



## Desarrollo de nanopartículas magnéticas en templetes biopoliméricos

MARCO GARZA\*, VIRGILIO GONZÁLEZ\*, MOISÉS HINOJOSA\*, ÉDGAR REYES\*, ALEJANDRO TORRES\*



El desarrollo de compósitos entre nanopartículas y templetes poliméricos ha atraído la atención de la comunidad científica en virtud de la versatilidad de sus potenciales aplicaciones, misma que puede ser enfocada al desarrollo de dispositivos médicos, tanto terapéuticos como de diagnóstico, sistemas de separación y marcado biológico, remediación de aguas residuales, entre otros.<sup>1-15</sup> Diversas aproximaciones han sido sugeridas en la bibliografía para el desarrollo, por ejemplo, de dispositivos de entrega localizada de medicamento en donde nanopartículas magnéticas de óxidos metálicos son estabilizadas en polímeros biodegradables y biocompatibles.<sup>7-10</sup> Asimismo, se ha documentado en diversas publicaciones la potencial aplicación de este tipo de compósitos como inductores de hipertermia localizada, a fin de diseñar métodos alternos y menos agresivos para el tratamiento de tumores cancerígenos.<sup>11,14-16</sup> Más aún, se ha reportado que estos sistemas de nanopartículas magnéticas pueden ser

utilizados como separadores biológicos cuando la matriz polimérica utilizada para su estabilización presenta afinidad, por ejemplo, para interactuar con especies como bacterias, glóbulos rojos, células cancerígenas y vesículas de Glogi, entre otras.<sup>5,14,17,18</sup>

Bajo este contexto, se han indicado diversas rutas de síntesis para la preparación de compósitos entre nanopartículas de óxidos magnéticos y matrices poliméricas como el poliestireno, poli(estiren-co-divinil-benceno), poli(estiren-butilen/butilen-b-estiren), poli(estiren-sulfonato), alcohol polivinílico, y quitosán.<sup>19-24</sup> De entre estas matrices, el poliamino-sacárido quitosán (QTO) resulta un candidato idóneo para el desarrollo de compósitos potencialmente aplicables a las áreas tecnologías antes mencionadas en esta introducción.<sup>25-27</sup> En virtud de ello se ha propuesto el desarrollo de compósitos entre este biopolímero y nanopartículas magnéticas de óxidos metálicos como las denominadas ferritas espinela ( $MFe_2O_4$ , donde M representa un catión divalente), a través de metodologías de dos pasos, que constan de la síntesis y posterior dispersión de dichas

□ El presente artículo está basado en la investigación "Desarrollo de nanopartículas magnéticas en templetes biopoliméricos", galardonada con el Premio de Investigación UANL 2009 en la categoría de Ciencias Exactas, otorgado en sesión solemne del Consejo Universitario, en septiembre de 2009.

\* Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL.

nanoestructuras en disoluciones ácidas de quitosán. Cabe señalar que, de acuerdo a estos reportes, se han logrado estabilizar partículas con dimensiones que abarcan un intervalo de entre 14 y 1390 nm, y las cuales varían en función de la razón en peso  $MFe_2O_4/QTO$ , siendo reportada tan alta como 4.<sup>25-27</sup>

Más aún, de acuerdo a diversos trabajos de investigación, se ha demostrado que el QTO presenta una importante afinidad para formar compuestos de coordinación entre sus grupos funcionales amino e hidroxilo y diversos cationes metálicos, como Fe(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Cd(II) y Cd (IV).<sup>28-35</sup> Por tal motivo, es posible pensar que el desarrollo de compósitos  $MFe_2O_4/QTO$  puede ser llevado a cabo a partir de compuestos de coordinación entre los respectivos cationes metálicos precursores de las  $MFe_2O_4$  y el QTO.<sup>36</sup> Por este motivo, el presente trabajo de investigación tiene como finalidad el desarrollo de compósitos  $FeFe_2O_4/QTO$  y  $CoFe_2O_4/QTO$ , a una razón en peso  $MFe_2O_4/QTO = 3$ , utilizando como ruta de síntesis la coprecipitación *in situ* de cationes coordinados con la matriz de QTO. Es importante hacer notar que la ruta de síntesis utilizada en este trabajo no ha sido reportada previamente por ningún otro grupo de investigación.

## Metodología experimental

La síntesis de los compósitos  $FeFe_2O_4/QTO$  y  $CoFe_2O_4/QTO$  fue llevada a cabo utilizando cantidades de cloruro férrico ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ), cloruro ferroso ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ) y cloruro de cobalto ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ) con razones molares de 1:2 de Fe(II):Fe(III) y Co(II):Fe(III), respectivamente, las cuales fueron disueltas en ácido fórmico a 88%. Asimismo, el quitosán utilizado fue disuelto en ácido fórmico a fin de obtener una disolución con concentración de 10 mg/mL. Posteriormente, las disoluciones Fe(II):Fe(III) y Co(II):Fe(III) fueron mezcladas, cada una, en las porciones necesarias para obtener compósitos  $FeFe_2O_4/QTO$  y  $CoFe_2O_4/QTO$ ,

cuya razón en peso  $MFe_2O_4/QTO$  fuera igual a 3. Las disoluciones resultantes de dichas mezclas fueron vertidas en cajas Petri a fin de evaporar, bajo condiciones de vacío, el disolvente. Una vez evaporado el disolvente, las películas poliméricas resultantes fueron lavadas con una disolución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) con concentración de 5 M, con la finalidad de precipitar las respectivas ferritas espinel en el interior de la matriz de quitosán. Luego de ser lavadas con NaOH, las películas de compósitos fueron lavadas con agua desionizada en repetidas ocasiones y finalmente secada en condiciones ambiente.

Ya secas, las películas de compuesto fueron pulverizadas para su caracterización. Las muestras de compósitos  $FeFe_2O_4/QTO$  y  $CoFe_2O_4/QTO$  fueron nombradas QTOFe y QTOCo, respectivamente.

