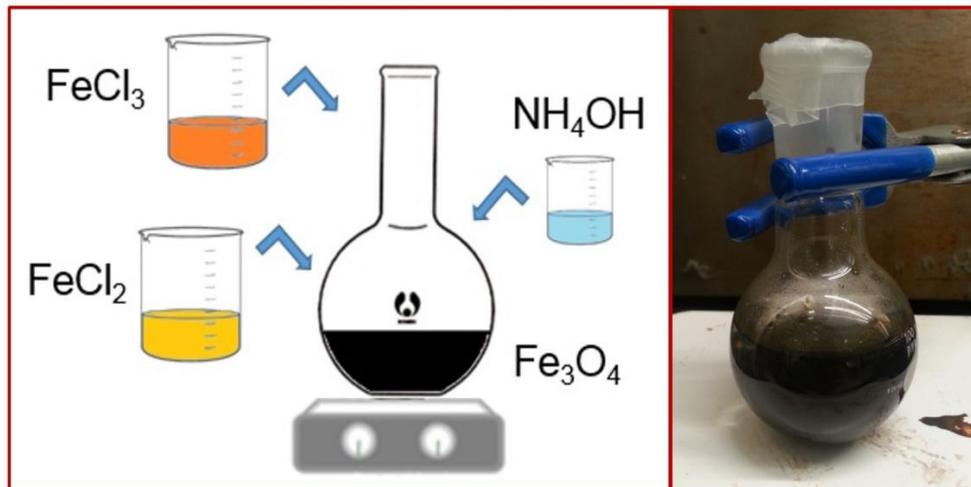
Para la preparación de los materiales híbridos nanofibrosos se utilizaron reactivos como el PVA con un grado de hidrólisis del 98% y peso molecular de  $M_w = 126$  kDa (HMW-PVA), PVA con grado de hidrólisis del 87-89% y peso molecular de  $M_w = 13-23$  kDa (LMW-PVA), y CMC con DS = 1.2 y peso molecular de  $M_w = 250$  kDa; que fueron adquiridos de la compañía Sigma-Aldrich.

### 2.2.2. Síntesis de nanopartículas de magnetita SMON

La síntesis de las nanopartículas de magnetita se realizó por la ruta de coprecipitación, usando una disolución acuosa de las sales de hierro  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  y  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , con una relación molar de Fe(II):Fe(III) de 1:2. De acuerdo a los cálculos realizados, así como a la evidencia experimental obtenida de experimentos exploratorios, la precipitación de la fase sólida en esta reacción se logra luego de agregar rápidamente 6 mL de la disolución acuosa de  $NH_4OH$  usada en este trabajo de investigación. La Tabla 1 muestra las cantidades de reactivo usadas para la preparación de magnetita de acuerdo a la ruta seguida por H. S. Lee et al. [81].

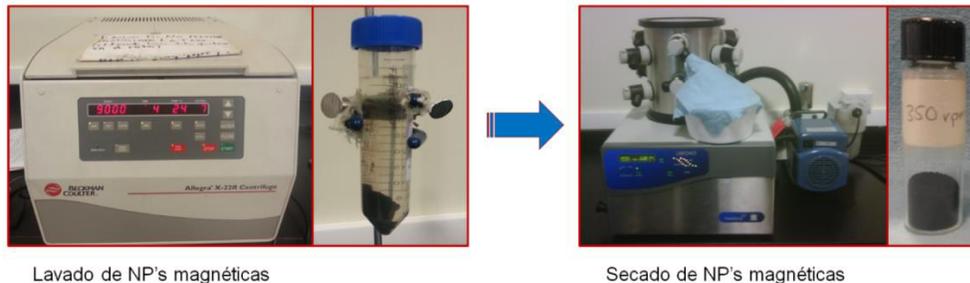
**Tabla 1.** Reactivos usados para la síntesis de las nanopartículas de magnetita SMON.

Reactivos	Masa (g)	Volumen (mL)
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	0.99	-
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	2.43	-
Agua desionizada	-	80
$NH_4OH$	-	6



**Figura 5.** Representación esquemática de la ruta seguida para la síntesis de las nanopartículas de magnetita SMON. La foto a la derecha muestra el producto resultante de la síntesis.

La reacción de síntesis se llevó a cabo en un matraz de fondo redondo a temperatura ambiente, bajo condiciones de agitación continua a 350 rpm; en el cual primeramente se agregaron las disoluciones de sales de hierro, y posteriormente la disolución de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Inmediatamente después de agregada esta última disolución, la disolución en el reactor se tornó de color oscuro y turbia, indicando la precipitación de una fase sólida que se agito durante 1 hora. La Figura 5 muestra un esquema en el que se ilustra la manera en que se realizó la síntesis de las nanopartículas de magnetita. Una vez que en la terminada la reacción, el producto de la síntesis fue lavado en repetidas ocasiones con agua desionizada, realizando operaciones sucesivas de enjuague y centrifugada a 9000 RPM, hasta que el agua de lavado alcanzó un pH de 7. Finalmente, el producto obtenido se congeló con ayuda de  $\text{CO}_2$  sólido a fin de liofilizarlo a una presión de 0.160 mbar. La Figura 6 muestra un esquema del proceso de lavado y secado de la muestra de nanopartículas de magnetita.



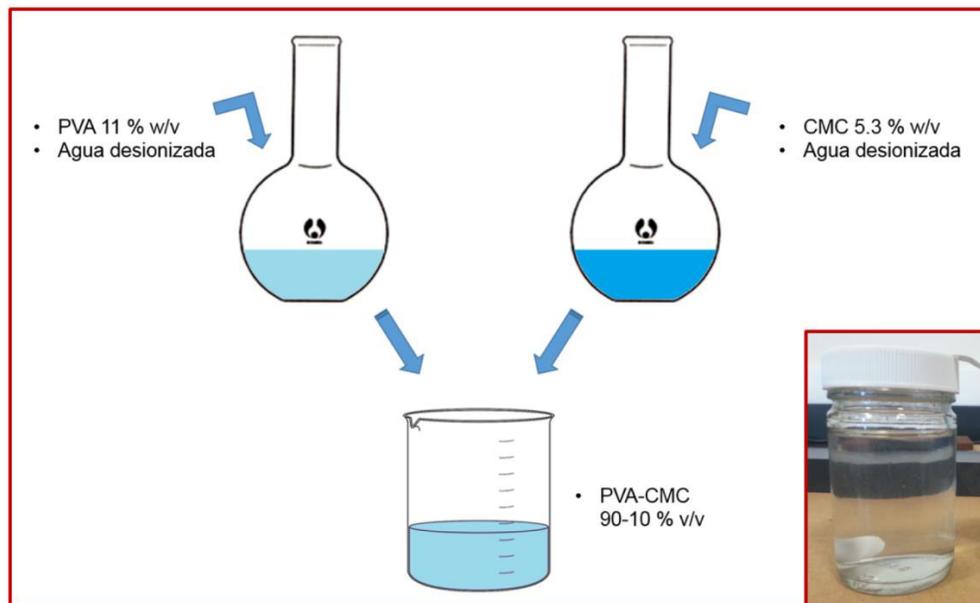
**Figura 6.** Representación esquemática de la ruta seguida el lavado y secado del producto resultante de la síntesis.

### 2.2.3. Síntesis de material nanofibroso CMC/PVA

A fin de establecer las diferencias morfológicas de los materiales híbridos nanofibrosos propuestos en este trabajo, primeramente se realizó la síntesis de nanofibras de la mezcla polimérica CMC/PVA a una razón peso/peso de 0.05. De acuerdo a la literatura consultada, así como a resultados de experimentos exploratorios, esta mezcla polimérica es la que muestra la mejor hilabilidad en términos del proceso de electrohilado [19]; razón por la que todos los materiales nanofibrosos desarrollados en este trabajo de tesis se sintetizaron usando esta relación.

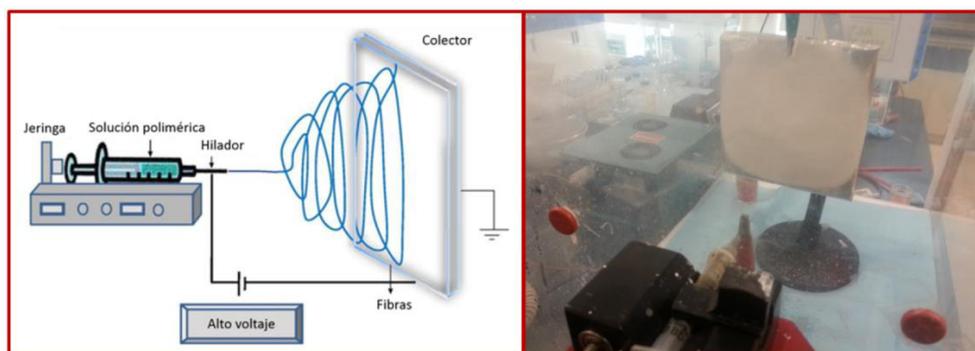
La preparación de los materiales nanofibrosos CMC/PVA se realizó de la siguiente manera. Primeramente se preparó una disolución acuosa de PVA al 11 p/v % (g/mL) en agua desionizada, combinando HMW-PVA:LMW-PVA a una relación en peso de 1:1. De acuerdo a la literatura consultada, la mezcla de PVA de distintos pesos moleculares y grados de hidrólisis mejora la hilabilidad de sus disoluciones, sin la necesidad de agregar tensoactivos para su electrohilado [82]. La preparación de la disolución de PVA se logró disolviendo 2.75 mg de cada PVA en 50 mL de agua desionizada a una temperatura de 90 °C y agitación constante durante aproximadamente 1.5 horas. Posteriormente y por separado, se preparó una disolución acuosa de CMC al 5.3 p/v %, disolviendo 5.3 mg del polímero en 100 mL de agua

desionizada bajo condiciones ambiente y agitación magnética. Una vez preparadas, ambas disoluciones se mezclaron a una relación en volumen CMC:PVA de 1:9 vol., esta muestra se designó con el nombre de M10. La Figura 7 muestra la representación esquemática de este proceso.



**Figura 7.** Representación esquemática de la preparación de la mezcla polimérica CMC/PVA. La fotografía en la esquina inferior derecha muestra la mezcla polimérica preparada.

La mezcla resultante se transfirió a una jeringa de 5 mL con una aguja de punta plana de calibre 21, de donde se electrohiló la mezcla polimérica CMC/PVA a un voltaje de 15 kV entre la punta de la aguja (cátodo) y el colector (ánodo), provisto por una fuente high voltage DC power supply, 0–30 kV, Gamma High Voltage Research Inc., USA; usando una distancia entre cátodo y ánodo de 10 cm; y un flujo de mezcla polimérica de 0.5 mL/hr, que fue controlado por una bomba de difusión New Era Pump System, Inc., USA. En la Figura 8 se esquematiza el proceso de electrohilado, y se muestra una fotografía del material nanofibroso depositado durante su electrohilado.



**Figura 8.** Imagen en la que se muestra, a la izquierda, un esquema en el que se ilustra el proceso de electrohilado [70]; y a la derecha, una fotografía del material nanofibroso CMC/PVA durante su electrohilado.

#### **2.2.4. Síntesis de materiales híbridos nanofibrosos SMON-CMC/PVA**

La síntesis de los materiales híbridos nanofibrosos SMON-CMC/PVA se condujo haciendo uso de la mezcla polimérica cuya CMC/PVA preparación fue descrita en la sección anterior; pero incorporando las SMON preparadas de acuerdo a la metodología indicada en la sección 2.2.2. La dispersión de las SMON en la mezcla polimérica CMC/PVA se llevó a cabo agregando éstas a la mezcla polimérica en las proporciones reportadas en la Tabla 2. Las SMON se dispersaron mediante ultrasonido en tres ciclos de 5 minutos cada uno, usando un desmembrador de punta de acero inoxidable, controlado por un homogeneizado tipo Teckman a una amplitud de 90%. Las dispersiones obtenidas se transfirieron a jeringas de 5 mL con una aguja de punta plana de calibre 21 a fin de electrohilarlas bajo las condiciones descritas en la sección 2.2.3.

**Tabla 2.** Muestras de material híbrido nanofibroso SMON-CMC/PVA

<b>Muestra</b>	<b>Volumen mezcla CMC/PVA 11 p/v % (mL)</b>	<b>Masa SMON (mg)</b>
MHN01	10	2
MHN02	10	4
MHN03	10	6
MHN04	10	8
MHN05	10	10

### **2.3. Caracterización**

Las muestras de SMON, nanofibras CMC/PVA y materiales híbridos nanofibrosos SMON-CMC/PVA se caracterizaron por las técnicas de difracción de rayos x (XRD); microscopia electrónica de transmisión (TEM) y barrido (SEM); espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) y espectroscopia Raman (Raman); y magnetometría. A continuación se detalla la manera en que se emplearon estas técnicas para el estudio de las características cristalinas, morfológicas y magnéticas de los materiales sintetizados.

#### **2.3.1. Difracción de rayos x (XRD)**

Las SMON sintetizadas se caracterizaron por XRD en un difractómetro Bruker, modelo D8 Advance, usando un ánodo de Cu en un intervalo de entre 10 y 90°. Este análisis se realizó con la finalidad de corroborar la fase cristalina de las SMON sintetizadas por coprecipitación. El espécimen analizado fue el polvo obtenido de la manera descrita en la sección 2.2.2.

#### **2.3.2. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)**

Las SMON sintetizadas se caracterizaron por TEM usando técnicas de imagen en campo claro (BF) y difracción de electrones (SAED), en un microscopio de

emisión de campo FEI, modelo Titan G<sup>2</sup> 80-300, a un voltaje de aceleración de 300 kV. Este análisis se realizó con la finalidad de estudiar las características cristalinas y morfológicas de las SMON obtenidas por coprecipitación. El espécimen usado en esta técnica se preparó dispersando la muestra de SMON en un medio de etanol mediante ultrasonido, para posteriormente tomar una alícuota de dicha dispersión y verterla en una rejilla de cobre recubierta con una película de carbón (lacey carbon grid).

### **2.3.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

Los materiales nanofibrosos CMC/PVA y los híbridos nanofibrosos SMON-CMC/PVA se caracterizaron por SEM usando la señal de electrones secundarios (eSEC), en un microscopio de emisión de campo FEI, modelo Nova NanoSEM. Este análisis se realizó con la finalidad de evaluar las características morfológicas de las nanofibras en cada material, así como para estimar la distribución estadística de su diámetro.

### **2.3.4. Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) y Raman**

Los materiales nanofibrosos CMC/PVA y los híbridos nanofibrosos SMON-CMC/PVA se caracterizaron por las técnicas espectroscópicas de FT-IR y Raman en espectrómetros marca Thermo-Scientific, modelo Nicolet 6700 y DRX Raman microscope, respectivamente. Ambos estudios se realizaron usando como especímenes los materiales nanofibrosos obtenidos del electrohilado, con la finalidad de evaluar la interacción entre los grupos funcionales de CMC y PVA, así como también la interacción de las SMON con ambos polímeros.

### **2.3.5. Magnetometría**

Las características magnéticas de los materiales híbridos nanofibrosos SMON-CMC/PVA se evaluaron en un magnetómetro Quantum Design, modelo

MPMS3. La caracterización magnética de las muestras se realizó a través de la medición de:

- Curvas de la magnetización en función de la temperatura obtenidas bajo las condiciones de enfriamiento a cero campo aplicado (ZFC) y de enfriamiento a campo aplicado (FC), en un intervalo de temperatura de entre 1.8 y 300 K, a campo aplicado de 100 Oe.
- Curvas de magnetización en función del campo a temperaturas de 1.8 y 300 y en un intervalo de campo magnético de entre 70 kOe y -70 kOe.
- Curvas de termoremanencia (TRM) en un intervalo de temperatura de entre 1.8 y 350 K.

## **CAPITULO 3.**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **3.1. Introducción**

En este se expondrán los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales híbridos nanofibrosos desarrollados a través de la metodología planteada en el capítulo anterior. Primeramente se plantearán y discutirán las características morfológicas, tanto de las SMON como de las nanofibras que constituyen a los materiales híbridos, considerando para ello la relación SMON/CMC de cada muestra. Luego, se presentará el estudio de las interacciones entre SMON, CMC y PVA que constituyen a los materiales híbridos nanofibrosos. Finalmente se abordaran las características magnéticas de los materiales desarrollados.

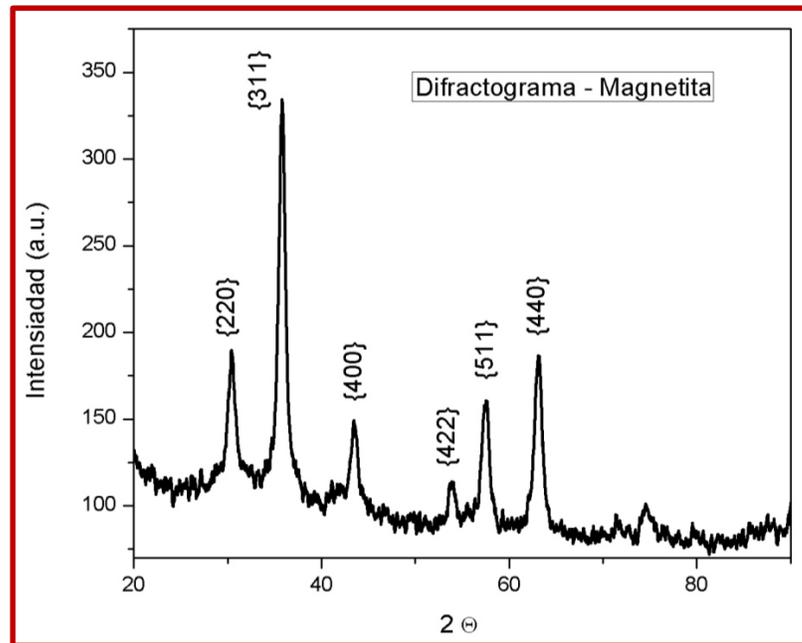
#### **3.2. Características cristalinas y morfológicas**

##### **3.2.1. Cristalinidad y morfología de las SMON**

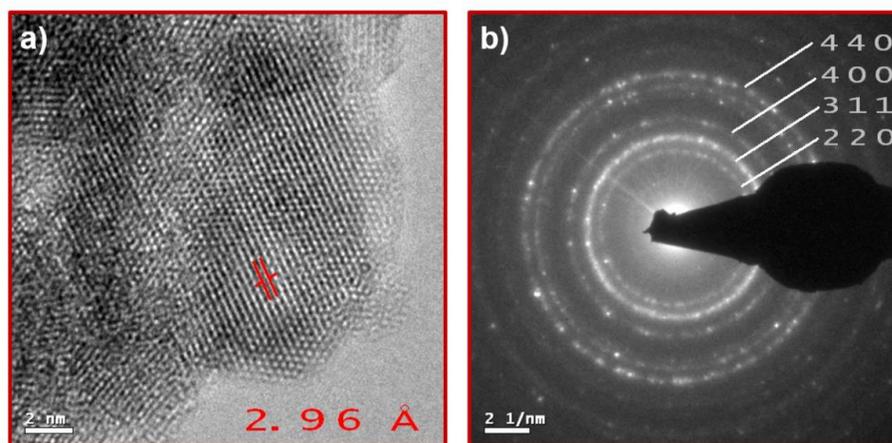
La determinación de la estructura cristalina de las nanopartículas de magnetita sintetizadas se realizó mediante la técnica de difracción de rayos x (XRD). La Figura 9 muestra el patrón de difracción obtenido de dicha muestra, y en el que es posible identificar “reflexiones” asociadas a las familias de planos {220}, {311}, {400}, {422}, {511} y {440}, reportadas para la estructura cristalina de espinel inversa atribuida a la magnetita  $Fe_3O_4$  (véase JCPDS 19-0629).

También se estudiaron las características cristalinas y morfológicas de las SMON por microscopia electrónica de transmisión TEM, usando las técnicas de imagen BF y SAED. La Figura 10 a) muestra una imagen de BF obtenida en alta magnificación, en la que se identifica un arreglo atómico regular, cuyo espaciamiento es de 2.96 Å; y que es característico de la familia de planos de

{220}. El patrón SAED mostrado en la Figura 10 b) confirma la estructura cristalina de las nanopartículas obtenidas, ya que en él se observan reflexiones atribuibles a las familias de planos {220}, {311}, {400} y {440} de la estructura cristalina de la magnetita.

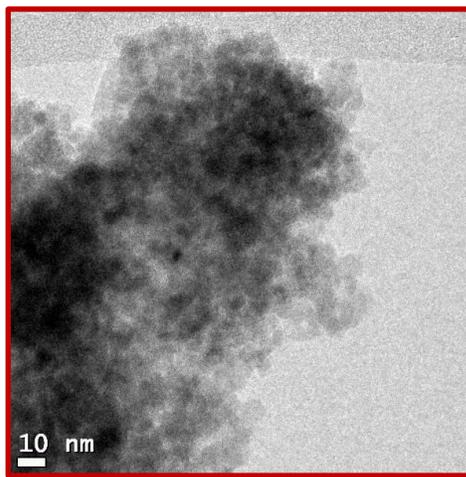


**Figura 9.** Difractograma de difracción de rayos x de las nanopartículas de magnetita SMON.



**Figura 10.** Imágenes de TEM de las SMON, a) imagen de campo claro a altas magnificaciones y b) patrón de difracción de electrones de la magnetita.

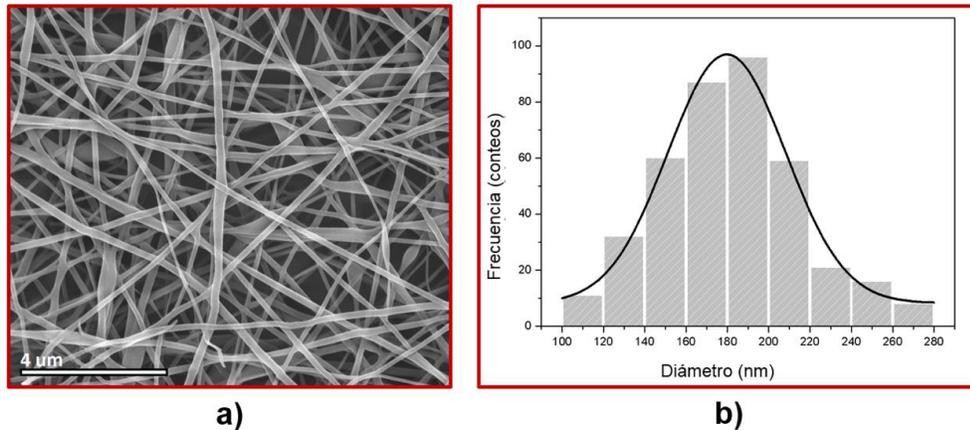
Por otra parte, en la Figura 11 se presenta una imagen BF obtenida de TEM en la que se muestra que las nanopartículas de magnetita tienen una morfología irregular, además de encontrarse aglomeradas, lo que se atribuye a la atracción de los dipolos magnéticos y su inestabilidad coloidal. Esto es de esperarse, ya que durante la reacción de síntesis de las SMON no se utilizó ningún agente estabilizante que le confiera una estabilidad estérica y evitara su aglomeración.



**Figura 11.** Imagen de TEM de campo claro de las SMON.

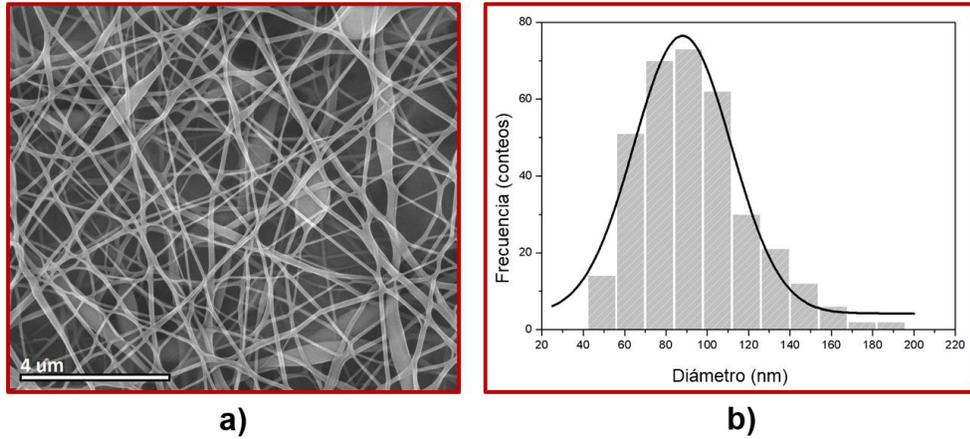
### **3.2.2. Morfología de las nanofibras en el material híbrido**

El estudio de las características morfológicas de los materiales híbridos nanofibrosos se llevó a cabo mediante SEM, usando la técnica de imagen eSEC. En la Figura 12 a) se muestra una imagen obtenida de M10 (CMC:PVA 1:9 vol.), en la que se observa que las nanofibras presentan una morfología regular y casi libre de defectos. La Figura 12 b) muestra la distribución de diámetro de fibra, obtenida de la medición de al menos 300 fibras y posterior ajuste a la estadística de Gauss. De este ajuste se obtiene un diámetro medio de 180 nm, y una desviación estándar de 57 nm. Esta desviación es amplia, ya que el diámetro varía desde 110 hasta 270 nm.



