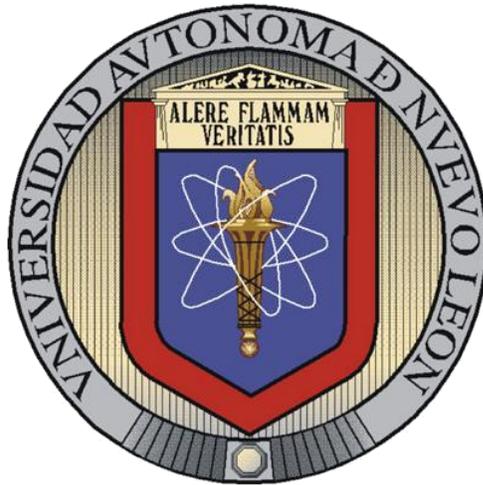


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**MATERIALES HÍBRIDOS NANOESTRUCTURADOS BASADOS  
EN NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA ESTABILIZADAS EN  
MATRIZ DE POLIELECTROLITO**

**P R E S E N T A:**

**NUBIA ESTHER TORRES MARTÍNEZ**

**T E S I S**

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

**CD. UNIVERSITARIA**

**NOVIEMBRE 2011**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**MATERIALES HÍBRIDOS NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN  
NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA ESTABILIZADAS EN MATRIZ  
DE POLIELECTROLITO**

**P R E S E N T A:**

**NUBIA ESTHER TORRES MARTÍNEZ**

**T E S I S**

**EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

**CD. UNIVERSITARIA**

**NOVIEMBRE 2011**

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

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **“Materiales híbridos nanoestructurados basados en nanopartículas de magnetita estabilizadas en matriz de polielectrolito”**, realizada por la alumna **Nubia Esther Torres Martínez** con matrícula **1159380**, 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  
Asesor



Dr. Virgilio Ángel González González  
Secretario



Dr. Darío Bueno Baqués  
Vocal Externo

**Vo. Bo.**

Dr. Moisés Hinojosa Rivera  
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L. Noviembre de 2011.

A mi madre Esther Martínez Martínez, a mis padres de crianza Francisca Moreno Pérez y Fidencio Martínez Solís, quienes con su cariño, apoyo, comprensión y valores han contribuido a mi formación personal y profesional.

A David Mares Guadiana, quien con su amor y confianza me motiva a diario para luchar por mis metas e ideales, a ellos les dedico este trabajo de tesis.

## **RECONOCIMIENTOS Y AGRADECIMIENTOS**

A mi asesor de tesis, el Dr. Marco Antonio Garza Navarro, por invitarme a participar en este proyecto de investigación, por las largas jornadas de asesorías y consultas.

A mis revisores, el Dr. Virgilio Ángel González González por la atenta lectura de este trabajo de tesis, y el Dr. Darío Bueno Baques por sus comentarios y atinadas correcciones, así como también por su colaboración en la etapa de caracterización.

A los doctores Raúl Lucio Porto, Domingo I. García Gutiérrez, Alejandro Torres Castro, Sofía Vázquez Rodríguez y Selene Sepúlveda Guzmán por el apoyo brindado durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por su contribución económica para la realización de este posgrado.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, al cuerpo académico del DIMAT.

Al M.C. Edgar Efraín Gauna González por la paciencia, apoyo y consejo brindado durante el trabajo de laboratorio.

A mis compañeros y amigos del CIIDIT y el DIMAT, que me apoyaron y me permitieron entrar en su vida durante estos últimos dos años de convivencia dentro y fuera del salón de clase.

# ÍNDICE

<b>Resumen</b>	1
<b>Introducción general</b>	3
<b>1. Antecedentes</b>	5
1.1. Introducción	5
1.2. Magnetismo en materiales	6
1.2.1. Diamagnetismo	7
1.2.2. Paramagnetismo	8
1.2.3. Ferromagnetismo	9
1.2.4. Antiferromagnetismo	10
1.2.5. Ferrimagnetismo	10
1.3. Magnetismo en nanopartículas	11
1.3.1. Partículas mono-dominio y el superparamagnetismo	12
1.3.2. Interacciones de intercambio en óxidos	14
1.4. Síntesis de nanopartículas ferrita espinela	17
1.4.1. Síntesis en Microemulsión	17
1.4.2. Co-precipitación química	21
1.4.3. Método del poliol	23
1.4.4. Hidrólisis de sales inorgánicas vía descomposición térmica de la urea	25
1.5. Síntesis de materiales híbridos nanoestructurados	27
1.6. Especies bajo estudio	30
1.6.1. La Magnetita	30
1.6.2. La Carboximetil Celulosa	34
1.7. Potenciales aplicaciones de materiales magnéticos híbridos	37
1.8. Motivación	40
1.9. Hipótesis y objetivo	41
<b>2. Metodología Experimental</b>	42
2.1. Introducción	42
2.2. Experimentación	43
2.2.1. Reactivos empleados	43
2.2.2. Preparación de precursores	43

2.2.3. Procedimiento experimental	46
2.3. Caracterización de materiales híbridos nanoestructurados	49
2.3.1. Microscopía electrónica de transmisión	49
2.3.2. Espectroscopía de infrarrojo	50
2.3.3. Mediciones magnéticas estáticas	50
<b>3. Resultados y discusión</b>	<b>51</b>
3.1. Introducción	51
3.2. Características cristalinas y morfológicas	51
3.3. Interacciones CMC-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> y CMC-CTAB	60
3.4. Propiedades magnéticas de los materiales desarrollados	69
<b>4. Conclusiones y recomendaciones</b>	<b>81</b>
4.1. Conclusiones	81
4.2. Recomendaciones	82
<b>Referencias bibliográficas</b>	<b>83</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>91</b>
<b>Índice de tablas</b>	<b>94</b>

## RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se reporta el desarrollo de materiales híbridos basados en nanopartículas de magnetita y el polisacárido polielectrolítico carboximetil-celulosa obtenidos a través de la hidrólisis de sales inorgánicas de hierro en dispersiones acuosas de dicho polielectrolito y el surfactante bromuro de cetiltrimetilamonio. Desde su preparación, hasta su caracterización por técnicas como microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y medidas magnéticas, se demostró que es posible la síntesis de materiales híbridos de nanopartículas magnéticas de magnetita estabilizadas en nanorecipientes de carboximetil-celulosa, partiendo de reacciones de hidrólisis de sales inorgánicas disueltas en dispersiones coloidales de dicho polisacárido.

De la caracterización realizada por TEM (utilizando técnicas como campo claro, difracción de electrones y campo oscuro anular de ángulo amplio, este último utilizando haz de barrido) se puede asegurar que las nanopartículas sintetizadas presentan una estructura cristalina acorde a la reportada para la magnetita. Estas nanopartículas presentan una morfología cuasi-esférica y tamaños de entre 3 y 12 nm, siendo este último dependiente de la concentración de surfactante y de sales inorgánicas en la reacción. Asimismo, como lo sugieren los resultados obtenidos de la caracterización por FTIR, a medida que la reacción de síntesis tiene lugar a más altos contenidos de sales inorgánicas en la disolución precursora, la interacción entre la cabeza polar del CTAB y los radicales  $-\text{COO}^-$  de la CMC es superada por la afinidad entre estos últimos y los cationes metálicos, logrando, bajo ciertas circunstancias, la formación de agregados de CMC en donde nuclean y se estabilizan nanopartículas de magnetita.

Además, se puede inferir que, en virtud de los tamaños de partícula, un gran número de cationes se encuentran en la superficie de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , lo cual provoca que su respuesta de magnetización se encuentre

dirigida, además de sus características anisotrópicas intrínsecas, por contribuciones relativas al acoplamiento entre el momento magnético de dichos cationes y el de los que componen el núcleo de las nanopartículas (acoplamiento núcleo/superficie). Incluso, como lo demostraron los resultados de la caracterización magnética estática de los materiales híbridos obtenidos, de manera adicional al acoplamiento núcleo/superficie, la respuesta de magnetización puede encontrarse sujeta a interacciones de intercambio entre nanopartículas, lo cual ocurre en composiciones cuya concentración de nanopartículas es alta. Más aún, se puede establecer que las características cristalinas, morfológicas y magnéticas de los materiales híbridos sintetizados se encuentran relacionadas a la fuente de estabilización del tamaño de partícula, la cual, como lo sugieren los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización empleadas, pudiera ser de naturaleza estérica, brindada por la matriz de CMC dentro de la cual las partículas nucleas y crecen, y electroestérica, provista por las cadenas de CTAB que podrían estar decorando la superficie de las nanopartículas. Lo anterior es función tanto de la concentración de cationes en el medio de reacción, como de la concentración de surfactante empleada en su síntesis.

## INTRODUCCIÓN GENERAL

La aplicación de la nanotecnología en diversas áreas de la ciencia ha hecho posible el desarrollo de muchos y muy diversos productos enfocados, por ejemplo, a la solución de problemas sociales, tales como el cuidado de la salud y el medio ambiente. En este contexto se pueden enumerar el desarrollo de dispositivos médicos terapéuticos y de diagnóstico, sistemas para la purificación y limpieza de aguas residuales, materiales para el envasado de alimentos perecederos, materiales fotovoltaicos para el desarrollo de celdas solares, por mencionar algunos.

Específicamente, la aplicación de la nanotecnología en el área médica y biomédica ha sido motivo de numerosos reportes relacionados a la obtención de nanoestructuras y materiales híbridos nanoestructurados con potenciales aplicaciones en el desarrollo de vehículos de entrega de fármacos, dosificadores, terapia genética y de RNA interferente, ingeniería de tejidos, agentes de contraste para resonancia magnética, inductores de hipertermia, entre otros. En este contexto, por ejemplo, se ha sugerido el uso de polímeros inteligentes para el desarrollo de vehículos de entrega de fármacos, cuya respuesta de liberación sea activada por cambios en el pH o en la temperatura. Asimismo se ha documentado el uso de nanopartículas magnéticas como inductores de hipertermia, a fin de diseñar métodos alternos y menos agresivos para el tratamiento del cáncer.

No obstante, uno de los aspectos importantes a considerar para la aplicación de nanoestructuras y materiales híbridos nanoestructurados, en alguna de estas importantes vertientes de desarrollo tecnológico, es el control de sus propiedades magnéticas, tanto intrínsecas como las debidas a la interacción o acoplamiento entre partículas. Es decir que la aplicación 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, siendo éste altamente dependiente del tamaño de dichas nanoestructuras, así como de la dispersión de sus tamaños de partícula y morfología.

En la literatura es posible encontrar distintas metodologías para la síntesis de materiales híbridos entre matrices orgánicas e inorgánicas y nanopartículas magnéticas de ferritas espinela como la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a partir de las cuales es posible el control de su tamaño, distribución y morfología. De entre éstas es posible destacar la co-precipitación química, misma que ha sido aprovechada para la síntesis de este tipo nanopartículas, utilizando diversas matrices orgánicas, como lo son el alcohol polivinílico, poliestireno, poli-propileno y quitosán. Asimismo, se ha sugerido la síntesis de estos materiales híbridos a partir de la hidrólisis de sales inorgánicas, vía la descomposición térmica de la urea [ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ], en presencia de biopolímeros tales como el alginato de sodio y el dextran.

Asimismo, se ha documentado que el polisacárido carboximetil-celulosa es un excelente medio para la estabilización del tamaño y control de la dispersión y morfología de nanoestructuras, en virtud de su capacidad para formar complejos de coordinación o incluso enlaces químicos con cationes de metales de transición. Más aún, debido a su carácter polielectrolítico, la carboximetil-celulosa, es factible la preparación de dispersiones coloidales de agregados de cadenas de carboximetil-celulosa, a través de la adición de moléculas de surfactantes catiónicos a disoluciones acuosas del polímero.

En consideración de lo anterior, en el presente trabajo de tesis se presenta el desarrollo de materiales híbridos nanoestructurados basados en nanopartículas del óxido magnético magnetita estabilizadas en nanorecipientes de agregados del polisacárido carboximetil-celulosa, utilizando una ruta química suave de hidrólisis de sales inorgánicas en disoluciones acuosas de dicho polímero y el surfactante catiónico bromuro de cetiltrimetilamonio.

# CAPÍTULO 1

## ANTECEDENTES

### 1.1. Introducción

Las nanopartículas magnéticas son de gran interés para los investigadores de una amplia gama de disciplinas, incluyendo fluidos magnéticos, almacenamiento de datos, catálisis y bioaplicaciones. En la actualidad, las nanopartículas magnéticas también se utilizan en importantes bioaplicaciones, incluyendo bioseparación magnética y detección de entidades biológicas (células, proteínas, ácidos nucleicos, enzimas, bacterias, virus, etc.), en el diagnóstico clínico y terapéutico (como la obtención de imágenes por resonancia magnética e hipertermia por fluido magnético), entrega localizada de medicamento y marcación biológica. Sin embargo la elección de los materiales óptimos para la construcción de materiales nanoestructurados es crucial, éstos deben tener propiedades físicas y químicas específicas. Para éste fin, las nanopartículas magnéticas de óxido de hierro se han convertido en un candidato fuerte y su aplicación para el diagnóstico *in vitro* se ha practicado por casi medio siglo. No obstante, el control del tamaño, forma y estabilidad de las nanopartículas en el solvente deseado es un desafío tecnológico [1].

En consideración a lo anterior, en el presente capítulo se plantean los antecedentes que motivaron el desarrollo del presente trabajo de investigación. En primer lugar se expondrán las diferencias entre las características magnéticas de materiales convencionales y nanoestructurados. Posteriormente se plantearán las rutas sugeridas en la literatura para la síntesis de materiales magnéticos nanoestructurados, dando especial énfasis en las propuestas para el desarrollo de materiales híbridos basados en nanopartículas de óxidos magnéticos y matrices poliméricas. Asimismo se expondrán algunas de las potenciales aplicaciones de dichos materiales. Además, se describirán las

características físicas y químicas de las especies bajo estudio en este trabajo de tesis, mismas que los posicionan como candidatos idóneos para el desarrollo de los materiales propuestos en este trabajo de tesis. Finalmente, y en virtud de lo expuesto, se planteará la hipótesis que sustenta el presente trabajo de investigación.

## **1.2. Magnetismo en materiales**

El magnetismo en los materiales puede explicarse, desde el punto de vista clásico, en términos del momento mecánico orbital y de espín. En un átomo, el giro del electrón, asociado a su momento orbital, da como resultado un momento magnético, en virtud de que este posee una carga eléctrica neta, siendo su giro análogo al flujo eléctrico a través de una espira de corriente. De manera similar, el momento mecánico de espín, que puede ser modelado como el giro del electrón sobre su propio eje, tiene asociado un momento magnético. No obstante, dependiendo de la cantidad de electrones desapareados en cada nivel energético atómico, un átomo puede o no presentar un momento magnético neto [3-6].

Como es bien sabido, los electrones ocupan niveles energéticos cuyo potencial difiere del siguiente en función a la cercanía con el núcleo atómico. Asimismo, considerando que los electrones son partículas que se ordenan siguiendo la estadística de Fermi-Dirac, no pueden existir, en un átomo, dos electrones similares. Dicho esto, electrones que comparten un mismo potencial, difieren en la dirección de su momento de espín, siendo su magnitud permitida de  $\pm 1/2\hbar$ . En este contexto, el momento magnético neto de un átomo con electrones apareados en todos sus niveles de energéticos, será nulo, mientras que en aquellos que tengan electrones desapareados existirá un momento magnético neto, proporcional a la cantidad de electrones con momento mecánico de espín de  $1/2\hbar$  o  $-1/2\hbar$  [3, 5].

Con base a este razonamiento, se espera que cualquier átomo con un número atómico impar posea un momento magnético neto, asociado a los electrones desapareados. En la mayoría de los elementos, el electrón no apareado se encuentra en la capa de valencia y puede interactuar con los electrones de valencia de otro elemento lo que conduce a la cancelación del momento magnético neto en el material. Sin embargo, ciertos elementos, como el cobalto y el níquel, tienen un nivel de energía interior que no está completamente lleno, es decir, cada átomo en el metal tiene un momento magnético permanente, con una magnitud proporcional al número de electrones desapareados [2].

Ahora bien, a fin de citar los diferentes tipos de magnetismo en los materiales, se recurrirá a la descripción de su respuesta a la aplicación de un campo magnético externo. Los materiales en general son capaces de presentar respuestas muy variadas ante un estímulo magnético, dependiendo de su composición, estructura, forma y tamaño. No obstante, la principal diferencia radica en el grado de interacción entre los momentos magnéticos atómicos que conforman la estructura del sólido. En base a ello, los materiales pueden clasificarse como: (1) diamagnéticos, (2) paramagnéticos, (3) ferromagnéticos, (4) antiferromagnéticos y (5) ferrimagnéticos. Cabe mencionar que, de esta clasificación, los materiales que corresponden a los primeros dos grupos no presentan interacciones magnéticas colectivas de largo alcance. Por el contrario, los materiales relacionados a los últimos tres grupos poseen un ordenamiento magnético de largo alcance por debajo de cierta temperatura crítica. A continuación se describirá brevemente las características de estos tipos de materiales [3-6].