La caracterización cristalina y morfológica de las NFE fue realizada mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), con un difractómetro Bruker Advance X-ray Solutions, y microscopía electrónica de transmisión (TEM), lograda en un microscopio Jeol 2010F. Las características magnéticas de los compósitos fueron evaluadas en un magnetómetro Quantum Design tipo MPMS-SQUIDVSM.

## Resultados y discusión

La figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos X obtenidos para las muestras de compuesto QTOFe y QTOCo, así como la correspondiente a la matriz de QTO utilizada. Como se observa en el patrón correspondiente a la muestra QTOFe, las reflexiones mostradas por el compuesto son consistentes con las reportadas para los óxidos de hierro magnetita [JCPDS 19-0629] y maghemita [JCPDS 39-1346]. Asimismo, el halo amorfo observado en dicho patrón en un intervalo de entre  $10^\circ$  y  $30^\circ$  puede ser asociado a la matriz de QTO [véase figura 1(c)]. Más aún, el ancho mostrado por cada una de las reflexiones hace difícil precisar si la fase cristalina de las partículas correspon-

de a magnetita o maghemita. No obstante, la ausencia de reflexiones atribuibles a la familia de planos (211) a  $32.2^\circ$  indica la inexistencia de cristales separados de maghemita cúbica. Las distancias interplanares asociadas a cada reflexión indicada en el patrón de la muestra QTOFe se encuentran reportadas en la tabla I. A fin de determinar la fase cristalina de las partículas sintetizadas en la matriz de QTO, se recurrió al cálculo de su parámetro de red ( $a_0$ ), considerando para ello los picos asociados a las reflexiones de los planos (311) y (400). El resultando de este cálculo fue  $a_0 = 8.36 \text{ \AA}$ , valor que se encuentra entre los reportados para la magnetita ( $a_0 = 8.39 \text{ \AA}$ ) y la maghemita ( $a_0 = 8.35 \text{ \AA}$ ), por lo cual es posible indicar que las partículas sintetizadas en este compuesto presentan una estructura cristalina atribuible a magnetita no estequiométrica.<sup>37</sup>

Por su parte, el patrón correspondiente al compuesto QTOCo es mostrado en la figura 1(b). En este caso la posición de las reflexiones confirman que la fase cristalina de las partículas precipitadas corresponde a la estructura de espinela cúbica reportada para la ferrita de cobalto [JCPDS 22-1086]. Lo anterior fue confirmado a través del cálculo del parámetro de red, a partir de patrón obtenido de esta muestra, y el cual resultó ser  $a_0 = 8.40 \text{ \AA}$ ; el parámetro de red reportado para la ferrita de cobalto es  $a_0 = 8.39 \text{ \AA}$  [JCPDS 22-1086]. Las distancias interplanares calculadas del patrón de difracción del compuesto QTOCo son mostradas en la tabla I.

Ahora bien, tal como se observa en los patrones de difracción, el ancho de las reflexiones es bastante significativo, sugiriendo que las dimensiones de los dominios cristalinos son del orden de la longitud de onda de la radiación X utilizada para su estudio. En virtud de ello, es posible calcular las dimensiones de los cristales a través de la ecuación de Scherrer-Debye:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

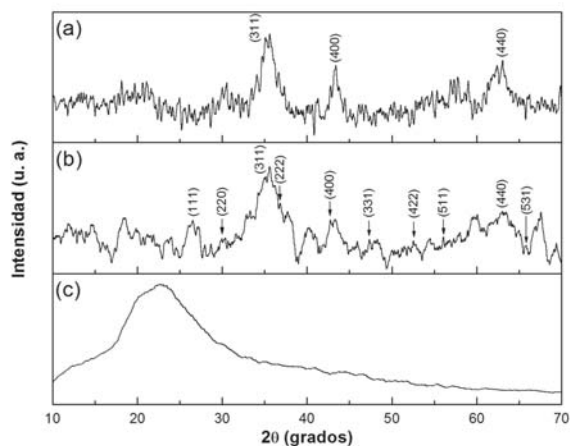


Fig. 1. Patrones de difracción de rayos X de los compósitos (a) QTOFe, (b) QTOCo y (c) de la matriz de quitosán.

en donde  $L$  representa el tamaño del cristal ponderado por el volumen,  $K$  es el factor de Scherrer, usualmente tomado como 0.89,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X, que en nuestro caso es  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ,  $\beta$  es el ancho medio del pico máximo de difracción y  $\theta$  es el ángulo de Bragg de la difracción. De este cálculo se obtuvo que los compósitos QTOFe y QTOCo observan un tamaño de cristal de aproximadamente 4.9 y 3.8 nm, respectivamente. Tal como se puede pensar, este resultado sugiere que aun a una razón  $MFe_2O_4/QTO = 3$  existe una buena estabilización del tamaño de partícula por parte de la matriz de QTO. Sin embargo, en función de asociar las dimensiones de los dominios cristalinos calculados con el tamaño de partícula en cada compuesto es indispensable elucidar la morfología y orden cristalino de las nanopartículas de ferritas espinela sintetizadas en cada caso.

En virtud de ello, la figura 2 muestra imágenes de microscopía electrónica de transmisión obtenidas de los compósitos QTOFe y QTOCo. La figura 2(a) muestra la morfología y orden cristalino de una nanopartícula de magnetita de aproximadamente 4 nm. En esta figura es posible observar un arreglo regular de sitios atómicos en el cual no es detectable interrupción alguna atribuible a

defectos cristalinos. Asimismo, y de acuerdo a la medición entre planos cristalinos ( $d = 2.47 \text{ \AA}$ ), el arreglo observado puede ser atribuido al de la familia de planos  $\{311\}$  de la estructura espinela de la magnetita, cuya distancia interplanar es reportada como  $d = 2.53 \text{ \AA}$  [JCPDS 19-0629]. Por su parte las figuras 2(b) y (c) muestran nanopartículas del compuesto QTOCo. Tal como se observa en ambas figuras, el arreglo cristalino es regular y no presenta ninguna disrupción, y de acuerdo a la medición de la distancia interplanar, el arreglo mostrado en las figuras 2(b) y 2(c) puede ser atribuido a las familias de planos  $\{111\}$  y  $\{311\}$ , respectivamente, en virtud de que las distancias en-

tre planos de dichas familias han sido reportadas como  $d = 4.85 \text{ \AA}$ , para la familia  $\{111\}$ , y  $d = 2.53 \text{ \AA}$ , para la  $\{311\}$  [JCPDS 22-1086].