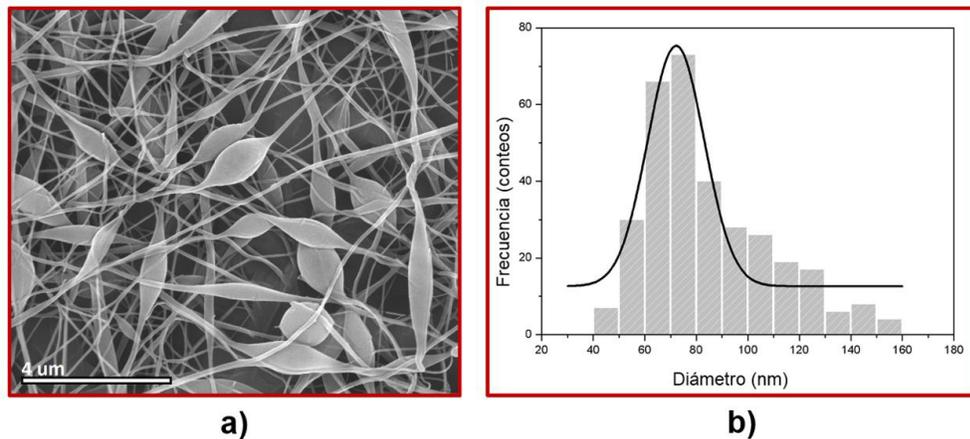
**Figura 12.** Imagen de a) SEM de las nanofibras de M10 (CMC:PVA 1:9 vol.) y b) distribución de diámetros de las mismas nanofibras.

Por otra parte, la Figura 13 a) muestra la imagen de eSEC obtenida de la muestra MHN01 en la que se observa que una morfología libre de defectos, análoga a la obtenida de la muestra M10 (nanofibras sin SMON). No obstante, como se observa en la Figura 13 b), el diámetro medio obtenido de la medición y ajuste de esta muestra es de 88 nm, y una desviación estándar de 47 nm. Este resultado muestra una clara disminución en el diámetro de las nanofibras obtenidas del electrohilado de la mezcla CMC/PVA en presencia de SMON; además de una distribución de diámetro ligeramente más estrecha que la obtenida para M10, y que varía de entre 49 y 189 nm.



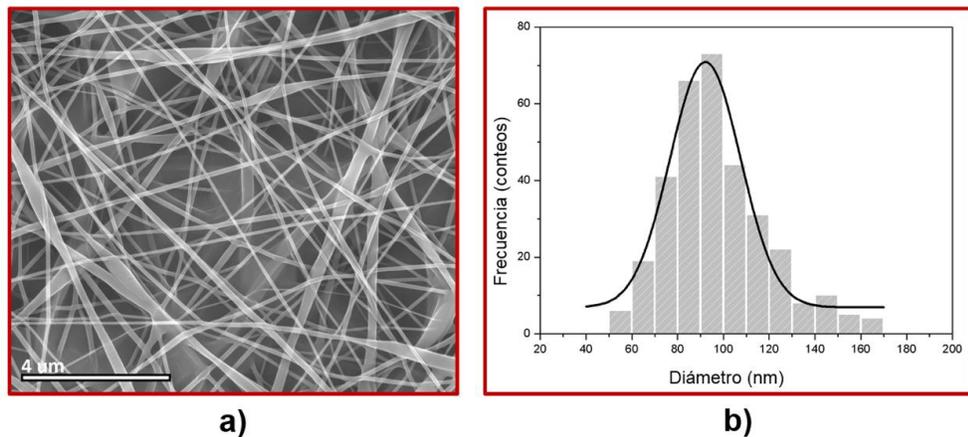
**Figura 13.** Imagen de a) SEM de las nanofibras de MHN01 y b) distribución de diámetros de las mismas nanofibras.

La Figura 14 a) muestra la morfología de las nanofibras de MHN02, en donde se aprecia un cambio significativo en cuanto a la cantidad de defectos tipo cuenta, con respecto a los vistos en M10 y MHN01. No obstante, es evidente la disminución del diámetro medio de las nanofibras a un valor de 72 nm, véase Figura 14 b), y a una desviación estándar de 22 nm. Esto significa un claro estrechamiento en la distribución de diámetros como función del incremento en peso de SMON en la mezcla CMC/PVA electrohilada.



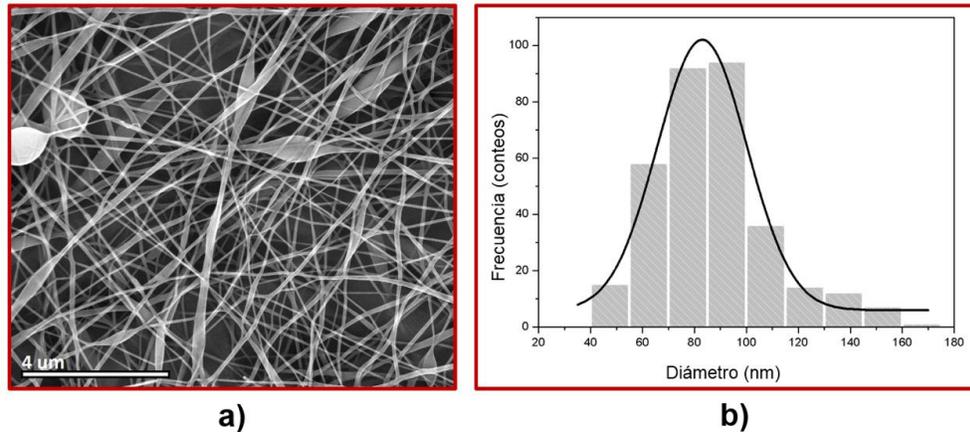
**Figura 14.** Imagen de a) SEM de las nanofibras de MHN02 y b) distribución de diámetros de las mismas nanofibras.

No obstante, esta tendencia parece no cumplirse al incrementar el contenido en peso de SMON a 6 mg. Como se observa en la Figura 15 a), la cantidad de defectos en las nanofibras de la muestra MHN03 es considerablemente menor a la observada en MHN02; además de que el diámetro medio aumento a 92 nm, y su desviación estándar a 31 nm, véase Figura 15 b). Esto significa que, aunque ocurre un incremento en el diámetro de las nanofibras, las nanofibras electrohiladas presentan una morfología casi libre de defectos, y una distribución de diámetro más estrecha que la obtenida a bajos contenidos de SMON, y que se extiende entre 55 y 165 nm.



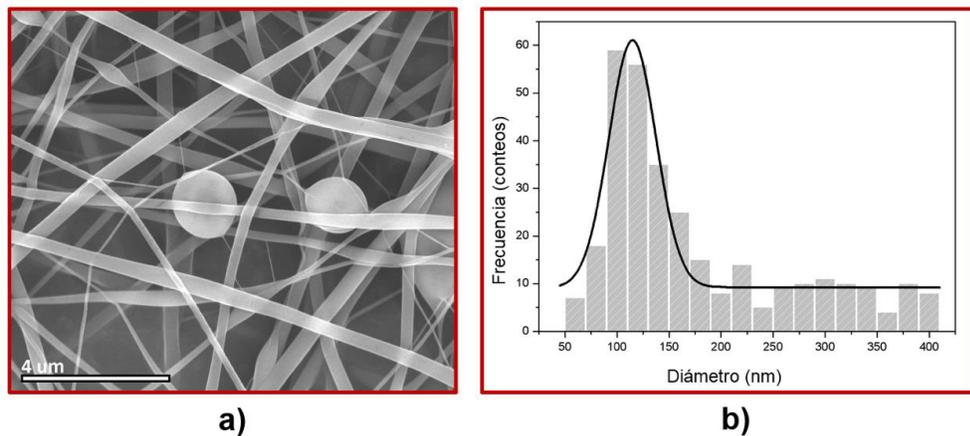
**Figura 15.** Imagen de a) SEM de las nanofibras de MHN03 y b) distribución de diámetros de las mismas nanofibras.

La Figura 16 a) muestra que al incrementar aún más la concentración de SMON en la mezcla CMC/PVA en la muestra MHN04 (8 mg), el diámetro medio de las nanofibras disminuye relativamente poco, a un valor de 83 nm, y una desviación estándar de 35 nm, véase Figura 16 b). No obstante, la cantidad de defectos observados en la Figura 23a es relativamente mayor a los encontrados en el estudio de la muestra MHN03.



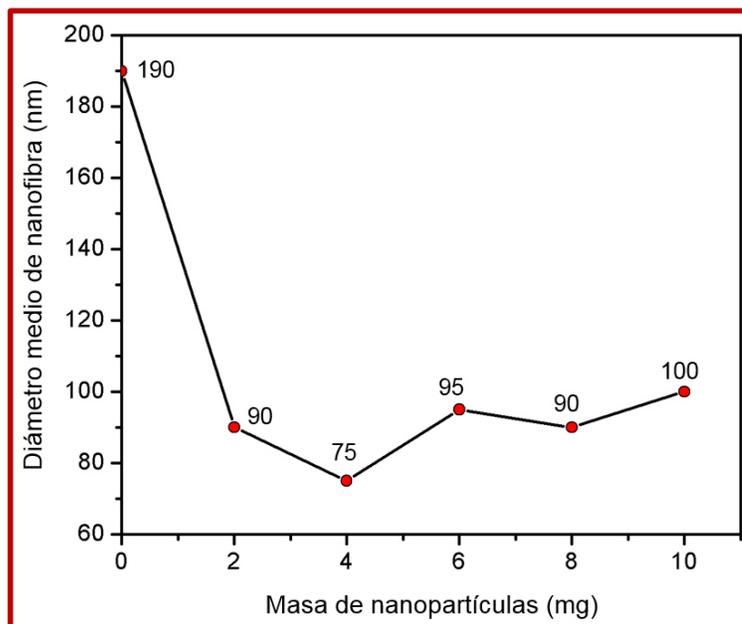
**Figura 16.** Imagen de a) SEM de las nanofibras de MHN04 y b) distribución de diámetros de las nanofibras.

Para el caso de la muestra MHN05 se observa un ligero incremento en el diámetro medio de las nanofibras a uno de 115 nm, y una desviación estándar de 45 nm (véase Figura 17). Sin embargo, es evidente la existencia de poblaciones de nanofibras cuyo diámetro ronda un intervalo de entre 200 y 400 nm, véase Figura 17 b). Este resultado implica que a pesar de que la mayoría de las nanofibras presentan un diámetro de entre 50 y 100 nm, en esta muestra hay una distribución de diámetro de tipo bimodal.



**Figura 17.** Imagen de a) SEM de nanofibras de MHN05 y b) distribución de diámetros de las mismas nanofibras.

En la Figura 18 se presenta un gráfico del diámetro medio de las nanofibras como función del contenido de SMON en la mezcla CMC/PVA electrohilada. En este gráfico se muestra que el diámetro medio de las nanofibras disminuye considerablemente al incorporar las SMON a la mezcla electrohilada; aunque aumenta a medida que la concentración de nanopartículas lo hace. El incremento del diámetro medio no es tan significativo entre las muestras con 2 y 10 mg, aunque, como ya se discutió en el párrafo anterior, esta última muestra denota una distribución que incluso se extiende a un diámetro de entre 200 y 400 nm.



**Figura 18.** Gráfico de la variación del diámetro medio en función de la masa de SMON en cada muestra de material nanofibroso.

En consideración de la evidencia experimental recabada del análisis de los materiales híbridos nanofibrosos por eSEC, el cambio de las características morfológicas de las muestras sintetizadas puede explicarse de la siguiente manera. Primeramente, se ha reportado que es posible el electrohilado de mezclas poliméricas acuosas de CMC/PVA cuya morfología es libre de defectos [19]. En este tipo de sistemas, el PVA actúa como un agente hilador,

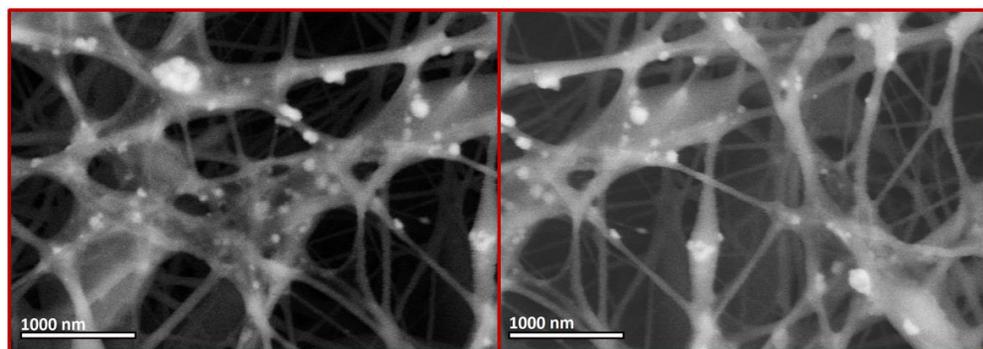
que reduce la tensión superficial de la mezcla y facilita el electrohilado de la CMC. No obstante, la incorporación de nanopartículas a este tipo de mezclas, tales como las SMON, incrementa la conductividad de la mezcla [111]. Como se ha indicado en la literatura, las soluciones con una alta conductividad tienen mayor capacidad de transporte de carga que aquellas con una menor conductividad [83-88]. Esto significa que, al someterlas a un campo eléctrico (durante el proceso de electrohilado), éstas experimentan una fuerza tensil mayor que las soluciones de menor conductividad. El incremento en la fuerza tensil sobre la solución electrohilada se traduce en una disminución en el diámetro de la fibra obtenida. Este fenómeno es consistente con el comportamiento descrito por la curva mostrada en la Figura 18.

Además, la reducción en el diámetro de las fibras puede también relacionarse al incremento en la viscosidad de las soluciones. Se ha reportado que el incremento en la concentración de nanoestructuras en soluciones poliméricas aumenta la viscosidad del medio, además de que bajo ciertas condiciones puede reducirse el diámetro de las fibras sintetizadas por la ruta de electrohilado [19, 111]. La reducción en el diámetro de las nanofibras se asocia al incremento en la “resistencia” que opone la solución una vez que se crea el chorro polimérico bajo el efecto del campo eléctrico del electrohilado [19].

No obstante, al incrementar el contenido en peso de SMON en la mezcla polimérica es evidente la aparición de defectos tipo cuenta en las nanofibras electrohiladas. De acuerdo a la literatura consultada, la aparición de este tipo de defectos se relaciona a un incremento en la magnitud de la tensión superficial de la solución electrohilada [87-89]. La tensión superficial, y sobre todo en soluciones acuosas, se manifiesta como una fuerza que se opone al electrohilado de la solución, vía la ruptura del cono de Taylor (véase sección 1.3.3). Bajo estas condiciones, el chorro polimérico es inestable y puede transformarse en un rocío de solución sobre el colector [89]. Sin embargo, como lo muestran los resultados experimentales obtenidos, siguiendo el protocolo

de síntesis planteado para este trabajo de tesis, fue posible el electrohilado de soluciones con contenidos de SMON de hasta 10 mg, lo cual es inusual para este tipo de mezclas poliméricas. En este sentido se puede argumentar que la aparición de defectos tipo cuenta se relacionan a variaciones “locales” de la tensión superficial en la solución, debido al alto contenido en peso de SMON. Más aún, las variaciones locales de tensión superficial y viscosidad podrían ser las responsables de las inconsistencias observadas tanto en el cambio del diámetro, como de la aparición de defectos en las nanofibras en muestras con relativamente bajo contenido en peso de SMON.

La Figura 19 muestra imágenes de eSEC en las que se muestra la distribución física de las SMON en la muestra MHN04. En estas imágenes se observa la presencia de aglomerados de partículas distribuidos de manera heterogénea a lo largo de las nanofibras. Este tipo de distribución apoya las suposiciones hechas en esta sección respecto a la variación local de tensión superficial y viscosidad; en virtud de que la presencia de SMON en zonas específicas conlleva a cambios en las características fisicoquímicas que afectan el electrohilado de las mezclas poliméricas. Sin embargo, a fin de elucidar el origen del cambio en las características morfológicas, así como las interacciones entre nanopartículas y nanofibras de los materiales híbridos nanofibrosos se procedió a su caracterización mediante técnicas espectroscópicas como FTIR y Raman.

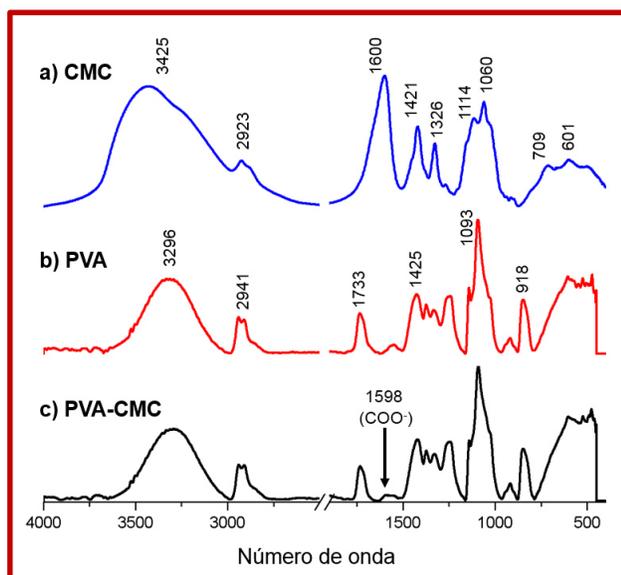


**Figura 19.** Imágenes de SEM de las nanofibras SMON-CMC/PVA (MHN04).

### 3.3. Interacciones SMON-CMC-PVA

#### 3.3.1. Espectroscopia FT-IR

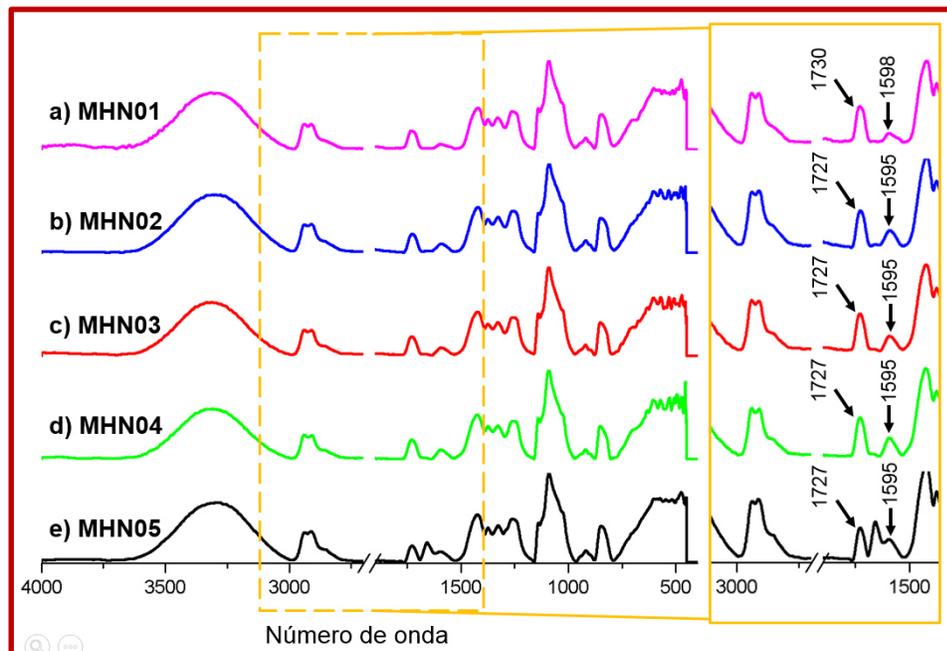
El estudio por FT-IR se llevó a cabo para las muestras sintetizadas de SMON-CMC/PVA, así como para CMC y PVA puros, y la mezcla polimérica CMC/PVA. La Figura 20 muestra los espectros obtenidos de las especies puras usadas en la síntesis de los materiales híbridos nanofibrosos. En el espectro obtenido para la CMC pura se aprecian bandas relacionadas al estiramiento simétrico y asimétrico del enlace O-H de los grupos hidroxilo (R-OH) a  $3425\text{ cm}^{-1}$ , véase Figura 20 a); estiramiento asimétrico del enlace C-H de grupos metilos en los grupos hidroximetilos (R-CH<sub>2</sub>OH) a  $2923\text{ cm}^{-1}$ ; estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces O-C=O presentes en los grupos carboximetilos (R-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>) a  $1600$  y  $1421\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente; flexión en el plano de los enlaces -C-CH y O-CH- en los grupos R-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>, a  $1326\text{ cm}^{-1}$ ; y estiramiento de los enlaces C-O y C-O-C presentes en los grupos R-CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>, a  $1114$  y  $1060\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [19, 72].



**Figura 20.** Espectros de absorbancia de FT-IR de a) CMC pura, b) PVA puro y c) M10 (CMC:PVA 1:9 vol.).

Por su parte, la Figura 20 b) muestra el espectro obtenido de la mezcla de HMW-PVA/LMW-PVA, en el que se aprecian las bandas relativas al estiramiento simétrico del enlace O-H a  $3296\text{ cm}^{-1}$ ; estiramiento simétrico de C-H en grupos metilenos ( $\text{CH}_2$ ) a  $2941\text{ cm}^{-1}$ ; estiramiento del enlace C=O de los carbonilos en los grupos acetilo ( $\text{CH}_3\text{COO-R}$ ) a  $1732\text{ cm}^{-1}$ ; y vibración de los enlaces CH-O-H, C-O y C-C a  $1425$ ,  $1093$  y  $918\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [19, 70, 90]. Más aún, la Figura 20 c) muestra el espectro obtenido de M10 (CMC-PVA 1:9 vol.), en la que se observa una banda a  $1598\text{ cm}^{-1}$ , relacionada a la vibración asimétrica de los grupos carboxilatos ( $\text{COO}^-$ ) de la CMC. Además se observa que la posición de las bandas relacionadas a la vibración de los grupos funcionales del PVA no varía con respecto al espectro obtenido de su estado "puro". La ausencia de corrimientos medibles relativos a la vibración de grupos funcionales de la CMC o el PVA podría estar relacionada al bajo contenido en peso de CMC en la muestra, lo cual limita la detección de la interacción entre las cadenas de ambos polímeros.

La Figura 21 muestra los espectros de FT-IR obtenidos para las muestras de materiales híbridos nanofibrosos. En estos espectros muestran un corrimiento batocrómico (desplazamiento hacia longitudes de onda más grandes o de menor energía) de la banda relacionada a la vibración de C=O en los grupos  $\text{CH}_3\text{COO-R}$  del PVA, de  $1733\text{ cm}^{-1}$  (PVA "puro") a  $1727\text{ cm}^{-1}$ ; así como uno en la banda relacionada a la vibración asimétrica en O-C=O de los grupos  $\text{R-CH}_2\text{-OCOO}^-$  de la CMC, de  $1600\text{ cm}^{-1}$  a  $1595\text{ cm}^{-1}$ ; siendo ambos corrimientos más evidentes para las muestras con mayor contenido en peso de SMON. El corrimiento de ambas bandas sugiere la adsorción de las cadenas de ambos polímeros, CMC y PVA, en la superficie de las SMON; y que ocurre debido a la atracción entre la superficie positiva de las SMON y la carga negativa de los grupos funcionales de los polímeros. Este resultado, sin duda, indica que el cambio en las características morfológicas de las nanofibras es función de la variación del contenido en peso de nanopartículas en la muestra.