### **1.2.1. Diamagnetismo**

El diamagnetismo está presente en todos los materiales, aun en aquellos no considerados magnéticos. El origen de este tipo de respuesta está relacionado al momento orbital de los electrones, y se manifiesta solo en presencia de un

campo magnético externo. La aplicación de un campo magnético externo provoca un cambio en el movimiento orbital de los electrones, induciendo un dipolo magnético de magnitud extremadamente pequeña, y cuya dirección es contraria a la del campo que lo provoca [3-4]

### 1.2.2. Paramagnetismo

En algunos sólidos cada átomo posee un momento magnético permanente, derivado de electrones desapareados en sus correspondientes niveles energéticos. No obstante, en ausencia de un campo magnético externo, estos momentos magnéticos se encuentran aleatoriamente orientados, y en consecuencia no existe un momento macroscópico neto. Sin embargo, si un campo magnético es aplicado, los momentos magnéticos atómicos del material pueden “rotar” libremente y alinearse con éste [2, 5]. Es importante mencionar que esta respuesta al campo aplicado ocurre de manera individual por cada átomo con un momento magnético neto, mismo que en el caso de los sólidos se debe casi por completo al momento mecánico de espín.

Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, el paramagnetismo de espín es ligeramente dependiente de la temperatura. Este fenómeno se presenta en algunos metales y sales de elementos de transición. La dependencia de la temperatura de muchos materiales paramagnéticos puede describirse experimentalmente mediante la Ley de Curie, la cual establece que la susceptibilidad magnética,  $\chi$ , de un material es inversamente proporcional a la temperatura absoluta  $T$ ,

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1)$$

donde  $C$  es llamada constante de Curie (véase referencia 5). Para muchas otras sustancias, se observa una relación más general, la cual se conoce como ley de Curie-Weiss,

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2)$$

donde  $\theta$  es otra constante que tiene las mismas unidades que la temperatura y puede tener valores tanto positivos como negativos.

Los metales, con algunas excepciones, no obedecen la ley de Curie-Weiss. Sin embargo, el níquel (por encima de la temperatura de Curie) y, en un limitado intervalo de temperatura, también Fe y  $\beta$ -Co, los elementos de tierras raras, y sales de elementos de transición (ej. carbonatos, cloruros, y sulfatos de Fe, Co, Cr, Mn) obedecen muy bien la ley de Curie-Weiss [5].

### 1.2.3. Ferromagnetismo

Ciertos materiales metálicos poseen un momento magnético permanente en ausencia del campo externo aplicado y manifiestan magnetizaciones permanentes muy grandes. Éstas son las características del ferromagnetismo y lo presentan los metales de transición como el hierro (con estructura BCC, ferrita  $\alpha$ ), cobalto y níquel, y algunos elementos de las tierras raras tales como el gadolinio (Gd). En las aleaciones u óxidos de algunos materiales que contienen estos elementos y algunos iones vecinos, como manganeso, existe una gran mejora en el efecto del espín atómico, la cual se produce a partir de la interacción cooperativa de un gran número de espines los cuales forman una región donde todos los espines que se encuentran dentro de ella están alineados paralelamente (interacción de intercambio positiva), estos materiales se llaman ferromagnéticos. Las regiones de los materiales en los que el efecto cooperativo se extiende se conocen como *dominios magnéticos* [3-6].

No obstante dicho efecto cooperativo es sensible al incremento en la temperatura. En los materiales ferromagnéticos, el aumento en la temperatura produce una disminución en su magnetización, vía el incremento en las vibraciones térmicas en el sólido; a medida que la temperatura se incrementa, la agitación térmica en un sólido ferromagnético puede superar el acoplamiento entre los momentos magnéticos de sus átomos, de tal suerte que, a temperaturas cercanas a su correspondiente temperatura de Curie ( $T_c$ ), su magnetización desciende abruptamente. Por encima de dicha temperatura

crítica, las interacciones de acoplamiento entre momentos atómicos son completamente superadas por las vibraciones térmicas, y en consecuencia un sólido ferromagnético presenta una respuesta análoga a la de un paramagneto [4, 6].

#### 1.2.4. Antiferromagnetismo

En 1932 Néel se dio cuenta que el comportamiento de la susceptibilidad magnética en ciertas aleaciones ( $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{NiCl}$ ,  $\text{NiFeO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ , entre otras) no seguían lo predicho por la ley de Curie, a bajas temperaturas, pero si seguían la ley de Curie-Weiss a altas temperaturas;

$$\chi = \frac{c}{T - (-\theta)} = \frac{c}{T + \theta} \quad (3)$$

donde la extrapolación lineal de la pendiente de  $1/\chi$  vs  $T$  resulta ser un valor negativo o un punto de Curie negativo. Para adaptarse a estos hallazgos, Néel postuló una alineación antiparalela de espines vecinos debida a la interacción de intercambio negativa. A muy bajas temperaturas, las fuerzas de intercambio negativo impiden una alineación paramagnética normal en un campo en el cual la susceptibilidad es mínima. Al incrementar la temperatura, sin embargo, las interacciones de intercambio disminuyen. De este modo, el intercambio negativo disminuye y la susceptibilidad aumenta hasta un punto llamado punto de Néel donde la interacción negativa desaparece. Ahora, el sistema de espines se comporta como un paramagneto con la esperada dependencia a la ley de Curie-Weiss. Al comportamiento de intercambio negativo en este tipo de materiales se conoce como antiferromagnetismo [6].

#### 1.2.5. Ferrimagnetismo

En muchos cristales magnéticos la imanación de saturación a 0 K no corresponde a la esperada para una alineación paralela de todos momentos de los iones paramagnéticos que los componen. El ejemplo más conocido es la magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ó  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Los iones  $\text{Fe}^{3+}$  contribuyen con  $5 \mu_B$  al momento

de saturación y los iones  $\text{Fe}^{2+}$  contribuyen con  $4 \mu_B$ , además de una posible contribución residual del momento orbital. El número efectivo de magnetones de Bohr por molécula de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  debería ser  $(2 \times 5) + 4 = 14$ , si todos los espines fueran paralelos. En cambio, el valor observado experimentalmente es  $4.1 \mu_B$ . Esta discrepancia puede explicarse si los momentos magnéticos de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  son antiparalelos entre ellos y el momento magnético observado proviene únicamente de los iones  $\text{Fe}^{2+}$  [7]. En comparación con el antiferromagnetismo, en las ferritas espinela, como la magnetita, la cancelación entre los momentos de los dos sitios de red (octaédricos y tetraédricos) no se produce por completo, resultando en un momento magnético neto producido por la diferencia entre los momentos en los dos sitios. Este fenómeno se llama ferrimagnetismo o antiferromagnetismo descompensado [6].

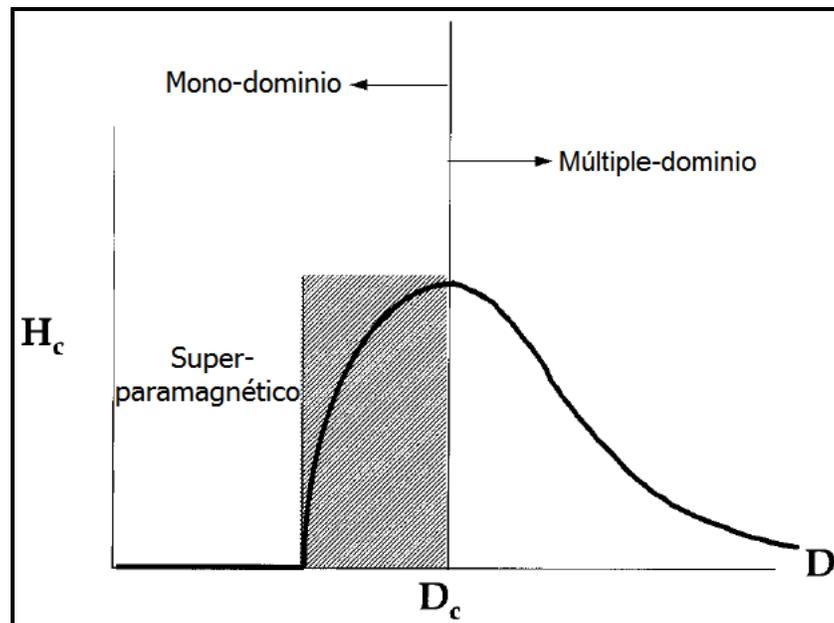
### **1.3. Magnetismo en nanopartículas**

El estudio de las propiedades magnéticas de los materiales en nanoescala es un área importante para el avance de la ciencia. La motivación en el desarrollo de esta importante vertiente de la ciencia se atribuye al hecho de que las propiedades de este tipo de materiales difieren considerablemente de las de sus homólogos en bulto [2]

Específicamente, el desarrollo de nanopartículas magnéticas en un intervalo de tamaños de entre 1 y 100 nm ha sido de gran interés desde décadas pasadas, sobre todo por la comprensión fundamental del nanomagnetismo y sus potenciales aplicaciones tecnológicas. Las nanopartículas magnéticas presentan propiedades magnéticas únicas, de entre las cuales se pueden mencionar la alta coercitividad, susceptibilidad magnética elevada y en algunos casos el denominado superparamagnetismo [1], siendo éstas sensibles a la variación en el tamaño de partícula [2,8]. En los siguientes apartados se abordan brevemente los aspectos relacionados a las propiedades magnéticas en nanopartículas.

### 1.3.1. Partículas mono-dominio y el superparamagnetismo

Como se mencionó anteriormente, los dominios magnéticos – grupos de momentos magnéticos que se encuentran orientados en la misma dirección y actúan cooperativamente – son separados por paredes, las cuales tienen un ancho característico y una energía asociada a su creación (energía magnetostática), y cuyo movimiento constituye su principal mecanismo de magnetización. A medida que el tamaño de partícula disminuye hacia un diámetro crítico ( $D_c$ ), la formación de paredes de dominio deja de ser energéticamente favorable, lo cual restringe el orden magnético al interior de la partícula a un solo dominio (partícula mono-dominio) [3, 10]. Los cambios en la magnetización de este tipo de partículas ya no ocurren a través del movimiento de las paredes del dominio magnético, de modo que se requiere una coherente rotación del momento magnético de cada partícula, lo que origina altos valores de coercitividad ( $H_c$ ). Sin embargo, como se ilustra en la Figura 1, conforme el tamaño de partícula disminuye por debajo de su  $D_c$ , la  $H_c$  puede disminuir, incluso hasta cero, debido a que las fluctuaciones térmicas pueden impedir la existencia de una magnetización estable.

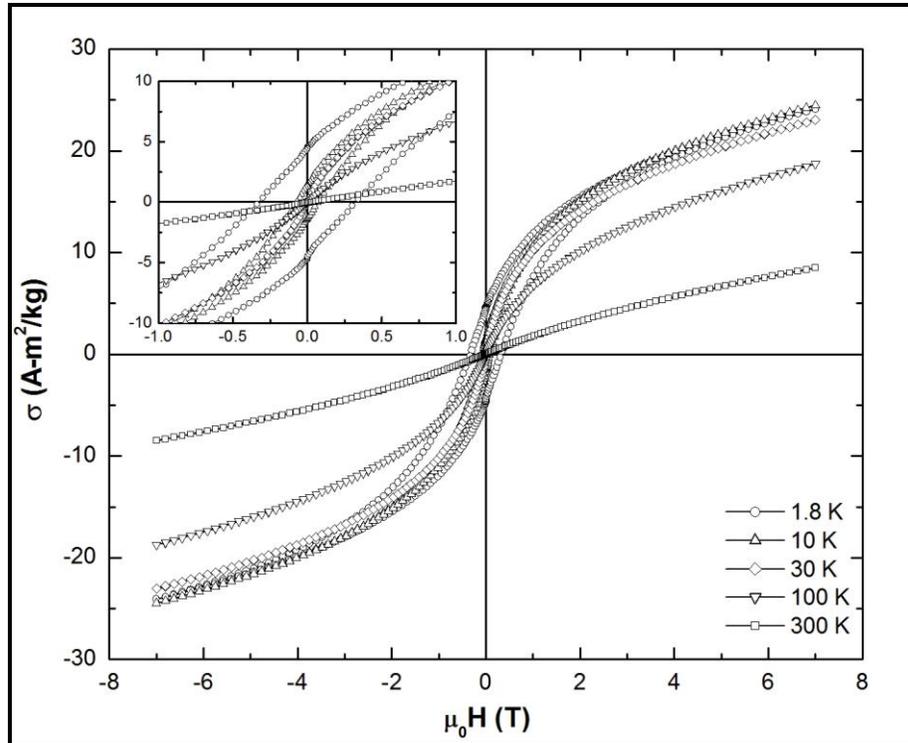


**Figura 1.** Ilustración cualitativa del comportamiento de la coercitividad  $H_c$  en sistemas de partículas ultrafinas en relación al cambio en el tamaño de partícula [11].

En nanopartículas de materiales ferro y ferrimagnéticos lo anterior puede ocurrir inclusive a temperaturas por debajo de la  $T_C$ . La explicación de este fenómeno es que, a medida que el tamaño de partícula disminuye, la barrera energética que mantiene estable la orientación del momento magnético de la partícula en un sentido determinado puede ser proporcional a la energía térmica, aún a bajas temperaturas ( $T < T_C$ ). En virtud de ello, las vibraciones térmicas inducidas al sistema de nanopartículas provocan la fluctuación de su momento magnético, mismo que es capaz de “saltar” entre distintos estados metaestables de magnetización. Este comportamiento se denomina superparamagnetismo, en virtud de que las características magnéticas de este tipo de partículas son análogas a las de un paramagneto [9, 10]. La temperatura crítica por encima de la cual el superparamagnetismo tiene lugar se denomina temperatura de bloqueo ( $T_B$ ) [31, 44].

Los criterios experimentales para asumir que un sistema de nanopartículas denota un comportamiento supermagnético son: (1) la curva de magnetización no exhibe histéresis y (2) las curvas de magnetización a diferentes temperaturas se superponen en un gráfico de  $M$  vs  $H(T)$ . Una superposición deficiente puede ser el resultado una distribución amplia de tamaños de partícula, cambios en la magnetización espontánea de las partículas por efecto de la temperatura o de fenómenos anisotrópicos [10].

Lo anterior se muestra en la Figura 2, en donde se observa la disminución de la histéresis magnética de un sistema de nanopartículas de ferrita de manganeso en función de la temperatura, sugiriendo una transición del sistema magnético al régimen superparamagnético a  $T > 20$  K [11].



**Figura 2.** Lazos de histéresis magnética obtenidos a diversas temperaturas de un sistema de nanopartículas de ferrita de manganeso estabilizadas en quitosán [11]

### 1.3.2. Interacciones de intercambio en óxidos

Las nanopartículas ferrimagnéticas muestran muchas de las características de los sistemas magnéticos vítreos (lazos de histéresis cerrados, altos valores de susceptibilidad, magnetización dependiente del tiempo) debido a la distribución aleatoria de los ejes de anisotropía, las interacciones entre partículas y los efectos superficiales. Estas características indican la existencia de algún tipo de fenómeno y cuyo origen actualmente está en debate [10, 54]. Para explicar este comportamiento se han propuesto dos modelos: (i) la existencia de un estado de vidrio de espín en la superficie de la partícula que interactúa con el núcleo de las partículas a través de un campo de intercambio, y (ii) el comportamiento colectivo inducido por las interacciones entre partículas. En sistemas reales ambas contribuciones se presentan en forma simultánea, sin embargo, resulta difícil distinguir sus efectos.

En sistemas de nanopartículas de óxidos ferrimagnéticos, las modificaciones estructurales en los límites de la partícula (vacancias, enlaces rotos e interacciones de intercambio modificadas) pueden inducir la frustración del sistema lo suficiente como para desestabilizar el orden ferrimagnético en la capa superficial dando lugar a la inclinación aleatoria de momentos magnéticos de espín. Los espines que se encuentran en la superficie de la partícula pudieran congelarse y originar un estado vítreo por debajo de cierta temperatura crítica. Algunas aportaciones científicas proponen que el comportamiento vítreo en los sistemas de nanopartículas puede atribuirse a la frustración inducida por fuertes interacciones magnéticas entre partículas con una distribución aleatoria de los ejes de anisotropía, sin embargo resultados experimentales y numéricos sugieren que el papel dominante pertenece a los espines desordenados en la capa superficial en óxidos ferrimagnéticos, debido a que en sistemas de nanopartículas con diámetros inferiores a 2 nm, más de una tercera parte del total de momentos magnéticos se localizan en la superficie [10, 54]. Considerando lo anterior, la idea de un mono-dominio magnético conformado por el alineamiento paralelo de todos los momentos magnéticos al interior de las nanopartículas magnéticas no es del todo cierta, debido a la existencia de espines superficiales desorientados. Esta configuración se presenta primordialmente en sistemas de nanopartículas de óxidos ferrimagnéticos, dadas las significativas interacciones de intercambio entre las sub-redes que componen su estructura cristalina. Con esto en mente es posible suponer que la magnetización en este tipo de partículas magnéticas no es uniforme, siendo los espines superficiales menos magnetizados que los que conforman su núcleo. En los modelos pioneros, este hecho se modeló postulando la existencia de una capa magnética pasiva que no contribuye a la magnetización de las partículas. Coey propuso la existencia de inclinación aleatoria de los espines de la superficie (spin-canting) debido a la competencia de interacciones antiferromagnéticas entre los sitios A y B resultando en la reducción de la magnetización de saturación observada en nanopartículas de  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Una verificación más extensa de la existencia de spin-canting en

nanopartículas de diferentes óxidos ferrimagnéticos ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) se llevó a cabo mediante espectroscopia de Mössbauer, polarizado y dispersión inelástica de electrones y resonancia ferromagnética. Sin embargo, en contraste a la sugerencia original de Coey que estipula que el spin-canting ocurre principalmente en la capa superficial debido a la frustración magnética, algunos trabajos basados en espectroscopia de Mössbauer sugieren que la reducción en la magnetización de saturación es debido a efectos inherentes al tamaño, siendo estos uniformes en toda la partícula [10, 54].