De estos resultados es posible indicar que, dado el arreglo cristalino observado, las nanopartículas sintetizadas en ambos compósitos son monocristalinas y en consecuencia su tamaño de cristal es proporcional a su tamaño de partícula. De igual manera es seguro decir que, considerando la ruta de síntesis empleada para la preparación de los compósitos, el tamaño de partícula es controlado principalmente por dos factores: (1) la concentración de reactivos y (2) el efecto estérico de la matriz estabilizante, debido a la coordinación de los cationes precursores de la espinela con los grupos amino e hidroxilo del QTO. Teniendo esto en mente, si la concentración de los reactivos es controlada para obtener compósitos con una determinada razón QTO/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, las dimensiones finales de las partículas sintetizadas dependerán del tamaño del sitio intermolecular en que éstas crezcan.

Por otro lado, los lazos de histéresis magnética obtenidos para los compósitos QTOFe y QTOCo son mostrados en la figura 3. Dichos lazos fueron obtenidos a 1.8 K y 300 K, luego de un proceso de enfriamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura de medición (ZFC). Como se observa en en esta figura, a 1.8 K los compósitos QTOFe y QTOCo muestran características histeréticas apreciables como coercitividad ( $\mu_0 H_C$ ) de 0.05 y 1.21 T, y remanencia ( $\sigma_R$ ) de 9.4 y 18.5 A·m<sup>2</sup>/kg, así como saturación ( $\sigma_S$ ) de 49.4 y 61.5 A·m<sup>2</sup>/kg, respectivamente; la saturación fue estimada a partir de la extrapolación a campo infinito ( $1/\mu_0 H$ ) de la curva de magnetización inicial en cada caso. De estos resultados es posible deducir que la razón de remanencia ( $\sigma_R/\sigma_S$ ) es, en ambos compósitos, menor a la esperada para un sistema de nanopartículas no interactuantes con anisotropía cúbica ( $\sigma_R/\sigma_S = 0.8$ ), e incluso para uno de nanopartículas con anisotropía uniaxial ( $\sigma_R/\sigma_S = 0.5$ ), lo cual sugiere la respuesta del momento magnético de las partículas de los compósitos se

Tabla I. Distancias interplanares obtenidas a partir de los patrones de difracción experimentales de los compósitos QTOFe y QTOCo.

FeFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> d <sub>hkl</sub> <sup>a</sup> (Å)	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> d <sub>hkl</sub> <sup>b</sup> (Å)	Plano	Experimental	
			QTOFe d <sub>hkl</sub> (Å)	QTOCo d <sub>hkl</sub> (Å)
4.85	4.85	(111)	-	4.79
2.97	2.97	(220)	-	2.98
2.53	2.53	(311)	2.52	2.52
2.42	2.42	(222)	-	2.44
2.10	2.10	(400)	2.08	2.11
-	1.93	(331)	-	1.92
1.71	1.71	(422)	-	1.74
1.62	1.62	(511)	-	1.64
1.49	1.48	(440)	1.47	1.47
1.42	1.42	(531)	-	1.42

<sup>a</sup>JCPDS 19-0629. <sup>b</sup>JCPDS 22-1086

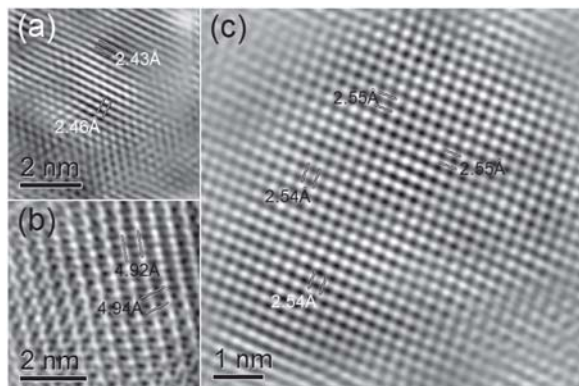


Fig. 2. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión que muestran en (a) una nanopartícula del compuesto QTOFe, y en (b) y (c) nanopartículas del compuesto QTOCo.

encuentra dirigida por fenómenos de frustración magnética al interior de las partículas, o inclusive por la interacción entre ellas.<sup>38,40</sup> Más aún, para ambos compósitos el valor de saturación es mucho menor al reportado para la magnetita y la ferrita de cobalto en bulto, mismo que es 100 y 94 A·m<sup>2</sup>/kg, respectivamente.<sup>41,42</sup>

Una posible explicación de esta deficiencia en la saturación puede ser asociada a efectos superficiales inherentes a las dimensiones de las partículas.<sup>42</sup> Es bien sabido que en las nanopartículas de óxidos magnéticos, el orden de los espines puede desviarse del ferrimagnético observado en espinelas magnéticas en bulto, en virtud de la gran cantidad de cationes superficiales, con coordinación incompleta, cuyos espines no se encuentran necesariamente ordenados de manera colineal con los del resto de la partícula.