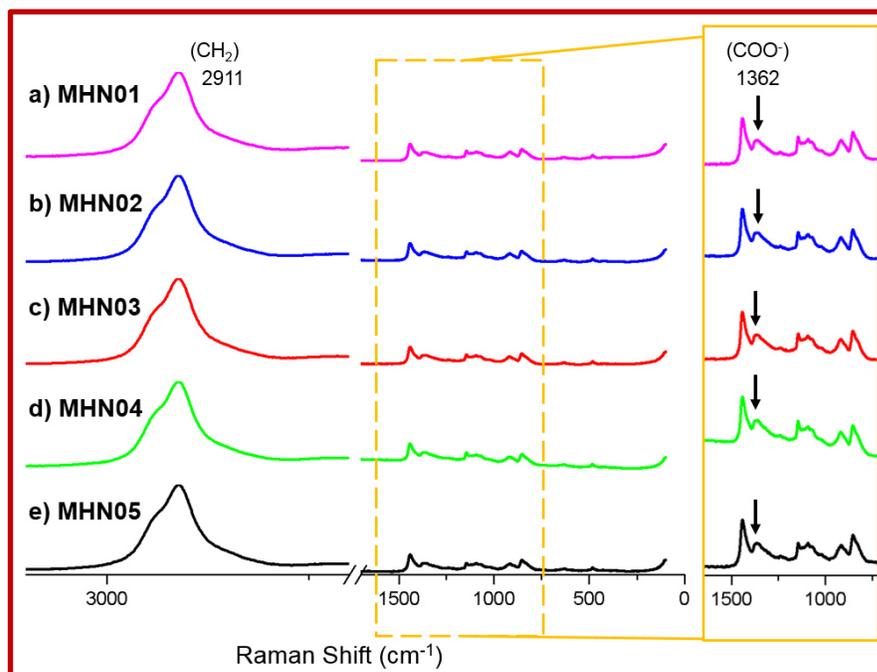


**Figura 21.** Espectros de absorción de FT-IR de los materiales híbridos nanofibrosos de SMON-CMC/PVA, a) MHN01, b) MHN02, c) MHN03, d) MHN04 y e) MHN05.

### 3.3.2. Espectroscopia Raman

Para corroborar la interacción de los grupos funcionales carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) de la CMC con la superficie de las SMON se analizaron las muestras de materiales híbridos nanofibrosos por la técnica de espectroscopia Raman. En la Figura 22 se muestra un ligero incremento en la intensidad de la banda relacionada al estiramiento simétrico de  $\text{COO}^-$  en  $1362\text{ cm}^{-1}$ ; y que parece estar relacionado con el incremento en el contenido en peso de SMON en el material nanofibroso. El incremento en la intensidad de esta banda fue evaluado tomando en cuenta la intensidad de la banda a  $2911\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde al estiramiento del enlace C-H en el PVA [19, 91]. Como se ha indicado para otros sistemas, el incremento en la intensidad de esta banda es comúnmente asociado a la adsorción de los grupos  $\text{COO}^-$  a la superficie de nanoestructuras, y que ocurre debido al fenómeno SERS (surface-enhanced Raman scattering) inducido por nanopartículas conductoras o

semiconductoras, como lo son el oro, plata o magnetita [91-94]. Los mecanismos a través los que es posible describir al fenómeno SERS se clasifican en dos tipos: (1) SERS químico, que describe la transferencia de acarreadores de carga entre la superficie de una nanoestructura y la molécula adsorbida en su superficie; y (2) SERS electromagnético, que consiste en la excitación local de plasmones en la superficie de las nanoestructuras [110].



**Figura 22.** Espectros de Raman de los materiales híbridos nanofibrosos de SMON-CMC/PVA, a) MHN01, b) MHN02, c) MHN03, d) MHN04 y e) MHN05.

Es importante señalar que este resultado es congruente con la evidencia experimental obtenida por SEM y FT-IR, en donde se señala que el cambio en las características morfológicas de las nanofibras en los materiales híbridos se relaciona al cambio en el contenido en peso de SMON, su distribución física y subsecuente interacción con los grupos funcionales  $R-CH_2-OCOO^-$  de la CMC y  $CH_3COO-R$  del PVA; y que se ve reflejado en la disminución en el diámetro medio de las nanofibras de las muestras con SMON con respecto a la muestra sin éstas.

### 3.4. Propiedades magnéticas

#### 3.4.1. Curvas $M$ vs $H$

La Figura 23 muestra las curvas de la magnetización en función del campo magnético,  $M(H)$ , obtenidas a 1.8 K y 300 K para la muestra de SMON. Como se observa, a 1.8 K esta muestra denota características de histéresis atribuibles a un ferromagneto suave, tales como una coercitividad ( $H_c$ ) de 293.03 Oe y una magnetización de remanencia ( $M_R$ ) de 16.11 emu/g (véase inserto en la Figura 23); así como una saturación ( $M_s$ ) de 77.16 emu/g.

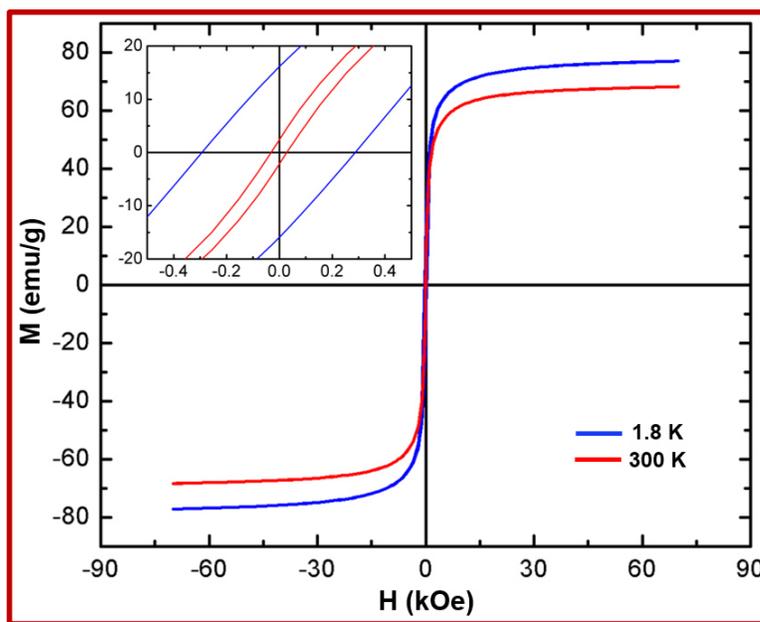


Figura 23. Medidas  $M$  vs  $H$  de las SMON a 1.8 y 300 K.

De estos datos es posible estimar una razón de remanencia ( $M_R/M_s$ ) de 0.21, la cual es menor a la esperada para un sistema de nanopartículas sin interacción y con anisotropía cúbica,  $M_R/M_s = 0.8$ , y mucho menor al reportado para uno con anisotropía uniaxial,  $M_R/M_s = 0.5$ . El reducido valor de  $M_R/M_s$  puede atribuirse a un incremento en la anisotropía magnética de las nanopartículas, en virtud de su alta relación superficie/volumen. La alta

relación superficie/volumen de las SMON de esta muestra se asocia a su reducido tamaño; lo cual provoca efectos anisotrópicos como el intercambio núcleo-superficie entre espines superficiales desordenados y espines ferrimagnéticamente ordenados en el núcleo de las nanopartículas magnéticas [95-99]. De acuerdo a este modelo, los espines superficiales se encuentran imposibilitados para orientarse de manera co-lineal con los espines en el núcleo de las nanopartículas, por lo cual su contribución no es significativa.

Por otra parte, en la Figura 23 se puede observar que las características de histéresis de la muestra de nanopartículas SMON decaen para una temperatura de 300 K. En la literatura, se ha reportado que el decaimiento de las características de histéresis está asociado al paso de las nanopartículas al régimen superparamagnético [100-102]. Sin embargo, se puede notar que dichas características de histéresis no desaparecen por completo, aun a 300 K, resultando por consiguiente en características magnéticas congruentes con las de un ferromagneto suave (remanencia y coercitividad), lo cual no es común en este tipo de sistemas magnéticos nanoestructurados. Esto sugiere la existencia de una interacción significativa entre las SMON, lo cual imposibilita al sistema de nanopartículas alcanzar, en su totalidad, el régimen superparamagnético.

En la Figura 24, se muestran las curvas  $M_v$  vs  $H$  de las muestras de nanofibras MHN01, MHN02, MHN03, MHN04 y MHN05, respectivamente. En todas se puede observar características de histéresis congruentes con las esperadas de un material ferromagnético, para una temperatura de 1.8 K; así como un decaimiento de dichas características para una temperatura de 300 K, sin llegar a desaparecer por completo tal y como se observó para las SMON solas. Un hecho importante a resaltar es que estas curvas, a diferencia de las obtenidas para las nanopartículas individuales, no presentan saturación. En la literatura se indica que este fenómeno se relaciona a un aumento en la anisotropía magnética, debido a que los cationes en la superficie de las

nanopartículas son incapaces de alinear sus momentos magnéticos en la misma dirección que aquellos de los dispuestos en el núcleo de las nanopartículas. Esto se genera debido a la coordinación incompleta que los cationes superficiales presentan en comparación con aquellos cationes en el núcleo, los cuales presentan una coordinación completa (véase sección 1.2.2.). Las interacciones resultantes de esta configuración de momentos magnéticos núcleo-superficie originan una respuesta magnética frustrada [95-99,103].

**Tabla 3.** Remanencia y Coercitividad de las muestras obtenida a 1.8 k.

<b>Muestra</b>	<b>M<sub>R</sub></b>	<b>H<sub>c</sub></b>
SMON	17.01	293.03
MHN01	0.05	211.44
MHN02	0.09	223.56
MHN03	0.14	233.32
MHN04	0.05	215.51
MHN05	0.11	225.54

De la Tabla 3 se puede observar que, en términos generales, la coercitividad de las muestras con nanofibras disminuyó considerablemente en comparación a la obtenida de las SMON, así como también lo hizo la magnetización remanente. En la literatura se ha reportado que un aumento en la coercitividad está relacionado a un aumento en la anisotropía de las nanopartículas; y ésta última a su vez, se encuentra relacionada con la distancia de separación entre partículas [104-107]. Así pues, la disminución de la distancia de separación entre partículas causa una disminución en la anisotropía magnética y por lo tanto una disminución de la coercitividad. En este sentido la disminución en la coercitividad de las muestras de SMON-CMC/PVA con respecto al de las SMON podría relacionarse a la disminución de las interacciones entre nanopartículas debido a su dispersión en las nanofibras.

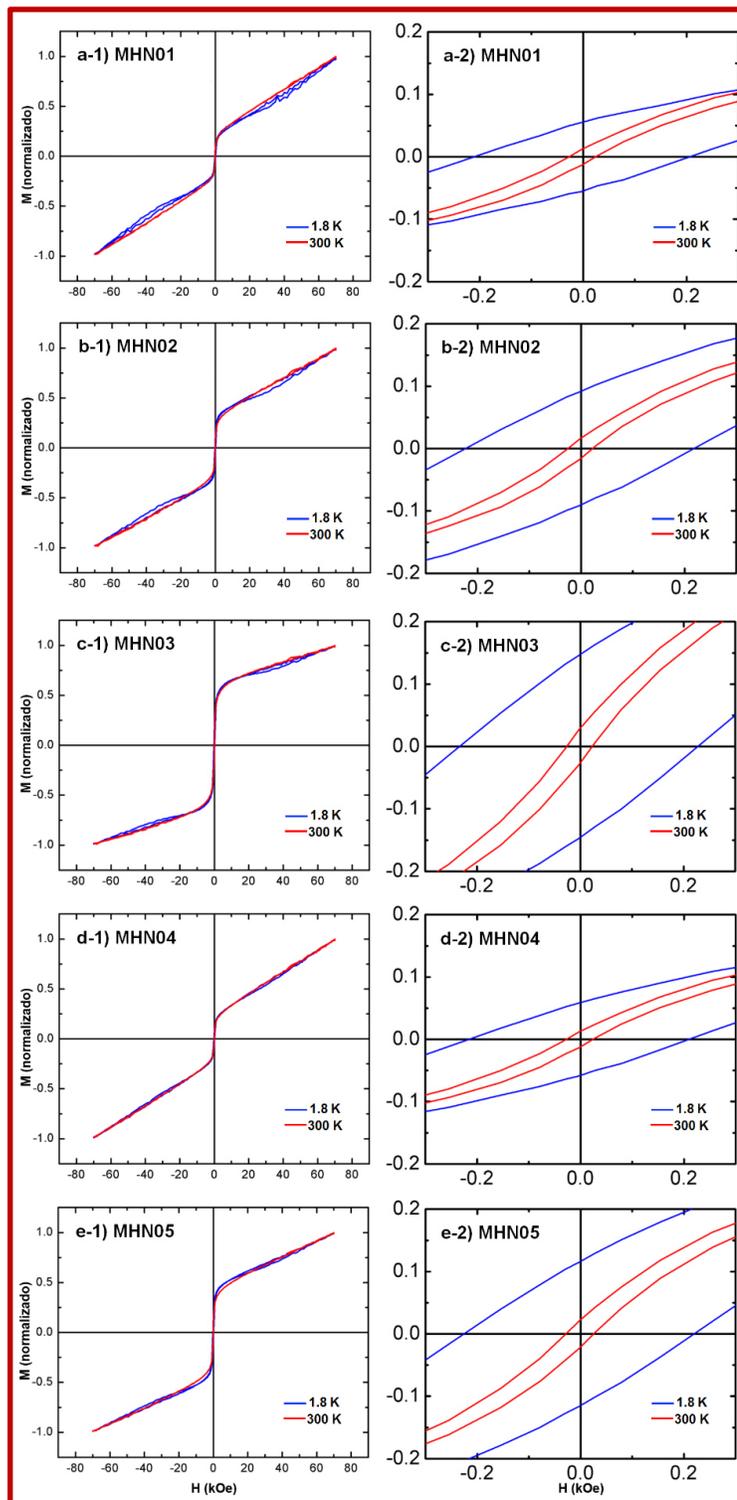
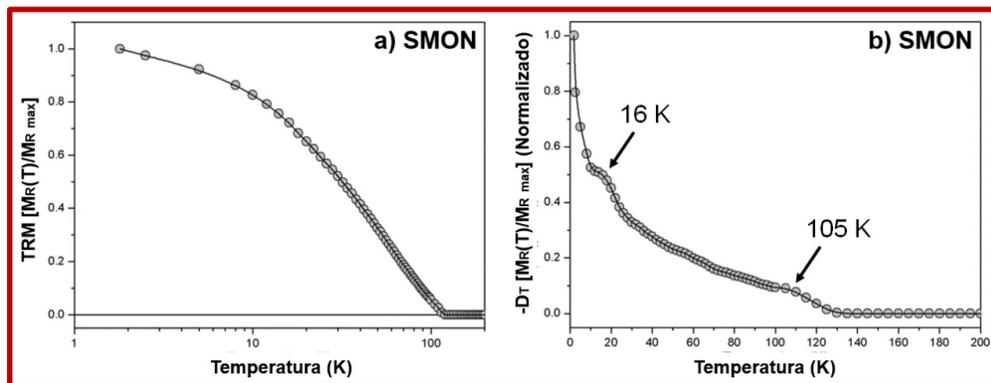


Figura 24. Medidas MvsH de MHN de SMON-CMC/PVA.

### 3.4.2. Curvas TRM

A fin de obtener mayor información acerca del decaimiento de las características de histéresis se realizó la medición de la caída de la magnetización remanente en función de la temperatura (TRM) a las muestras de SMON y materiales híbridos nanofibrosos SMON-CMC/PVA. La medida TRM para las SMON se presenta en la Figura 25 a), en la cual se puede observar que la magnitud de la remanencia ( $M_R$ ) decae con el incremento de la temperatura. La aparente desaparición de la remanencia sugiere la transición al régimen superparamagnético, debido a la relajación térmica de los momentos magnéticos de las nanopartículas con el incremento de la temperatura. Este resultado podría sonar contradictorio con lo expuesto previamente, sin embargo, es importante resaltar que el régimen superparamagnético está relacionado al tiempo respuesta de relajación de los momentos magnéticos y al tiempo de medición; lo cual es función de la respuesta colectiva de las nanopartículas interactuantes.

Para entender mejor el decaimiento de la  $M_R$ , en la Figura 25 b) se presenta la derivada numérica de la curva TRM obtenida para las SMON. Como se aprecia en esta curva, la rapidez de decaimiento se incrementa de manera gradual, hasta un máximo local en aproximadamente 16 K; después del cual la rapidez de decaimiento disminuye, y finalmente exhibe un segundo máximo en 105 K. Este comportamiento sugiere que el sistema magnético está constituido de nanopartículas dispersas de manera heterogénea, cuyo desbloqueo térmico ocurre a distintas temperaturas. Como se ha indicado en la literatura, la presencia de poblaciones “magnéticas” con diferentes características de interacción y tamaño se manifiesta en este tipo de curvas a manera de máximos locales a diferentes temperaturas [107].



**Figura 25.** Medida de a) TRM y b) Derivada-TRM de las nanopartículas de magnetita SMON.

Por otra parte, en la Figura 26 se presentan las medidas de TRM y las respectivas derivadas numéricas obtenidas de los materiales híbridos nanofibrosos, MHN01, MHN02, MHN03, MHN04 y MHN05. En estas curvas se observa una marcada variabilidad en la rapidez de decaimiento, y que se caracteriza por disminuir con el aumento de la temperatura, hasta llegar a una temperatura de 92 K, 84 K, 92 K, 82 K y 92 K, para las muestras MHN01, MHN02, MHN03, MHN04 y MHN05, respectivamente; que es donde la remanencia llega a cero. De manera análoga a lo visto en las curvas de las SMON, las curvas de los materiales nanofibrosos denotan máximos locales a distintas temperaturas, que, como ya se dijo, están relacionados a distintos procesos de desbloqueo térmico. Estos procesos ocurren a distintas temperaturas debido a la variación de las interacciones en los distintos “vecindarios” magnéticos en los que las SMON se relajan; y que son función de su dispersión física, tamaño y morfología. Más aun, el hecho de que las temperaturas de estos máximos locales se encuentre por debajo de aquella temperatura de las SMON (105 K), implica que las interacciones entre las nanopartículas dentro de las nanofibras son más débiles que de las SMON “puras”. Esto es congruente con los resultados de las curvas de magnetización en función del campo aplicado antes discutidos.

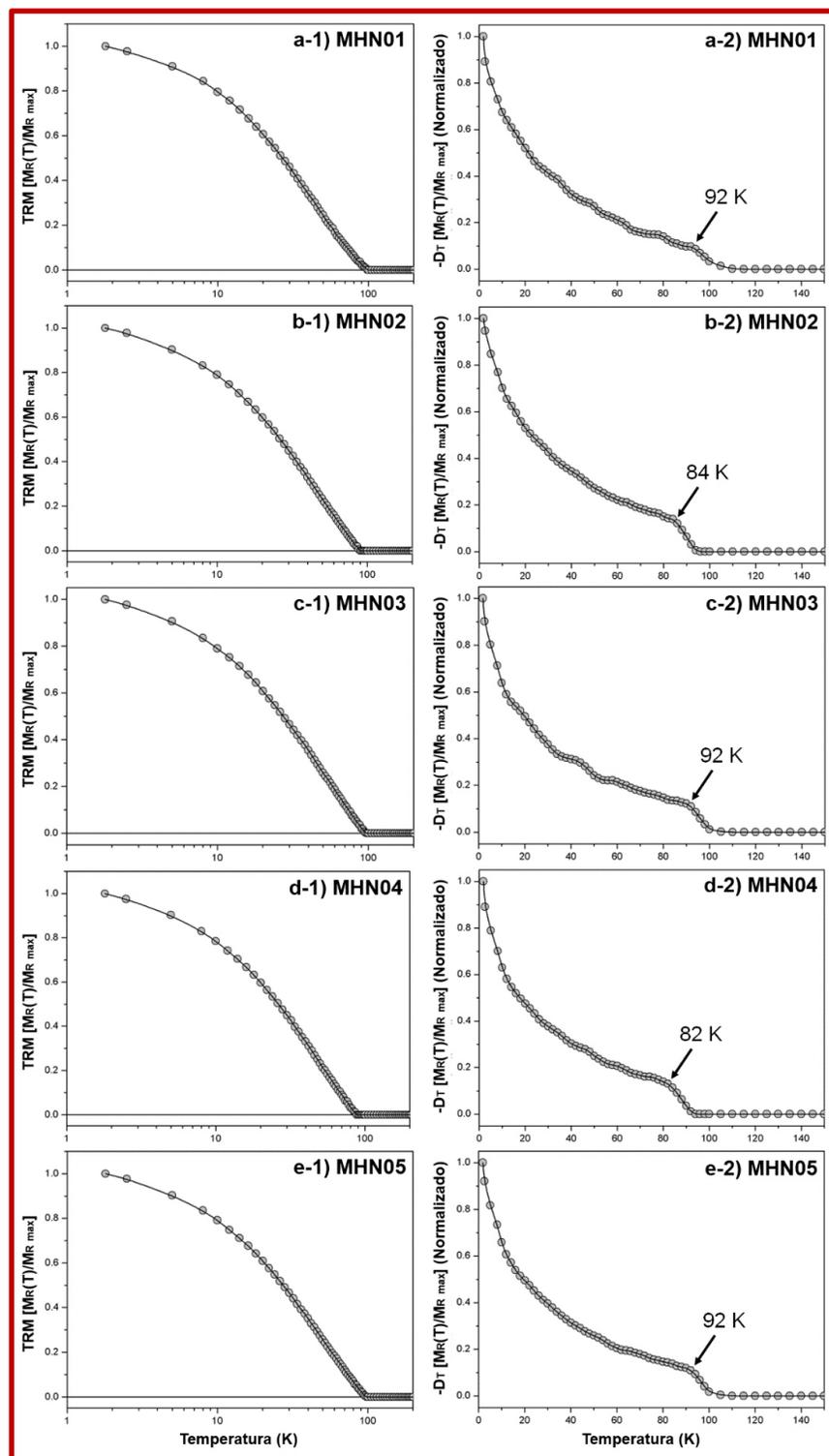
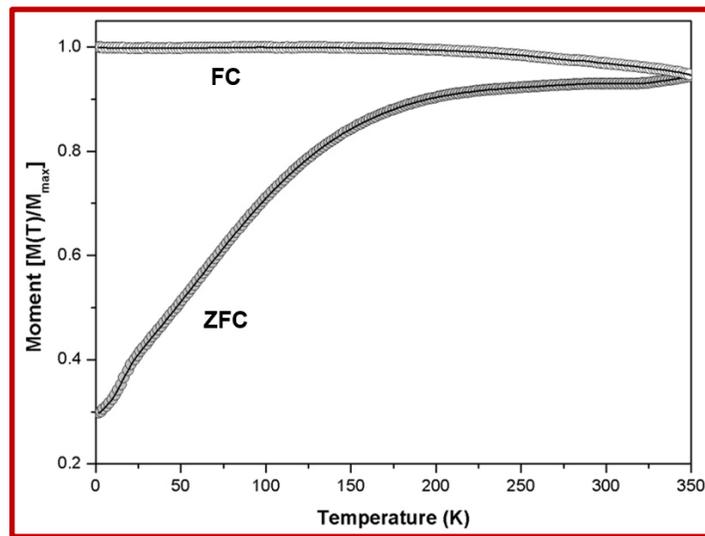


Figura 26. Medidas TRM y derivada-TRM de MHN de SMON-CMC/PVA.

### 3.4.3. Curvas $M$ vs $T$ : ZFC y FC

Por último, se llevaron a cabo medidas de magnetización en función de la temperatura, luego de procesos ZFC y FC, a fin de obtener información acerca de los procesos de desbloqueo. La Figura 27 muestra las curvas ZFC y FC obtenidas para las SMON. Como se muestra, la curva ZFC presenta un incremento en la magnetización como función del incremento de la temperatura. Esto sucede debido a que a bajas temperaturas, los momentos magnéticos de las nanopartículas se encuentran bloqueados en su dirección más energéticamente favorable, misma que depende de su anisotropía magnetocristalina [108].

No obstante, a medida que la temperatura aumenta, los momentos magnéticos logran relajarse (y alinearse) en dirección al campo magnético aplicado con mayor facilidad debido al aporte energético proporcionado por la temperatura. A partir de una temperatura aproximada de 125 K ocurre una “desaceleración” en la rapidez con la que la muestra se magnetiza, hasta alcanzar una magnetización máxima que es prácticamente constante desde 225 K y hasta 300 K. Esto indica que las nanopartículas no alcanzan el régimen superparamagnético, lo cual podría explicarse en términos de la formación de agregados en los que abundan las interacciones entre nanopartículas y que bloquean la relajación de algunos momentos magnéticos en la muestra. Este bloqueo provoca que la energía térmica suministrada durante la medición de la muestra no sea lo bastante “alta” como para “vencer” el trabajo realizado por el campo magnético aplicado, e inducir la fluctuación de los momentos magnéticos. Este comportamiento es congruente con el de un ferromagneto suave. Por otra parte, es evidente que la curva FC presenta irreversibilidad con respecto a la curva ZFC, lo cual se relaciona a la respuesta ferromagnética de los momentos magnéticos bloqueados en la superficie de la nanopartícula, que son alineados en la dirección del campo magnético aplicado durante el enfriamiento de la muestra [108].