Por otro lado, en sistemas de nanopartículas altamente concentrados con distribución aleatoria de ejes preferenciales, las interacciones entre partículas son un ingrediente adicional para la frustración magnética. Dichas interacciones inducen un estado de “congelamiento” cooperativo de la relajación de los momentos magnéticos de las partículas a bajas temperaturas, de manera adicional al efecto de intercambio núcleo-superficie antes discutido. De hecho, ambos fenómenos pueden contribuir de manera conjunta a la respuesta viscoelástica de los sistemas de nanopartículas magnéticas.

Se ha reportado que la interacción en sistemas de nanopartículas magnéticas es principalmente de tipo dipolo-dipolo y de interacción de intercambio a través de la superficie de partículas en contacto. Tomando en cuenta el carácter anisotrópico de las interacciones dipolares, el cual favorece el alineamiento paralelo o antiparalelo de los espines dependiendo de la geometría de la partícula, además de una distribución aleatoria de ejes preferenciales de magnetización, los sistemas concentrados de nanopartículas tienen los elementos necesarios para que la frustración magnética por interacción ocurra, dando lugar a un comportamiento magnético viscoelástico [10, 11].

La compleja relación entre ambas fuentes de desorden y frustración magnética, superficial y de interacción, determinan la respuesta del sistema, así como sus propiedades [11]. En consecuencia, los estudios sistemáticos sobre las correlaciones entre las propiedades magnéticas y las composiciones químicas

de nanopartículas generarán invaluable aportaciones para la comprensión y entendimiento de sus propiedades, y subsecuentemente, permitirán identificar los candidatos de nanopartículas magnéticas idóneos para varias aplicaciones, especialmente en áreas biomédicas [8]. A continuación se describen algunas metodologías de síntesis utilizadas para el desarrollo de nanopartículas ferrita espinel.

#### **1.4. Síntesis de nanopartículas ferrita espinela**

La síntesis de nanopartículas de ferritas espinela ha sido llevada a cabo a través de diversas rutas de síntesis, que involucran la transformación sólido-sólido: mecano-síntesis y reacción en estado sólido, como la transformación liquido-sólido, tales como microemulsión (micelas normal e inversa), sol-gel, coprecipitación, método del poliol, pirolisis [11] y más recientemente la obtención de nanopartículas ferrita espinela ha sido posible a través de la hidrólisis de sales inorgánicas vía descomposición térmica de la urea. El presente apartado se enfocará únicamente a las metodologías que involucran este último tipo de transformaciones, tomando en consideración las rutas de síntesis reportadas en la literatura para la preparación de sistemas de nanopartículas  $MFe_2O_4$ .

##### **1.4.1. Síntesis en Microemulsión**

En general, la síntesis en microemulsión se basa en limitar la nucleación y crecimiento de nanoestructuras, confinando la reacción al interior de entidades denominadas micelas [11]. Al interior de dichas micelas es posible confinar pequeños volúmenes de una fase orgánica que a su vez se encuentran suspendida en una disolución acuosa, o viceversa [11-12]. Lo anterior es posible gracias al uso de agentes denominados surfactantes, cuyas moléculas están provistas de secciones hidrofílicas e hidrofóbicas, y las cuales son capaces de emulsificar o compatibilizar disoluciones orgánicas y acuosas; la

emulsificación ocurre cuando la concentración de surfactante excede el límite conocido como concentración crítica de micela (CCM), por encima de la cual la formación de los nano-reactores (micelas) es favorable [12].

Por un lado, cuando las gotas emulsificadas son una fase orgánica en un medio acuoso continuo, la sección hidrofóbica de las moléculas del surfactante es dirigida hacia el núcleo de la micela, mientras la sección hidrofílica es la que interacciona con el medio acuoso; este tipo de micelas son llamadas micelas inversas. Por el contrario, cuando las gotas compatibilizadas son de agua en un medio orgánico, las micelas formadas por la acción del surfactante se denominan micelas normales [11].

No obstante, es importante remarcar que, si la concentración del surfactante se incrementa aún más allá de la CCM, la solubilidad de las gotas en el medio disimilar se incrementará, y en consecuencia las dimensiones de las gotas aumentarán más allá de la capa del surfactante. En este contexto, y considerando que al interior de las micelas es en donde tiene lugar la síntesis de nanoestructuras mediante esta ruta, su deformación y/o incremento de dimensiones conllevará a modificaciones en la morfología de las partículas sintetizadas en su interior.

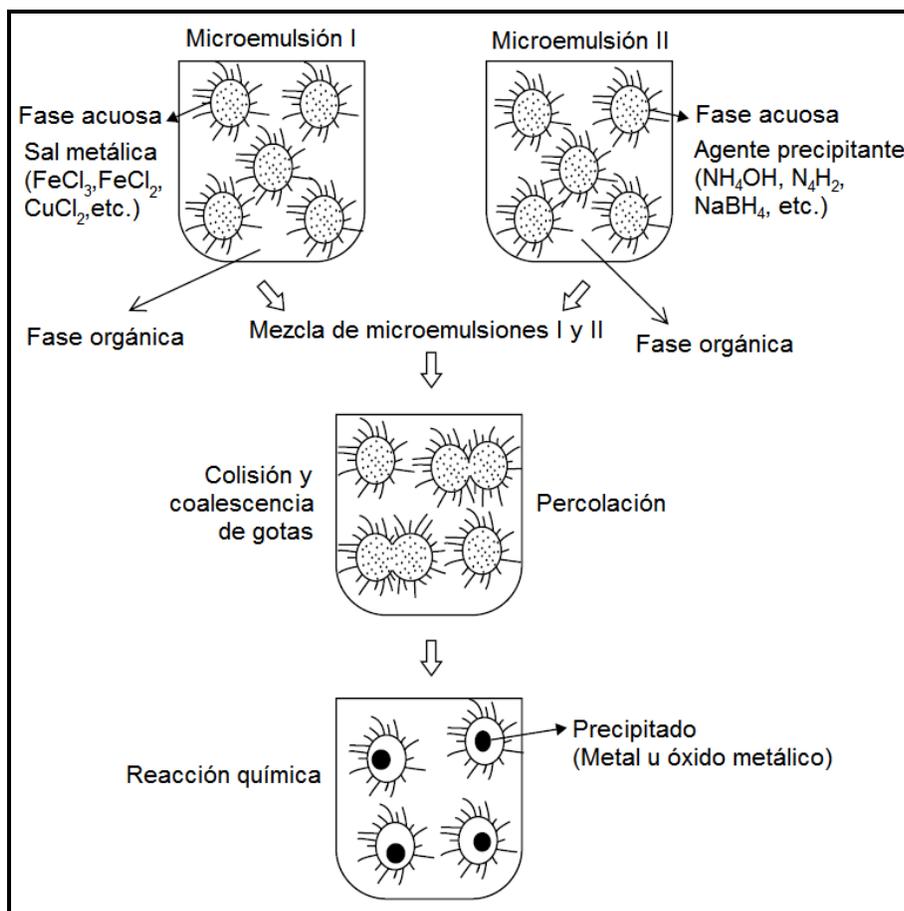
En este sentido, la forma de las micelas en las denominadas micro-emulsiones puede determinarse a partir de factores como el área de la cabeza de las moléculas del surfactante,  $\alpha_0$ , volumen de la cadena,  $V$ , y longitud máxima de la cadena,  $l_c$ , mismos que a su vez determinarán la forma en que las moléculas del surfactante se empaquetarán dando lugar a una micela; la manera en que las moléculas del surfactante se empaquetan puede determinarse a partir de la relación  $V/\alpha_0 l_c$  [12].

Generalmente, los surfactantes usados para la preparación de sistemas de micelas inversas están constituidos por moléculas de álcalis con cadenas

hidrocarbonadas largas como el sulfo-succinato de dietilo (DES), utilizándose también mezclas de surfactantes iónico/no-iónico con cadenas de oxietileno. Entre los surfactantes más utilizados en la preparación de estas emulsiones están: el dodecil sulfato de sodio (NaDS),  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3]\text{Na}$ , el bis(2-etilhexil) sulfosuccinato (AOT), el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB),  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$ , el dodecilbenceno sulfato de sodio (NaDBS),  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3]\text{Na}$ , y el Triton-X. Los co-surfactantes son generalmente alcoholes alifáticos de entre 6 y 8 átomos de carbono. Por su parte, los disolventes orgánicos utilizados como medio de dispersión de las micelas son comúnmente alcanos o cicloalcanos, de cadenas hidrocarbonadas con longitudes de entre seis y ocho átomos de carbón [11-12]

En general, la síntesis de nanopartículas por el método de microemulsión en micelas inversas puede lograrse de dos formas. La primera, como lo muestra la Figura 3 (Microemulsión I), consiste en la mezcla de dos microemulsiones, una con las sales precursoras y otra del agente de reacción (de precipitación), de manera tal que la reacción de síntesis se produce por la coalescencia entre los núcleos de las micelas, en virtud de las colisiones entre los átomos de los reactivos al interior de las gotas de agua. Una vez que la partícula al interior de la micela ha crecido lo suficiente, las moléculas del surfactante se adhieren a su superficie, estabilizándola y evitando la agregación de otras partículas en micelas vecinas.

Por su parte, el segundo caso consiste en la adición de una microemulsión de micelas inversas de las sales precursoras a una disolución acuosa del agente de reacción, o viceversa (Microemulsión II de la Figura 3). En este caso la reacción de síntesis ocurrirá vía la coalescencia o intercambio entre la fase acuosa de la micela inversa y el medio acuoso de la disolución. [11-12]



**Figura 3.** Mecanismo de formación de nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos por síntesis en microemulsión utilizando micelas inversas [11]

En este sentido, se ha reportado, por ejemplo, la síntesis en microemulsión de micelas inversas de nanopartículas magnéticas de óxidos espinela como magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y ferritas de manganeso ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ), cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) y níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), utilizando el NaDBS como surfactante [13]. Asimismo, se ha reportado la síntesis de nanopartículas de ferrita de magnesio ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) y  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  por microemulsión de micelas normales e inversas. Las nanopartículas de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  fueron sintetizadas usando dodecilmenceno sulfonato de sodio (NaDBS)  $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3]\text{Na}$  y bromuro de cetiltrimetil amonio (CTAB)  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$  como surfactantes, para la formación de micelas inversas de agua en tolueno. Por su parte, las nanopartículas de  $\text{CoFe}_3\text{O}_4$  se han sintetizado en microemulsiones de micelas

normales, usando NaDS como surfactante. Siguiendo estas rutas se han logrado distribuciones de tamaño de partícula de entre 2 y 45 nm, para el caso de sistemas de nanopartículas de  $MgFe_2O_4$ , y de entre 2-35 en sistemas de  $CoFe_2O_4$  [14].

Por otro lado, se ha reportado, además, la síntesis de nanopartículas de  $Fe_3O_4$  en microemulsiones de micelas inversas, utilizando el CTAB como surfactante, y reactivos como el sulfato de hierro (II) ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ), nitrato de potasio ( $KNO_3$ ) e hidróxido de potasio (KOH), en un medio orgánico de tolueno [16]

Asimismo se han obtenido nanopartículas de magnetita vía polimerización en microemulsiones de micelas inversas, a partir de disoluciones acuosas de cloruro férrico ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) y cloruro ferroso ( $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ ) usando ácido polimetacrílico como estabilizador durante la co-precipitación de cationes metálicos, la cual tiene lugar luego de la adición de amoníaco ( $NH_3$ ), bajo una atmósfera de nitrógeno a  $90^\circ C$  empleado como surfactante SPAN 80 [15]. No obstante, Z.Z. Xu y colaboradores observaron que a esta temperatura se obtenían varias fases del óxido metálico, razón por la cual modificaron el procedimiento agregando amoníaco ( $NH_3$ ) en exceso, y realizaron la síntesis a  $90^\circ C$ , asegurando así la formación de magnetita ( $Fe_3O_4$ ). De acuerdo a los autores, los resultados experimentales derivados de esta investigación mostraron que la polimerización por microemulsión de micelas inversas es una forma efectiva de sintetizar nanoestructuras híbridas con tamaños en un intervalo de entre 60 y 160 nm, dependiendo de los parámetros de reacción, a partir del encapsulamiento de nanopartículas de óxido de hierro en partículas de poliacrilamida con propiedades superparamagnéticas, y que además pueden dispersarse fácilmente en agua [15].

#### **1.4.2. Co-precipitación química**

La co-precipitación química es un método convencional de preparación de nanopartículas de óxidos metálicos, el cual es llevado a cabo a partir de

disoluciones de sales precursoras, normalmente cloruros y nitratos, en medios acuosos o ácidos. En términos generales, la co-precipitación de los iones metálicos en disolución es lograda a partir de la adición de disoluciones acuosas de álcalis tales como el hidróxido de sodio, NaOH, o hidróxido de amonio,  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Posteriormente, el precipitado es lavado y filtrado para eliminar trazas de sales e hidróxidos resultantes de la reacción, y en algunos casos, el precipitado es finalmente calcinado para la obtención del óxido de interés [11].

Durante la co-precipitación se llevan a cabo algunas reacciones simultáneas: ocurrencia de la nucleación, crecimiento, engrosamiento o ensanchamiento y/o, procesos de aglomeración [17]. Por lo general, las reacciones de co-precipitación tienden a presentar las siguientes características: (i) Los productos de las reacciones de precipitación son habitualmente especies ligeramente solubles formadas bajo condiciones de alta supersaturación. (ii) Estas condiciones dictan que la nucleación será un paso clave en el proceso de precipitación y que un gran número de pequeñas partículas se formarán. (iii) Los procesos secundarios, como la maduración de Ostwald y la agregación, afectarán dramáticamente el tamaño, morfología y propiedades de las especies. (iv) Las condiciones de supersaturación necesarias para inducir la precipitación son usualmente el resultado de una reacción química. Por ejemplo, cualquier condición en la reacción que tenga relación con el proceso de agitación, como la velocidad de adición de los reactivos y la velocidad de agitación, éstas deben ser ampliamente consideradas para el control de tamaño de partícula, morfología y distribución de tamaños [17].

Las reacciones para la síntesis de nanopartículas de óxidos por medio de co-precipitación química se pueden dividir en dos categorías: las que producen un óxido directamente y las que producen lo que se conoce como precursor, el cual debe ser sometido a un tratamiento posterior llámese secado, calcinación, etc. Muchas nanopartículas de óxidos metálicos han sido preparadas mediante la co-precipitación por calcinación de productos de hidróxidos.

Por ejemplo, Albuquerque y colaboradores, reportaron la síntesis de nanopartículas de ferrita espinela mixta de  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , a partir de la precipitación de cationes metálicos de sales inorgánicas como los nitratos de Fe, Ni y Zn, a partir de la adición de hidróxido de sodio (NaOH), y una posterior calcinación a diferentes temperaturas [18]. Se reporta que, a partir de esta metodología, se obtienen nanopartículas cuyo tamaño se encuentra en un intervalo de entre 9 y 90 nm, dependiendo de la temperatura de calcinación.

Asimismo, se ha reportado la síntesis de nanopartículas de  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  siguiendo rutas análogas a la antes descrita [18]. Más aún, la coprecipitación de cationes metálicos desde sales como carbonatos, bicarbonatos u oxalatos, seguida de su subsecuente calcinación y descomposición, ha sido un método común para la producción de nanopartículas de óxidos cristalinos, tales como  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  y  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  [17].

Por otro lado, el desarrollo de nanoestructuras de otros óxidos espinela, tales como  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  también ha sido posible mediante la síntesis por coprecipitación química. Por ejemplo, Kim y colaboradores reportan la obtención de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  con tamaños en un intervalo de entre 2 y 14 nm, a partir de utilizando una disolución de cloruros de Fe(III) ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) y Co(II) ( $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) en ácido clorhídrico (HCl), la cual se añadió gota a gota a una disolución de NaOH, manteniendo una velocidad de agitación constante y un pH entre 11 y 12 [19].

### **1.4.3. Método del poliol**

Como su nombre lo sugiere, este método de síntesis contempla el uso de dioles o polioles, como medio de dispersión de sales orgánicas tales como acetilacetatos ( $\text{acac}^-$ ),  $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_3^-$ , y acetatos,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , de metales divalentes y trivalentes[11]. Los polioles sirven como agentes reductores y

estabilizadores para el control del crecimiento de partículas y evitar la agregación entre ellas. En este proceso, un precursor, por lo general sales inorgánicas, es suspendido en un poliol. La suspensión es agitada y calentada hasta obtener una temperatura cercana al punto de ebullición del poliol. Durante esta reacción, la sal orgánica se solubiliza en el diol formando núcleos de óxidos metálicos.

En este contexto, W. Cai y J.J. Wan han reportado una ruta de síntesis, basada en el método poliol, a partir de la cual es posible la obtención de nanopartículas de magnetita. En este trabajo se reporta el uso de polioles como el etilenglicol (EG), dietilenglicol (DEG), trietilenglicol (TREG), y tetraetilenglicol (TEG), como medio de reacción en el cual se dispersa la sal orgánica  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  [1].

Asimismo, se ha reportado la síntesis de ferrita cobalto empleando de esta metodología, partiendo de precursores como los acetatos de hierro y cobalto, y dietilenglicol (DEG), los cuales son calentados a una temperatura de 180°C durante 3 horas, y después de las cuales se obtienen nanopartículas de ferrita cobalto con una distribución de tamaños de entre 5 y 7 nm [20].