Esta desviación de la colinealidad de los espines superficiales crea frustración magnética sobre la respuesta del "núcleo" ferrimagnéticamente ordenado de las partículas, vía la interacción entre ambas "fases" magnéticas.<sup>43,44</sup> Lo anterior es corroborado a través de la medición del lazo de histéresis magnética del compósito QTOCo, obtenida a 1.8 K luego de ser sujeto a un enfriamiento desde temperatura ambiente hasta dicha temperatura en presencia de un campo de 7 T, y la cual es mostrada en el inserto de la figura 3(a); este proceso de enfriamiento es denominado "enfriamiento a campo aplicado" (FC).

Como se observa, el lazo FC denota un notable corrimiento de las características histeréticas con respecto a las observadas en el lazo ZFC, lo cual puede ser interpretado como el acoplamiento entre las fases magnética superficial y la correspondiente al núcleo de las partículas, a través de un campo denominado de intercambio ( $\mu_0 H_E$ ), y el cual induce una orientación preferencial sobre su momento magnético.<sup>45</sup> Las magnitudes observadas en el lazo FC son de  $\mu_0 H_E = -\mu_0(H_{izq} - H_{der})/2 = 0.16$  T y  $\mu_0 H_C = \mu_0(H_{der} - H_{izq})/2 = 1.08$  T, donde  $H_{izq}$  y  $H_{der}$  representan los puntos en don-

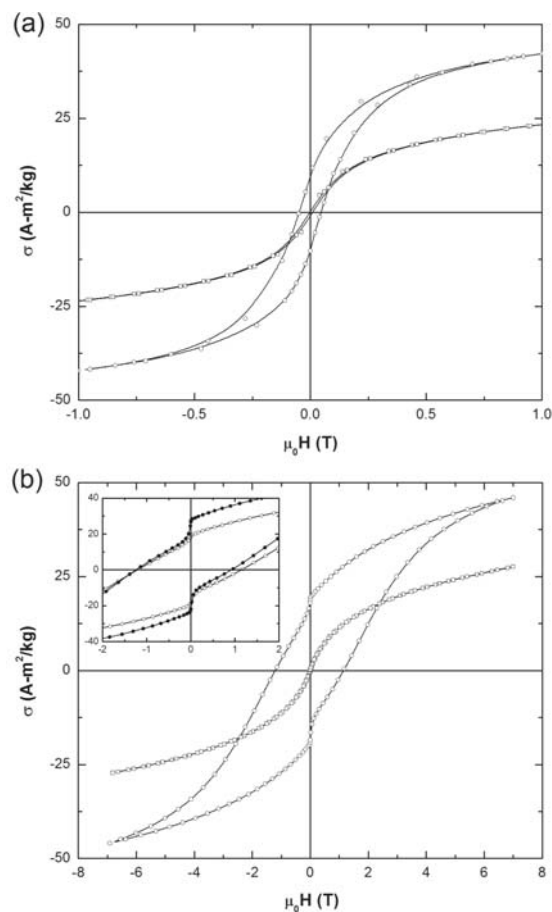


Fig. 3. Lazos ZFC de histéresis magnética de los compósitos (a) QTOFe y (b) QTOCo, obtenidos a 1.8 K (○) y 300 K (□). El inserto en (b) muestra un comparativo entre los lazos ZFC (○) y FC (•) del compósito QTOCo, medidos a 1.8 K. Las unidades de los ejes del inserto son iguales a las indicadas en (b).

de el lazo de histéresis magnética corta del eje negativo y positivo del campo, respectivamente.<sup>46</sup>

Asimismo, como lo muestra la figura 3, a 300 K ambos compósitos carecen de histéresis, lo cual pudiera estar asociado a la transición del orden magnético de los sistemas al régimen superparamagnético. Tal como se halla documentado, el superparamagnetismo es un comportamiento exhibido por partículas de un solo dominio magnético cuando sus propiedades son medidas a temperaturas por encima de cierta temperatura crítica, a partir de la cual el orden magnético trasciende de uno bloqueado de manera ferromagnética a

uno inestable.<sup>45,47</sup> Dicha temperatura crítica es llamada de bloqueo ( $T_B$ ) y puede ser asociada al umbral en donde la energía térmica supera la o las barreras energéticas relacionadas con el cambio en la dirección del momento magnético de una partícula o de un ensamble de partículas.<sup>47</sup> En virtud de lo anterior, el cambio de la orientación de momento magnético ocurre más rápidamente que el tiempo de respuesta del equipo en donde se miden sus propiedades, y en consecuencia el comportamiento de las nanopartículas de un solo dominio magnético asemeja al de un paramagneto.

La evolución del orden magnético en la temperatura es mostrada en la figura 4, a manera de un gráfico de  $\mu_0 H_C$  vs.  $T$ , obtenido de la medición de lazos ZFC del compuesto QTOCo a diferentes temperaturas. Como se observa, la coercitividad denota un rápido decaimiento en su magnitud en un intervalo de entre 1.8 K y 47.5 K, aproximándose a  $\mu_0 H_C = 0$  en  $T = 115$  K. Este decaimiento puede ser explicado como la transición del orden ferromagnético al régimen superparamagnético a medida que el sistema se aproxima a su correspondiente  $T_B$ .<sup>48</sup> Ahora bien, se ha reportado que la evolución de  $\mu_0 H_C$  en la temperatura puede ser aproximada a través de la ecuación empírica:<sup>48,49</sup>

$$\mu_0 H_C = \mu_0 H_C(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_B} \right)^k \right] \quad (2)$$

donde  $\mu_0 H_C(0)$  es la coercitividad a 0 K y  $k$  es un exponente empírico, que para un sistema de partículas no interactuantes con momento magnético orientado en el sentido del campo se reporta como 0.5, y para un sistema de partículas no interactuantes con momento magnético orientado aleatoriamente tiene un valor de 0.77.<sup>48,49</sup> Asimismo, es importante indicar que  $T_B$  se encuentra relacionada, para esta aproximación, con el tiempo de respuesta ( $\tau$ ) del momento magnético de las partículas de la siguiente manera:<sup>48</sup>