**Figura 27.** Medida MvsT: ZFC y FC de las nanopartículas de magnetita SMON.

En la Figura 28 se presentan las medidas de MvsT de las muestras de nanofibras sintetizadas, MHN01, MHN02, MHN03, MHN04 y MHN05. En general se pueden percibir dos cambios en las curvas de los materiales híbridos nanofibrosos con respecto a la curva de las SMON. El primer cambio se observa a manera de un ligero decaimiento en la magnetización después de alcanzar la máxima magnetización, indicando la relajación térmica de algunas de las nanopartículas. Esto podría asociarse a la disminución de las interacciones entre partículas como resultado de su dispersión en CMC/PVA, lo cual es congruente con la caída de la coercitividad discutida anteriormente (véase sección 3.4.1.). El segundo cambio está relacionado al corrimiento de la irreversibilidad a temperaturas más bajas, lo cual sugiere una distribución de tamaños más estrecha [108]. Ya que las SMON puras fueron las usadas para la obtención de los materiales híbridos nanofibrosos, el corrimiento puede estar asociado a la disminución de la interacción entre partículas ocasionada por su dispersión en la mezcla polimérica CMC/PVA.

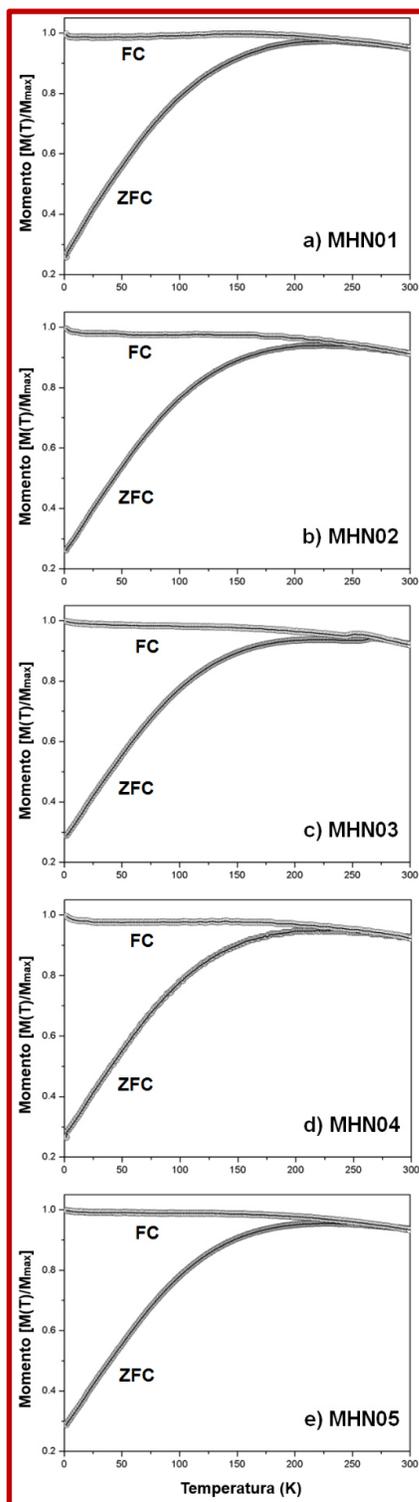


Figura 28. Medida MvsT: ZFC y FC de MHN de SMON-CMC/PVA.

Estos resultados mostraron que los materiales nanofibrosos sintetizados presentan interacciones magnéticas significativas, y que provocan que su respuesta sea congruente con la de un ferromagneto suave. Si bien, en la literatura se reporta un comportamiento del tipo superparamagnético como requisito para uso en algunas aplicaciones médicas; la respuesta del sistema magnético sintetizado resulta útil, ya que la respuesta ferromagnética tiene la capacidad de generar mayores cantidades de energía calorífica a frecuencias más bajas, según se ha reportado en la literatura. Esto es una ventaja sobre los sistemas convencionales usados para tratamientos por hipertermia.

## **CAPITULO 4.**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

#### **4.1. Conclusiones**

Según lo muestran la evidencia experimental recabada en este proyecto de investigación, fue posible la obtención de materiales híbridos nanofibrosos basados en nanopartículas de magnetita y nanofibras de CMC/PVA siguiendo la ruta propuesta en este trabajo de tesis. Los resultados obtenidos de la caracterización por XRD y TEM corroboran la síntesis de nanopartículas magnéticas con estructura cristalina acorde a la reportada para la magnetita. Los resultados obtenidos por SEM sugieren que la morfología y tamaño de las nanofibras se ve afectada por la concentración y distribución de las SMON en la dispersión de CMC/PVA; y que, en términos generales, provocan la disminución de diámetro medio de las nanofibras, así como la aparición de defectos en forma de cuentas.

Por su parte, la evidencia obtenida por FT-IR confirma la interacción de las SMON con los grupos funcionales de ambos polímeros, esto a manera de un corrimiento batocrómico de la banda relacionada a la vibración de C=O en los grupos CH<sub>3</sub>COO-R del PVA, así como uno en la banda relacionada a la vibración asimétrica en O-C=O de los grupos R-CH<sub>2</sub>-OCOO<sup>-</sup> de la CMC. Más aún, la caracterización por Raman sugiere que existe una interacción entre los grupos funcionales carboxilato (COO<sup>-</sup>) de la CMC con la superficie de las SMON a manera de un ligero aumento en la intensidad de la banda relacionada al estiramiento simétrico de COO<sup>-</sup>, como función del incremento en el contenido en peso de SMON.

Por último, los resultados de la caracterización magnética muestran un cambio significativo en las propiedades magnéticas de las SMON en comparación a las SMON-CMC/PVA; esto a manera de una caída en la coercitividad, entre

otros cambios según se expuso. Esto se atribuye principalmente a la disminución de las interacciones entre partículas ocasionado por su dispersión en las mezclas poliméricas CMC/PVA. Estas interacciones provocan una respuesta magnética modulable de tipo ferromagneto suave, lo cual no es común en este tipo de nanoestructuras, pero si potencialmente útil para su uso en aplicaciones médicas, a manera de inductores de hipertermia.

En consideración de estos resultados, es seguro decir que la hipótesis que sustenta el presente trabajo de investigación fue corroborada, por lo que se concluye que mediante la dispersión de nanopartículas de magnetita en mezclas poliméricas de carboximetil-celulosa y alcohol polivinílico, es posible la síntesis de materiales híbridos nanofibrosos a partir del método de electrohilado, cuyas características físicas y morfológicas son modulables.

#### **4.2. Recomendaciones**

En base a los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se proponen las siguientes recomendaciones

- Explorar el uso de estabilizadores tales como surfactantes u alguno otro biopolímero que le confiera a las SMON estabilidad coloidal.
- Investigar la dispersión de las SMON en otros polímeros.
- Explorar otras rutas de síntesis de las nanopartículas magnéticas.
- Estudiar otras relaciones de SMON/polímeros.
- Variar parámetros ya sea de solución, procesamiento o ambiente.
- Evaluar sus propiedades magnéticas dinámicas.
- Medir la disipación de calor generado por dichas muestras.
- Realizar pruebas de citotoxicidad.
- Llevar a cabo experimentos *in vitro*.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. E. Ruiz-Hernández, A. Baeza, M. Vallet-Regí. Smart Drug Delivery through DNA/Magnetic Nanoparticle Gates, *ACS Nano*. 5 (2011) 1259–1266.
2. S.-W. Cao, Y.-J. Zhu, M.-Y. Ma, L. Li, L. Zhang. Hierarchically Nanostructured Magnetic Hollow Spheres of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{g-Fe}_2\text{O}_3$ : Preparation and Potential Application in Drug Delivery, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 1851–1856.
3. J. Shi, A.R. Votruba, O.C. Farokhzad, R. Langer. Nanotechnology in Drug Delivery and Tissue Engineering: From Discovery to Applications, *Nano Lett.* 10 (2010) 3223–3230.
4. L. H. Reddy, J. L. Arias, J. Nicolas and P. Couvreur. Magnetic Nanoparticles: Design and Characterization, Toxicity and Biocompatibility, Pharmaceutical and Biomedical Applications. *Chem. Rev.* 2012, 5818-5878.
5. D.-H. Kim, D.E. Nikles, D.T. Johnson, C.S. Brazel. Heat generation of aqueously dispersed  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles as heating agents for magnetically activated drug delivery and hyperthermia, *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 2390–2396.
6. J. Mürbe, A. Rechtenbach, J. Töpfer. Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications, *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008) 426–433.
7. R. E. Rosensweig. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field, *J. Magn. Magn. Mater.* 252 (2002) 370–374.
8. T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. von Rechenberg. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: possibilities and limitations of a new drug delivery system, *J. Magn. Magn. Mater.* 293 (2005) 483–496.
9. D. Liang, B.S. Hsiao, B. Chu. Functional electrospun nanofibrous scaffolds for biomedical applications, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 59 (2007) 1392–412.

10. J. Venugopal, S. Ramakrishna. Applications of Polymer Nanofibers in Biomedicine and Biotechnology, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 125 (2005) 147–158.
11. Chen, J. Ni, J. Chen, W. Xue, J. Wang, H. Na, et al. Activation of corn cellulose with alcohols to improve its dissolvability in fabricating ultrafine fibers via electrospinning. *Carbohydrate Polymers* 123 (2015) 174–179.
12. R. Huang, Y. Wang, W. Qi, R. Su, Z. He. Chemical catalysis triggered self-assembly for the bottom-up fabrication of peptide nanofibers and hydrogels, *Mater. Lett.* 128 (2014) 216–219.
13. P. X. Ma, R. Zhang. Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix, *J. Biomed. Mater. Res.* 46 (1999) 60–72.
14. H.-C. Yang, Q.-Y. Wu, H.-Q. Liang, L.-S. Wan, Z.-K. Xu. Thermally induced phase separation of poly(vinylidene fluoride)/diluent systems: Optical microscope and infrared spectroscopy studies. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 51 (2013) 1438–1447.
15. Y. Wang, Q. Yang, G. Shan, C. Wang, J. Du, S. Wang, et al. Preparation of silver nanoparticles dispersed in polyacrylonitrile nanofiber film spun by electrospinning, *Mater. Lett.* 59 (2005) 3046–3049.
16. L. Zhang, X. Gong, Y. Bao, et al., Electrospun nanofibrous membranes surface-decorated with silver nanoparticles as flexible and active/sensitive substrates for surface-enhanced Raman scattering, *Langmuir.* 28 (2012) 14433–14440.
17. K.H. Hong, J.L. Park, I.H. Sul, J.H. Youk, T.J. Kang, Preparation of antimicrobial poly(vinyl alcohol) nanofibers containing silver nanoparticles, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 44 (2006) 2468–2474.
18. A. A. Hebeish, M.H. El-Rafie, F.A. Abdel-Mohdy, et al. Carboxymethyl cellulose for green synthesis and stabilization of silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers* 82 (2010) 933–941.
19. M.A. Martínez-Rodríguez, M.A. Garza-Navarro, I.E. Moreno-Cortez, et al. Silver/polysaccharide-based nanofibrous materials synthesized from green chemistry approach. *Carbohydrate Polymers* 136 (2016) 46–53.

20. Navarathne, D.; Ner, Y.; Jain, M.; et al. Fabrication of DNA–magnetite Hybrid Nanofibers for Water Detoxification. *Materials Letters* 2011, Vol. 65, no. 2, pp. 219-221.
21. Luo C.; Wang X.; Wang J.; Pan K. One-Pot Preparation of polyimide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanofibers with Solvent Resistant Properties. *Compos. Sci. Technol.* 2016, 133, 97–103.
22. Sasikala, A. R. K.; Unnithan, A. R.; Yun, Y.-H.; et al. An Implantable Smart Magnetic Nanofiber Device for Endoscopic Hyperthermia Treatment and Tumor-Triggered Controlled Drug Release. *Acta Biomater.* 2016, 31, 122–133.
23. R. C. O’Handley. *Modern magnetic materials: Principles and applications*, Wiley -VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Nueva York (2000).
24. D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke. Magnetic Properties of Nanostructured Materials. *Chem. Mater.* 1996, 8 (8), pp 1770–1783.
25. K. M. Unruh, C. L. Chien, *Magnetic and electron transport properties of granular films in nanomaterials: synthesis, properties and applications*, ed. A. S. Edelstein y R. C. Cammarata, Institute of Physics Publishing, London (2002).
26. A. Labarta, X. Batlle, O. Iglesias. From finite size and surface effects to grassy behavior in ferromagnetic nanoparticles and Surface effects in magnetic nanoparticles, ed. D. Fiorani, *Nanostructured Science and Technology Series*, Springer Science, Nueva York (2005).
27. A. J. Koch, J. J. Becker, *J. Appl. Phys.* 39 (1968), 1261.
28. J. M. D. Coey. Noncollinear Spin Arrangement in Ultrafine Ferrimagnetic Crystallites. *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971), 1140.
29. Victoria L., Calero-DdelC, C. Rinaldi. Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite (Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 314 (2007), 60-67.
30. M. Bonini, A. Widenmann, P. Baglioni. Synthesis and characterization of surfactant and silica-coated cobalt ferrite nanoparticles. *Physica A* 339 (2004), 86-91.

31. J. G. Lee, J. Y. Park, Y. J. Oh, C. S. Kim. Magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thin films prepared by sol-gel method. *J. Appl. Phys.* 84 (1998), 2801.
32. C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, Z. J. Zhang. Reverse Micelle Synthesis and Characterization of Superparamagnetic  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  Spinel Ferrite Nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104 (6), pp 1141–1145.
33. C. R. Vestal, Z. J. Zhang. Synthesis and Magnetic Characterization of Mn and Co Spinel Ferrite-Silica Nanoparticles with Tunable Magnetic Core. *Nano Letters* 2003, 3 (12), pp 1739–1743.
34. C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, Z. J. Zhang. Chemical Control of Superparamagnetic Properties of Magnesium and Cobalt Ferrite Nanoparticles through Atomic Level Magnetic Couplings. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122 (26), pp 6263–6267.
35. A. Kosak, D. Makovec, M. Drofenik, A. Znidarsic. In situ synthesis of magnetic  $\text{MnZn}$ -ferrite nanoparticles using reverse microemulsions. *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276 (2004), 1542-1544.
36. C. R. Vestal, Z. J. Zhang. Effects of Surface Coordination Chemistry on the Magnetic Properties of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  Spinel Ferrite Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125 (32), pp 9828–9833.
37. C. Liu, Z. J. Zhang. Size-Dependent Superparamagnetic Properties of Mn Spinel Ferrite Nanoparticles Synthesized from Reverse Micelles. *Chem. Mater.* 2001, 13 (6), pp 2092–2096.
38. T. Hirai, J. Kobayashi, I. Komasaawa. Preparation of Acicular Ferrite Fine Particles Using an Emulsion Liquid Membrane System. *Langmuir*, 1999, 15 (19), pp 6291–6298.
39. X. Li, C. Kotal. Synthesis and Characterization of superparamagnetic  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 349 (2003), 264-268.
40. N. Moumen, M. P. Pileni. New Syntheses of Cobalt Ferrite Particles in the Range 2-5 nm: Comparison of the Magnetic Properties of the Nanosized Particles in Dispersed Fluid or in Powder Form. *Chem. Mater.*, 1996, 8 (5), pp 1128–1134.

41. A. J. Rondinone, A. C. S. Samia, Z. J. Zhang. A Chemometric Approach for Predicting the Size of Magnetic Spinel Ferrite Nanoparticles from the Synthesis Conditions. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104 (33), pp 7919–7922.
42. S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, et al. Monodisperse  $MFe_2O_4$  (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004), 273.
43. G. Baldi, D. Bonacchi, C. Innocenti, et al. Cobalt ferrite nanoparticles: The control of the particle size and surface state and their effects on magnetic properties. *J. Magn. Magn. Mater.* 311 (2007), 10-16.
44. M. Garza-Navarro, Desarrollo de compósitos quitosán/ $MFe_2O_4$  y descripción de su viscoelasticidad magnética, Tesis Doctoral, UANL-FIME (2009).
45. M. Garza-Navarro, V. González, M. Hinojosa, E. Reyes, A. Torres, Ingenierías XIII (2010), 23.
46. M. A. Garza-Navarro, V. A. González-González, A. Torres-Castro et al. Elaboration of superparamagnetic cobalt-ferrite nanocomposites from films of chitosan chelates. *J. Appl. Polym. Sci.* 117 (2010), 785-792.
47. M. A. Garza-Navarro, A. Torres-Castro, D. I. García-Gutiérrez et al. Synthesis of Spinel-Metal-Oxide/Biopolymer Hybrid Nanostructured Materials. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114 (41), pp 17574–17579.
48. G. S. Rajan S. L. Stromeyer, K. A. Mauritz et al. Superparamagnetic nanocomposites based on poly(styrene-*b*-ethylene/butylene-*b*-styrene)/cobalt ferrite compositions. *J. Magn. Magn. Mater.* 299 (2006), 211-218.
49. L. A. García-Cerda, M. U. Escareño-Castro, M. Salazar-Zertuche. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-cobalt ferrite nanocomposites. *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007), 808-810.
50. M. A. Garza-Navarro, A. Torres-Castro, V. González et al. Magnetite and magnetite/silver core/shell nanoparticles with diluted magnet-like behavior. *J. Solid State Chem.* 183 (2010), 99-104.
51. M. Garza. Desarrollo de nanocompósitos superparamagnéticos de matriz biopolimérica, Tesis Maestría, UANL-FIME (2006).

52. J. Connolly, T. G. St. Pierre. Proposed biosensors based on time-dependent properties of magnetic fluids. *J. Magn. Magn. Mater.* 225 (2001), 156-160.
53. D. P. E. Dickson, N. M. K. Reid, C. Hunt et al. Determination of  $f_0$  for fine magnetic particles. *J. Magn. Magn. Mater.* 125 (1993), 345-350.
54. G. Xiao, S. H. Liou, A. Levy, J. N. Taylor, C. L. Chien. Magnetic relaxation in Fe-(SiO<sub>2</sub>) granular films. *Phys. Rev. B* 34 (1986), 7573.
55. M. A. Novak, W. S. D. Folly, J. P. Sinnecker, S. Soriano. Relaxation in magnetic nanostructures. *J. Magn. Magn. Mater.* 294 (2005), 133-140.
56. B. H. Ern , M. Claesson, S. Sacanna et al. Low-frequency complex magnetic susceptibility of magnetic composite microspheres in colloidal dispersion. *J. Magn. Magn. Mater.* 311 (2007), 145-149.
57. V. González, M. Garza-Navarro, M. Hinojosa, Precipitación de óxidos de hierro desde soluciones s lidas de quitosán para la obtención de nanocompuestos, Expediente: MX/a/2007/00649, patente en tr mite, Ingreso: 30/05/2007.
58. R. F. Ziolo, E. P. Giannelis, B. A. Weinstein et al. Matrix-Mediated Synthesis of Nanocrystalline  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A New Optically Transparent Magnetic Material. *Science* 257 (1992), 219.
59. T. S. Anirudhan, S. S. Gopal, S. Sandeep. Synthesis and characterization of montmorillonite/N-(carboxyacyl) chitosan coated magnetic particle nanocomposites for controlled delivery of paracetamol. *Applied Clay Science* 88–89 (2014), 151-158.
60. L. Zhu, D. Wang, X. Wei, et al. Multifunctional pH-sensitive superparamagnetic iron-oxide nanocomposites for targeted drug delivery and MRI imaging. *Journal of Controlled Release* 169 (2013), 228-238.
61. J. Tan, R. Liu, W. Wang, W. Liu, Y. Tian, M. Wu, Y. Huang. Controllable Aggregation and Reversible pH sensitivity of AuNPs Regulated by Carboxymethyl Cellulose. *Langmuir*, 2010, 26 (3), pp 2093–2098.

62. M. N. Nadagouda, R. S. Varma. Synthesis of thermally stable carboxymethyl cellulose/metal biodegradable nanocomposites for potential biological applications, *Biomacromolecules* 8 (2007) 2762–2767.
63. F. He, D. Zhao. Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 6216–6221.
64. F. He, D. Zhao, J. Liu, C.B. Roberts. Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 29–34.
65. J. Liu, F. He, T. M. Gunn, D. Zhao, C. B. Roberts. Precise seed-mediated growth and size-controlled synthesis of palladium nanoparticles using a green chemistry approach, *Langmuir* 25 (2009) 7116–7128.
66. N. E. Torres-Martínez, M. A. Garza-Navarro, R. Lucio-Porto et al. One-pot synthesis of magnetic hybrid materials based on ovoid-like carboxymethyl-cellulose/cetyltrimethylammonium-bromide templates. *Mater. Chem. Phys.* 141 (2013), 735-743.
67. N. E. Torres-Martínez, M. A. Garza-Navarro, D. García-Gutiérrez et al. Hybrid nanostructured materials with tunable magnetic characteristics. *J. Nanopart. Res.* 16 (2014), 2759.
68. T. Chakraborty, I. Chakraborty, S. Ghosh, Sodium carboxymethylcellulose–CTAB interaction: a detailed thermodynamic study of polymer–surfactant interaction with opposite charges, *Langmuir* 22 (2006) 9905–9913.
69. M. A. Garza-Navarro, J. A. Aguirre-Rosales, E. E. Llanas-Vázquez. Totally ecofriendly synthesis of silver nanoparticles from aqueous dissolutions of polysaccharides, *Int. J. Polym. Sci.* 2013 (2013) 436021.
70. N. Bhardwaj, S. C. Kundu. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* 28 (2010) 325-347.
71. T. J. Sill, H. A. von Recum, Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering, *Biomaterials.* 29 (2008) 1989–2006.

72. D.R. Biswal, R.P. Singh. Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer, *Carbohydrate Polymers* 57 (2004) 379–387.
73. J. Du, E. Tan, H.J. Kim, A. Zhang, R. Bhattacharya, K.J. Yarema, Comparative evaluation of chitosan, cellulose acetate, and polyethersulfone nanofiber scaffolds for neural differentiation, *Carbohydr. Polym.* 99 (2014) 483–90.
74. S. Kacmaz, K. Ertekin, M. Gocmenturk, A. Suslu, Y. Ergun, E. Celik, Selective sensing of Fe<sup>3+</sup> at pico-molar level with ethyl cellulose based electrospun nanofibers, *React. Funct. Polym.* 73 (2013) 674–682.
75. K. Y. Lee, L. Jeong, Y. O. Kang, S. J. Lee, W. H. Park, Electrospinning of polysaccharides for regenerative medicine, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 61 (2009) 1020–32.
76. J. Venugopal, S. Ramakrishna, Applications of polymer nanofibers in biomedicine and biotechnology, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 125 (2005) 147–158.
77. A. Frenot, M.W. Henriksson, P. Walkenström, Electrospinning of cellulose-based nanofibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 103 (2007) 1473–1482.
78. D. Hatanaka, K. Yamamoto, J. Kadokawa, Preparation of chitin nanofiber-reinforced carboxymethyl cellulose films, *Int. J. Biol. Macromol.* 69 (2014) 35–8.
79. H. Homayoni, S. A. H. Ravandi, M. Valizadeh. Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization. *Carbohydrate. Polymers* 77 (2009) 656–661.
80. K. T. Shalumon, N. S. Binulal, N. Selvamurugan, S. V. Nair, D. Menon, T. Furuike, et al., Electrospinning of carboxymethyl chitin/poly(vinyl alcohol) nanofibrous scaffolds for tissue engineering applications. *Carbohydrate Polymers* 77 (2009) 863–869.
81. H. S. Lee, H. Shao, Y. Huang and B. K. Kwak, Synthesis of MRI Contrast Agent by Coating Superparamagnetic Iron Oxide with Chitosan, *IEEE Transactions on Magnetism* vol. 41, no. 10, (2005).

82. I. E. Moreno-Cortez, J. Romero-García, V. González-González, D. I. García-Gutierrez, M. A. Garza-Navarro, R. Cruz-Silva, Encapsulation and immobilization of papain in electrospun nanofibrous membranes of PVA cross-linked with glutaraldehyde vapor, *Mater. Sci. Eng. C* 52 (2015) 306–314.
83. Zong X, Kim K, Fang D, Ran S, Hsiao BS, Chu B. Structure and process relationship of electrospun bioadsorbable nanofiber membrane. *Polymer* 2002a;439:4403–12.
84. Hayati I, Bailey AI, Tadros TF. Investigations into the mechanisms of electrohydrodynamic spraying of liquids. 1. Effect of electric-field and the environment on pendant drops and factors affecting the formation of stable jets and atomization. *J Colloid Interface Sci* 1987;117:205–21.
85. Baumgarten PK. Electrostatic spinning of acrylic microfibers. *J Colloid Interface Sci* 1971;36:71–9.
86. Huang L, Nagapudi K, Apkarian RP, Chaikof EL. Engineered collagen-PEO nanofibers and fabrics. *J Biomater Sci Polym Ed* 2001a;12:979–93.
87. Fong H, Chun I, Reneker DH. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer* 1999;40:4585–92.
88. Haghi AK, Akbari M. Trends in electrospinning of natural nanofibers. *Phys Status Solidi* 2007;204:1830–4.
89. Hohman MM, Shin M, Rutledge G, Brenner MP. Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications. *Phys Fluids* 2001;13:2221–36.
90. N. Charernsriwilaiwat, P. Opanasopit, T. Rojanarata et al. Preparation and characterization of chitosan-hydroxybenzotriazole/polyvinyl alcohol blend nanofibers by the electrospinning technique. *Carbohydrate Polymers* 81, (2010), 675-680.
91. K. Shadak Alee, R. Kuladeep, D. Narayana Rao. In-situ investigation of the formation of silver nanoparticles in polyvinyl alcohol through micro-Raman spectroscopy. *Optics Communications* 293, (2013), 69-74.