Cabe señalar que, en comparación con otras rutas químicas, ésta metodología presenta ventajas como que: (1) la superficie de las nanopartículas preparadas son recubiertas por los ligandos hidrofílicos de poliol, y en consecuencia, éstas pueden dispersarse fácilmente en medios acuosos y otros solventes polares; (2) la relativamente alta temperatura del sistema favorece la formación de partículas con alta cristalinidad y, en consecuencia, notables propiedades magnéticas; y (3) la distribución de tamaños de las nanopartículas es mucho más estrecha que la de aquellas producidas por otras rutas reportadas en la literatura [1].

#### 1.4.4. Hidrólisis de sales inorgánicas vía descomposición térmica de la urea

La síntesis de ferritas espinela a través de la descomposición térmica de compuestos de coordinación polinucleares representa un método versátil y predecible, debido a la posibilidad de controlar la calidad (composición y microestructura) de los productos finales, en base a la selección de los ligandos adecuados y iones de coordinación con el medio en que estos son dispersados [27]. En este caso, la elección de un par ligando-ion de coordinación, que se descomponga o desarrolle una gran cantidad de productos volátiles durante un corto lapso de tiempo y a bajas temperaturas es una variable de importancia para la obtención de nanopartículas de alguna especie de interés [21].

Por ejemplo, en disoluciones acuosas, amidas como la urea  $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$  son capaces de liberar iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) del medio, producto de su descomposición a temperaturas por encima de  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , mismos que pueden actuar como agentes precipitantes vía la hidrólisis de sales inorgánicas en disolución [25]. El mecanismo propuesto para dicha hidrólisis es el siguiente [25]:

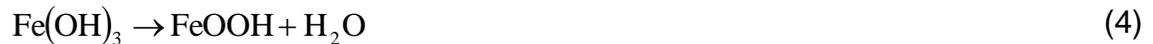
- En disolución acuosa y a temperaturas por encima de  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , la urea se descompone en amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y  $\text{CO}_2$  de acuerdo a la siguiente reacción:



- En medios neutros como el agua el  $\text{NH}_3$  toma un protón del agua para convertirse en  $\text{NH}_4^+$  de acuerdo a la siguiente reacción:



- El consumo de  $H^+$  por parte del  $NH_3$  origina un incremento del pH del medio, favoreciendo la hidrólisis, por ejemplo, de cationes metálicos como el Fe(III) y el Fe (II) en disolución, misma que ocurre de la siguiente manera:



- Luego de la hidrólisis de cationes como el Fe(III) y Fe(II) a FeOOH y  $Fe(OH)_2$ , respectivamente, el sistema tiende al equilibrio, lo cual favorece la formación de la ferrita espinela en cuestión, de acuerdo a:



Más aún, según se reporta en la literatura, esta ruta de síntesis favorece el control sobre las características cristalinas y morfológicas de las nanoestructuras a desarrollar, toda vez que la cinética de la reacción es sumamente lenta [22]. En dicho caso se ha reportado que la cantidad de urea utilizada como precursor en la síntesis de ferritas espinela afecta su tamaño de partícula, pudiendo este ser manipulado a partir del control del periodo durante el cual ocurre la descomposición de la urea. No obstante, es importante mencionar que la urea no juega un papel importante en la distribución de cationes entre los sitios octaédricos y tetraédricos, ni en las propiedades magnéticas de los óxidos finales, aunque si ejerce una fuerte influencia sobre la distribución de tamaños de partícula en el sistema [21,23].

En este contexto, se ha reportado el desarrollo de nanopartículas de ferrita de cobalto, utilizando nitrato férrico  $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ , nitrato de cobalto

[Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] y urea [CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] como precursores, a relaciones molares 2:1:6 y 2:1:8 respectivamente, obteniendo diversas fases en relación a los precursores y el tratamiento de calcinación [21]. Asimismo, se ha reportado que mediante esta ruta, es posible la síntesis de nanopartículas de ferritas espinela mixtas [24]. Como se indica en la literatura, A.C.F.M. Costa y colaboradores sintetizaron Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (x = 0.0, 0.5, y 0.1 mol) utilizando nitratos de zinc (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), níquel (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) y hierro (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O), los cuales forman una mezcla de iones metálicos que actúan como agentes oxidantes, empleando urea como combustible y agente reductor en la reacción [24].

Más aún, Souyuan Lian y colaboradores sintetizaron nanobarras de magnetita usando cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>), sulfuro ferroso (FeSO<sub>4</sub>) y urea [CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] como precursores. En este caso, la síntesis se realizó en medio acuoso y condiciones de reflujo a una temperatura de 90-95°C durante 12 horas. A su vez, observaron que si la reacción era conducida bajo condiciones hidrotermales, la fase de óxido metálico obtenida sería hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Las diferencias entre las fases obtenidas en ambas reacciones se atribuyeron a que, por un lado, bajo condiciones de reflujo el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), producido durante la reacción, se libera a la atmósfera y solo el amoníaco (NH<sub>3</sub>) reacciona con las moléculas del agua produciendo iones hidroxilos. Por su parte, cuando la reacción es conducida bajo condiciones hidrotermales, la liberación de CO<sub>2</sub> no es posible, y en consecuencia el CO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> pueden interactuar con el agua para producir (CO<sup>2-</sup>)<sub>3</sub> y OH<sup>-</sup> lo cual favorecerá la formación de hematita [25].

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

El control del tamaño, forma y estabilidad de las nanopartículas en el solvente deseado es un desafío tecnológico. Nanoestructuras, tales como las nanopartículas poseen una notable relación superficie-volumen y por lo tanto una alta energía superficial. En consecuencia, tienden a agruparse con el fin de

minimizar dicha energía, lo que da como resultado un cambio sustancial en sus propiedades físicas y químicas. No obstante, para mantener la estabilidad de las nanopartículas se han desarrollado algunas estrategias, como su recubrimiento con moléculas orgánicas, incluidas pequeñas moléculas orgánicas, tales como los surfactantes, hasta polímeros o recubrimientos inorgánicos, tales como la sílice. Por ejemplo, se ha reportado la estabilización de nanopartículas magnéticas de ferritas espinela utilizando ácidos grasos como el oleico, así como con surfactantes como el bis(2-etilhexil) sulfosucinato (AOT) y el CTAB, por mencionar algunos[ 28-31]

No obstante, en la mayoría de los casos, la estabilización en el tamaño partícula y el control en su dispersión no son el único motivo por el cual las nanoestructuras son funcionalizadas superficialmente o estabilizadas en matrices de especies disimilares, sino también para la obtención de nuevas y novedosas propiedades producto de la sinergia entre ambos (nanoestructuras-matriz) [1]. En este sentido, en la literatura es posible encontrar muchas y muy diversas aproximaciones relacionadas a la preparación de materiales híbridos magnéticos basados en nanopartículas de ferritas espinela y polímeros orgánicos [33].

En este contexto, se ha reportado el uso de polímeros como el poliestireno (PS) [33,34] y poli-metil-metacrilato (PMMA) [36] para la estabilización de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , así como también de poli-anilina (PANI), para estabilizar partículas de ferritas mixtas como  $\text{LiNi}_{0.5}\text{La}_{0.02}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_4$  [36]. Asimismo, se ha reportado el uso de co-polímeros en bloque como el óxido de polietileno (OPE) y el óxido de polipropileno (OPP) para la estabilización de ferritas mixtas como  $\text{M}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, 0 \leq x \leq 1$ ) [38]. Se ha reportado, además, el uso del poli-metil-metacrilato (PMMA) y di-vinil-benceno (DVB), para la síntesis de nano-esferas híbridas de PMMA-DVB/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [39, 40]. Se reporta además, la síntesis de materiales híbridos basados en nanopartículas de magnetita y micro/nano-esferas de polímeros tales como el

alginato de sodio y el poliestireno [41, 42]. Lo anterior se ha logrado aprovechando la coordinación de grupos funcionales como el carbonilo ( $\text{COO}^-$ ) e hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) con cationes metálicos en disolución acuosa, gracias a la cual es posible, luego de la hidrólisis de las sales inorgánicas correspondientes, la formación de nanopartículas, cuyo tamaño y dispersión son controladas por el tamaño de los sitios en donde inicialmente los cationes se encuentran coordinados.

Más aún, se ha reportado el uso de biopolímeros a fin de lograr un mejor control sobre la distribución de tamaño de partícula, se ha sugerido el uso de matrices orgánicas en la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos [12, 28, 29, 32]. De entre las matrices orgánicas utilizadas para este fin se puede citar a la carboximetil-celulosa de sodio (CMC), el poli-ácido acrílico (PAA) y el quitosán (CHN), mismas que han resultado ser buenos agentes estabilizadores para el control de tamaño de partícula de óxidos metálicos [43, 47].

Por ejemplo, S. Si y colaboradores reportaron la síntesis de nanopartículas de magnetita, estabilizadas en matrices como el PAA y la CMC, empleando sulfato de hierro(II) ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) y NaOH, como precursores [43]. Asimismo, Garza-Navarro y colaboradores han reportado la síntesis de nanopartículas de ferritas espinela tales como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , utilizando al quitosán como matriz para el control de la distribución de tamaño de partícula, misma que se extiende en un intervalo de entre 1.2 y 8 nm [11, 47, 48].

Además de estos biopolímeros, se ha reportado que el polisacárido carboximetil-celulosa (CMC) es un excelente medio para la estabilización del tamaño y control de la dispersión y morfología de nanoestructuras [43-45, 49]. En virtud de que en el presente trabajo de investigación se sugiere el uso de la CMC como medio para la estabilización de nanopartículas de ferritas espinela, tales como la magnetita, en los siguientes apartados se abordará a detalle las características que posicionan a dicho biopolímero como el candidato idóneo

para la preparación de micro/nano partículas en el que dichas nanoestructuras pueden encapsularse.

## **1.6. Especies bajo estudio**

### **1.6.1. La Magnetita**

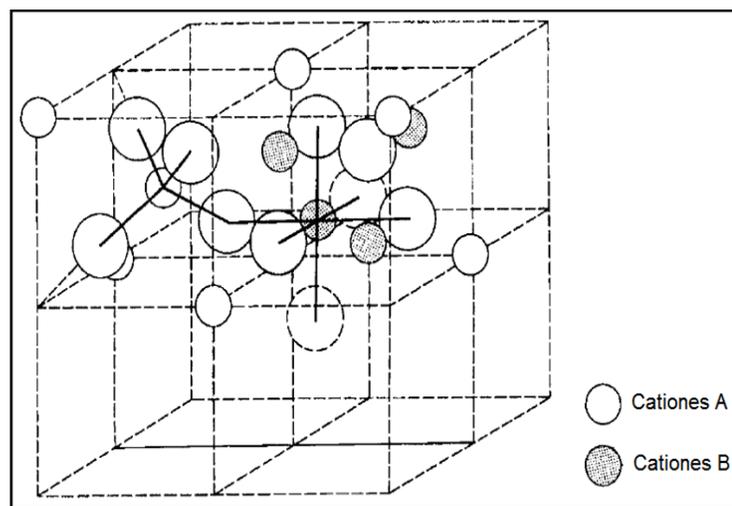
En la última década, un gran número de grupos de investigación alrededor del mundo han centrado su atención en el desarrollo de nanoestructuras magnéticas de óxidos metálicos. De entre dichos óxidos, en la literatura es posible encontrar un buen número de aproximaciones en las que se aborda la obtención de nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), debido, entre otras cosas, a su característica de biocompatibilidad [43].

La magnetita es un óxido de hierro que presenta una estructura cristalina análoga a la del mineral aluminato de magnesio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), denominada espinela, en el cual los cationes férricos  $[\text{Fe(III)}]$  y ferrosos  $[\text{Fe(II)}]$  se encuentran distribuidos de manera inversa (espinel inversa) [6, 11]. La estructura cristalina de la magnetita está compuesta de un arreglo compacto de aniones de oxígeno, de los cuales 32 componen la unidad repetitiva más pequeña en la red cristalina (celda unidad). Entre los planos de aniones de oxígeno existen intersticios, en donde los cationes divalentes y trivalentes de hierro están distribuidos. Sin embargo, dado el tipo de apilamiento compacto de los planos de oxígeno, no todos los sitios intersticiales son iguales.

En general, en la estructura cristalina de las espinelas existen sitios intersticiales denominados A, los cuales se encuentran rodeados o coordinados por 4 aniones vecinos, que forman un tetraedro alrededor del intersticio. Asimismo, existen sitios denominados B, que son coordinados por 6 iones de oxígeno, los cuales forman un octaedro cuyo centro es el intersticio. Por celda unidad, existen 64 sitios A, o tetraédricos, y 32 sitios B, u octaédricos. Sin

embargo, si todos estos sitios estuvieran ocupados, ya sea con cationes metálicos II o III, la carga positiva asociada a dichos cationes sería mucho más grande que la carga negativa asociada a los aniones de oxígeno, y por tanto la estructura no sería eléctricamente neutra.

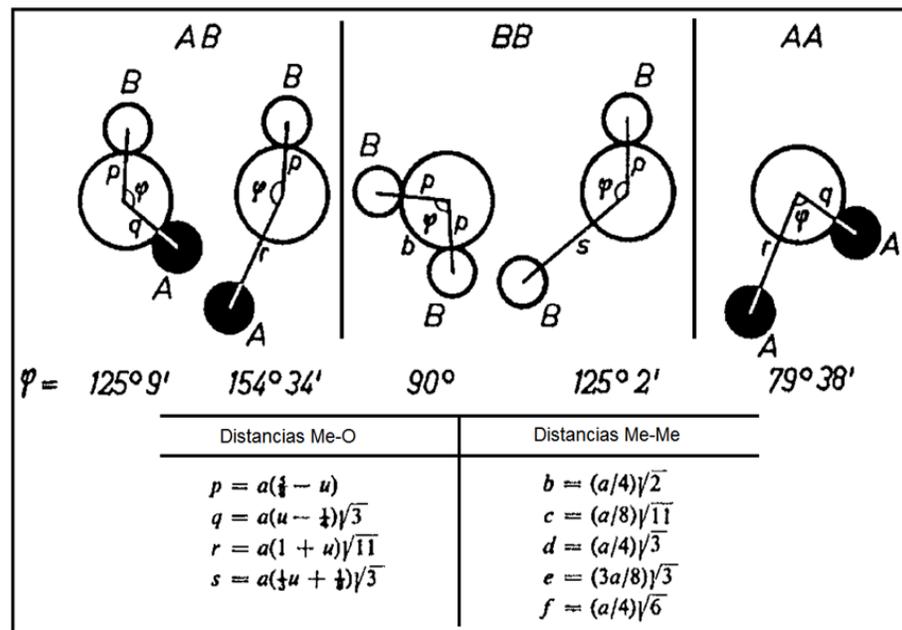
En virtud de lo anterior, solo 8 de los 64 sitios tetraédricos se encuentran ocupados, así como solo 16 de los 32 octaédricos lo están. De esta manera, considerando que la magnetita presenta una estructura de espinela inversa, en donde los cationes de Fe(III) ocupan todos los sitios tetraédricos y la mitad de los octaédricos, y los cationes de Fe(II) se encuentran distribuidos en la mitad restante de sitios octaédricos, la carga positiva por celda unidad, es:  $8 \times (+3) = 24$  más  $8 \times (+3) = +24$  más  $8 \times (+2) = 16$ , dando como total de carga positiva de  $+64$ , la cual es necesaria para balancear la carga negativa de  $32 \times (-2) = -64$  de los aniones de oxígeno. Bajo esta perspectiva, existirán 8 unidades fórmula de  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$  o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  por celda unidad. Más aún, considerando la distribución de cationes en sitios A y B, la celda unidad de la magnetita puede pensarse como una compuesta de dos tipos diferentes de subceldas, A y B, las cuales se encuentran alternadas en un arreglo tridimensional, como lo muestra la Figura 4. En dicho caso, la celda unidad de la espinela se encuentra constituida por 8 subceldas [6, 11].



**Figura 4.** Esquemático de los dos tipos de subceldas asociados a la estructura de la espinela [6, 11].

Es importante indicar que, las características magnéticas de la magnetita se encuentran relacionadas a la manera en que los cationes Fe(III) y Fe(II) se acoplan en sus correspondientes sitios A y B. Es decir que, pesar de que las interacciones entre momentos magnéticos de cationes distribuidos en los diferentes sitios de la red pueden ser intensas, éstas dependen en gran medida de la separación entre cada catión metálico y el anión de oxígeno que los asocia, así como del ángulo entre ellos. En este contexto, la Figura 5 muestra un esquemático en donde se ilustran la separación interatómica y ángulos de enlace entre cationes y aniones distribuidos en sitios A y B.

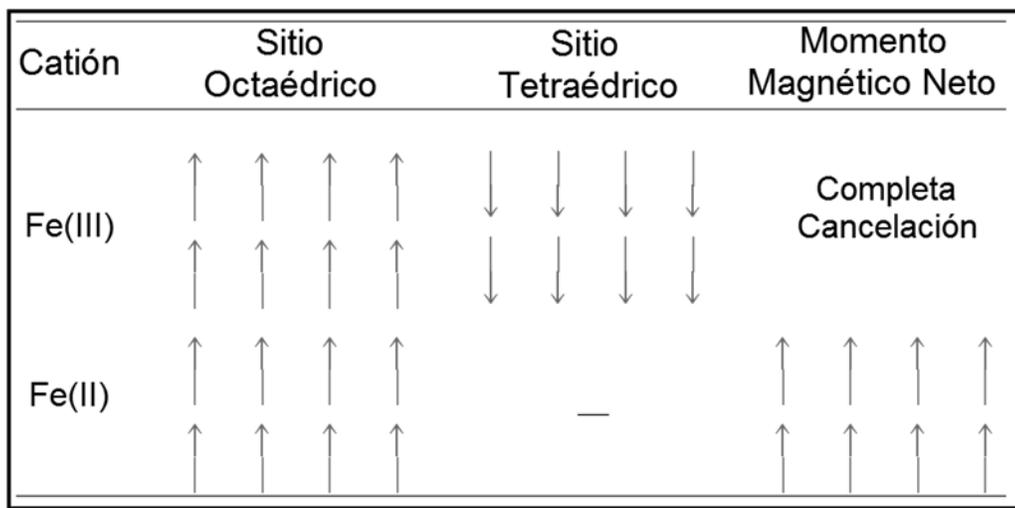
En un caso ideal, la interacción más intensa ocurrirá cuando el ángulo entre los cationes es de 180° y las distancias entre ellos y el anión de oxígeno es lo suficientemente corta [41]. En este contexto, y como lo muestra la Figura 5, las interacciones entre cationes en sitios A (AA) o entre cationes en sitios B (BB), no son tan significativas, dado que presentan ángulos muy pequeños a distancias interatómicas cortas, o distancias interatómicas muy largas a ángulos muy grandes. Es, como se observa, la interacción entre cationes en sitios A y B (AB) la que muestra la mejor combinación entre ángulos y distancias interatómicas y que favorece una intensa interacción.