$$T_B = \frac{E_A}{k_B \ln(\tau/\tau_0)} \quad (3)$$

en donde  $E_A$  es la barrera energética a superar para lograr un cambio en la orientación de los momentos magnéticos,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $\tau_0$  se encuentra relacionado al tiempo de respuesta de un espín. No obstante, como lo muestra la figura 4, ninguno de los modelos sugeridos en la bibliografía, en los cuales el exponente  $k$  toma valores de 0.5 y 0.77, describe de manera adecuada el decaimiento de  $\mu_0 H_C$ . Además, como lo muestra la curva sólida en esta figura, aun y cuando el exponente  $k$  es tomado como una variable, el mejor ajuste obtenido es incapaz de describir el comportamiento del compuesto QTOCo. La magnitud de los parámetros utilizados para la evaluación de la ecuación (2) son mostrados en la figura 4. Considerando este resultado, es posible indicar que, además de la transición del orden magnético al régimen superparamagnético, el rápido decaimiento de la coercitividad puede estar influenciado por interacciones entre partículas, tal como ha sido sugerido por otros autores.<sup>49</sup>

La figura 5 muestra las curvas ZFC y FC de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas para los compósitos QTOFe y QTOCo a un campo constante de 10 mT. Como se observa en ambos casos, la curva ZFC muestra un incre-

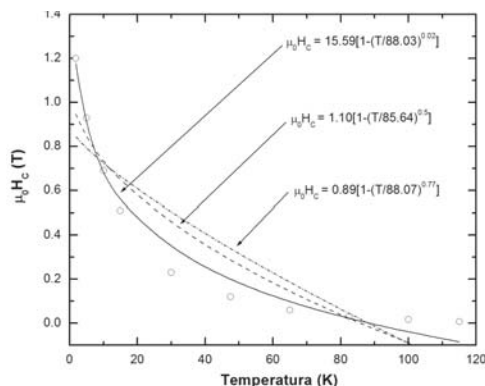


Fig. 4. Evolución de la coercitividad en función de la temperatura ( $^{\circ}$ ), obtenida del compuesto QTOCo a partir de lazos ZFC de histéresis magnética medidos a diferentes temperaturas. Las curvas trazadas en el gráfico corresponden a las aproximaciones definidas, en cada caso, por la ecuación ahí indicada.

mento en la magnitud de la magnetización a medida que la temperatura aumenta hasta llegar a un máximo, luego del cual comienza a decaer. Este comportamiento puede ser explicado de la siguiente manera:<sup>47</sup> a bajas temperaturas el momento magnético de las nanopartículas se encuentra bloqueado en su dirección más energéticamente favorable, misma que es impuesta por su anisotropía.

Sin embargo, a medida que la temperatura aumenta, la energía térmica agregada al sistema comienza a ser equiparable a la energía de anisotropía que mantiene bloqueada la dirección del momento magnético sobre su eje preferencial. En consecuencia, a medida que la temperatura aumenta, la orientación del momento magnético de las partículas comienza a ser capaz de fluctuar lejos de su eje preferencial para alinearse en el sentido del campo aplicado. Por lo tanto, el incremento progresivo de la magnetización en la curva ZFC corresponde a la relajación del momento magnético de las partículas sobre su barrera energética, misma que, en promedio, es superada por todos los momentos magnéticos del sistema a la temperatura en que la curva ZFC muestra su máximo.

En consecuencia, esta temperatura puede ser asociada a  $T_B$ , misma que para el caso del compuesto QTOFe es 86 K y para el QTOCo es 114 K. No obstante, a medida que la temperatura aumenta por encima de  $T_B$ , la energía térmica agregada al sistema induce la rápida fluctuación de los momentos magnéticos de las partículas, lejos de la impuesta por el campo aplicado. Esta fluctuación ocurre a tiempos mucho más cortos al tiempo que le toma al equipo adquirir la medición de la magnetización del sistema. En consecuencia, la magnetización comenzará a decaer, en virtud de que, en promedio, el momento magnético del sistema no se encuentra orientado de manera totalmente paralela al campo aplicado. Tal como se ha descrito anteriormente en este artículo, este comportamiento es conocido como superparamagnetismo.<sup>50</sup>

Más aún, la figura 5 muestra una notable irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC en am-

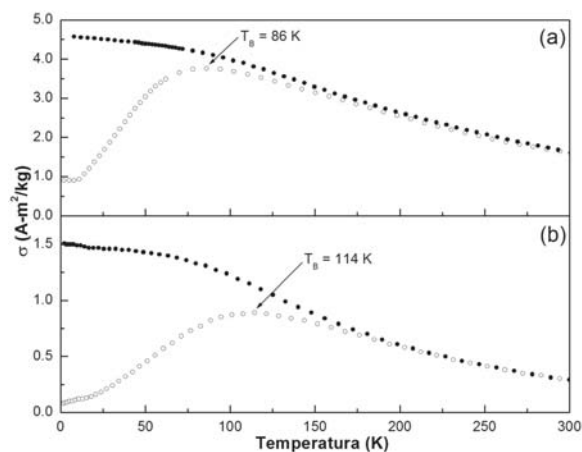


Fig. 5. Curvas ZFC (o) y FC (•) de la magnetización ( $\sigma$ ) en función de la temperatura, obtenidas de los compósitos (a) QTOFe y (b) QTOCo a un campo constante de 10 mT.

bos compósitos, la cual se caracteriza por un súbito incremento de la magnetización de la curva FC hacia valores por encima del máximo de la curva ZFC. Esta irreversibilidad puede ser atribuida a la respuesta conjunta del momento magnético de las partículas, que por debajo de  $T_B$  se encuentra bloqueado en el sentido del campo, y la relacionada a espines superficiales cuya orientación se encuentra "congelada" a temperaturas por debajo a la que la irreversibilidad ocurre.<sup>45</sup> Como se indicó previamente, la existencia de espines superficiales arreglado de manera no colineal con respecto al núcleo ferrimagnético de las partículas es viable, en virtud de las dimensiones de las partículas en los compósitos QTOFe y QTOCo, además de haber sido demostrada a partir de la medición de un campo de intercambio entre ambas fases [véase inserto en la figura 3(b)].