92. I. Donati, A. Travan, C. Pelillo et al. Polyol Synthesis of Silver Nanoparticles: Mechanism of Reduction by Alditol Bearing Polysaccharides. *Biomacromolecules*, 2009, 10 (2), pp 210–213.
93. N. P. Ivleva, M. Wagner, H. Horn et al. In Situ Surface-Enhanced Raman Scattering Analysis of Biofilm. *Anal. Chem.*, 2008, 80 (22), pp 8538–8544.
94. J. Wu, F. Zhang and H. Zhang. Facile synthesis of carboxymethyl curdlan-capped silver nanoparticles and their application in SERS. *Carbohydrate Polymers* 90 (2012) 216-269.
95. K. Maaz, A. Mumtaz, S. K. Hasanain and A. Ceylan. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles prepared by wet chemical route, *J. Magn. Magn. Mater.* 308, 289-295 (2007).
96. T. Ibusuki, S. Kojima, O. Kitakami, Y. Shimada. Magnetic anisotropy and behaviors of Fe nanoparticles, *IEEE Trans. Magn.* 37 (4) (2001) 2223.
97. J. M. D. Coey, Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferromagnetic crystallites, *Phys. Rev. Lett.* 27, 1140 (1971).
98. F. Gazeau, J. C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, V. I. Stepanov, E. Dubois, Magnetic resonance of ferrite nanoparticles: evidence of surface effects, *J. Magn. Magn. Mater.* 186, 175 (1998).
99. Dino Fiorani. Surface Effects in Magnetic Nanoparticles.
100. Sergey P. Gubin. Magnetic Nanoparticles.
101. David Sellmyer and Ralph Skomski. Advanced Magnetic Nanostructures.
102. Mathias Getzlaff. Fundamentals of Magnetism.
103. R. Sato Turtelli, G. V. Duong, W. Nunes, R. Grössinger, M. Knobel. Magnetic properties of nanocrystalline  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  synthesized by modified citrate-gel method, *J. Magn. Magn. Mater.* 320, e339 (2008).
104. Peddis D, Orru` F, Ardu A et al (2012) Interparticle interactions and magnetic anisotropy in cobalt ferrite nanoparticles: influence of molecular coating. *Chem. Mater.* 24:1062–1071.

105. Akdogan O, Li W, Balasubramanian B et al (2013) Effect of exchange interactions on the coercivity of SmCo<sub>5</sub> nanoparticles made by cluster beam deposition. *Adv. Funct. Mater.* 23:3262–3267.
106. Chithra M, Anumol CN, Sahu B, Sahoo SC (2016) Exchange spring like magnetic behavior in cobalt ferrite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.* 401:1–8.
107. A. Estrada de la Vega, M. A. Garza-Navarro, J. G. Durán-Guerrero et al. Tailoring the magnetic properties of cobalt-ferrite nanoclusters. *J. Nanopart. Res.* (2016) 18:18.
108. M. Knobel, L. M. Socolovsky y J. M. Vargas. Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales.
109. Carla Santos, Carla. J. Silva, Zsófia Büttel, et al. Preparation and characterization of polysaccharides/PVA blend nanofibrous membranes by electrospinning method, *Carbohydrate Polymers* 99 (2014) 584–592.
110. P. Liou, F. X. Nayigiziki, F. Kong et al. Cellulose Nanofibers Coated with Silver Nanoparticles as a SERS Platform for Detection of Pesticides in Apples. *Carbohydrate Polymers* 157 (2017), 643-650.
111. Y. Zhao, Y. Zhou, X. Wu et al. A facile method for electrospinning of Ag nanoparticles/poly(vinyl alcohol)/carboxymethyl-chitosan nanofibers. *Applied Surface Science* 258 (2012) 8867-8873.
112. M. A. Garza-Navarro, M. E. Reyes-Melo, V. González-González. Modeling of Isochronal Complex Magnetic Susceptibility of Polymer-Magnetic Nanocomposites Using Fractional Calculus. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 123, 2154–2161 (2012).

## ÍNDICE DE FIGURAS

**Figura 1.** Ilustración cualitativa del comportamiento de la coercitividad ( $H_C$ ) en sistemas de partículas ultrafinas en función del cambio en su tamaño, a una temperatura constante.

**Figura 2.** Ilustración esquemática de a) intercambio de espines núcleo-superficie y b) interacciones entre partículas dipolo-dipolo que guían la respuesta magnética de SMON [112].

**Figura 3.** Ilustración esquemática de la estructura molecular de a) la celulosa y su derivado, b) la carboximetil-celulosa.

**Figura 4.** Representación esquemática en la que se ilustra el equipo comúnmente usado para el electrohilado de nanofibras.

**Figura 5.** Representación esquemática de la ruta seguida para la síntesis de las nanopartículas de magnetita SMON. La foto a la derecha muestra el producto resultante de la síntesis.

**Figura 6.** Representación esquemática de la ruta seguida el lavado y secado del producto resultante de la síntesis.

**Figura 7.** Representación esquemática de la preparación de la mezcla polimérica CMC/PVA. La fotografía en la esquina inferior derecha muestra la mezcla polimérica preparada.

**Figura 8.** Imagen en la que se muestra, a la izquierda, un esquema en el que se ilustra el proceso de electrohilado [70]; y a la derecha, una fotografía del material nanofibroso CMC/PVA durante su electrohilado.

**Figura 9.** Difractograma de la difracción de rayos x de las nanopartículas de magnetita SMON.

**Figura 10.** Imágenes de TEM de las SMON, a) imagen de campo claro a altas magnificaciones y b) patrón de difracción de electrones de la magnetita.

**Figura 11.** Imagen de TEM de campo claro de las SMON.

**Figura 12.** Imagen de a) SEM de las nanofibras de M10 (CMC:PVA 1:9 vol.) y b) distribución de diámetros de las mismas nanofibras.

**Figura 13.** Imagen de a) SEM de las nanofibras de MHN01 y b) distribución de diámetros de las mismas nanofibras.

**Figura 14.** Imagen de a) SEM de las nanofibras de MHN02 y b) distribución de diámetros de las mismas nanofibras.

**Figura 15.** Imagen de a) SEM de las nanofibras de MHN03 y b) distribución de diámetros de las mismas nanofibras.

**Figura 16.** Imagen de a) SEM de las nanofibras de MHN04 y b) distribución de diámetros de las mismas nanofibras.

**Figura 17.** Imagen de a) SEM de las nanofibras de MHN05 y b) distribución de diámetros de las mismas nanofibras.

**Figura 18.** Gráfico de la variación del diámetro medio en función de la masa de SMON en cada muestra de material nanofibroso.

**Figura 19.** Imágenes de SEM de las nanofibras SMON-CMC/PVA (MHN04).

**Figura 20.** Espectros de FT-IR de a) CMC pura, b) PVA puro y c) M10 (CMC:PVA 1:9 vol.).

**Figura 21.** Espectros de FT-IR de los materiales híbridos nanofibrosos de SMON-CMC/PVA, a) MHN01, b) MHN02, c) MHN03, d) MHN04 y e) MHN05.

**Figura 22.** Espectros de Raman de los materiales híbridos nanofibrosos de SMON-CMC/PVA, a) MHN01, b) MHN02, c) MHN03, d) MHN04 y e) MHN05.

**Figura 23.** Medidas MvsH de las SMON a 1.8 y 300 K.

**Figura 24.** Medidas MvsH de MHN de SMON-CMC/PVA.

**Figura 25.** Medida de a) TRM y b) Derivada-TRM de las SMON.

**Figura 26.** Medidas TRM y derivada-TRM de MHN de SMON-CMC/PVA.

**Figura 27.** Medida MvsT: ZFC y FC de las nanopartículas de magnetita SMON.

**Figura 28.** Medida MvsT: ZFC y FC de MHN de SMON-CMC/PVA.

## ÍNDICE DE TABLAS

**Tabla 1.** Reactivos usados para la síntesis de las nanopartículas de magnetita SMON.

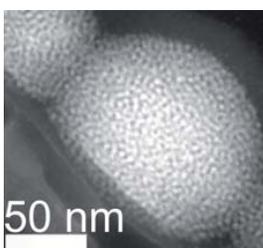
**Tabla 2.** Muestras de material híbrido nanofibroso SMON-CMC/PVA.

**Tabla 3.** Remanencia y Coercitividad de las SMON y los MHN de SMON-CMC/PVA.

**APÉNDICE A.**  
**PRODUCCIÓN CIENTÍFICA**

# Aglomerados de nanopartículas basados en magnetita y CTAB

Alejandro Estrada de la Vega, José Gabriel Durán-Guerrero,  
Marco Antonio Garza-Navarro, Iván Eleazar Moreno-Cortez,  
Domingo I. García-Gutiérrez, René Fabián Cienfuegos-Pelaes  
FIME-UANL  
CIIDIT, UANL  
marco.garzanr@uanl.edu.mx



## RESUMEN

*En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de aglomerados basados en nanopartículas de magnetita y bromuro de cetiltrimetil-amonio (CTAB) preparados a partir de emulsiones aceite en agua de nanopartículas de magnetita dispersas en medio orgánico, y el CTAB como surfactante. Las nanopartículas utilizadas en la preparación de los aglomerados se sintetizaron a partir del método del poliol. Las nanopartículas de magnetita y los aglomerados sintetizados se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión, y espectroscopia de infrarrojo (FTIR). Los resultados experimentales sugieren que la morfología de los aglomerados es dependiente de la concentración de CTAB, se obtuvieron aglomerados esféricos en los que existe un arreglo compacto de nanopartículas de magnetita. La estabilidad de dichos aglomerados se logra a partir de la adsorción de la sección lipofílica del surfactante CTAB a su superficie.*

## PALABRAS CLAVE

Nanopartículas, magnetita, CTAB, emulsión, aglomerados.

## ABSTRACT

*Synthesis and characterization of clusters based on magnetite nanoparticles and cetyltrimethyl-ammonium bromide (CTAB) that were prepared from oil-in-water emulsions, and magnetite nanoparticles dispersed into an organic media, using CTAB as surfactant agent. Magnetite nanoparticles, employed on the clusters preparation, were synthesized following a polyol method. Magnetite nanoparticles and their clusters were characterized by transmission electron microscopy and infrared spectroscopy (FTIR). Experimental results suggest that the clusters morphology depends on the concentration of CTAB; spherical clusters with dense nanoparticles arrangement were obtained. Stability of the clusters is due led to the adsorption of the lipophilic moiety of CTAB molecules over clusters surface.*

## KEYWORDS

Nanoparticles, magnetite, CTAB, emulsion, clusters.

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nanoestructuras y materiales nanoestructurados ha tenido un gran auge en los últimos 20 años, debido principalmente a su amplia gama de aplicaciones. Un buen número de las contribuciones reportadas en la literatura se enfoca a la obtención de nanoestructuras magnéticas, mismas que hallan sus potenciales aplicaciones en áreas como: la biomedicina, en la cual este tipo de estructuras se aplican como marcadores, separadores de células, ingeniería de tejidos; y en la medicina terapéutica y de diagnóstico, en la que éstas se usan como inductores de hipertermia, vehículos dosificadores y de entrega localizada de fármacos, y de agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética o terapia genética y de RNA interferente.<sup>1-8</sup>

Específicamente, la síntesis de nanoestructuras de óxidos magnéticos, tales como las ferritas espinela, se ha llevado a cabo a partir de diversas rutas. De ellas, es posible mencionar las que involucran la descomposición de dioles en medios orgánicos; esta ruta es conocida como el método del poliol. En ella, sales orgánicas de metales de transición son disueltas en disolventes orgánicos en presencia de dioles y ácidos grasos. Bajo condiciones de atmósfera controlada y alta temperatura, comúnmente cercana a la temperatura de ebullición del disolvente empleado, se logra la hidrólisis de las sales orgánicas y la subsecuente formación de nanopartículas de ferritas espinela.<sup>9,10</sup> Un aspecto que distingue a las nanoestructuras obtenidas mediante esta ruta es la buena dispersión de tamaño de partícula, ya que controlando variables como la rapidez de calentamiento de la reacción y concentración de moléculas de ácidos grasos, es posible obtener nanopartículas con tamaño y morfología bien definidos.

No obstante, el control del tamaño de partícula, la distribución del mismo y su morfología resultan parámetros limitados en la búsqueda de propiedades magnéticas específicas, ya que éstas también dependen del grado de interacción entre las partículas dispersas en un medio cualesquiera; la dispersión de las partículas en un material nanoestructurado es comúnmente heterogénea, lo cual deriva en que sus propiedades magnéticas sean más bien regidas por la interacción entre partículas. En consecuencia, es relevante que para el control de las propiedades

magnéticas de este tipo de materiales, las interacciones partícula-partícula sean consideradas.

Al respecto, la preparación de nanoestructuras híbridas promete la obtención de nuevos y novedosos materiales con propiedades magnéticas “ajustables”, en virtud de que éstas pueden controlarse a partir del grado de confinamiento y distribución de partículas en entidades discretas como lo son los aglomerados.<sup>6-8</sup> Por ejemplo, se ha reportado que mediante la combinación de las rutas químicas como la co-precipitación o poliol, y microemulsión, es posible la preparación de nanoestructuras híbridas basadas en nanoesferas de poliestireno o sílica, en donde nanopartículas/nanoaglomerados de magnetita son encapsulados(as).<sup>8,11</sup> Más aún, muchos autores recomiendan el uso de polímeros inteligentes y solubles en agua para la estabilización de dichas nanoestructuras.<sup>8,12,13</sup> De entre los polímeros sugeridos para este fin sobresalen los polisacáridos y polipéptidos.

En la presente contribución se reporta la síntesis de nanoaglomerados de partículas de magnetita, a partir de la combinación de rutas químicas como el método del poliol y microemulsión, como conocimiento básico para la obtención de nanoestructuras híbridas como las descritas anteriormente. Más aún, se establecen las condiciones a partir de las cuales es posible controlar el tamaño y morfología de aglomerados desde emulsiones aceite-en-agua de nanopartículas de magnetita. Es importante señalar que, a diferencia de las aproximaciones descritas en la literatura, siguiendo la aquí propuesta es posible obtener distribuciones de tamaño de aglomerados sumamente estrechas, aun a concentraciones de surfactante inferiores a las reportadas por otros autores.

## EXPERIMENTACIÓN

### Reactivos

Se utilizaron como reactivos el acetil-acetonato de hierro (III) [Fe(acac)<sub>3</sub>, 99.9%], 1,2-hexadecanodiol (HDD, 90.0%), ácido oleico (OA, 90.0%), oleilamina (OL, 70.0%), di-fenil éter (DFE, 99.0%), hexano absoluto (HEX-Abs, 99.0 %), etanol absoluto (ETL-Abs, 99.0%), bromuro de cetiltrimetil-amonio (CTAB, 98%) y agua destilada (Millipore,  $\rho = 13$  M $\Omega$ -cm). Todos los reactivos fueron provistos por la compañía Sigma-Aldrich y se utilizaron sin ningún tratamiento previo.

### Síntesis de nanopartículas

La síntesis de las nanopartículas de magnetita se logró siguiendo la ruta propuesta por Sun y colaboradores<sup>14</sup> aunque, a diferencia de lo ahí propuesto, se controló la rapidez de calentamiento de la reacción y la temperatura a la cual ésta tuvo lugar. La metodología que se siguió se describe a continuación. Primeramente, 2 mmol de Fe(acac)<sub>3</sub>, 10 mmol de HDD, 6 mmol de OA y 6 mmol de OL se mezclaron en un medio de 20 mL de DFE a temperatura ambiente y bajo un flujo continuo de nitrógeno. Una vez que los sólidos agregados a la reacción se encontraban completamente dispersos en el medio orgánico, la dispersión fue calentada a una tasa de 10 °C/min, bajo condiciones de reflujo y purga constante con nitrógeno, hasta alcanzar una temperatura de 200 °C; la reacción se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. Posteriormente, la temperatura de la reacción se elevó a 250 °C a una tasa de 5 °C/min. Luego de 30 minutos, el reactor se retiró de la fuente de calor y el producto se enfrió de manera natural para su posterior recolección.

Una vez recolectado, se agregaron al producto 40 mL de ETL-Abs y se centrifugó a 9500 RPM y 4 °C durante 20 minutos; este proceso se llevó a cabo en dos ocasiones, previa remoción del solvente del sólido precipitado. El producto lavado se dispersó en HEX-Abs, en presencia de 50 µL OA y 50 µL de OL, sometiéndolo a ultrasonido durante 10 minutos. La dispersión se centrifugó a 6000 RPM y 20 °C durante 10 minutos, para luego descartar el sedimento. El producto disperso en el medio de HEX-Abs fue posteriormente precipitado mediante la adición de ETL-Abs, centrifugado a 6000 RPM y 20 °C durante 10 minutos, y secado a vacío. Finalmente, la muestra seca se dispersó en HEX-Abs, sometiéndola a ultrasonido por 1 minuto, a una concentración de 19 mg/mL. En lo sucesivo se hará referencia a esta muestra llamándola M19.

### Síntesis de aglomerados

Para la síntesis de los aglomerados, se prepararon muestras a diferentes concentraciones de surfactante, agregando 200 µL de la muestra M19 a 4 mL de disoluciones acuosas de CTAB al 15, 10, 5, 1 ó 0.8 mM; en lo sucesivo se hará referencia a estas muestras llamándolas M19C150, M19C100, M19C050,

M19C010 y M19C008, respectivamente. Las mezclas resultantes fueron, primeramente, agitadas manualmente, para luego someterlas a ultrasonido durante 2.5 minutos, utilizando una microsonda controlada por un homogenizador tipo Teckmar. Las emulsiones obtenidas se calentaron indirectamente a 80 °C (baño María) y agitaron a 500 RPM durante 10 minutos, a fin de evaporar el HEX-Abs utilizado para la preparación de la muestra M19. Finalmente, las muestras fueron almacenadas a 30 °C en tubos de ensayo para su posterior caracterización.

### Caracterización

Las características cristalinas y morfológicas, y de composición química de las muestras sintetizadas se analizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) en un microscopio FEI, modelo Titan G<sup>2</sup> 80-300, empleando técnicas como imagen en campo claro (BF, por sus siglas en inglés), contraste en Z (HAADF-STEM, por sus siglas en inglés) y difracción de electrones (ED, por sus siglas en inglés). Para su caracterización, una gota de cada muestra fue depositada en rejillas de cobre para microscopía electrónica, tipo “lacey-carbon-coated”, que fueron adquiridas de la compañía Electron Microscopy Science. La interacción entre las especies que constituyen cada muestra se caracterizó por espectroscopia de infrarrojo (FTIR, por sus siglas en inglés), usando un espectrómetro Thermo Scientific, modelo Nicolet. En este caso, 900 µL de cada muestra se mezclaron con 60 mg de bromuro de potasio (KBr, grado FTIR, ≥ 99%), para posteriormente secarse a 60 °C durante una noche. Este procedimiento también se siguió para la preparación de muestras tomadas de reactivos como el CTAB, OA y OL, empleados en la síntesis de los materiales aquí reportados.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización cristalina y morfológica

La figura 1 muestra imágenes de TEM obtenidas de la muestra M19. En la figura 1(a) se muestra una imagen obtenida a través de la técnica de HAADF-STEM, en donde se aprecia que las nanopartículas sintetizadas presentan una morfología cuasi-esférica. El inserto en esta figura muestra una imagen de BF de una de las nanopartículas, en donde es posible

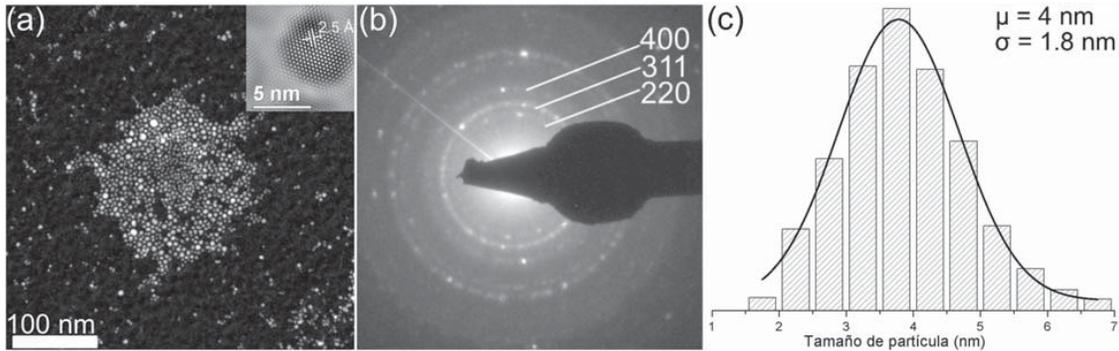


Fig. 1. Resultados del estudio por microscopía electrónica de la muestra M19. (a) imagen de HAADF-STEM de varias nanopartículas (en el inserto se muestra una imagen de BF obtenida a altas magnificaciones de una de las nanopartículas observadas en la figura); (b) patrón de ED obtenido de las nanopartículas mostradas en (a); y (c) distribución de tamaño de partícula calculada para esta muestra.

distinguir un arreglo regular de planos atómicos; el espaciamiento entre estos planos puede relacionarse con la distancia interplanar reportada para la familia {311} en la estructura cristalina de la magnetita (véase JCPDS: 19-0629). La cristalinidad de las nanopartículas sintetizadas es confirmada por el patrón de ED mostrado en la figura 1(b), en donde es posible distinguir reflexiones atribuibles a las familias de planos {220}, {311} y {400} de la magnetita. Más aún, como se observa en la figura 1(c), la distribución de tamaño de partícula, obtenida a partir de la medición de una población de aproximadamente 600 partículas, es estrecha y tiene como centro un tamaño de 4 nm, así como una desviación estándar de 1.8 nm.

La figura 2 muestra imágenes de HAADF-STEM obtenidas de los especímenes M19C150, M19C100, M19C050, M19C010 y M19C008. Como lo sugieren estas imágenes, por debajo de una concentración de 5 mM de CTAB, los aglomerados muestran una morfología esférica y una dispersión que permite distinguirlos como entidades separadas, a pesar de la cercanía entre ellos [véase figuras 2(c) a (e)]. En contraste, a concentraciones superiores de 5 mM, es evidente que los aglomerados tienen una morfología irregular [véase figuras 2(a) y (b)]. Como se aprecia, la irregularidad de los aglomerados es mas evidente al usar una concentración de 15 mM [véase inserto en la figura 2(a)]; mientras que a una concentración de 10 mM, los aglomerados están mas dispersos y unidos por “tiras” de nanopartículas [véase inserto en la figura 2(b)].

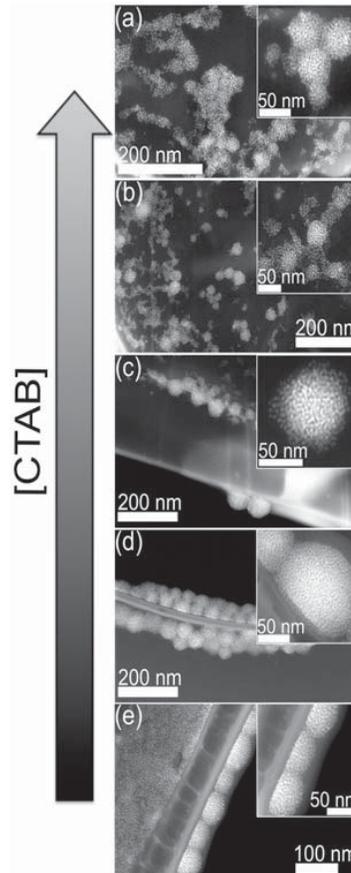


Fig. 2. Imágenes de HAADF-STEM obtenidas de las muestras: (a) M19C150, (b) M19C100, (c) M19C050, (d) M19C010 y (e) M19C008. Los insertos en las figuras ilustran imágenes obtenidas a altas magnificaciones (450, 640 ó 910 kX) de cada muestra.