**Figura 5.** Distancias interatómicas y ángulos en la estructura espinela para diferentes tipos de interacciones entre sitios de red [6, 11].

Para una espinela sin distorsiones, los ángulos A-O-B son de cerca de 125° y 154°, mientras que los ángulos B-O-B son de 90° y 125°. A pesar de que este último ángulo favorecería interacciones significativas BB, la distancia B-O es muy larga para que dicha interacción lo sea. Para el caso de las interacciones AA, el ángulo es de cerca de 90°. En consecuencia, la interacción entre los momentos de cationes en sitios A y B es la más favorecida para observar intensidades significativas de acople de sus momentos magnéticos, mientras que las interacciones BB son mucho más débiles y las AA resultan prácticamente despreciables.

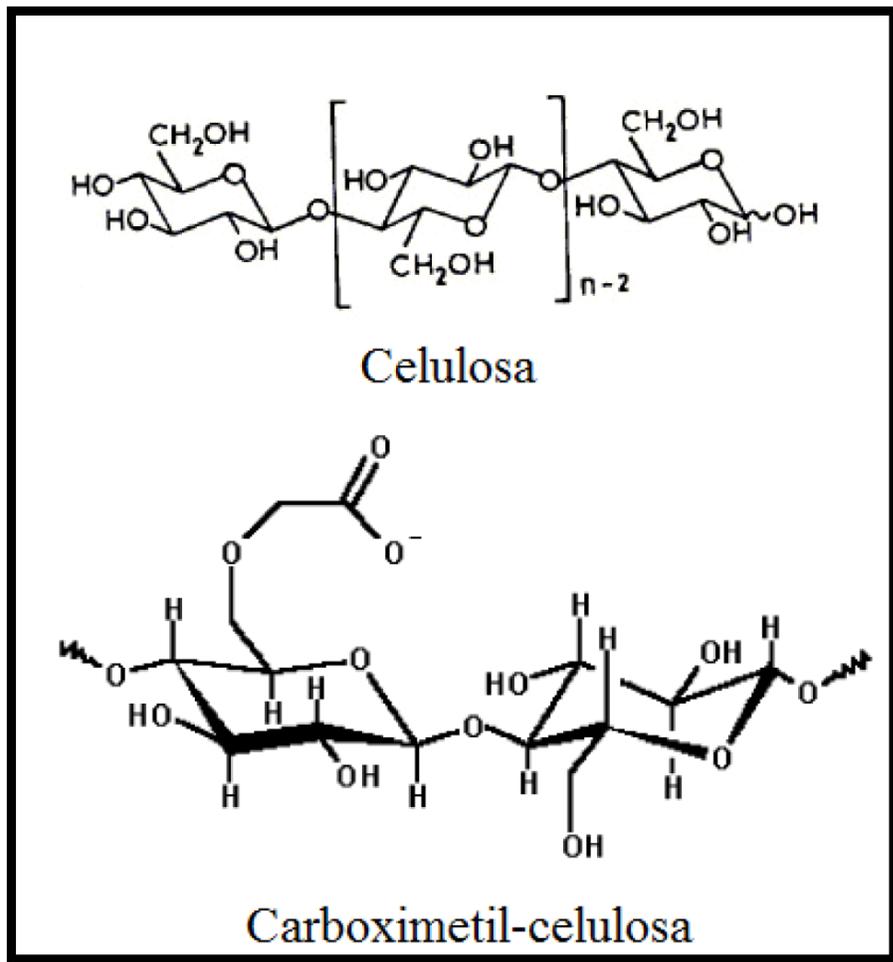
No obstante, es importante hacer notar que la interacción AB ocurre de manera indirecta, debido a la existencia de un anión no magnético entre los cationes A y B con un momento magnético neto, la cual sucede debido a fenómenos de intercambio electrónico entre cada catión y el anión; esta interacción es conocida como interacción de súper-intercambio [26]. En consideración de ello, así como que en la estructura cristalina de la magnetita los cationes que se encuentran distribuidos en ambos sitios, A y B, presentan el mismo estado de oxidación [Fe(III)], el acoplamiento entre estos resulta ser antiferromagnético. En consecuencia, tal como lo esquematiza la Figura 6, solo los cationes Fe(II) contribuyen al momento magnético neto de la estructura.



**Figura 6.** Distribución de los momentos magnéticos para los iones Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> en una celda unidad de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Cada flecha representa la orientación del momento magnético de uno de los cationes [11].

### 1.6.2. La Carboximetil Celulosa

La carboximetil celulosa de sodio (CMC) es un polímero semi-sintético, biodegradable y biocompatible derivado de la celulosa, un hidrato de carbono consistente en series de unidades de hidrogucosa interconectadas por un enlace con el oxígeno (conocido como enlace beta) para formar una estructura molecular de cadenas lineales. La celulosa puede ser modificada a CMC mediante la sustitución del grupo nativo hidroximetilo ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), en la unidad de glucosa, por un grupo carboximetilo ( $-\text{CH}_2\text{COOH}$ ) (véase Figura 7) [44]. El grado de sustitución en la CMC (DS) se reporta comúnmente en términos de la cantidad promedio de grupos carboximetilo por unidad repetitiva del polímero.



**Figura 7.** Estructura molecular de la celulosa y de uno de sus derivados, la carboximetil-celulosa [9].

Debido a la presencia de los grupos  $\text{CH}_2\text{COOH}$ , la CMC presenta importantes propiedades polielectrolíticas, comportándose como un polianión en disoluciones con pH mayor a 4. No obstante, en disoluciones con pH mayores a 4, los aniones carboxílicos ( $-\text{COO}^-$ ) se protonan, ocasionando que la CMC pierda su carácter polielectrolítico. La CMC es comúnmente comercializada en forma de sal de sodio, denominada carboximetil-celulosa de sodio ( $\text{ROCH}_2\text{COONa}$ , R = cadena principal), la cual es soluble en agua [50]. En virtud de lo anterior, en la literatura es posible encontrar aproximaciones en la que se sugiere el uso de la CMC para la formación de complejos de coordinación, en medios acuosos, con metales de transición, a partir de una reacción de desplazamiento y remplazo del catión  $\text{Na}^+$  [45]. La reacción de desplazamiento y remplazo del catión  $\text{Na}^+$ , por un catión metálico (M) de una sal inorgánica (MCl) en disolución acuosa, puede expresarse de la siguiente manera [45]:

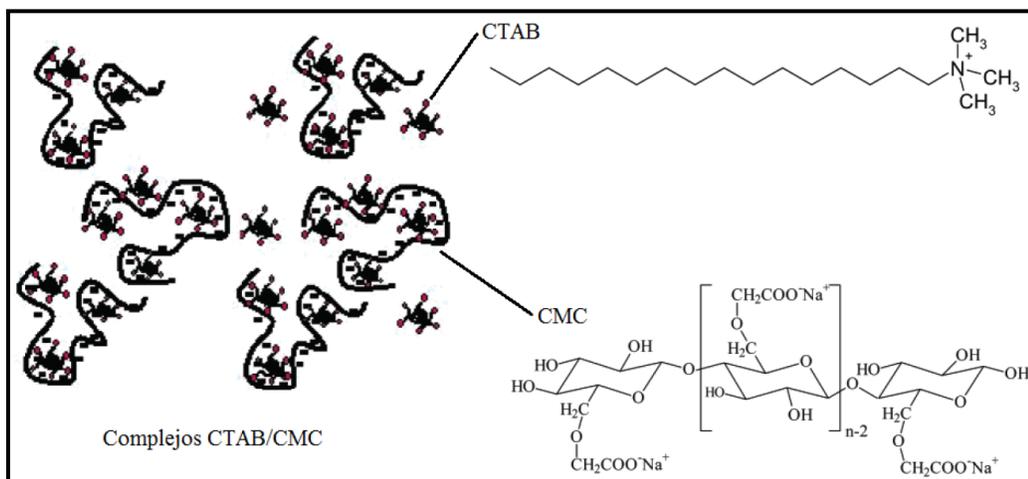


En este sentido, se ha reportado la síntesis de materiales híbridos entre la CMC y nanopartículas metálicas, como el cobre (Cu), hierro (Fe) y plata (Ag), y de óxidos de hierro, como la magnetita, a partir de dichos complejos; en estas aproximaciones, los cationes metálicos sujetos a reacciones de óxido-reducción o hidrólisis de manera *in situ*, a fin de controlar su tamaño, dispersión y morfología, a partir de variables como el DS de la CMC y la relación molar CMC:M [43-45, 49]

Asimismo, aunque la formación de complejos de coordinación entre la CMC y de metales nobles como el oro (Au), paladio (Pd) y platino (Pt), no es factible [44], en la literatura es posible encontrar reportes en donde la CMC es utilizada como medio de estabilización y como agente reductor [45, 49, 51]. Por ejemplo, J. Tan y colaboradores han reportado la síntesis de materiales híbridos entre nanopartículas de Au y CMC a partir de la reducción de cationes  $\text{Au(III)}$  a 110

°C, bajo condiciones de reflujo, en disoluciones acuosas de CMC y ácido cloraurico ( $\text{HAuCl}_2$ ) [51]. En este caso, la estabilización de las nanopartículas de Au se logra utilizando el hidrocloreuro de cisteamina como ancla entre la superficie de dichas nanoestructuras y los aniones carboxílicos ( $-\text{COO}^-$ ) de la CMC.

Es importante hacer notar, además, que debido a su carácter polielectrolito, ha sido posible la preparación de dispersiones coloidales de agregados de micro/nano partículas de CMC, añadiendo moléculas de surfactantes iónicos a disoluciones acuosas de CMC [50, 52]. La preparación de dichas dispersiones coloidales puede explicarse de la siguiente manera [50, 52]. Consideremos una disolución acuosa de CMC, con pH mayor a 4, a la cual le es agregado poco a poco una disolución de un surfactante catiónico. De acuerdo a la literatura consultada, bajo estas circunstancias, se pueden enumerar tres concentraciones críticas  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$  del surfactante en el sistema [52]. La concentración  $c_1$  es referida como la concentración a la cual la interacción entre las cadenas del surfactante y del polielectrolito comienza, mientras que  $c_2$  se considera la concentración a la que el polímero se encuentra saturado de surfactante. Si en este punto se incrementara la concentración hacia  $c_3$ , las moléculas de surfactante ya no se ligarán al polímero, pero si disminuirán la tensión superficial del sistema, favoreciendo la formación de micelas. Esto se muestra en la Figura 8, la cual esquematiza dicho fenómeno reportado para un sistema compuesto de CMC y el surfactante catiónico CTAB [52]. Es importante hacer notar que, la obtención de dispersiones coloidales de micro/nano partículas de CMC abre la posibilidad para el desarrollo, por ejemplo, de vehículos de entrega de fármacos como el ibuprofeno y otros antiinflamatorios no esteroideos, ya que se ha reportado que sus moléculas son susceptibles de adsorberse sobre las cadenas de polisacáridos [9].



**Figura 8.** Representación esquemática de la formación de complejos de coordinación entre CMC y el surfactante catiónico CTAB [52].

### 1.7. Potenciales aplicaciones de materiales magnéticos híbridos

Dadas las propiedades magnéticas de los sistemas de nanopartículas ferromagnéticas, tales como el superparamagnetismo, aunado a su relativamente baja toxicidad, se ha teorizado que dichos sistemas podrían ser utilizados como vehículos de entrega localizada y dosificación de medicamentos. En dicho caso, se ha reportado la incorporación de nanopartículas de ferritas espinela a polímeros biocompatibles capaces de adsorber moléculas de medicamento, ya sea en su interior (microcápsulas) o en su superficie (microesferas). La aplicación de este tipo de sistemas tiene como principal objetivo aminorar los efectos tóxicos de algunas drogas sobre órganos sanos, dado que de esta manera se pueden disminuir considerablemente las dosis de medicamento suministradas [11].

Para el desarrollo de este tipo de vehículos han sido sugeridas matrices de polímeros biodegradables que incluyen poliésteres alifáticos tales como el poli-láctido, la poli-( $\epsilon$ -caprolactona), la poli-( $p$ -dioxanona) y el poli-(butilensuccinato); poli-(hidroxialcanoato)s tales como el poli-( $\beta$ -hidroxibutirato); así como los poli-(alquil-cianoacrilatos), poli-glicólidos, poli-anhídridos y algunos de sus co-polímeros, como el poli-(láctido-co-glicólido) [32]. Asimismo, se ha

sugerido el uso de algunos polímeros naturales tales como la celulosa y la quitina, así como algunos de sus derivados, como el quitosán, la carboximetil-celulosa y el carboximetil-quitosán, entre otros [11,45-48, 51, 53] La liberación de medicamento en el caso de los vehículos entrega elaborados a partir de matrices biodegradables ocurre a través del mecanismo de degradación [11].

En virtud de sus características magnéticas dinámicas, la elaboración de materiales magnéticos nanoestructurados también ha sido enfocada a la fabricación de dispositivos de inducción artificial de hipertermia, con la finalidad de desarrollar nuevas técnicas para el tratamiento de tumores cancerígenos, vía la degradación de sus células debida a la adición de energía calorífica. Esta técnica tiene como principal objetivo limitar la degradación a tejidos cancerígenos, dejando intactos los tejidos sanos. A pesar de que esta técnica, en teoría, ofrece una forma segura para la abstracción de tumores cancerígenos, su aplicación es actualmente limitada a casos experimentales, debido a la ineficiencia de los sistemas desarrollados hasta ahora para lograr una confinación aceptable del calentamiento inducido, así como para operar adecuadamente a intensidades de campo y frecuencia seguros para un ser humano. Para superar esta limitación, es necesario optimizar la capacidad de entrega de los inductores de hipertermia, y a su vez incrementar el control sobre las propiedades de las partículas magnéticas a fin de que estas sean capaces de generar suficiente calor bajo condiciones clínicamente aceptables. En consecuencia el diseño de los sistemas de nanopartículas es un aspecto sumamente importante en el desarrollo de esta importante vertiente tecnológica [11].

Adicionalmente, en biomedicina es sumamente importante la separación de diferentes entidades biológicas desde su ambiente nativo para su posterior análisis. Una manera de lograr esto es mediante la aplicación de nanopartículas magnéticas con características biocompatibles [53]. En dicho caso, el proceso de separación consta de dos pasos: 1) identificar o marcar la entidad biológica

deseada y 2) separarla desde su medio nativo a través de un dispositivo de separación magnética de fluidos. En primer lugar la identificación de la entidad biológica es lograda a partir de la modificación química de la superficie de las nanopartículas magnéticas, usualmente recubriéndola con moléculas biocompatibles, tales como el dextran y polivinil alcohol, los cuales además ayudan a la estabilización de las nanopartículas. De esta manera, las moléculas de entidades biológicas tales como anticuerpos u otras macromoléculas, como hormonas y ácido fólico, pueden ser agregadas a sitios específicos de la superficie funcionalizada de las nanopartículas magnéticas. Por ejemplo, se ha reportado que el recubrimiento de partículas magnéticas con diversos agentes biológicos se ha adherido exitosamente a glóbulos rojos, células cancerígenas y bacterias. Este tipo de separadores magnéticos puede también ser elaborados a partir de la dispersión de varias nanopartículas en el interior de microesferas de polímeros biocompatibles, esto con el fin de marcar especies biológicas grandes, tales como células. Una vez marcado el material biológico, éste puede ser extraído de la disolución nativa aplicando un campo magnético que inmoviliza las nanopartículas magnéticas [11].

Además, es posible la identificación de las entidades biológicas marcadas mediante el estudio de las propiedades magnéticas dinámicas de las nanopartículas, a las cuales dichas entidades se encuentran adheridas. En este caso las nanopartículas magnéticas son utilizadas como sensores biológicos, los cuales indican la especie adherida a ellas en virtud de la modificación en la magnitud de su tiempo respuesta [11].

## 1.8. Motivación

Con base en los antecedentes planteados, se puede elucidar que el desarrollo y estudio de los materiales híbridos nanoestructurados entre matrices orgánicas y óxidos metálicos es de gran importancia científica y tecnológica, debido a que sus propiedades están estrechamente ligadas al control del tamaño de partícula, composición y morfología. Empero, el establecer metodologías de síntesis idóneas que favorezcan el control de las propiedades físicas (ej. propiedades magnéticas), a partir de la interacción entre las nanoestructuras y la matriz utilizada como medio estabilizador, han representado un gran desafío para la investigación en la actualidad.