Se ha reportado que es posible determinar la distribución de tamaño de partícula de un sistema de nanopartículas de un solo dominio magnético que se encuentra bajo el régimen superparamagnético. Esto es, asumiendo que la distribución del tamaño de partícula es de tipo logarítmico normal, así como que el comportamiento magnético del sistema de nanopartículas es descrito correctamente por la función de Langevin,<sup>51</sup> es posi-

ble la estimación de parámetros geométricos relacionados a:<sup>37</sup> el diámetro promedio ponderado por el volumen,  $\bar{d}_v$ ; el diámetro correspondiente al área superficial promedio de la partícula,  $\bar{d}_a$ ; el diámetro mediano  $d_m$ ; el diámetro promedio en número,  $\bar{d}_n$ ; el diámetro correspondiente al volumen promedio de cristal ponderado por el peso,  $\bar{d}_{vv}$ ; y la desviación estándar de la distribución,  $\sigma_d$ ; los cuales puede ser calculados a partir de evaluación de las ecuaciones (4) a (9):<sup>52</sup>

$$\bar{d}_v = \left[ \frac{6k_B T M_0}{\pi M_S C_1} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

donde  $C_1$  y  $M_0$  son la pendiente y la extrapolación lineal a campo infinito, respectivamente, de una curva de momento magnético,  $m$  (en  $\mu A \cdot m^2$ ) vs.  $1/\mu_0 H$  (en T<sup>-1</sup>). La magnetización de saturación por unidad de volumen de los cristales,  $M_S$ , es calculada como la razón de  $M_0/\epsilon$ , en donde representa la fracción volumétrica comprendida por las nanopartículas.

$$\bar{d}_a = \left[ \frac{6k_B T}{\pi M_S} \sqrt{\frac{3\chi}{\mu_0 C_1}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (5)$$

donde  $\chi$  es la susceptibilidad magnética inicial en  $m^3/kg$ , la cual es determinada como la pendiente a un campo igual a cero de la curva de magnetización inicial y  $\mu_0$  la permeabilidad del espacio libre ( $4\pi \times 10^{-7}$  H/A).

$$\sigma_d = \exp \left[ \sqrt{\frac{2}{3} \ln \left( \frac{\bar{d}_a}{\bar{d}_v} \right)} \right] \quad (6)$$

$$d_m = \bar{d}_v \exp \left[ -\frac{3}{2} (\ln \sigma_d)^2 \right] \quad (7)$$

$$\bar{d}_n = \bar{d}_v \exp \left( -(\ln \sigma_d)^2 \right) \quad (8)$$

$$\bar{d}_{vv} = \bar{d}_v \exp \left( 2 (\ln \sigma_d)^2 \right) \quad (9)$$

Los cálculos fueron realizados a partir de los datos correspondientes a las curvas de magnetiza-

ción inicial obtenidas a 300 K de los compósitos QTOFe y QTOCo. Los resultados de estos cálculos son mostrados en la tabla II. Como se observa en esta tabla, existe una cercana correspondencia con los tamaños de partícula obtenidos mediante las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión. No obstante, cabe señalar que las desviaciones entre los tamaños de partícula obtenidos mediante las técnicas antes citadas y los de esta aproximación pueden ser atribuidas al acoplamiento entre los espines superficiales y el núcleo de las partículas, tal y como ha sido reportado para otros sistemas de nanopartículas magnéticas.<sup>40</sup> Asimismo, es importante hacer notar que a partir de la metodología de síntesis reportada en este trabajo es posible obtener distribuciones estrechas de tamaño de partícula en compósitos cuya razón en peso  $MFe_2O_4/QTO$  es igual a 3.

Tabla II. Distribuciones de tamaños de partícula obtenidas a partir de las mediciones magnéticas de los compósitos QTOFe y QTOCo.

Parámetro (nm)	Compósito	
	QTOFe	QTOCo
$\bar{d}_v$	6.01	2.74
$\bar{d}_a$	6.88	3.24
$\sigma_d$ (s/u)	1.35	1.40
$d_m$	5.25	2.31
$\bar{d}_n$	5.49	2.45
$\bar{d}_{vv}$	7.19	3.43

## Conclusiones

A través de la metodología de síntesis utilizada en este trabajo fue posible la preparación de compósitos  $MFe_2O_4/QTO$  [ $M = Fe(II), Co(II)$ ]. A diferencia de otros métodos reportados en la bibliografía, la ruta de síntesis aquí propuesta permite la obtención de compósitos con razones en peso  $MFe_2O_4/QTO = 3$ , en donde se observan distribuciones estrechas de tamaño de partícula, y cuyas propiedades magnéticas son acordes a las reportadas para sistemas de nanopartículas de un



solo dominio magnético. Es importante mencionar que estas características no han sido alcanzadas previamente por otros métodos de síntesis reportados para la preparación de este tipo de compósitos, razón por la cual este trabajo de investigación representa una importante contribución en el desarrollo y estudio de nuevos materiales avanzados, cuyas aplicaciones pueden ser enfocadas, por ejemplo, a la biología y la medicina.

## Resumen

Se reporta la síntesis y caracterización de compósitos magnéticos preparados utilizando al biopolímero quitosán como matriz, para la coprecipitación *in situ* de nanopartículas de magnetita y ferrita de cobalto, con una razón en peso de nanopartículas/quitosán de 3. Los compósitos fueron caracterizados mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión y magnetometría; encontrando que las nanopartículas presentan tamaños de aproximadamente 5 nm con distribución estrecha. Las características magnéticas muestran que las nanopartículas son de un solo dominio magnético, siendo su respuesta de magnetización altamente dependiente de: sus dimensiones, temperatura y de las interacciones inter e intrapartículas.