El cambio en la morfología de los aglomerados sintetizados se puede explicar de la siguiente manera.<sup>15,16</sup> Cuando se añade a una disolución acuosa de surfactante anfílico como el CTAB, un hidrocarburo, como el HEX-Abs, éste podrá “solubilizarse” en el interior lipofílico de entidades denominadas micelas. Durante este proceso, y dependiendo de la concentración del surfactante, las micelas se incharán hasta el grado de convertirse en microgotas, dando como resultado una microemulsión. Si la concentración de surfactante se incrementa por encima de su concentración crítica micelar (ccm), la solubilidad del medio orgánico se incrementará, aunque las dimensiones de estas microgotas aumentarán más allá de la capa de surfactante, provocando la deformación de las micelas. Por lo tanto, considerando que los aglomerados sintetizados son el resultado de la formación de una microemulsión, la deformación de las micelas conllevarán a la deformación de los aglomerados, cuando se usan concentraciones superiores a la ccm. La ccm del CTAB usado en este trabajo de investigación fue estimada a 30 °C y tiene un valor de 1 mM.

Más aún, como se observa en la figura 3, el tamaño promedio de los aglomerados es prácticamente invariante entre las muestras M19C050, M19C010 y M19C008, aunque la dispersión en su distribución se tiende a estrechar a una concentración de 1 mM de CTAB. Además, la densidad de nanopartículas en los aglomerados tiende a ser mayor para estas muestras, es decir, en aquellas preparadas a concentraciones justo en o alrededor de la ccm estimada para el CTAB. Lo anterior se encuentra asociado al balance hidrofílico-lipofílico el cual, bajo estas circunstancias, tenderá a minimizar las fuerzas repulsivas entre la sección hidrofílica de las moléculas de CTAB (formación disoluciones micelares), gracias a la afinidad de su sección lipofílica para con el medio orgánico (emulsificación de sustancias orgánicas en medio acuoso) en que las nanopartículas de magnetita se hallan dispersas.<sup>16,17</sup> Este balance promueve la efectiva “solubilización” del medio orgánico a manera de gotas discretamente distribuidas en el medio acuoso, y cuya evaporación aparentemente conduce a la formación de arreglos compactos de nanopartículas.

No obstante, a fin de corroborar que las interacciones antes mencionadas son las que

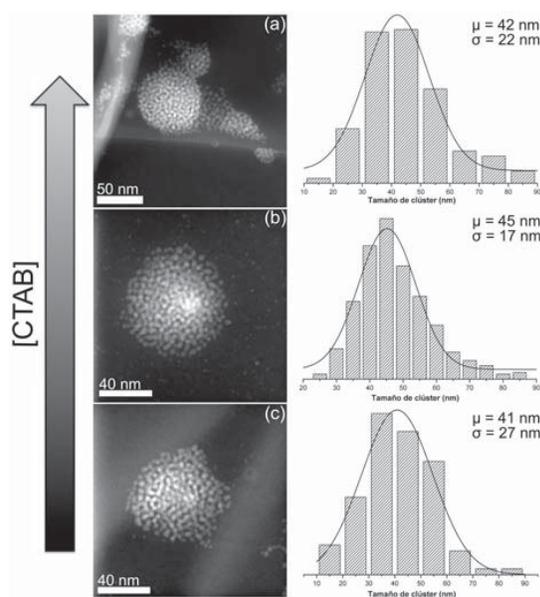


Fig. 3. Imágenes de HAADF-STEM en donde se observa la morfología y densidad de los aglomerados sintetizados en las muestras: (a) M19C050, (b) M19C010 y (c) M19C008, así como su correspondiente distribución de tamaño (a la izquierda de cada imagen).

conducen a la formación de los aglomerados, se procedió a caracterizar las muestras sintetizadas por la técnica espectroscópica de FTIR.

### Caracterización espectroscópica

La figura 4 muestra los espectros de FTIR obtenidos de los reactivos OL, OA y del espécimen M19. Como se observa, el espectro de OL muestra las bandas correspondientes a modo flexión del grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) en 1566 y 795  $\text{cm}^{-1}$ ; la flexión en el grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ) en 1466  $\text{cm}^{-1}$ ; estiramiento del enlace C-N en 1070  $\text{cm}^{-1}$ ; y estiramiento del enlace C-C en cadena en 721  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>18–20</sup> Asimismo, en el espectro de OA se observan las bandas relacionadas a los modos de estiramiento de carbonilos (C=O) en 1713  $\text{cm}^{-1}$ ; estiramiento en el plano de hidroxilos (O-H) en 1466  $\text{cm}^{-1}$ ; vibración tipo sombrilla de  $\text{CH}_3$  en 1414  $\text{cm}^{-1}$ ; estiramiento de enlace C-O en carboxilos (-COO-) en 1284  $\text{cm}^{-1}$ ; estiramiento fuera del plano de O-H en 937  $\text{cm}^{-1}$ ; y balanceo de metilenos ( $\text{CH}_2$ ) en cadena en 715  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>19–21</sup>

Por su parte, en el espectro obtenido de la muestra M19 (véase figura 4) se observan las bandas asociadas

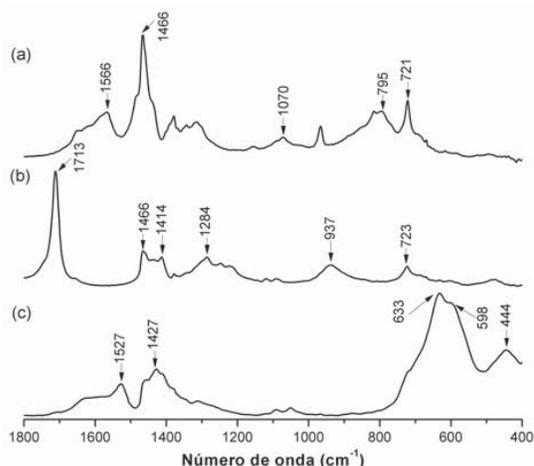


Fig. 4. Espectros de FTIR obtenidos de los reactivos (a) oleilamina, (b) ácido oleico y (c) de la muestra M19.

a la vibración de enlaces Fe-O, a 633, 598 y 444  $\text{cm}^{-1}$ , en sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura cristalina de la magnetita.<sup>18</sup> Más aún, se aprecia una banda a 1527  $\text{cm}^{-1}$ , la cual puede atribuirse a la vibración de grupos COO- en moléculas de oleato adsorbidas a la superficie de las nanopartículas de magnetita; la desprotonación de las cadenas de OA y subsecuente adsorción de éstas en la superficie de nanopartículas de magnetita, es confirmada por la presencia de una banda a 1429  $\text{cm}^{-1}$ , que se encuentra relacionada a la vibración del grupo  $-\text{NH}^{4+}$  en las moléculas protonadas de OL.<sup>20</sup> Además, la ausencia de la banda asociada al estiramiento de C=O en las moléculas libres de OA, a 1713  $\text{cm}^{-1}$ , sugiere una eficiente adsorción de moléculas oleato a superficie de las nanopartículas sintetizadas.<sup>21</sup> La adsorción de estas moléculas a la superficie de las nanopartículas de magnetita proveen su estabilidad en el medio orgánico y resulta, como lo indican los resultados experimentales obtenidos por TEM, en una estrecha distribución en su tamaño de partícula.

Por otro lado, la figura 5 muestra los espectros de FTIR obtenidos del CTAB empleado en esta investigación, así como de los especímenes M19C100, M19C050, M19C010 y M19C008. En el espectro experimental del CTAB se indican las bandas relacionadas a modos de vibración como<sup>22-24</sup>: estiramiento asimétrico y simétrico de  $\text{CH}_3$  en sección hidrofílica de la molécula ( $-\text{N}^+-\text{CH}_3$ ), a 1487 y 1431  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente; vibración tipo tijera de

$\text{CH}_2$  en la sección lipofílica de la molécula, a 1473, 1463, 1396 y 1385  $\text{cm}^{-1}$ ; estiramiento del enlace C-N<sup>+</sup> en sección hidrofílica de la molécula, a 982, 960, 937 y 912  $\text{cm}^{-1}$ ; y balanceo de metilenos en cadena  $[(-\text{CH}_2-)_n]$ , a 731 y 719  $\text{cm}^{-1}$ .

Además, como se muestra en la figura 5, los espectros obtenidos de las muestras sintetizadas exhiben bandas que se pueden relacionar a los modos de vibración observados en la molécula de CTAB. Sin embargo, es evidente que a medida que disminuye la concentración de CTAB en la muestra, las bandas relacionadas a vibraciones de  $\text{CH}_2$ , modos tijera y balanceo en cadena, tienden a desaparecer. Este fenómeno indica un incremento en la magnitud de la barrera energética asociada a la vibración de  $\text{CH}_2$ . Más aún, el hecho de que la vibración de los enlaces en la sección hidrofílica de la molécula de CTAB ocurran en el mismo intervalo de energía que para el CTAB puro, sugiere la formación de un arreglo compacto de cadenas de surfactante. Este arreglo de cadenas ocurre en torno a la superficie de los aglomerados sintetizados, a través de la adsorción de la sección lipofílica a la superficie de los aglomerados. La existencia de esta adsorción es apoyada por el corrimiento hipsocrómico de la banda relacionada a la vibración de Fe-O. Como se observa, existe un corrimiento de la banda a 444  $\text{cm}^{-1}$ , en el espectro de la muestra M19, a un valor de aproximadamente 452  $\text{cm}^{-1}$ , en el espectro de las muestras M19C050, M19C010 y M19C008.

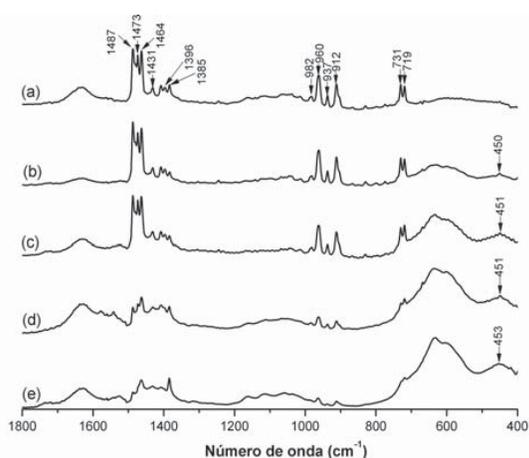


Fig. 5. Espectros de FTIR obtenidos del (a) CTAB puro, y de las muestras (b) M19C100, (c) M19C050, (d) M19C010 y (e) M19C008.

Es importante señalar que estos resultados son congruentes con lo observado a partir de estudio de la morfología de los aglomerados sintetizados, ya que a concentraciones de CTAB en las que no se apreció la formación de aglomerados de morfología regular, tal como la M19C100, no ocurre la desaparición de bandas relativas a la vibración de la sección lipofílica de las cadenas de CTAB, o un corrimiento significativo de la banda asociada a la vibración de Fe-O.

## CONCLUSIONES

En este artículo se reportó la síntesis y caracterización de aglomerados basados en nanopartículas de magnetita y el surfactante CTAB. Los resultados experimentales obtenidos por microscopía electrónica de transmisión sugieren que la morfología de los aglomerados es dependiente de la concentración de CTAB empleada para su síntesis. Además, se encontró que a concentraciones cercanas a la concentración crítica de micela del CTAB es posible la obtención de aglomerados esféricos en los que existe un arreglo compacto de nanopartículas de magnetita. La estabilidad de dichos aglomerados se logra a partir de la adsorción de la sección lipofílica del surfactante CTAB a su superficie. Más aún, a diferencia de las aproximaciones descritas en la literatura, siguiendo la aquí propuesta es posible obtener distribuciones de tamaño de aglomerados sumamente estrechas, aun a concentraciones de surfactante inferiores a las reportadas por otros autores. En vista de ello, los resultados obtenidos en esta investigación servirán de conocimiento básico para la síntesis de nanoestructuras híbridas, basadas en estos aglomerados y polielectrolitos o polipéptidos, con la finalidad de incorporar a su arquitectura entidades como anticuerpos, enzimas o incluso moléculas de drogas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen los financiamientos otorgados por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (proyecto No. 153482 del fondo SEP-CONACYT), y del Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica de la Universidad Autónoma de Nuevo León (proyecto No. IT516-10). Además, los autores agradecen a las coordinaciones de materiales avanzados y del

laboratorio de microscopía electrónica del Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología, por las facilidades brindadas para la realización de este trabajo de investigación.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Cao, S.-W.; Zhu, Y.-J.; Ma, M.-Y.; Li, L.; Zhang, L. *The Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112, 1851–1856.
2. Kim, D.-H.; Nikles, D. E.; Johnson, D. T.; Brazel, C. S. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2008, 320, 2390–2396.
3. Ruiz-Hernández, E.; Baeza, A.; Vallet-Regí, M. *ACS Nano* 2011.
4. Shi, J.; Votruba, A. R.; Farokhzad, O. C.; Langer, R. *Nano Letters* 2010, 10, 3223–3230.
5. Wang, Y.; Xu, H.; Ma, Y.; Guo, F.; Wang, F.; Shi, D. *Langmuir* 2011, 27, 7207–7212.
6. Van Berkel, K. Y.; Piekarski, A. M.; Kierstead, P. H.; Pressly, E. D.; Ray, P. C.; Hawker, C. J. *Macromolecules* 2009, 42, 1425–1427.
7. Chaleawlerlert-umpon, S.; Pimpha, N. *Materials Chemistry and Physics* 2012, 135, 1–5.
8. Qiu, P.; Jensen, C.; Charity, N.; Towner, R.; Mao, C. *Journal of the American Chemical Society* 2010, 132, 17724–17732.
9. Sun, S.; Zeng, H.; Robinson, D. B.; Raoux, S.; Rice, P. M.; Wang, S. X.; Li, G. *Journal of the American Chemical Society* 2004, 126, 273–279.
10. Baldi, G.; Bonacchi, D.; Innocenti, C.; Lorenzi, G.; Sangregorio, C. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2007, 311, 10–16.
11. Zheng, W.; Gao, F.; Gu, H. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2005, 288, 403–410.
12. Zelikin, A. N. *ACS Nano* 2010, 4, 2494–2509.
13. Tan, J.; Liu, R.; Wang, W.; Liu, W.; Tian, Y.; Wu, M.; Huang, Y. *Langmuir* 2010, 26, 2093–2098.
14. Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. *Science* 2000, 287, 1989–1992.
15. Mathew, D. S.; Juang, R.-S. *Chemical Engineering Journal* 2007, 219, 51–65.
16. Salager, J. L. *Surfactantes en solución acuosa*; Laboratorio FIRP, Universidad de los Andes, 1993; pp. 1–25.

17. Salager, J. L.; Antón, R. *Formulación HLB, PIT, R de Winsor*; Segunda ed.; Laboratorio FIRP, Universidad de los Andes, 1998; pp. 1–15.
18. Zhang, J. L.; Srivastava, R. S.; Misra, R. D. K. *Langmuir* 2007, 23, 6342–6351.
19. Bagaria, H. G.; Ada, E. T.; Shamsuzzoha, M.; Nikles, D. E.; Johnson, D. T. *Langmuir* 2006, 22, 7732–7737.
20. Bu, W.; Chen, Z.; Chen, F.; Shi, J. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009, 113, 12176–12185.
21. Wu, N.; Fu, L.; Su, M.; Aslam, M.; Wong, K. C.; Dravid, V. P. *Nano Letters* 2004, 4, 383–386.
22. Cheng, W.; Dong, S.; Wang, E. *Langmuir* 2003, 19, 9434–9439.
23. Mehta, S. K.; Kumar, S.; Chaudhary, S.; Bhasin, K. K.; Gradzielski, M. *Nanoscale Research Letters* 2009, 4, 17–28.
24. Sau, T. K.; Murphy, C. J. *Langmuir* 2005, 21, 2923–2929.

## II Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde

### “Sustentabilidad Industrial y Salud, un Enfoque Estratégico”

Monterrey, N. L., México, Septiembre 25 al 27, 2013



#### Áreas para propuestas de trabajos

- Química Analítica Ambiental
- Fuentes Alternas de Energía
- Oxidación y Fotocatálisis
- Biotecnología
- Síntesis Verde
- Tratamiento de Aguas
- Medio Ambiente y Salud
- Materiales Funcionales
- Contaminación Ambiental
- Nanomateriales
- Manufactura Verde
- Simulación y Modelación de Procesos
- Cadena de Suministro



#### Comité Técnico

M.A. Arlethe Aguilar Villarreal  
Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa  
Dra. Evangelina Ramírez Lara  
Dr. José Rubén Morones Ramírez

[arlethe17@gmail.com](mailto:arlethe17@gmail.com)  
[evangelina.rmz@hotmail.com](mailto:evangelina.rmz@hotmail.com)  
[jmalfarob@yahoo.de](mailto:jmalfarob@yahoo.de)  
[morones.ruben@gmail.com](mailto:morones.ruben@gmail.com)  
[direccion.fcq@uanl.mx](mailto:direccion.fcq@uanl.mx)

**Fecha límite para la presentación de propuestas - 30 de junio de 2013**



ANIVERSARIO  
• 1933 - 2013 •  
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Facultad de Ciencias Químicas  
Pedro de Alba s/n, Cd. Universitaria,  
San Nicolás de los Garza, N. L. C.P. 66451  
Tel. (01) 818329 4000, Extensión 6230

80 AÑOS  
DEJANDO HUELLA

## Tailoring the magnetic properties of cobalt-ferrite nanoclusters

A. Estrada de la Vega · M. A. Garza-Navarro · J. G. Durán-Guerrero ·  
I. E. Moreno Cortez · R. Lucio-Porto · V. González-González

Received: 15 April 2015 / Accepted: 5 January 2016  
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2016

**Abstract** In this contribution, we report on the tuning of magnetic properties of cobalt-ferrite nanoclusters. The cobalt-ferrite nanoclusters were synthesized from a two-step approach that consists of the synthesis of cobalt-ferrite nanoparticles in organic media, followed by their dispersion into aqueous dissolution to form an oil-in-water emulsion. These emulsions were prepared at three different concentrations of the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), in order to control the size and clustering density of the nanoparticles in the nanoclusters. The synthesized samples were characterized by transmission electron microscopy and their related techniques, such as bright-field and Z-contrast imaging, electron diffraction and energy-dispersive X-ray spectrometry; as well as static magnetic measures. The experimental evidence indicates that the size, morphology, and nanoparticles clustering density in the nanoclusters is

highly dependent of the cobalt-ferrite:CTAB molar ratio that is used in their synthesis. In addition, due to the clustering of the nanoparticles into the nanoclusters, their magnetic moments are blocked to relax cooperatively. Hence, the magnetic response of the nanoclusters can be tailored by controlling the size and nanoparticles clustering density.

**Keywords** Cobalt-ferrite · Magnetic nanoparticles · Magnetic nanoclusters · Cetyltrimethylammonium bromide

### Introduction

The development of magnetic nanostructures has motivated several research works, due to their novel characteristic. By decreasing of the particle size it is possible to obtain single magnetic domain crystals that below its critical diameter can display the so-called superparamagnetic behavior (Leslie-Pelecky and Rieke 1996; Mathew and Juang 2007). The superparamagnetism is exhibited by “small” single-domain particles above certain critical temperature, which is known as “blocking” temperature ( $T_B$ ). Above  $T_B$ , the particles magnetic moments are deblocked, hence they relax either following the imposed thermal vibrations or an externally applied magnetic field. The magnitude of  $T_B$  depends on the size, morphology, and intrinsic magnetocrystalline anisotropy of the particles (Knobel et al. 2004).

---

A. E. de la Vega · M. A. Garza-Navarro (✉) ·  
J. G. Durán-Guerrero · I. E. Moreno Cortez ·  
R. Lucio-Porto · V. González-González  
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad  
Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad s/n, Cd.  
Universitaria, San Nicolás de los Garza,  
66455 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Mexico  
e-mail: marco.garzanr@uanl.edu.mx

M. A. Garza-Navarro · I. E. Moreno Cortez ·  
R. Lucio-Porto · V. González-González  
Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en  
Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de  
Nuevo León, 66600 Apodaca, Nuevo León, Mexico

Nonetheless, the magnetic properties of the “small” single-domain nanoparticles also depend on their surface composition, which can impose additional anisotropic effects over their relaxation due their high surface-to-volume ratio (Iglesias and Labarta 2005). For example, it has been reported that diminishing on the size of single-domain nanoparticles of spinel ferrites causes the formation of a large number of surface cations with an incomplete coordination (Iglesias and Labarta 2004). Since the ferrimagnetic ordering in this kind of oxides depends on the way the metallic ions are distributed over tetrahedral and octahedral sites, the fact that surface cations have incomplete coordination could lead to the canting of their magnetic moments (Coey 1971). This feature deviates the magnetic ordering of nanoparticles from an ideal single magnetic domain, where all magnetic moments are aligned to the same directions, to one where surface magnetic moments are canted with respect to those that are ferrimagnetically arranged at the nanoparticles core. It has been established based on several approaches and calculations that the surface moments do not contribute to the magnetization of these kinds of nanoparticles, unless their reorientation freezes into the direction of an applied magnetic field (Garza-Navarro et al. 2012).

In addition, interactions among nanoparticles, even if they are diluted or dispersed into a non-magnetic media, could lead the relaxation of their magnetic moments (Knobel et al. 2004; Garza-Navarro et al. 2010a, b). The interactions can be classified depending on the concentration of the magnetic nanoparticles, hence the mean distance between them, as a dipole–dipole interaction, for nanoparticles in close contact; or exchange interaction, for nanoparticles in contact (Altbir et al. 1996; Torres-Martínez et al. 2014). These magnetic interactions can force the relaxation of the nanoparticles magnetic moments to occur in a “cooperative” fashion as it is in classical ferromagnets (Garza-Navarro et al. 2012; Torres-Martínez et al. 2013, 2014). Thus, varying the concentration and distribution of the nanoparticles in the material is possible to get nanostructured materials whose magnetic response resembles the magnetic response obtained from bulk ferromagnets.

Taking into account that the magnetic response of nanostructured materials varies according the complex synergy among the aforementioned sources of magnetic anisotropy, several approaches have been

proposed to control both surface features and inter-particle interactions. These approaches include the surface modification of the nanoparticles (Li et al. 2004; Wang et al. 2005; de Gomes et al. 2008; Herrmann et al. 2009), the “dilution” of the nanoparticles into aqueous and organic media (Butter et al. 2002; Büscher et al. 2004; Török et al. 2006; de Gomes et al. 2008), among others. However, these approaches typically fail to obtain a real control over the inter-particle interactions. Hence, controlling the assembling of nanoparticles into clusters has emerged as a promising approach for the tailoring of magnetic properties of nanostructured materials (Cao et al. 2008; Qiu et al. 2010; Wang et al. 2012; Torres-Martínez et al. 2014).

In the literature, we found various reports regarding the synthesis of magnetic nanoclusters, using either organic or inorganic matrices for their construction or stabilization (Qiu et al. 2010; Ma et al. 2011; Wang et al. 2012; Ma et al. 2014). Nonetheless, these reports usually lack a suitable correlation between the architecture of these nanostructures, their morphology, particles clustering density, and their dispersion with their magnetic features. Thus, we report in this work the tailoring of the magnetic properties of cobalt-ferrite nanoclusters that where assembled from oil-in-water emulsions, using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as surfactant. By taking into account that the variation of the mean distance among nanoparticles modifies the way their magnetic moments relax, we proceed to elucidate the synthesis parameters that give a suitable control over the clustering density of the nanoparticles. Furthermore, unlike other reported approaches, in our experimental setup it was possible to get suitable nanoparticles clustering at CTAB concentration as low as 0.8 mM.

## Experimental

### Materials

For the synthesis of cobalt-ferrite nanoparticles and nanoclusters iron (III) acetylacetonate [Fe(acac)<sub>3</sub>, 99.0 %], cobalt (II) acetylacetonate [Co(acac)<sub>2</sub>, 99.0 %], 1,2-hexadecanediol (HDD, 90.0 %), oleic acid (OA, 90.0 %), oleylamine (OL, 70.0 %), diphenyl ether (DFE, 99.0 %), absolute hexane (99.0 %), absolute ethanol (99.0 %), cetyltrimethyl ammonium

bromide (CTAB, 98 %), and Millipore deionized water ( $\rho = 13 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ) were used.

#### Synthesis of cobalt-ferrite nanoparticles

Synthesis of cobalt-ferrite nanoparticles was conducted following the route proposed by Sun et al. (2004) with some modifications; we controlled the heating rate as well as the temperature at which reaction occurs. The synthesis of cobalt-ferrite nanoparticles was conducted as follows: Firstly, 2 mmol of  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , 1 mmol of  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , 10 mmol of HDD, 6 mmol of OA, and 6 mmol of OL was mixed into a 20 mL of DFE at room temperature, under vigorous magnetic stirring and continuous nitrogen flux, in a round-bottom three-neck-flask (reactor). Once the reagents were dissolved, the temperature of the dissolution was raised to 200 °C at a heating rate of 10 °C/min, under reflux conditions and a nitrogen blanket. The reaction was kept at 200 °C by 30 min. Later, the temperature of the reaction was raised to 250 °C at 5 °C/min, and maintained at 250 °C by another 30 min. Then, the reactor was let to be naturally cooled-down for its further recollection.