En relación a lo anterior, se ha reportado que el polisacárido CMC es capaz de formar complejos de coordinación con cationes de metales de transición, a partir de los cuales es posible la síntesis *in situ* de nanopartículas metálicas. No obstante, dicha capacidad no ha sido ampliamente estudiada ni aprovechada para la síntesis de nanopartículas de óxidos magnéticos, tales como ferritas espinela. Además, su carácter polianiónico favorece la formación de complejos con moléculas de surfactantes catiónicos como el CTAB, resultando factible la preparación de dispersiones coloidales de micro/nano partículas de carboximetil celulosa en disolución acuosa.

Tomando como antecedente lo planteado en el párrafo anterior, la síntesis de materiales magnéticos híbridos de nanopartículas de óxidos metálicos, como la magnetita, estabilizadas en micro/nano reactores de carboximetil celulosa, resulta una propuesta factible para el desarrollo de nuevos y novedosos materiales con potenciales aplicaciones tecnológicas.

## 1.9. Hipótesis y objetivo

Haciendo hincapié en lo antes expuesto, se plantea como hipótesis que: “a partir de disoluciones de sales inorgánicas de Fe(II) y Fe(III), disueltas en dispersiones coloidales del polisacárido carboximetil celulosa, es posible la síntesis *in situ* de materiales híbridos nanoestructurados de nanopartículas magnéticas de magnetita estabilizadas en micro/nano recipientes de dicho biopolímero”.

Asimismo, se plantea como objetivo de este trabajo de tesis la síntesis y caracterización de materiales híbridos nanoestructurados de nanopartículas de magnetita estabilizadas en micro/nano recipientes del polisacárido carboximetil-celulosa, a partir de la hidrólisis de sales inorgánicas disueltas en dispersiones coloidales de dicho biopolímero, como conocimiento básico para la síntesis de nuevos materiales magnéticos con potenciales aplicaciones en áreas como la medicina.

## CAPÍTULO 2

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 2.1. Introducción

Como se indicó en el capítulo anterior, el presente trabajo de tesis tiene como objetivo el desarrollo de materiales híbridos nanoestructurados (MHN) de nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) estabilizadas en micro/nano partículas de carboximetil-celulosa (CMC). Para ello se propone que la síntesis de los materiales híbridos se lleve a cabo a diferentes relaciones en peso de CMC:CTAB:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , a través de la hidrólisis de las sales inorgánicas de Fe(II) y Fe(III), vía la descomposición térmica de la urea en disoluciones acuosas de CMC y el surfactante catiónico CTAB, siendo éstas previamente obtenidas a partir de la adición del surfactante a una disolución acuosa de dicho biopolímero. Lo anterior tiene como finalidad que, gracias a la naturaleza iónica de ambos, CMC y CTAB, tenga lugar, por encima de cierta concentración de surfactante, el colapso y subsecuente aglomeración de cadenas de polímero, en virtud de la formación de complejos de coordinación entre ellos, en donde sea favorable la nucleación y posterior crecimiento de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

En consideración de ello, en el presente capítulo se abordará a detalle la metodología empleada para la síntesis de los materiales híbridos CMC/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  antes mencionados. Primeramente se indicarán los reactivos utilizados, la preparación de disoluciones precursoras y se presentarán los cálculos realizados para la estimación de la composición de los materiales híbridos a preparar. Posteriormente se describirá a detalle el protocolo seguido para la síntesis de los materiales reportados en este trabajo. Finalmente se describirán las técnicas empleadas para la caracterización de los materiales híbridos preparados a través de la metodología propuesta en esta tesis.

## 2.2. Experimentación

### 2.2.1. Reactivos empleados

Para la síntesis de los materiales híbridos nanoestructurados de CMC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> desarrollados en este trabajo, se utilizó carboximetil-celulosa de sodio ( $M_w = 250$  kDa, DS = 1.2), urea [CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), cloruro férrico hexahidratado (FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), cloruro ferroso tetrahidratado (FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) proporcionados por Sigma Aldrich y agua desionizada como solvente.

### 2.2.2. Preparación de precursores

La Tabla I muestra la matriz de experimentos realizados para el desarrollo de este trabajo de investigación. Dicha tabla fue construida a partir de resultados de experimentos exploratorios en los cuales se evaluaron las relaciones CMC:CTAB: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> de interés en el marco de lo planteado como objetivo del presente trabajo de tesis. Para la síntesis de estos materiales híbridos se prepararon disoluciones precursoras de los reactivos antes mencionados, utilizando como disolvente agua desionizada y desgasificada con nitrógeno gas.

**Tabla I** Composiciones de material híbrido CMC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizados

Composición	Contenido Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (mg)	Contenido CTAB (mg)
0.25F-50C	0.25	50
0.50F-50C	0.50	50
0.75F-50C	0.75	50
1.00F-50C	1.0	50
0.25F-100C	0.25	100
0.50F-100C	0.50	100
0.75F-100C	0.75	100
1.00F-100C	1.00	100

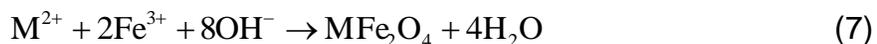
En este contexto, la preparación de la disolución de CMC utilizada en los experimentos se logró a partir de diluciones de una disolución madre, preparada con una concentración de 10 mg/mL. De ésta, para todos los experimentos, se

tomo un volumen de 1 mL a fin de preparar 10 mL de disolución con una concentración de 0.1 mg/mL.

**Tabla II.** Cantidad en peso de los precursores utilizados para la síntesis de materiales híbridos nanoestructurados CMC/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Composición	Peso CMC (mg)	Peso CTAB (mg)	Peso FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O (mg)	Peso FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O (mg)	Peso Urea (mg)
0.25F-50C	1.00	50	0.214	0.58	9.70
0.50F-50C	1.00	50	0.428	1.16	19.40
0.75F-50C	1.00	50	0.641	1.74	29.10
1.0F-50C	1.00	50	0.855	2.32	38.80
0.25F-100C	1.00	100	0.214	0.58	9.70
0.50F-100C	1.00	100	0.428	1.16	19.40
0.75F-100C	1.00	100	0.641	1.74	29.10
1.0F-100C	1.00	100	0.855	2.32	38.80

Asimismo, se prepararon disoluciones de las sales inorgánicas FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O y FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, a un volumen constante de 10 mL y cuya concentración fue calculada a fin de obtener contenidos en peso mostrados en la Tabla II. Para el cálculo de la concentración requerida en cada experimento, se procedió a calcular la cantidad de sales requeridas para la síntesis del peso de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> requerido en la síntesis de cada muestra de material híbrido, considerando para ello la reacción de síntesis de las ferritas espinela:



De esta reacción se puede inferir que la relación molar de Fe(II): Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y Fe(III): Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> es 1:1 y 2:1, respectivamente, por lo que la cantidad de sales precursoras necesarias, por ejemplo, para la síntesis de 1 mg de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> es:

$$1\text{mgFe}_3\text{O}_4 \left( \frac{1\text{mmol}}{231.55\text{mg}} \right) = 4.31 \times 10^{-3} \text{ mmol} \quad (4)$$

$$4.31 \times 10^{-3} \text{ mmol} \left[ \frac{198.75 \text{ mg FeCl}_2 - 4\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mmol}} \right] = 0.86 \text{ mg FeCl}_2 - 6\text{H}_2\text{O} \quad (5)$$

$$2(4.31 \times 10^{-3} \text{ mmol}) \left( \frac{270.19 \text{ mg FeCl}_3 - 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mmol}} \right) = 2.33 \text{ mg FeCl}_3 - 6\text{H}_2\text{O} \quad (6)$$

Considerando este cálculo, se prepararon diluciones, a un volumen constante de 10 mL, de una disolución madre de ambas sales inorgánicas, cuya concentración (sólidos totales en disolución) inicial fue de 1.29 mM, y a partir de las cuales se prepararon los materiales híbridos propuestos en la Tabla II. La concentración de la dilución empleada en la síntesis de cada uno de los materiales híbridos propuestos es mostrada en la Tabla III.

**Tabla III.** Concentración de las disoluciones precursoras utilizadas para la síntesis de los materiales híbridos

Concentración de CTAB (mM)	Concentración de sólidos totales en disolución de sales (mM)		Cantidad de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> calculada (mg)	Nombre del material
	Concentración de urea (mM)			
13.70	0.32	15.98	0.25	0.25F50C
27.40	0.32	15.98	0.25	0.25F100C
13.70	0.64	31.95	0.50	0.50F50C
27.40	0.64	31.95	0.50	0.50F100C
13.70	0.96	47.93	0.75	0.75F50C
27.40	0.96	47.93	0.75	0.75F100C
13.70	1.28	63.90	1.00	1.0F50C
27.40	1.28	63.90	1.00	1.0F100C

Por otro lado, tomando en consideración el mecanismo propuesto por diversos autores para la síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos, vía la descomposición térmica de la urea (véase capítulo 1), así como resultados exploratorios realizados durante este trabajo de investigación, a fin de que la hidrólisis de las sales inorgánicas tenga lugar en el medio propuesto en este trabajo, y se logre la formación de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , la relación molar  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{Fe}(\text{II})$  debe ser 150:1. Por lo tanto, la cantidad de  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  necesaria para la síntesis de 1 mg de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  es:

$$150(4.31 \times 10^{-3} \text{ mmol}) \left( \frac{60 \text{ mg CO}(\text{NH}_2)_2}{1 \text{ mmol}} \right) = 38.79 \text{ mg CO}(\text{NH}_2)_2 \quad (7)$$

Las disoluciones de  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , empleadas en la síntesis de cada uno de los materiales híbridos, se prepararon a un volumen constante de 10 mL y concentraciones que dependieron de la cantidad en peso de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a sintetizar. La Tabla III muestra la concentración la disolución de  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  utilizada para la síntesis de cada uno de los materiales híbridos propuestos. Finalmente, la preparación de las disoluciones del surfactante CTAB se llevo a cabo en agua desionizada y desgasificada a 30 °C, a un volumen constante de 10 mL, a las concentraciones indicadas en la Tabla III.

### 2.2.3. Procedimiento experimental

La metodología empleada para la síntesis de los MHN es descrita a continuación e ilustrada en la Figura 9:

1. Preparar disoluciones acuosas a partir de mezclas de las sales  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}:\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y de  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  y CMC de la manera descrita en la sección anterior, y con concentraciones como las indicadas en la Tabla III, en función de la composición del material híbrido a sintetizar.

2. Verter un volumen de 10 mL de disolución de CMC en un reactor como el mostrado en la Figura 9a y calentar a 30 °C dicha disolución.
3. Preparar una disolución acuosa de CTAB, de la manera descrita en la sección anterior, a una de las concentraciones indicadas en la Tabla III, en función de la composición del material híbrido a sintetizar.
4. Verter en el reactor un volumen de 10 mL de la disolución CTAB, preparada en el paso anterior, al reactor y agitar la mezcla a 200 rpm durante un periodo de 10 minutos a una temperatura de 30 °C (véase Figura 9a).
5. Verter en el reactor un volumen de 10 mL de la disolución de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}:\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , preparada en el paso 1, y agitar a una velocidad de 200 rpm por 20 minutos, manteniendo la temperatura de la disolución a 30 °C (véase Figura 9b).
6. Verter en el reactor un volumen de 10 mL de la disolución de  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , preparada en el paso 1, purgar el reactor con nitrógeno gas durante 10 minutos. Luego de transcurrido dicho periodo de tiempo, cerrar el reactor como lo muestra la Figura 4b. Para ello es necesario que, una vez cerrado, el reactor sea llenado con nitrógeno gas (véase Figura 9c).
7. Elevar la temperatura del reactor a 80 °C, y mantener la reacción bajo condiciones de reflujo y agitación, a 200 rpm, por un periodo de 24 horas (véase Figura 9d).
8. Transcurrido el tiempo indicado en el paso anterior, detener la agitación y dejar que los productos alcancen la temperatura ambiente de manera natural.
9. Colectar la disolución resultante para su lavado. Las disoluciones resultantes de la reacción son mostradas en la Figura 10.

Los materiales resultantes de esta síntesis fueron posteriormente lavados, utilizando para ello una membrana de diálisis (celulosa), cuya porosidad es de entre 12,000 y 14,000 kDa (véase Figura 10 a). El lavado se realizó vertiendo las disoluciones en dichas membranas, para posteriormente sumergirlas totalmente en agua desionizada, misma que mantuvo en agitación constante

durante el lavado. El agua de lavado fue cambiada aproximadamente cada dos horas, durante un periodo de tiempo de 5 días. Luego de ello, los materiales resultantes se centrifugaron a 2300 rpm por 10 minutos a fin de separarlas de la disolución sujeta a diálisis. Finalmente, las muestras se secaron en una estufa a una temperatura de 40 °C. La Figura 10b muestra la apariencia de uno de los materiales híbridos luego del procedimiento de secado y lavado antes descrito.

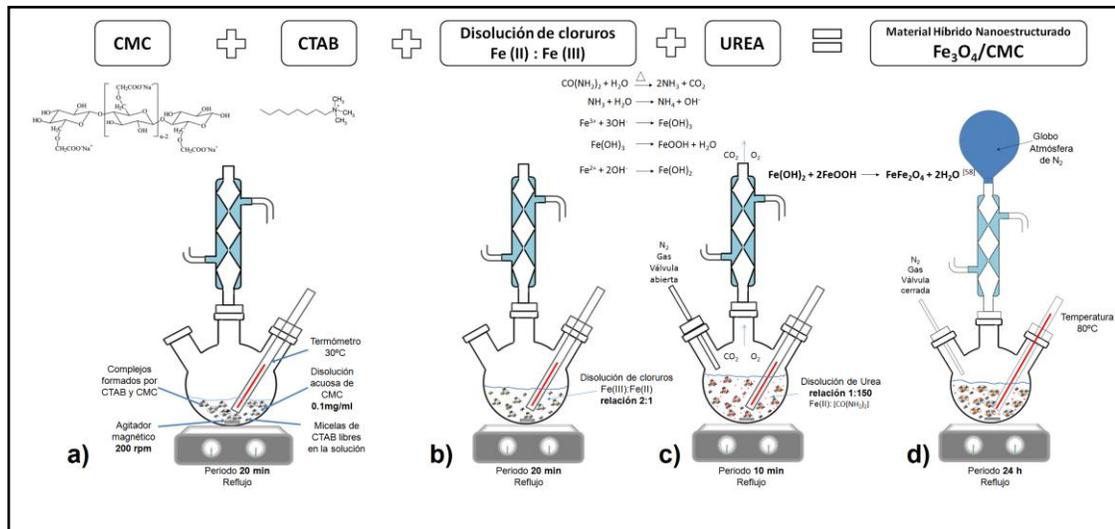


Figura 9. Metodología empleada para la síntesis de los MHN.

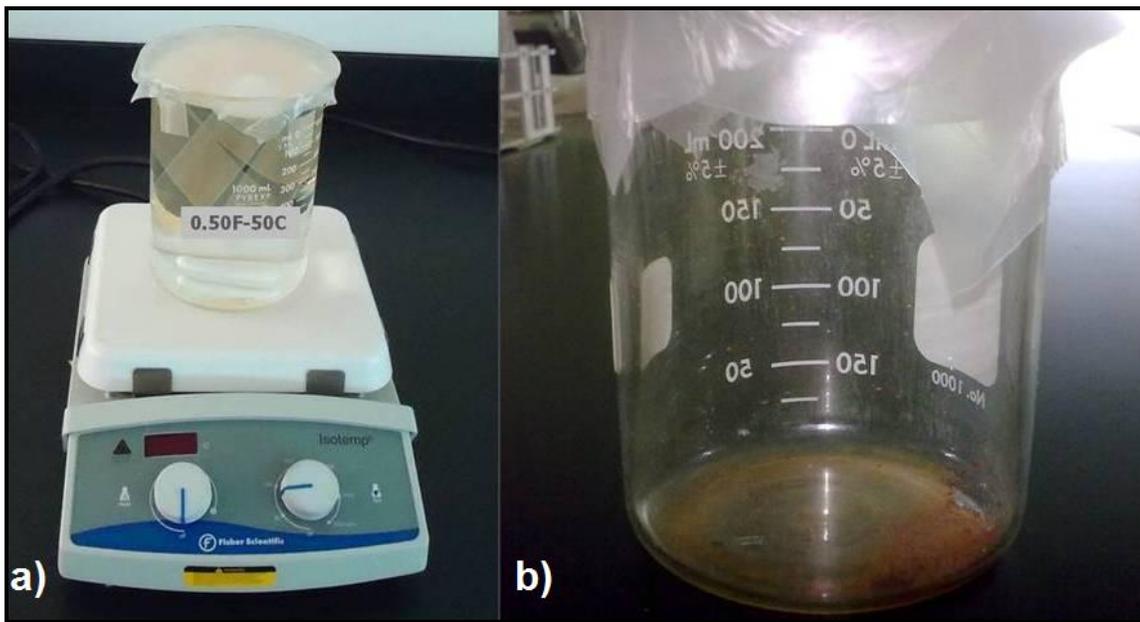


Figura 10. Lavado y secado de muestras (composición 0.50F-50C).