**Palabras clave:** Nanocompósito, Superparamagnético biopolímero, Quitosán, Magnetita.

## Abstract

In this study, the synthesis and characterization of magnetic composites, prepared using the biopolymer chitosan as matrix to the *in situ* coprecipitation of magnetite and cobalt ferrite nanoparticles with weight ratios nanoparticles/chitosan of 3, is reported. The composites were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and magnetometry. The results showed particle sizes of 5 nm with narrow particle size distribution. The magnetic character-

istics showed magnetic single-domain nanoparticles, where its magnetic response is highly dependent of particle dimensions, temperature, and both intra- and inter-particle interactions.

**Keywords:** Nanocomposite, Superparamagnetic, Biopolymer, Chitosan, Magnetite.

## Referencias

1. Mürbe, J., Rechtenbach, A., Töpfer, J. Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications, *Mater. Chem. Phys.* 110, 426-433, 2008.
2. Kim, D.H., Nikles, D.E., Johnson, D.T., Brazel, C.S. Heat generation of aqueously dispersed CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as heating agents for magnetically activated drug delivery and hyperthermia, *J. Magn. Magn. Mater.* 320, 2390-2396, 2008.
3. Liu, T.Y., Hu, S.H., Hu, S.H., Tsai, S.P., Chen, S.Y. Preparation and characterization of thermal-sensitive ferrofluids for drug delivery application, *J. Magn. Magn. Mater.* 310, 2850-2852, 2007.
4. Habib, A.H., Ondeck, C.L., Chaudhary, P., Bockstaller, M.R., McHenry, M.E. Evaluation of iron-cobalt/ferrite core-shell nanoparticles for cancer thermotherapy, *J. Appl. Phys.* 103, 07A307, 2008.
5. Lim, J., Tilton, R.D., Eggeman, A., Majestich, S.A. Design and synthesis of plasmonic magnetic nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 311, 78-83, 2007.
6. Chung, S.H., Hoffmann, A., Guslienko, K., Bader, S.D., Liu, C., Kay, B., Makowski, L., Chen, L. Biological sensing with magnetic nanoparticles using Brownian relaxation, *J. Appl. Phys.* 97, 10R101, 2005.
7. Liu, X., Kaminski, M.D., Riffle, J.S., Chen, H., Torno, M., Finck, M.R., Taylor, L.,

- Rosengart, A.J. Preparation and characterization of biodegradable magnetic carriers by single emulsion-solvent evaporation, *J. Magn. Magn. Mater.* 311, 84-87, 2007.
8. Aurich, K., Schwalbe, M., Clement, J. H., Weitschies, W., Buske, N. Polyaspartate coated magnetite nanoparticles for biomedical applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 311, 1-5, 2007.
  9. Zhu, A., Yuan, L., Liao, T. Suspension of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles stabilized by chitosan and  $\alpha$ -carboxymethylchitosan, *Int. J. Pharm.* 350, 361-368, 2008.
  10. Bo, Z., Jianmin, X., Huizhou, L. Preparation and application of magnetic microsphere carriers, *Front. Chem. Eng. Chin.* 1, 96-101, 2007.
  11. Neuberger, T., Schöpf, B., Hofmann, H., Hofmann, M., Rechenberg, B.v. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: possibilities and limitations of a new drug delivery system, *J. Magn. Magn. Mater.* 293, 483-496, 2005.
  12. Giri, J., Pradhan, P., Somani, V., Chelawat, H., Chhatre, S., Banerjee, R., Bahadur, D. Synthesis and characterizations of water-based ferrofluids of substituted ferrites [ $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , B = Mn, Co (x = 0-1)] for biomedical applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 320, 724-730, 2008.
  13. Pradhan, P., Giri, J., Banerjee, R., Bellare, J., Bahadur, D. Preparation and characterization of manganese ferrite-based magnetic liposomes for hyperthermia treatment of cancer, *J. Magn. Magn. Mater.* 311, 208-215, 2007.
  14. Pankhurst, Q.A., Connolly, J., Jones, S.K., Dobson, J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, R167-R181, 2003.
  15. Takeda, S.-i., Mishima, F., Terazono, B., Izumi, Y., Nishijima, S. Development of magnetic force-assisted gene transfer system using biopolymer-coated ferromagnetic nanoparticles, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 7, 308-314, 2006.
  16. Takeda, S.-i., Mishima, F., Fujimoto, S., Izumi, Y., Nishijima, S. Development of magnetically targeted drug delivery system using superconducting magnet, *J. Magn. Magn. Mater.* 311, 367-371, 2007.
  17. Kularatne, B.Y., Lorigan, P., Browne, S., Suvarna, S.K., Smith, M.O., Lawry, J. Monitoring tumour cells in the peripheral blood of small cell lung cancer patients, *Cytometry* 50, 160-167, 2002.
  18. Morisada, S., Miyata, N., Iwahori, K. Immunomagnetic separation of scum-forming bacteria using polyclonal antibody that recognizes mycolic acids, *J. Microbiol. Methods* 51, 141-148, 2002.
  19. Huang, Z., Tang, F. Preparation, structure, and magnetic properties of polystyrene coated by  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* 275, 142-147, 2004.
  20. Rabelo, D., Lima, E.C.D., Reis, A.C., Nunes, W.C., Novak, M.A., Garg, V.K., Oliveira, A.C., Morais, P.C. Preparation of magnetite nanoparticles in mesoporous copolymer template, *Nanolett.* 1, 105-108, 2001.
  21. Rajan, G.S., Stromeyer, S.L., Mauritz, K.A., Miao, G., Mani, P., Shamsuzzoha, M., Nikles, D.E., Gupta, A.J. Superparamagnetic nanocomposites based on poly(styrene-*b*-ethylene/*b*-butylene-*b*-styrene)/cobalt ferrite compositions, *J. Magn. Magn. Mater.* 299, 211-218, 2006.
  22. Shchukin, D.G., Radtchenko, I.L., Sukhorukov, G.B. Synthesis of nanosized magnetic ferrite particles inside hollow polyelectrolyte capsules, *J. Phys. Chem. B* 107, 86-90, 2003.
  23. García-Cerda, L.A., Escareño-Castro, M.U., Salazar-Zertuche, M. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-cobalt ferrite nanocomposites, *J. Non-Cryst. Solids* 353, 808-810, 2007.
  24. Yang, K.K., Wang, X.L., Wang, X.L. Progress