Once that the product reach room temperature, it was treated with 40 mL of ethanol, and centrifuged at 9500 RPM at a temperature of 4 °C for 20 min. This process was repeated two times, removing the dissolvent between each repetition. After this purification process, the product was dispersed into hexane in the presence of 50  $\mu\text{L}$  of OA and 50  $\mu\text{L}$  of OL. Resultant dispersion was centrifuged at 6000 RPM at a temperature of 20 °C for 10 min, and the sediment was discarded. Then, the supernatant product was precipitated with ethanol, centrifuged at 6000 RPM at a temperature of 20 °C for 10 min, and dried under vacuum condition at room temperature. Finally, the dried product was re-dispersed into hexane at a concentration of 23.0 mg/mL. This sample was labeled as F23.

#### Synthesis of cobalt-ferrite nanoclusters

The cobalt-ferrite nanoclusters were prepared from a procedure that was adapted from that reported by Qui et al. (Qiu et al. 2010). In our approach, nanoclusters at distinct ratios of cobalt-ferrite-nanoparticles/CTAB were prepared from 200  $\mu\text{L}$  of sample F23 and 4 mL of CTAB aqueous dissolutions with

concentrations of 5, 1, or 0.8 mM; and the resultant samples were named as C5 mM, C1 mM, and C08 mM, respectively. Accordingly, cobalt-ferrite nanoclusters were synthesized as follows: First, CTAB dissolutions were prepared at 30 °C, using Millipore deionized water ( $\rho = 13 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ). Then, 200  $\mu\text{L}$  of sample F23 was poured into 4 mL of the CTAB dissolution, at 30 °C. The mixture was manually stirred for few seconds and then sonificated by 2.5 s, using a stainless-steel microprobe controlled by a Tekmar-like homogenizer. The resultant emulsions were heated in a double boiler at 80 °C by 10 min, in order to evaporate the hexane of sample F23. Finally, resultant colloidal dispersions (samples) were stored at 30 °C for its further characterization. It is worth to mention that, from our experimental setup, it was impossible to obtain a suitable nanoparticles clustering above a CTAB concentration of 5 mM.

#### Characterization

Crystalline and morphological characteristics of the synthesized samples were studied by transmission electron microscopy (TEM), using a FEI TITAN G<sup>2</sup> 80-300, employing electron microscopy (EM) techniques such as bright-field (BF) and Z-contrast (HAADF-STEM) imaging as well as selected area electron diffraction (SAED) and X-ray energy dispersive spectroscopy (XEDS). In order to characterize the samples by these EM techniques, the specimens were prepared placing three drops of the organic or aqueous dispersions onto carbon-coated grids. In order to avoid instabilities in the sample during its analysis, specimens were analyzed once the dissolvent was evaporated under room conditions.

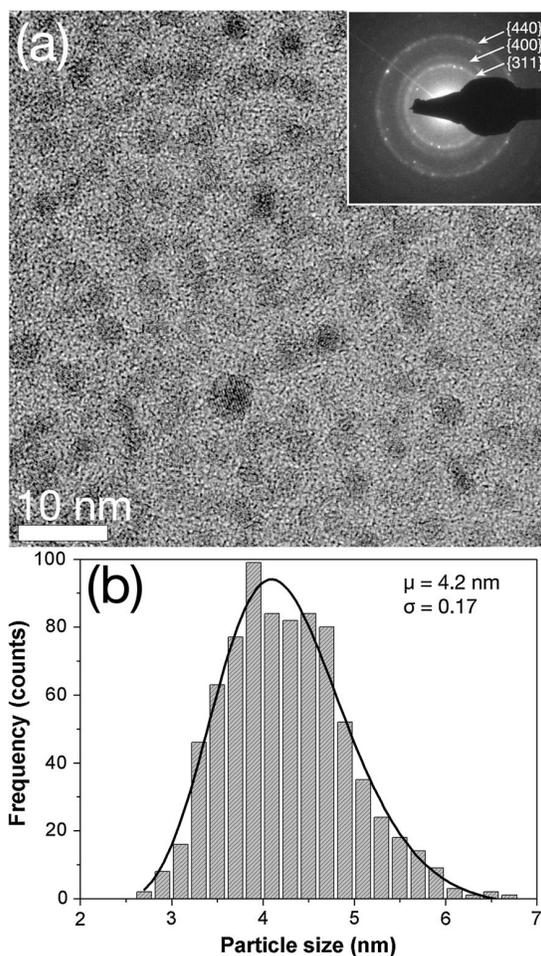
The magnetic properties of the samples were measured in a Quantum Design MPMS3, recording isothermal magnetization field-dependent zero field-cooled (ZFC) curves  $[\text{M}(\text{H})]$ , using a temperature of 4.2 K; magnetization temperature-dependent  $[\text{M}(\text{T})]$  ZFC and field-cooled (FC) curves, at constant magnetic field of 100 Oe; thermoremanent magnetization (TRM) curves in a temperature interval from 1.8 to 300 K; and isothermal remanent magnetization (IRM) and DC demagnetization (DCD) curves, recorded at 5 K. It is worth to mention that all measures were recorded from samples in their dry state in order to avoid the attenuation of the magnetic response of the

nanostructures due to the diamagnetic character of dissolvents used for their synthesis. All samples were dried under vacuum condition at room temperature.

## Results and discussion

### Crystalline and morphological features

Figure 1 shows the crystalline and morphological features of the sample F23. Figure 1a displays a BF image where quasi-spherical nanoparticles with a size of 4 nm can be noticed. Figure 1b shows the particle

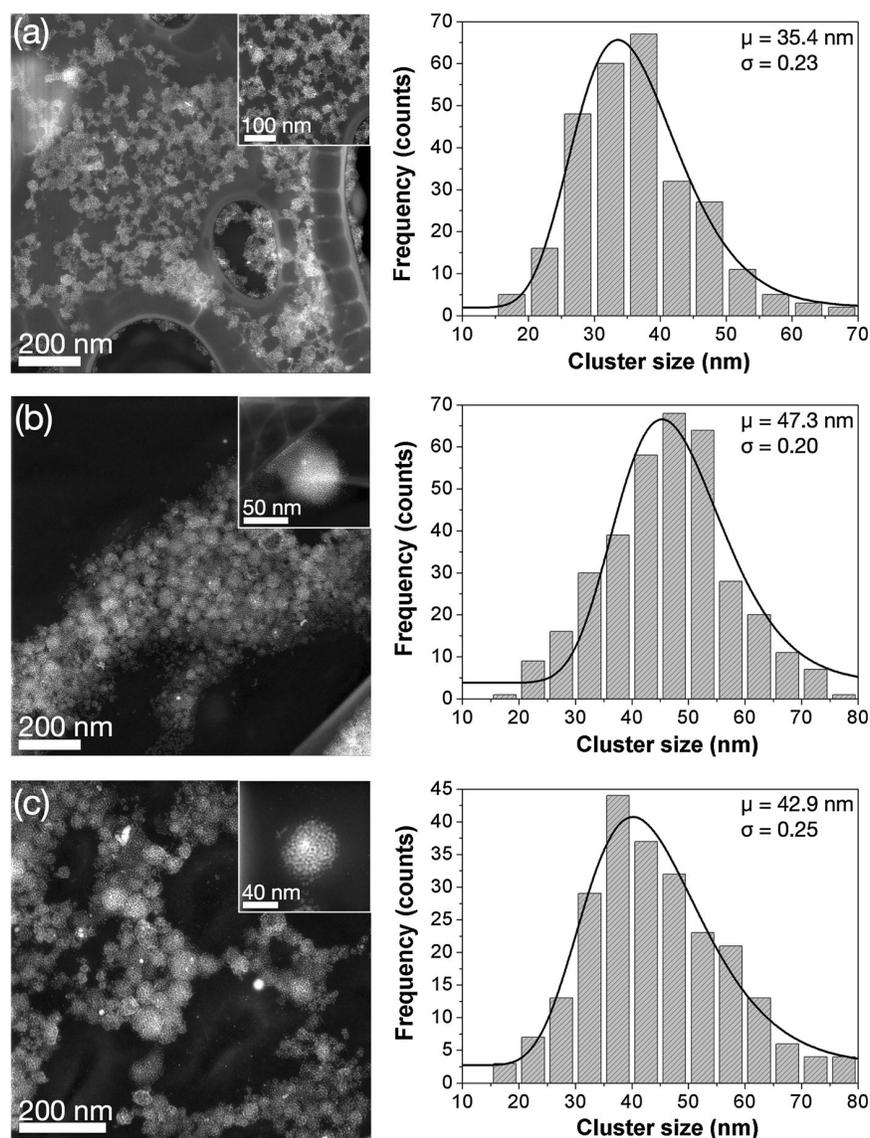


**Fig. 1** Crystalline and morphological features obtained from sample F23: **a** BF image where *spherical* nanoparticles, along with the SAED pattern taken from this zone are observed (see *inset*); **b** particle size distribution of this sample

size distribution obtained from the measuring of at least 800 nanoparticles. From adjusting of the experimental particle size measuring to the lognormal distribution model, the mean particle size of this sample is measured as 4.2 nm, and a particle size distribution of 0.17 is obtained. Moreover, SAED pattern recorded from this sample corroborates the crystalline structure of nanoparticle (see inset Fig. 1a), since diffraction rings attributed to family planes {311}, {400}, and {440} reported for the spinel phase of cobalt-ferrite (JCPDS: 22-1086) can be recognized.

Figure 2 resumes the morphological characteristic of synthesized cobalt-ferrite nanoclusters. There it can be observed that below a concentration of 5 mM of CTAB, nanoclusters depict a spherical morphology, as well as a dispersion that permits to distinguish each nanocluster as a separated entity (see Figs. 2b, c). Nonetheless, at CTAB concentrations of 5 mM, the nanoclusters have an irregular morphology and they seem to be linked by necklace-like arrangement of cobalt-ferrite nanoparticles. In addition, Fig. 3 shows the SAED pattern (see inset at Fig. 3a) and XEDS spectrum (see Fig. 3b) obtained from a nanocluster of the sample C1 mM (see Fig. 3a). Here it is demonstrated that crystalline structure of the nanoparticles does not change after their clustering since in their SAED pattern diffraction rings related to family planes {220}, {311}, and {400} of the cobalt-ferrite (JCPDS: 22-1086) can be recognized. Likewise, the elemental analysis obtained from XEDS spectrum (see table in Fig. 3b) of the indicated zone in Fig. 3a shows that the Co:Fe:O atomic ratio of the clustered nanoparticles, 0.8:1.9:3.8, is near to that expected for the formula unit of the cobalt-ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ).

Nonetheless, there are variations on the morphology of the synthesized nanoclusters (see Fig. 2), which can be explained as follows (Salager 1993; Salager and Antón 1998; Mathew and Juang 2007). When an organic dissolvent such as hexane is added to an aqueous dissolution of surfactant as CTAB, the hexane molecules can be dispersed in the aqueous medium into the core of micelles that are formed by CTAB. In this process, the micelles can be deformed depending on the surfactant concentration and create micro-emulsion of organic drops into aqueous medium. Thus, if the concentration of the surfactant is increased above its critical micelle concentration (ccm), the “solubility” of the organic will be increased; consequently, the size of the hexane drops will also be



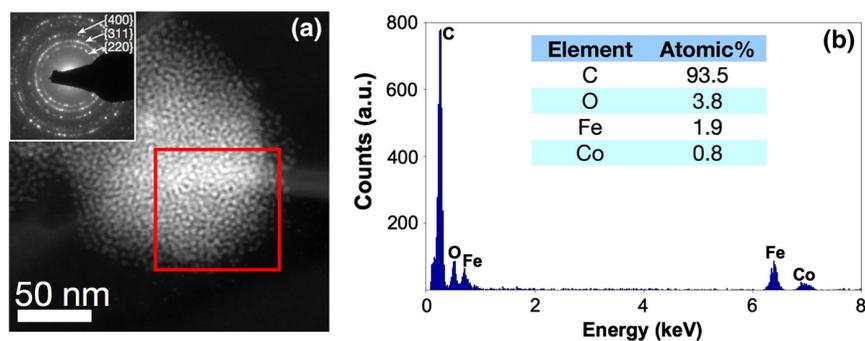
**Fig. 2** HAADF-STEM images that display the morphology and nanoparticles clustering density in the nanoclusters from samples: **a** C5 mM, **b** C1 mM, and **c** C08 mM, as well as its corresponding cluster size distribution (at the *right-hand* of each

image). *Inset* each HAADF-STEM image displays a higher magnification picture taken from a selected zone for each sample

increased and the micelles will be deformed. Hence, considering that the cobalt-ferrite nanoclusters are synthesized from the formation of a micro-emulsion of the organic drops dispersed into aqueous CTAB dissolution, deformation of the micelles conduces to a deformation of the nanoclusters, when a CTAB concentration that exceeds its cmc is used. It is worth to mention that the ccm of the CTAB used in this

investigation was experimentally obtained as 1 mM at 30 °C, from conductivity measuring.

Moreover, in Fig. 2 it is possible to notice that the mean size of the nanoclusters tends to increase as CTAB content decreases, although the particle size distribution is almost the same. In addition, it appears that the clustering density of cobalt-ferrite nanoparticles tends to increase as the CTAB concentration



**Fig. 3** Crystalline and elemental analysis of a nanocluster of sample C1 mM that was performed using the EM techniques of SAED pattern (*inset* in **a**) and **b** XEDS spectroscopy

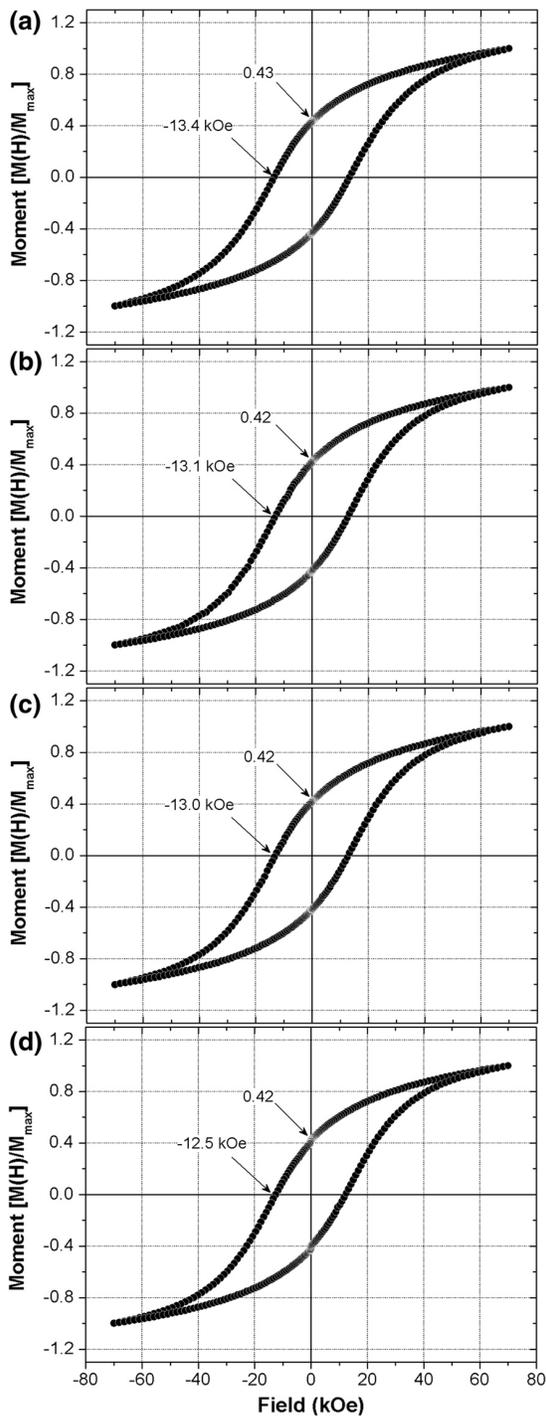
decreases. The clustering density of the cobalt-ferrite nanoparticles in the nanoclusters was qualitatively identified considering the size of the nanocluster and the mean distance between the nanoparticles that are clustered in it. These features could be related to the hydrophilic–lipophilic balance, which diminishes the repulsive forces between the hydrophilic moieties of the CTAB molecules due to the affinity of the lipophilic section with the organic medium where the nanoparticles were dispersed (Salager 1993; Salager and Antón 1998). Considering that the nanoparticles concentration for all experiments is the same, repulsion between hydrophilic moieties of the CTAB diminishes due to the decrease of the CTAB concentration in the aqueous medium. Accordingly, we conclude that hydrophilic–lipophilic balance promotes the formation of dense clustering of nanoparticles in the nanoclusters of samples C1 mM and C08 mM. Furthermore, unlike other reported approaches regarding these kinds of nanostructures, we can obtain suitable clustering of nanoparticles at a concentration as low as 0.8 mM (see Fig. 2c).

#### Magnetic features

Figure 4 shows normalized  $M(H)$  curves recorded at 4.2 K from samples F23, C5 mM, C1 mM, and C08 mM. This figure shows that all samples display hysteretic features congruent with the ferromagnetic ordering. Furthermore, all samples have a remanence ratio ( $R_R$ ) near to that expected for nanoparticles with uniaxial anisotropy (Calero-DdelC and Rinaldi 2007; Maaz et al. 2007; López et al. 2008). Variations from the expected value of  $R_R$  can be attributed to the high

surface/volume ratio of the cobalt-ferrite nanoparticles due to its size. Accordingly, large surface/volume ratios on spinel metal-oxide nanoparticles lead to anisotropic effects such as that related to surface-to-core exchange among non-collinearly arranged spins on nanoparticles surface and ferrimagnetically arranged spins at its core (Coey 1971; Lin et al. 1995; Kodama et al. 1996; Kodama 1999; Nathani and Misra 2004). Thus, surface spins are not co-linearly arranged with those at the core of nanoparticles, and its contribution to the magnetization of the nanoparticles is not significant. This phenomenon is consistent with the absence of saturation on the  $M(H)$  curve of this sample, even at an applied magnetic field as high as 70 kOe.

In addition, Fig. 4 shows that measured coercivity ( $H_C$ ) tends to decrease as the CTAB content in the samples does, from 13.4 kOe, for sample F23, to 12.5 kOe for sample C08 mM, which is congruent with the increase on the clustering density in the synthesized nanoclusters (see Fig. 2). It has been reported that a decrease of the inter-particle separation causes a decrease of the coercivity of magnetic systems composed by nanoparticles assemblies (Peddis et al. 2012; Akdogan et al. 2013; Chithra et al. 2016). This feature can be explained by the random anisotropy model (Akdogan et al. 2013). According to this model, the effective anisotropy ( $K_{\text{eff}}$ ) of an assembly of magnetic nanoparticles could be decreased substantially due to the exchange interactions among their magnetic moments. The range over which these interactions extend is measured by the parameter called exchange length ( $L_{\text{ex}}$ ) that is bigger than particle size for nanoparticles that are assembled into clusters. Hence,



**Fig. 4** Normalized magnetization field-dependent curves measured at 4.2 K from samples: **a** F23, **b** C5 mM, **c** C1 mM, and **d** C08 mM

the effective anisotropy of exchange-coupled magnetic nanoparticles systems can be calculated as follows (Herzer 1990; Akdogan et al. 2013):

$$K_{\text{eff}} = K_1 \left( \frac{D}{L_{\text{ex}}} \right)^{3/2} \tag{1}$$

where  $K_1$  and  $D$  are the anisotropy constant of the magnetic ordering and particle size, respectively. Consequently,  $H_C$  of the magnetic system could be expressed as (Herzer 1990; Akdogan et al. 2013):

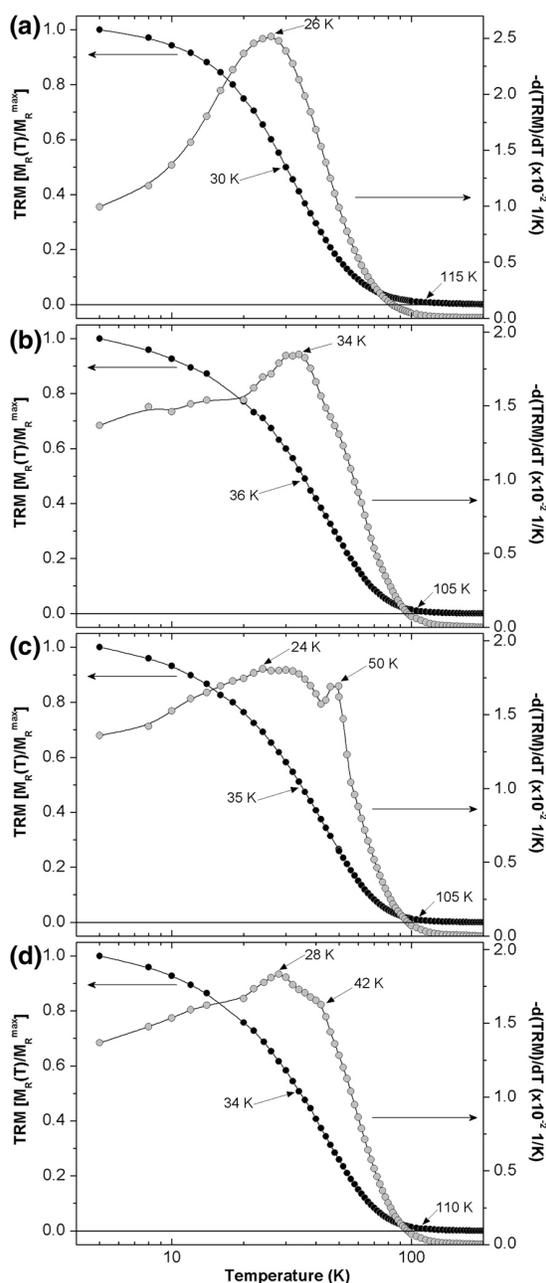
$$H_C = p \frac{K_{\text{eff}}^4 D^6}{J_S A^3} \tag{2}$$

where  $p$ ,  $J_S$ , and  $A$  are material parameter, saturation magnetization polarization, and exchange stiffness, respectively. Considering that the particle size of the clustered nanoparticles in all the samples is the same, the most significant source for the variation of  $H_C$  in Eq. (2) is  $K_{\text{eff}}$ . Thus a reduction on the  $K_{\text{eff}}$  of the magnetic system results in a drop of the effective  $H_C$  of the sample. Moreover, Eq. (1) suggests that the decrease on the  $K_{\text{eff}}$  is associated to the increase of  $L_{\text{ex}}$ . In our case, this means that higher clustering densities translate into longer  $L_{\text{ex}}$ .

In order to calculate  $L_{\text{ex}}$  it is necessary to determine the  $K_{\text{eff}}$  of the synthesized samples. This can be accomplished from the experimental determination of the median blocking temperature ( $T_{\text{Bm}}$ ) (Blanco-Mantecón and O’Grady 2006), which represents the temperature at which normalized remanence falls to its half. This temperature can be obtained from the measuring of TRM curves. Accordingly,  $K_{\text{eff}}$  can be calculated as (Leslie-Pelecky and Rieke 1996; Blanco-Mantecón and O’Grady 2006; Akdogan et al. 2013) follows:

$$K_{\text{eff}} = \frac{25k_B T_{\text{Bm}}}{V_P} \tag{3}$$

where  $k_B$  and  $V_P$  are the Boltzmann constant and particle volume, respectively. Figure 5 displays TRM curves obtained from the samples F23, C5 mM, C1 mM, and C08 mM.  $T_{\text{Bm}}$  values of the samples C5 mM, C1 mM, and C08 mM is 36, 35, and 34 K, respectively, are obtained from these curves, which gives that  $K_{\text{eff}}$  values of these samples are  $3.2 \times 10^5$ ,  $3.1 \times 10^5$ , and  $3.0 \times 10^5$  J/m<sup>3</sup>, respectively, from the evaluation of Eq. (3). Accordingly, the Eq. (1)



**Fig. 5** Normalized TRM and  $-d(\text{TRM})/dT$  curves obtained from samples: **a** F23, **b** C5 mM, **c** 1 mM, and **c** C08 mM

predicts that  $L_{\text{ex}}$  is 8.97, 9.16, and 9.37 nm for the samples C5 mM, C1 mM, and C08 mM, respectively, which is two times more than the particle size of the cobalt-ferrite nanoparticles used for the synthesis of

the nanoclusters. It is worth to mention that variation of  $L_{\text{ex}}$  is congruent with the observed trend on the decay of  $H_C$  in the nanoclusters samples.