## **2.3. Caracterización de materiales híbridos nanoestructurados**

Las muestras de materiales híbridos nanoestructurados fueron caracterizadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM), utilizando técnicas como campo claro, difracción de electrones y campo oscuro anular de ángulo amplio, este último utilizando haz de barrido. Lo anterior se llevo a cabo a fin de estudiar las características cristalinas y morfológicas, tanto de las partículas sintetizadas como de la matriz de biopolímero utilizada. Asimismo, los MHN fueron analizados por la técnica de espectroscopia de infrarrojo, con la finalidad de observar las interacciones entre las partículas sintetizadas y la matriz de CMC, para así elucidar, en su caso, la manera en la que esta última estabiliza y controla la dispersión, tamaño y morfología de las partículas. Finalmente, se estudiaron las propiedades magnéticas de las muestras obtenidas, a través de mediciones magnéticas estáticas de magnetización frente al campo y de magnetización en función de la temperatura. A continuación se detalla la manera en que fueron preparadas las muestras de MHN para su estudio por cada una de estas técnicas, así como también las condiciones bajo las cuales se realizó su caracterización.

### **2.3.1. Microscopia electrónica de transmisión**

El estudio por microscopía electrónica de transmisión se llevo a cabo en un TITAN G<sup>2</sup> 80-300 de FEI con un filamento de emisión de campo, utilizando un voltaje de aceleración de 300 kV, y técnicas como campo claro (BF, por sus siglas en inglés), campo oscuro anular de ángulo amplio (HAADF-STEM, por sus siglas en inglés) y difracción de electrones en área selecta (SAED, por sus siglas en inglés). Para la preparación de las muestras, primero se tomó una alícuota de aproximadamente 2 ml de disolución y se colocó en un tubo de ensaye (Pyrex 9820-16XX) completando el volumen del tubo con agua desionizada para su posterior dispersión por ultrasonido, luego se depositaron 3 gotas sobre una rejilla con soporte de carbón amorfo (tipo lacey-carbon) y se

dejó secar a la atmósfera: Previo a su estudio, las rejillas preparadas se calentaron en una plancha a 100°C durante 30 minutos, a fin de eliminar el exceso de material orgánico.

### 2.3.2. Espectroscopia de infrarrojo

La caracterización de los MHN por espectroscopia de infrarrojo se realizó en un espectrómetro Nicolet de Thermo Scientific, utilizando la modalidad de transmitancia en un intervalo de número de onda de entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . Las muestras de los MHN en este caso fueron preparadas mezclando los materiales híbridos lavados con bromuro de potasio (KBr), utilizando para ello un mortero de ágata. Se prepararon comprimidos de esta mezcla, los cuales fueron sujetos a este estudio.

### 2.3.3. Mediciones magnéticas estáticas

La medición de las propiedades magnéticas estáticas de los MHN preparados se llevó a cabo en un PPMS-9 de Quantum Design, a través de la medición de la magnetización frente al campo, a temperaturas constantes de 2 y 300 K y un campo máximo de 50 kOe, y de magnetización frente a la temperatura, en un intervalo de entre 2 y 300 K, a un campo constante de 100 Oe. Para este estudio, los MHN lavados fueron colocados en forma de polvo en una capsula de polipropileno, misma que fue sujeta a las mediciones antes mencionadas.

## **CAPÍTULO 3**

### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **3.1. Introducción**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización descritas en el capítulo anterior. En primer lugar se presentarán los resultados obtenidos del estudio de las características cristalinas y morfológicas de los diferentes materiales híbridos desarrollados en este trabajo de investigación. Como se indico previamente en este documento, dicho estudio se realizó mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM), tales como campo claro, difracción de electrones y campo oscuro anular de ángulo amplio con haz de barrido.

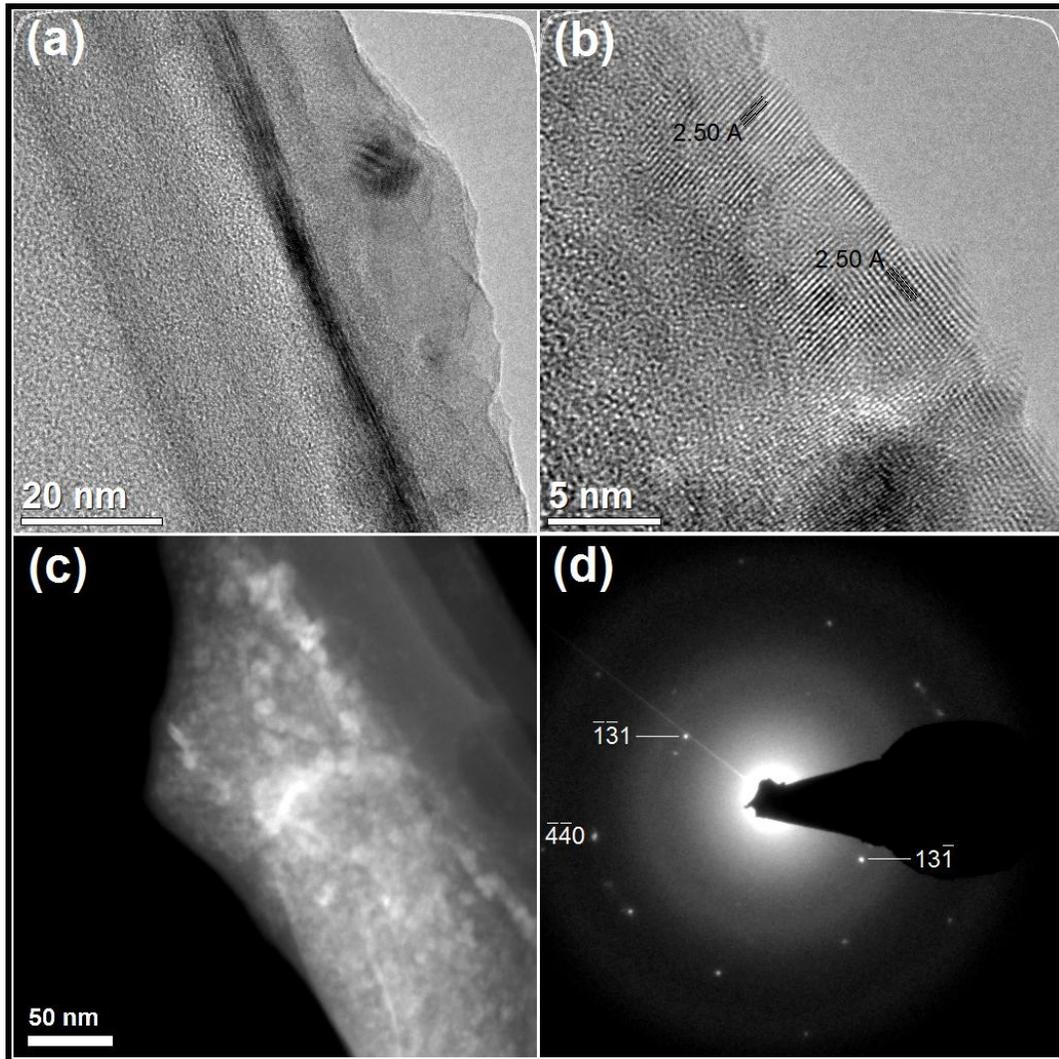
Posteriormente se presentarán los estudios correspondientes a la caracterización de las interacciones entre la matriz de CMC y las partículas sintetizadas mediante la ruta sugerida en este trabajo, mismos que fueron realizados mediante la técnica de espectroscopia de infrarrojo (FTIR).

Finalmente se presentará el estudio de las características magnéticas de algunos de los materiales híbridos sintetizados, mismo que se llevo a cabo a través de medidas estáticas de la magnetización frente al campo magnético y de magnetización en función de la temperatura.

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

La Figura 11 muestra imágenes obtenidas mediante técnicas de TEM de la composición 0.25F-50C. Como se observa en la figuras 11(a) y 11(b), las nanopartículas sintetizadas se encuentran embebidas en una matriz amorfa atribuible al CMC. Además, como lo muestra la imagen obtenida por la técnica de campo oscuro anular de ángulo amplio [véase Figura 11(c)], sus tamaños se extienden en un intervalo de entre 4 y 8 nm. Asimismo, es posible observar que éstas presentan un arreglo atómico regular, y cuyo espaciamiento interplanar es

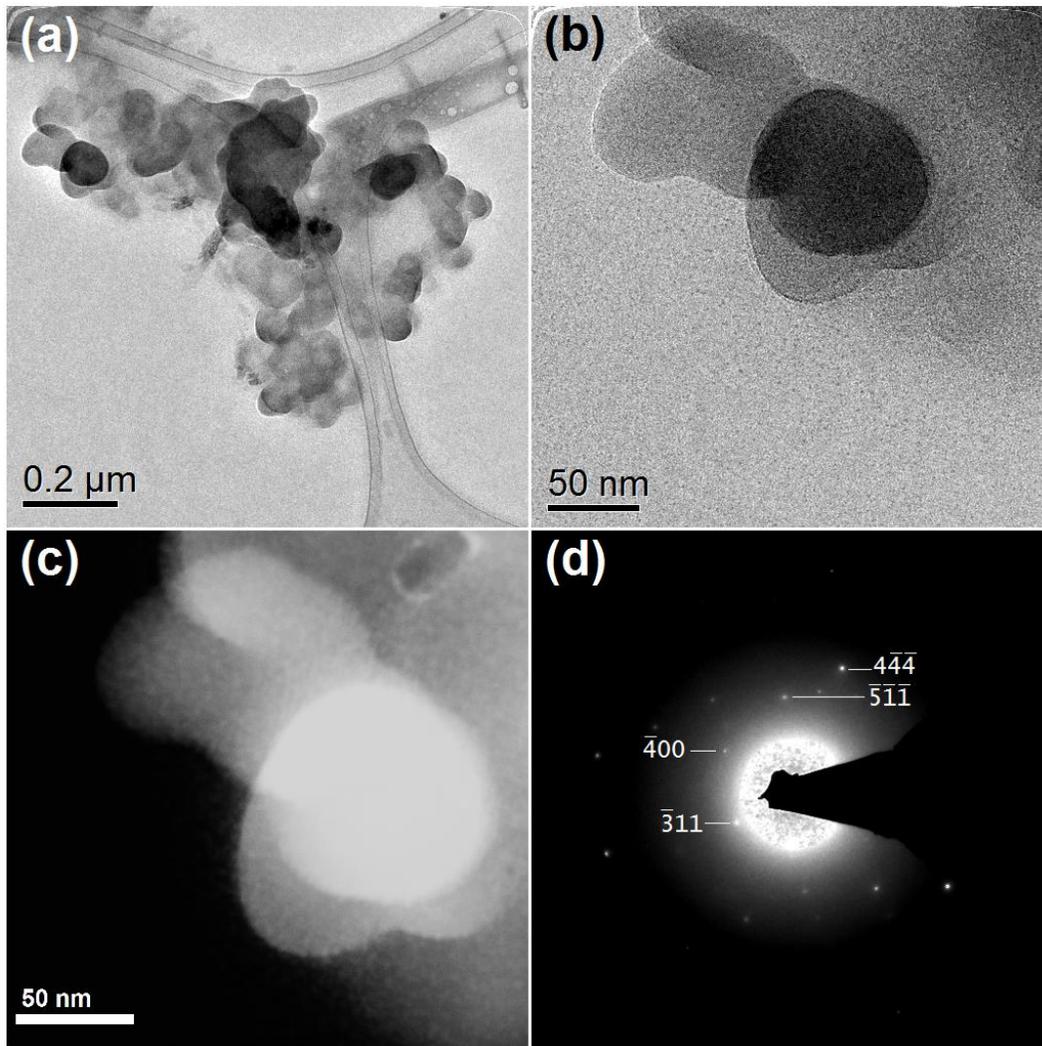
de aproximadamente 2.50 Å [véase Figura 11(b)]. Más aún, como lo sugiere el patrón de difracción obtenido de la zona mostrada en la Figura 11(b), dicho arreglo puede ser atribuido a la estructura espinela reportada para la magnetita [véase JCPDS 19-0629], en virtud de la presencia de reflexiones asociadas a planos de las familias {311} y {440} de dicha estructura [véase Figura 11(c)].



**Figura 11.** Imágenes de TEM de la composición 0.25F-50C que muestran en a) y b) nanopartículas estabilizadas en la matriz de CMC observadas a 245kX y 790kX respectivamente. c) Imagen de campo oscuro anular de ángulo amplio con haz de barrido en la que se muestran nanopartículas estabilizadas en la matriz de CMC. En d) se muestra un patrón de DE de una zona de la misma composición.

Por otro lado, la Figura 12 muestra imágenes de TEM, obtenidas de la composición 0.50F-50C. La Figura 12(a) muestra, a bajas magnificaciones, la presencia de un cúmulo de agregados cuasi-esféricos de CMC, en los cuales,

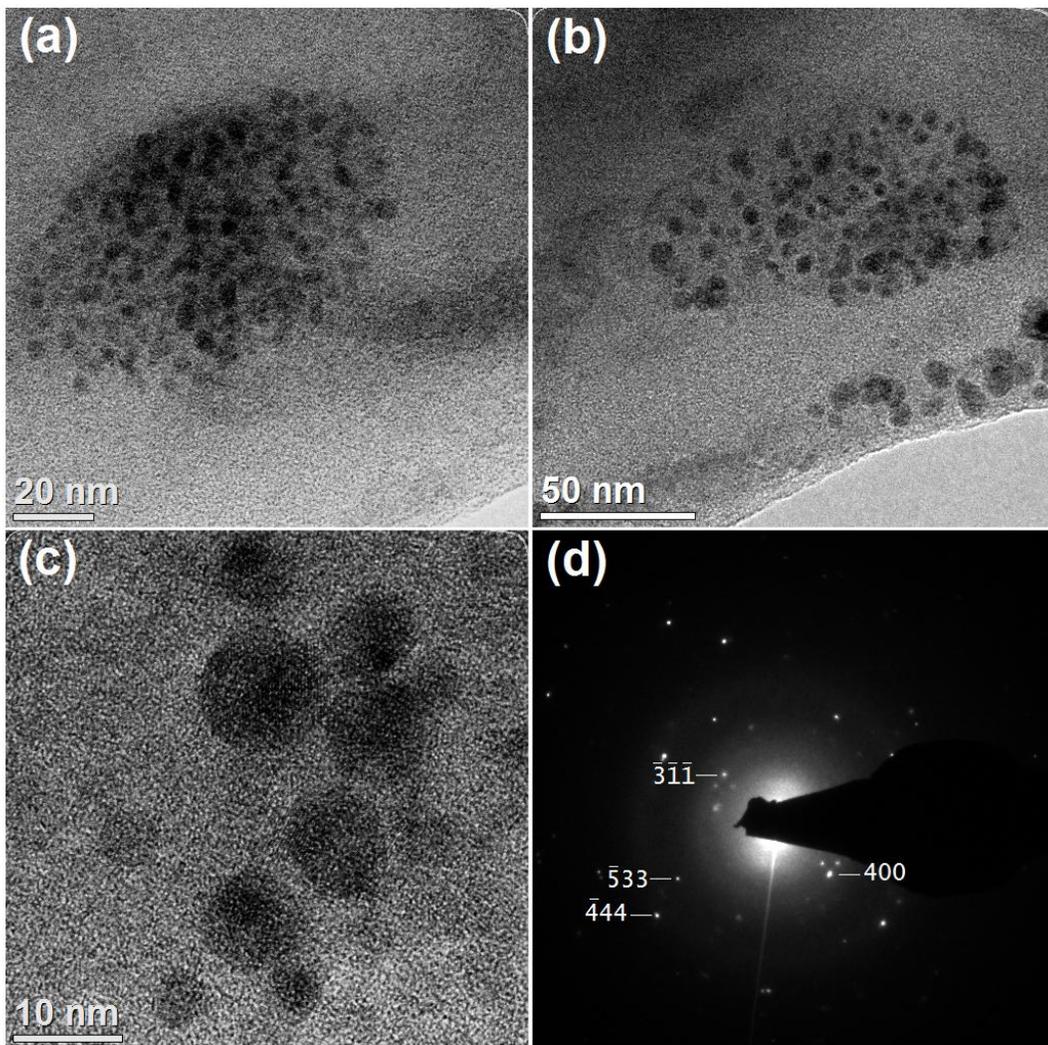
como lo sugieren las figuras 12(b) y 12(c), es posible observar nanopartículas embebidas, cuyo tamaño es de aproximadamente 3 nm. Asimismo, como lo muestra el patrón de difracción de electrones obtenido de este material [véase Figura 12(d)], el arreglo cristalino de dichas nanopartículas puede ser atribuido a la estructura espinela de la magnetita, en virtud de la presencia de reflexiones relacionadas sus familias de planos  $\{311\}$ ,  $\{400\}$ ,  $\{511\}$  y  $\{444\}$ .



**Figura 12.** Imágenes de TEM de la composición 0.50F-50C que muestran en a) y b) nanopartículas estabilizadas en agregados de CMC observadas a 16.5kX y 69kX respectivamente. c) Imagen de campo oscuro anular de ángulo amplio con haz de barrido en la que se muestran nanopartículas estabilizadas en agregados de CMC. En d) se muestra un patrón de DE de una zona de la misma composición.