- in nanocomposite of biodegradable polymer, *J. Ind. Eng. Chem.* 13, 485-500, 2007.
25. Belessi, V., Zboril, R., Tucek, J., Mashlan, M., Tzitzios, V., Petridis, D. Ferrofluids from magnetic-chitosan hybrids, *Chem. Mater.* 20, 3298-3305, 2008.
  26. Donadel, K., Felisberto, M.D. V., Fávere, V.T., Rigoni, M., Batistela, N.J., Laranjeira, M. C. M. Synthesis and characterization of the iron oxide magnetic particles coated with chitosan biopolymer, *Mater. Sci. Eng., C* 28, 509-514, 2008.
  27. Kim, E.H., Ahnb, Y., Lee, H.S. Biomedical applications of superparamagnetic iron oxide nanoparticles encapsulated within chitosan, *J. Alloys Compd.* 434-435, 633-636, 2007.
  28. Onsoyen, E., Skaugrud, O. Metal recovery using chitosan, *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* 49, 345-404, 1990.
  29. Deans, J.R., Dixon, B.G. Uptake of  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  by novel biopolymers, *Water Res.* 26, 469-472, 1992.
  30. Rorrer, G.L., Hsien, T.Y., Way, J.D. Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2170-2178, 1993.
  31. Kaminski, W., Modrzejewska, Z. Application of chitosan membranes in separation of heavy metal ions, *Sep. Sci. Technol.* 32, 2659-2668, 1997.
  32. Schmuhl, R., Krieg, H.M., Keizer, K. Adsorption of Cu (II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies, *Water SA* 27, 1-8, 2001.
  33. Burke, A., Yilmaz, E., Hasirci, N. Evaluation of chitosan as a potential medical iron (III) ion adsorbent, *Turk. J. Med. Sci.* 30, 341-348, 2000.
  34. Jin, L., Bai, R. Mechanism of lead adsorption on chitosan/PVA hydrogel beads, *Langmuir* 18, 9765-9770, 2002.
  35. Boal, A.K., Das, K., Gray, M., Rotello, V.M. Monolayer exchange chemistry of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles, *Chem. Mater.* 14, 2628-2636, 2002.
  36. Li, B., Jia, D., Zhou, Y., Hu, Q., Cai, W. In situ hybridization to chitosan/magnetite nanocomposite induced by the magnetic field, *J. Magn. Magn. Mater.* 306, 223-227, 2006.
  37. Jung, C., Jacobs, P. Physical and chemical properties of superparamagnetic iron oxide MR contrast agents: Ferumoxides, ferumoxtran, ferumoxsil, *Magn. Reson. Imaging* 13, 661-674, 1995.
  38. Calero-DdelC, V. L., Rinaldi, C. Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 314, 60-67, 2007.
  39. Mazz, K., Mumtaz, A., Hasanain, S.K., Ceylan, A. 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.
  40. López, J.L., Pfannes, H.D., Paniago, R., Sinnecker, J.P., Novak, M.A. Investigation of the static and dynamic magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 320, e327-e330, 2008.
  41. Cornell, R., Schwertmann, U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
  42. Sato Turtelli, R., Duong, G.V., Nunes, W., Grössinger, R., Knobel, M. Magnetic properties of nanocrystalline  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  synthesized by modified citrate-gel method, *J. Magn. Magn. Mater.* 320, e339-e342, 2008.
  43. Kodama, R.H. Magnetic nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 200, 359-372, 1999.
  44. Coey, J.M.D. Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferromagnetic crystallites, *Phys. Rev. Lett.* 27, 1140-1142, 1971.
  45. Martinez, B., Obradors, X., Balcells, Ll., Rouanet, A., Monty, C. Low temperature surface spin-glass transition in  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.* 80, 181-184, 1998.

46. Del Bianco, L., Fiorani, D., Testa, A. M., Boneti, E., Signorini, L. Field-cooling dependence of exchange bias in a granular system of Fe nanoparticles embedded in an Fe oxide matrix, *Phys. Rev. B* 70, 052401, 2004.
47. Leslie-Pelecky, D.L., Rieke, R. D. Magnetic properties of nanostructured materials, *Chem. Mater.* 8, 1770-1783, 1996.
48. Martínez, B., Roig, A., Obradors, X., Molins, E., Rouanet, A., Monty, C. Magnetic properties of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles obtained by vaporization condensation in a solar furnace, *J. Appl. Phys.* 79, 2580-2586, 1996.
49. Larionova, J., Guari, Y., Tokarev, A., Chelebaeva, E., Luna, C., Sangregorio, C., Caneschi, A., Guérin, C. Coordination polymer nano-objects into ionic liquids: nanoparticles and superstructures, *Inorg. Chim. Acta* 361, 3988-3996, 2008.
50. Edelstein, A.S., Cammarata, R.C., *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*, Institute of Physics Publishing, London, 2002.
51. Spaldin, N. *Magnetic materials: fundamentals and device applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
52. Sjögren, C., Johansson, C., Naevestad, A., Sotum, P.C., Briley-Saebo, K., Fahlvik, A.K. Crystal size and properties of superparamagnetic iron oxides (SPIO) particles, *Magn. Reson. Imaging* 15, 55-67, 1997.

*Recibido: 16 de agosto de 2009*

*Aceptado: 10 de septiembre de 2009*