Furthermore, in Fig. 5 it is observed that the magnitude of remanence ( $M_R$ ) decreases as temperature increases and falls to zero as is indicated in each TRM curve. The disappearance of hysteretic characteristics as  $M_R$  could be related to the transition of the samples to the superparamagnetic regime. Nonetheless, it is noticed that  $M_R$  decays to zero at different rates for each sample. According to Knobel et al., the manner that  $M_R$  decays in temperature could be associated to (Knobel et al. 2004): (1) width of the particle size distribution; and (2) magnetic interactions among nanoparticles.

In order to get further insight regarding the decay of  $M_R$ , Fig. 5 shows the negative derivative of TRM curves with respect to temperature,  $-d[\text{TRM}]/dT$ . In this figure, it is observed that the decay rate for sample F23 increases as temperature does, until it reaches a maximum from which it falls (see Fig. 5a). This maximum can be understood as the onset for the thermal relaxation of the nanoparticles in the sample. However,  $-d[\text{TRM}]/dT$  curves of samples C5 mM, C1 mM, and C08 mM display a slower decay rate than F23 (see Fig. 5b–d). The variation on the manner that TRM decays for a sample composed by well-dispersed nanoparticles and that with nanoparticles assembled into nanoclusters supports the fact that exchange interactions among the clustered nanoparticles leads to the relaxation of the magnetic moments of these samples.

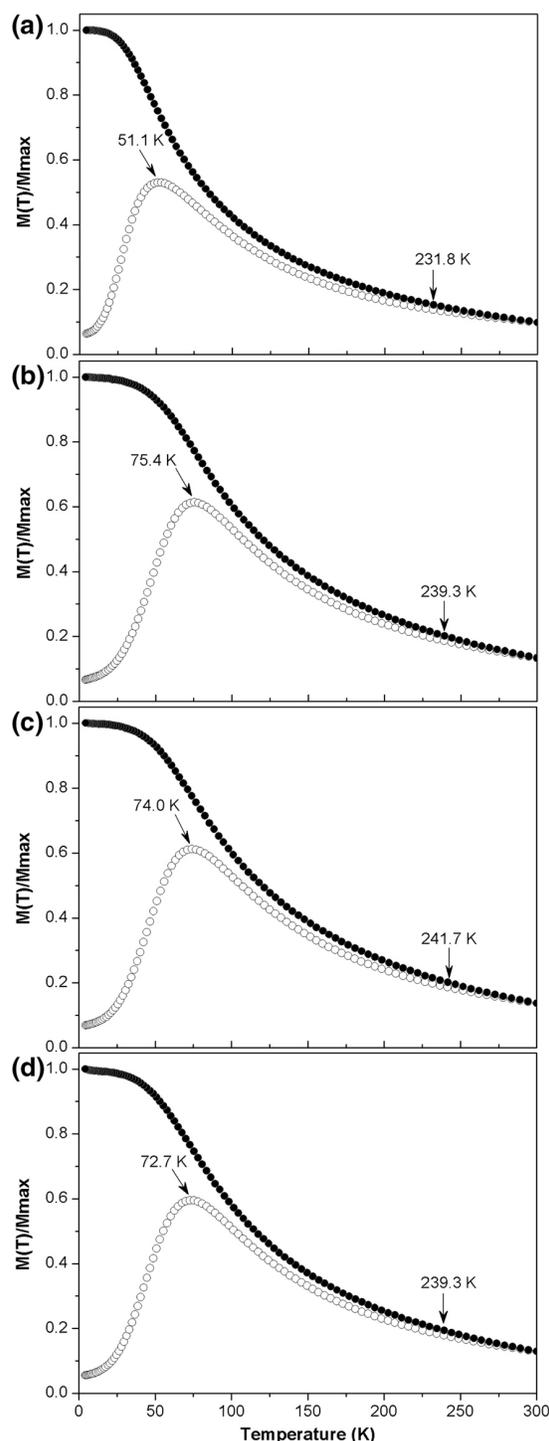
Moreover, as Figs. 5c and d show, there are two local maxima in the  $-d[\text{TRM}]/dT$  curves of samples C1 mM and C08 mM. Considering that the decay of TRM in the samples occurs due to the thermal relaxation of the nanoparticles magnetic moments, these local maxima can be attributed to the onset of deblocking processes of magnetic moments at distinct “magnetic neighborhoods.” In the literature has been reported that the existence of deblocking processes at distinct temperatures occurs in samples with broad particle size distributions, as well as for samples that display strong magnetic inter-particle interactions (Knobel et al. 2004; Blanco-Mantecón and O’Grady 2006). As our experimental results show, the particle size distribution is relatively narrow (see Fig. 1b), and  $K_{\text{eff}}$  of the samples varies according to that expected

for magnetic systems with  $L_{\text{ex}}$  longer than the size of the nanoparticles that are clustered, but smaller than the cluster size (see Fig. 2); thus it can be stated that the manner TRM decays depends on the magnetic neighborhoods where magnetic moments relax. Furthermore, considering the morphological features of the nanoclusters, these magnetic neighborhoods

vary in accordance with their size, clustering density, and exchange lengths (Akdogan et al. 2013; Torres-Martínez et al. 2014). Likewise, the decay of TRM of sample F23 is consistent with that expected for a non-interactive system of magnetic nanoparticles (Knobel et al. 2004).

Figure 6 shows the ZFC and FC curves, obtained from de  $M(T)$  measuring of F23, C5 mM, C1 mM, and C08 mM samples. In all cases ZFC curve displays an increase on the magnetization as temperature increases, until it reaches a maximum and falls. This feature is congruent with that expected for a magnetic nanostructured sample, and could be related to the thermal relaxation of the nanoparticles magnetic moments. The temperature at which these maxima occur is usually assigned as the blocking temperature ( $T_B$ ). Accordingly,  $T_B$  is 51.1, 75.4, 74.0, and 72.7 K for the samples F23, C5 mM, C1 mM, and C08 mM, respectively. As it has been reported,  $T_B$  is the temperature that a given sample “needs” to display thermal relaxation over a significant population of nanoparticles magnetic moments (Leslie-Pelecky and Rieke 1996; Kodama 1999). Hence, the magnitude of this temperature depends on the height of the energy barrier that blocks the relaxation of the magnetic moments. This energy barrier can be associated to the magnetocrystalline anisotropy of the nanoparticles, their surface features, as well as magnetic interactions among nanoparticles (Garza-Navarro et al. 2012). Thus, the fact that the magnitude of  $T_B$  for C5 mM, C1 mM, and C08 mM is higher than  $T_B$  for F23 supports the hypothesis that the magnetic interactions are leading to the relaxation of the magnetic moments of the nanoclusters samples.

In addition, Fig. 6 shows that the FC curves display a remarkable irreversibility with respect to its correspondent ZFC curve for all samples. The irreversibility between ZFC and FC curves is related to the ferromagnetic response of blocked magnetic moments at the nanoparticles surface, as well as the “cooperative” blockage of the cobalt-ferrite nanoparticles at the nanoclusters (Blanco-Mantecón and O’Grady 2006;



**Fig. 6** Normalized magnetization temperature-dependent ZFC and FC curves measured from samples: **a** F23, **b** C5 mM, **c** C1 mM, and **d** C08 mM

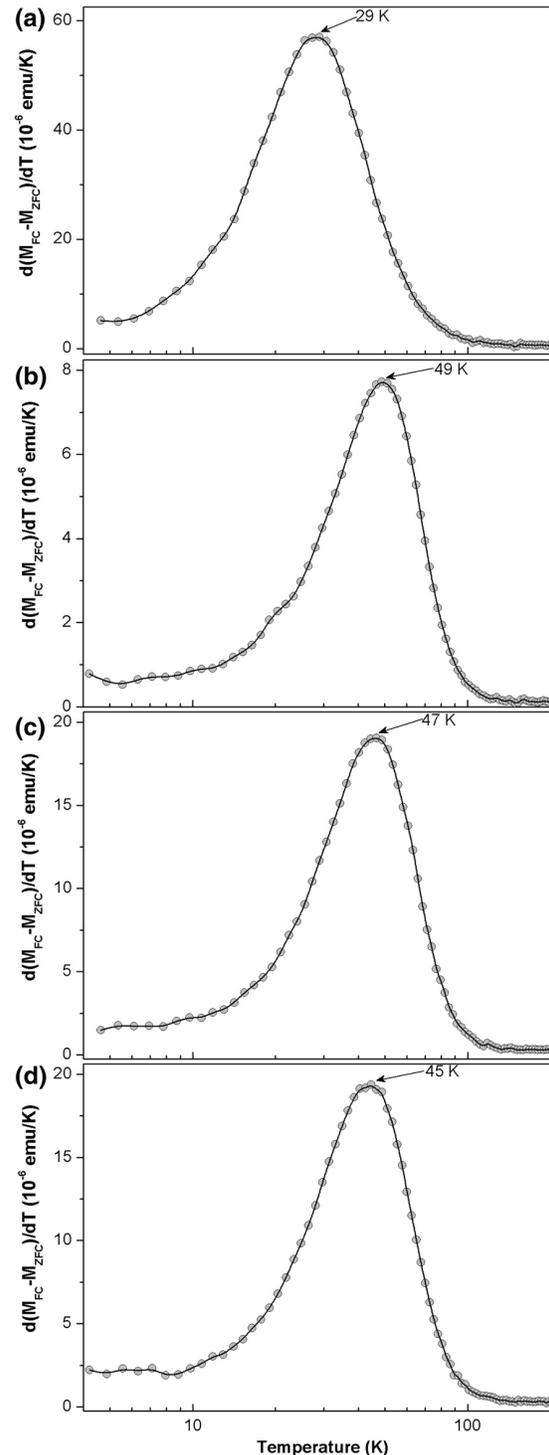
Şimşek et al. 2012; Garza-Navarro et al. 2012). Moreover, FC curve of C5 mM, C1 mM, and C08 mM shows an inflexion at temperatures below  $T_B$ , after which these curves describe a plateau-like feature. This feature confirms the existence of a cooperative blockage of the magnetic moments aligned with the applied field during the FC process (Torres-Martínez et al. 2014).

Figure 7 shows the curves of the negative temperature derivative of the difference between FC and ZFC magnetization,  $-d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT$ , obtained from the measured ZFC and FC curves of each sample. As it has been reported elsewhere, these curves provide qualitative information regarding the relaxation processes on magnetic nanoparticles systems (Knobel et al. 2004; Garza-Navarro et al. 2012). Accordingly, the relaxation of their magnetic moments will occur once thermal energy in the sample surpasses that related to the energetic barrier that blocks them. Hence, the maximum of the  $-d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT$  curves represents the onset for the relaxation of the nanoparticles magnetic moments with the applied field. As it is shown in this figure, each  $-d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT$  curve displays a maximum at temperatures almost equal to that where the maximum of the  $-d(TRM)/dT$  curves occur (see Fig. 5). This implies that the magnitude of the energetic barrier that blocks the relaxation of the magnetic moments in the nanoclusters is in agreement with the magnitude of the  $K_{eff}$  calculated from Eq. (3), thus it varies according to the  $L_{ex}$  of each sample.

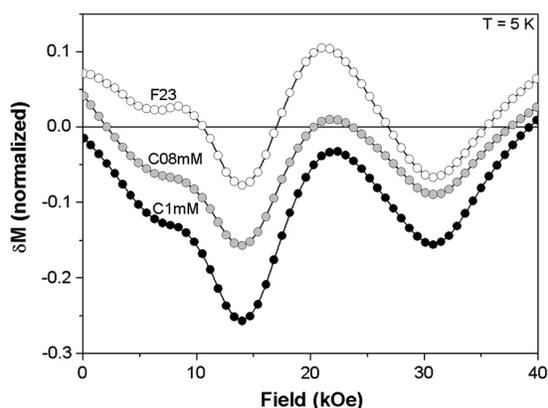
In order to determine the nature of the interaction among the cobalt-ferrite nanoparticles, we proceed to measuring of IRM and DCD curves from samples F23, C1 mM, and C08 mM. Figure 8 shows the behavior of  $\delta M$  parameter for each sample that was obtained from IRM and DCD measures, using a magnetic field interval from 100 Oe to 40 kOe at 5 K. The  $\delta M$  parameter describes the deviation from an ideal behavior of non-interacting nanoparticles system (Torres-Martínez et al. 2014). Accordingly, the IRM and DCD response expected from a non-interacting nanoparticles system can be correlated by the Wohlfarth line, which is expressed as follows (Wohlfarth 1958):

$$M_{rDCD}/M_{rmax} = 1 - 2(M_{rIRM}/M_{rmax}) \quad (4)$$

where  $M_{rDCD}$ ,  $M_{rIRM}$ , and  $M_{rmax}$  are the remanent magnetization DCD, the remanent magnetization IRM, and the remanent magnetization related to the



**Fig. 7** Temperature derivative of the difference on FC and ZFC magnetization calculated from the  $M(T)$  curves of samples: **a** F23, **b** C5 mM, **c** C1 mM, and **d** C08 mM



**Fig. 8** Curves of the parameter  $\delta M$  as a function of applied field that were calculated from the IRM and DCD measuring of the indicated samples

saturation, respectively. The deviation from Wohlfarth formalism can be elucidated by the remanence parameter  $\delta M$ , as follows (Blanco-Mantecón and O’Grady 2006; Akdogan et al. 2013):

$$M_{rDCD}/M_{rmax} = 1 - 2(M_{rIRM}/M_{rmax}) + \delta M \quad (5)$$

It has been reported that the sign of  $\delta M$  indicates the nature of the dominant interaction: if the sign is negative, the dominant interactions are demagnetizing; whereas if the sign is positive, the interactions are magnetizing in nature (Mayo et al. 1991; Zhu and Bertram 1991; Bueno-Baqués et al. 2001; Akdogan et al. 2013).

In Fig. 8 it is observed that sample F23 displays a negligible deviation from ideal non-interactive behavior to both magnetizing and demagnetizing interactions, whereas for samples C1 mM and C08 mM, this deviation is significant for demagnetizing interactions. Moreover, it is evident that deviation to demagnetizing interactions is higher for sample C1 mM than that observed in C08 mM. As it has been reported, the interactions among magnetic particles can be classified as (Mayo et al. 1991; Zhu and Bertram 1991; Peddis et al. 2012; Akdogan et al. 2013): (1) long-range interactions, also known as magnetostatic or demagnetizing that occur due to the dipolar interactions among magnetic particles; and (2) short-range interactions, also known as magnetizing that occurs through exchange-coupled magnetic moments in nanoparticles assemblies.

Accordingly, the interactions in F23 are limited to occur in some nanoparticles populations, and do not extend to the entire sample, whereas in C1 mM and C08 mM it extends to almost all nanoparticles that compose the nanoclusters (Torres-Martínez et al. 2014). Furthermore, the fact that deviations of C1 mM to demagnetizing interactions are more prominent than that showed by C08 mM indicates that the interactions among cobalt-ferrite nanoparticles are larger-ranged for sample C1 mM. This result is congruent with the qualitative observations regarding nanoclusters size and clustering density, with those from  $M(H)$ , TRM, and  $M(T)$ , as well as with the calculations of  $K_{eff}$  and  $L_{ex}$  for these samples. In addition, it explains why the calculated  $L_{ex}$  for the samples is smaller than the measured size of the synthesized nanoclusters. Hence, it is safe to state that it is possible to tailoring the magnetic properties of cobalt-ferrite nanoclusters following the proposed synthetic approach.

## Conclusions

Experimental evidence obtained from the transmission electron microscopy characterization of the samples indicates that the clustering of cobalt-ferrite nanoparticles was successfully achieved when a CTAB concentration close to its correspondent cmc is used. Unlike other reported approaches, in our work it was possible to obtain suitable clustering of the magnetic nanoparticles at a concentration as low as 0.8 mM. This feature is related to the diminishing of the repulsive forces among the hydrophilic moieties of the CTAB when low concentrations of this surfactant are used for the synthesis of the cobalt-ferrite nanoclusters. Moreover, it was found that due to the dense clustering of the cobalt-ferrite nanoparticles, the relaxation of its magnetic moments is blocked to occur in a “cooperative” fashion. Hence, hysteretic features as remanence, as well as thermally activated response of the magnetic moments of the nanoparticles depend on its clustering density and the size of the nanoclusters. From the treatment of the data obtained from IRM and DCD measurements, we elucidate that the magnetic response of the nanoparticles is mainly leaded by demagnetizing interactions, which varies according

to the clustering density and the size of the nanoclusters. Accordingly, it is safe to state that it is possible to tailoring the magnetic properties of cobalt-ferrite nanoclusters following the proposed synthetic approach. Furthermore, unlike other reported approaches, from our experimental setup it is possible to get suitable nanoparticles clustering at CTAB concentration as low as 0.8 mM.

**Acknowledgments** This research was supported by CONACYT, project number 153482, and by PAICYT-UANL fund, project number IT686-11.

## References

- Akdogan O, Li W, Balasubramanian B et al (2013) Effect of exchange interactions on the coercivity of SmCo 5 nanoparticles made by cluster beam deposition. *Adv Funct Mater* 23:3262–3267. doi:10.1002/adfm.201201353
- Altbir D, d'Albuquerque e Castro J, Vargas P (1996) Magnetic coupling in metallic granular systems. *Phys Rev B* 54:R6823–R6826. doi:10.1103/PhysRevB.54.R6823
- Blanco-Mantecón M, O'Grady K (2006) Interaction and size effects in magnetic nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 296:124–133
- Bueno-Baqués D, Medina-Boudrí A, Matutes-Aquino J (2001) Remanence properties of co-precipitated cobalt ferrite. *J Magn Magn Mater* 226:1412–1414
- Büscher K, Helm CA, Gross C et al (2004) Nanoparticle composition of a ferrofluid and its effects on the magnetic properties. *Langmuir* 20:2435–2444
- Butter K, Philipse AP, Vroege GJ (2002) Synthesis and properties of iron ferrofluids. *J Magn Magn Mater* 252:1–3
- Calero-DdelC VL, Rinaldi C (2007) Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite (Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 314:60–67
- Cao S-W, Zhu Y-J, Ma M-Y et al (2008) Hierarchically nanostructured magnetic hollow spheres of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and g-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: preparation and potential application in drug delivery. *J Phys Chem C* 112:1851–1856
- Chithra M, Anumol CN, Sahu B, Sahoo SC (2016) Exchange spring like magnetic behavior in cobalt ferrite nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 401:1–8. doi:10.1016/j.jmmm.2015.10.007
- Coey JMD (1971) Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites. *Phys Rev Lett* 27:1140–1142
- de Gomes JA, Sousa MH, Tourinho FA et al (2008) Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: chemical and magnetic analysis. *J Phys Chem C* 112:6220–6227
- Garza-Navarro MA, González-González VA, Torres-Castro A et al (2010a) Elaboration of superparamagnetic cobalt-ferrite nanocomposites from films of chitosan chelates. *J Appl Polym Sci* 117:785–792. doi:10.1002/app.31043
- Garza-Navarro MA, Torres-Castro A, García-Gutiérrez DI et al (2010b) Synthesis of spinel-metal-oxide/biopolymer hybrid nanostructured materials. *J Phys Chem C* 114:17574–17579. doi:10.1021/jp106811w
- Garza-Navarro MA, Reyes-Melo ME, González-González V et al (2012) Modeling of isochronal complex magnetic susceptibility of polymer-magnetic nanocomposites using fractional calculus. *J Appl Polym Sci* 123:2154–2161. doi:10.1002/app.34725
- Herrmann IK, Grass RN, Mazunin D, Stark WJ (2009) Synthesis and covalent surface functionalization of nonoxidic iron core-shell nanomagnets. *Chem Mater* 21:3275–3281
- Herzer G (1990) Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets. *IEEE Trans Magn* 26:1397–1402. doi:10.1109/20.104389
- Iglesias Ó, Labarta A (2004) Role of surface disorder on the magnetic properties and hysteresis of nanoparticles. *Phys B Condens Matter* 343:286–292
- Iglesias Ó, Labarta A (2005) Influence of surface anisotropy on the hysteresis of magnetic nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 290–291:738–741
- Knobel M, Socolovsky LM, Vargas JM (2004) Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales. *Rev Mex Física E* 50:8–28
- Kodama RH (1999) Magnetic nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 200:359–372
- Kodama RH, Berkowitz AE, McNiff JEJ, Foner S (1996) Surface spin disorder in NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Phys Rev Lett* 77:394–397
- Leslie-Pelecky DL, Rieke RD (1996) Magnetic properties of nanostructured materials. *Chem Mater* 8:1770–1783
- Li J, Zeng H, Sun S et al (2004) Analyzing the structure of CoFe–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core-shell nanoparticles by electron imaging and diffraction. *J Phys Chem B* 108:14005–14008
- Lin D, Nunes AC, Majkrzak CF, Berkowitz AE (1995) Polarized neutron study of the magnetization density distribution within a CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> colloidal particle II. *J Magn Magn Mater* 145:343–348
- López JL, Pfannes H-D, Paniago R et al (2008) Investigation of the static and dynamic magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 320:e327–e330
- Ma Z, Cao C, Liu Q et al (2011) Designed synthesis and magnetic properties of Co hierarchical nanostructures. *Mater Lett* 65:1312–1315. doi:10.1016/j.matlet.2011.02.001
- Ma J, Lin H, Li X et al (2014) Hierarchical porous bioactive glasses/PLGA-magnetic SBA-15 for dual-drug release. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* 39:21–28. doi:10.1016/j.msec.2014.01.060
- Maaz K, Mumtaz A, Hasanain SK, Ceylan A (2007) Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles prepared by wet chemical route. *J Magn Magn Mater* 308:289–295
- Mathew DS, Juang R-S (2007) An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chem Eng J* 129:51–65
- Mayo PI, O'Grady K, Kelly PE et al (1991) A magnetic evaluation of interaction and noise characteristics of CoNiCr thin films. *J Appl Phys* 69:4733–4735
- Nathani H, Misra RDK (2004) Surface effects on the magnetic behavior of nanocrystalline nickel ferrites and nickel ferrite-polymer nanocomposites. *Mater Sci Eng, B* 113:228–235
- Peddis D, Orrù F, Ardu A et al (2012) Interparticle interactions and magnetic anisotropy in cobalt ferrite nanoparticles:

- influence of molecular coating. *Chem Mater* 24:1062–1071. doi:[10.1021/cm203280y](https://doi.org/10.1021/cm203280y)
- Qiu P, Jensen C, Charity N et al (2010) Oil phase evaporation-induced self-assembly of hydrophobic nanoparticles into spherical clusters with controlled surface chemistry in an oil-in-water dispersion and comparison of behaviors of individual and clustered iron oxide nanoparticles. *J Am Chem Soc* 132:17724–17732. doi:[10.1021/ja102138a](https://doi.org/10.1021/ja102138a)
- Salager JL (1993) *Surfactantes en solución acuosa*. Laboratorio FIRP, Universidad de los Andes, Mérida
- Salager JL, Antón R (1998) *Formulación HLB, PIT, R de Winsor*, Segunda ed. Laboratorio FIRP, Universidad de los Andes, Mérida
- Şimşek T, Akansel S, Özcan Ş (2012) Effect of hexane on magnetic blocking behavior of FePt nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 324:3924–3928
- Sun S, Zeng H, Robinson DB et al (2004) Monodisperse  $MFe_2O_4$  ( $M = Fe, Co, Mn$ ) nanoparticles. *J Am Chem Soc* 126:273–279
- Török G, Lebedev VT, Bica D et al (2006) Concentration and temperature effect in microstructure of ferrofluids. *J Magn Magn Mater* 300:e221–e224
- Torres-Martínez NE, Garza-Navarro MA, Lucio-Porto R et al (2013) One-pot synthesis of magnetic hybrid materials based on ovoid-like carboxymethyl-cellulose/cetyltrimethylammonium-bromide templates. *Mater Chem Phys* 141:735–743. doi:[10.1016/j.matchemphys.2013.06.001](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.06.001)
- Torres-Martínez NE, Garza-Navarro MA, García-Gutiérrez D et al (2014) Hybrid nanostructured materials with tunable magnetic characteristics. *J Nanopart Res* 16:2759. doi:[10.1007/s11051-014-2759-6](https://doi.org/10.1007/s11051-014-2759-6)
- Wang L, Luo J, Fan Q et al (2005) Monodispersed core-shell  $Fe_3O_4@Au$  nanoparticles. *J Phys Chem B* 109:21593–21601
- Wang Y, He J, Chen J et al (2012) Synthesis of monodisperse, hierarchically mesoporous, silica microspheres embedded with magnetic nanoparticles. *ACS Appl Mater Interfaces* 4:2735–2742. doi:[10.1021/am300373y](https://doi.org/10.1021/am300373y)
- Wohlfarth EP (1958) Relations between different modes of acquisition of the remanent magnetization of ferromagnetic particles. *J Appl Phys* 29:595–596
- Zhu J, Bertram HN (1991) Self-organized behavior in thin-film recording media. *J Appl Phys* 69:4709–4711