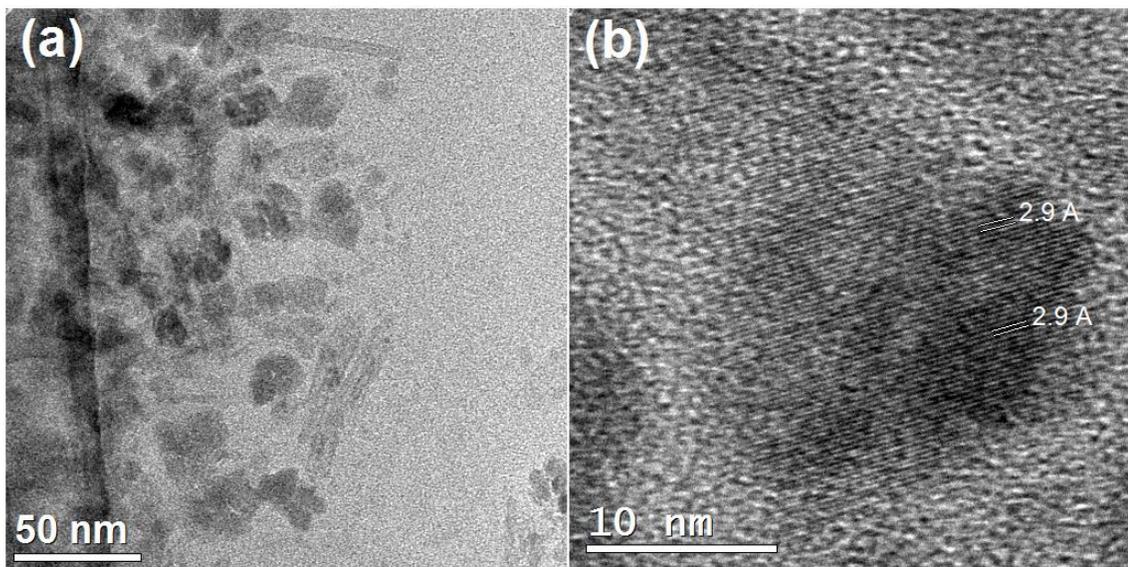
Asimismo, la Figura 13 muestra imágenes de TEM obtenidas de la composición 0.75F-50C, mismas en las que se observa la presencia de nanopartículas de

tamaños entre 5 y 7 nm embebidas en agregados de CMC, cuya morfología es ovoide [véanse figuras 13(a), (b) y (c)]. Más aún, como lo sugiere el patrón de difracción de electrones, mostrado en la Figura 13(d), el arreglo cristalino de dichas nanopartículas puede relacionarse al reportado para la magnetita, en virtud de la presencia de reflexiones atribuibles a sus familias de planos {311}, {400}, {533} y {444}.



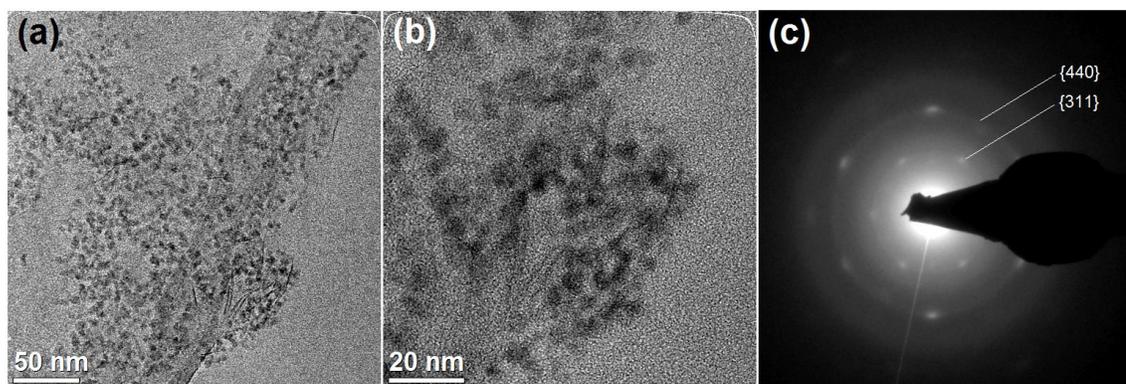
**Figura 13.** Imágenes de TEM de la composición 0.75F-50C que muestran en a), b) y c) nanopartículas estabilizadas en agregados de CMC observadas a 145kX, 115kX y 380kX respectivamente. En d) se muestra un patrón de DE de una zona de la misma composición.

Por su parte, la Figura 14 muestra las imágenes de TEM obtenidas de la composición 1.0F-50C. En la Figura 14(a) es posible observar la presencia de agregados con tamaños de entre 15 y 30 nm, formados a partir de nanopartículas de entre 4 y 11 nm. Asimismo, como lo muestra la Figura 14(b), éstas presentan un arreglo regular de planos atómicos, cuyo espaciamento es de aproximadamente 2.9 Å. Dicho espaciamento puede atribuirse al reportado para la familia de planos {220} de la estructura espinela de la magnetita [véase JCPDS 19-0629].



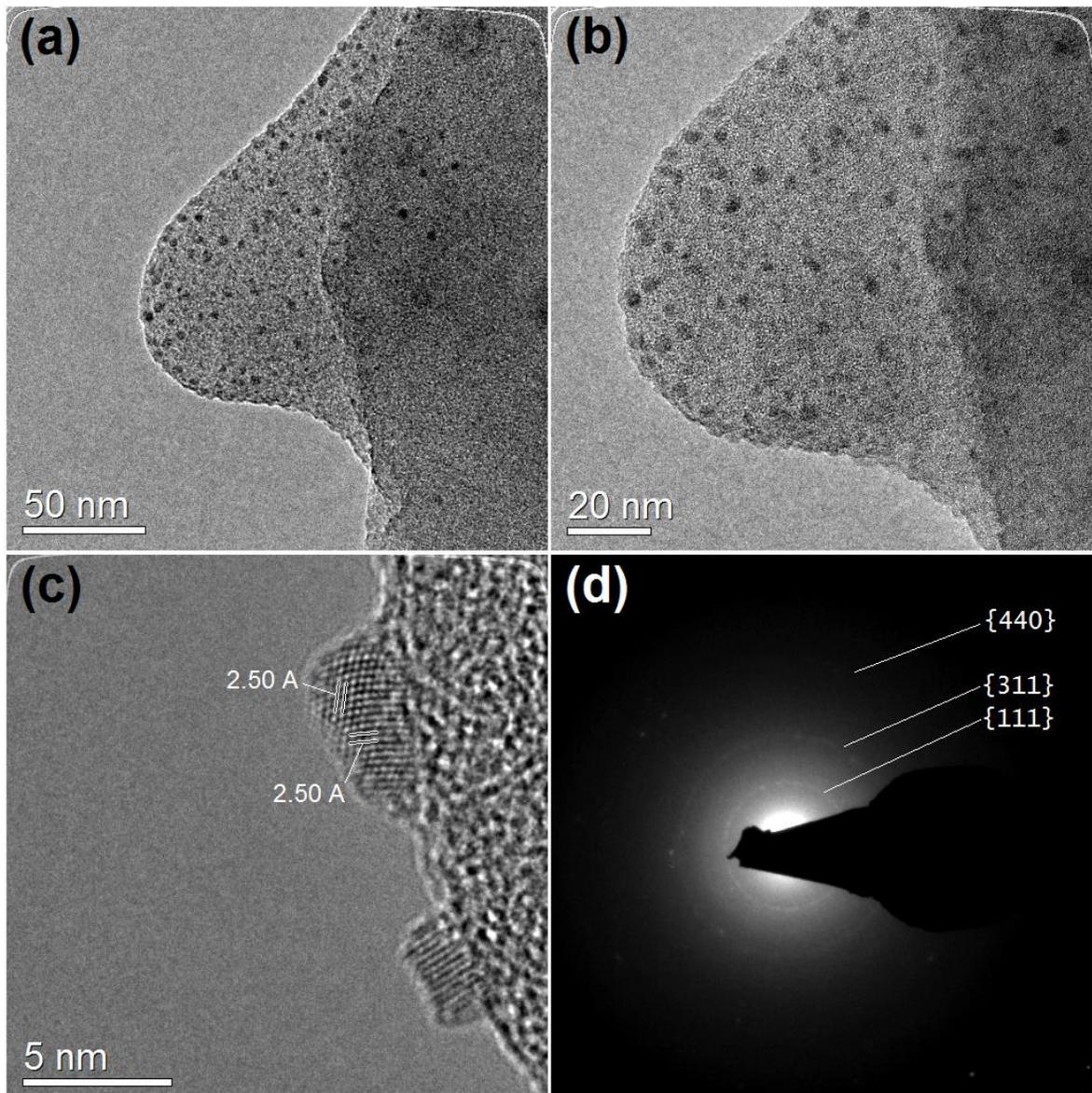
**Figura 14.** Imágenes de TEM de la composición 1.0F-50C que muestran en a) y b) nanopartículas estabilizadas en agregados de CMC observadas a 87kX y 620kX respectivamente.

La Figura 15 muestra las imágenes de TEM obtenidas de la composición 0.25F-100C. En la Figura 15(a) es posible observar la presencia de nanopartículas con tamaños de entre 3 y 5 nm, que se encuentran embebidas en la matriz de CMC, y cuya morfología, como lo muestra la Figura 15(b), es cuasi-esférica. La Figura 15(c) muestra un patrón de difracción obtenido de la zona mostrada en la Figura 15(a), en el cual es posible distinguir reflexiones que pueden asociarse a planos de las familias {311} y {440} de la magnetita.



**Figura 15.** Imágenes de TEM de la composición 0.25F-100C que muestran en a) y b) nanopartículas estabilizadas en matriz de CMC observadas a 69kX y 185kX respectivamente. En c) se muestra un patrón de DE de una zona de la misma composición.

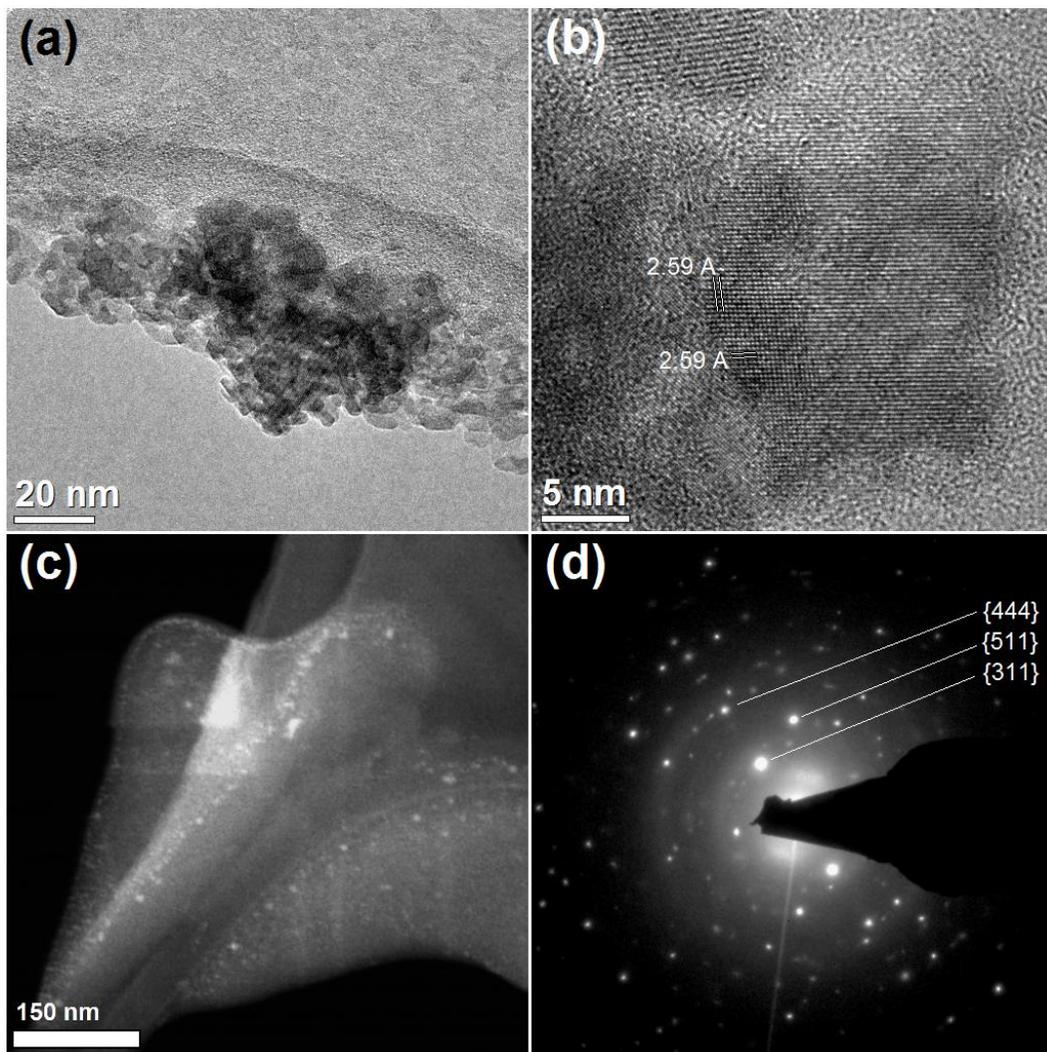
La Figura 16 muestra imágenes de TEM obtenidas de la composición 0.50F100C. La Figura 16(a) muestra nanopartículas con tamaños de entre 3 y 6 nm, embebidas en la matriz de CMC. La Figura 16(b) muestra, una zona seleccionada de la Figura 16(a), en la cual es posible distinguir de manera más clara la morfología de las nanopartículas, misma que es cuasi-esférica. Asimismo, en la Figura 16(c) es posible observar, a altas magnificaciones, que las nanopartículas embebidas en la matriz de CMC presentan un arreglo regular de planos atómicos, cuyo espaciamiento es de aproximadamente 2.5 Å, comparable a la distancia interplanar reportada para planos de la familia {311} de la magnetita. Más aún, como lo sugiere el patrón de difracción obtenido de este material, mostrado en la Figura 16(d), el arreglo cristalino de las nanopartículas observadas puede ser relacionado al reportado para la magnetita, en virtud de la presencia de reflexiones atribuibles a las familias de planos {111}, {311} y {440} de dicha estructura espinela.



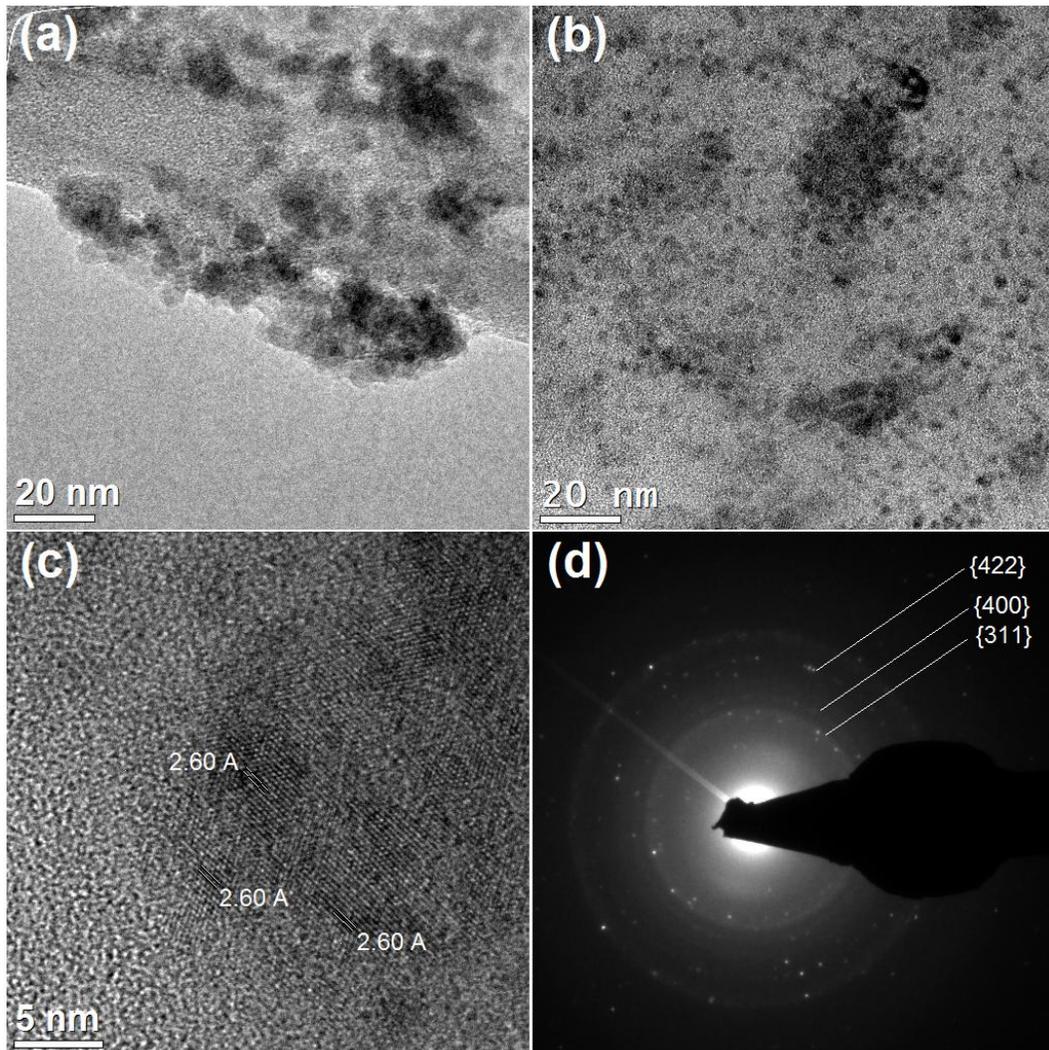
**Figura 16.** Imágenes de TEM de la composición 0.50F-100C que muestran en a), b) y c) nanopartículas estabilizadas en matriz de CMC observadas a 87kX, 145kX y 1000kX respectivamente. En d) se muestra un patrón de DE de una zona de la misma composición.

La Figura 17 muestra imágenes de microscopía obtenidas de la composición 0.75F100C. En la Figura 17(a) se observa la presencia de aglomerados de nanopartículas, mismos que se encuentran embebidos en la matriz de CMC, cuyos tamaños se encuentran en un intervalo de entre 4 y 12 nm. Por su parte, la Figura 17(b) muestra una imagen al altas magnificaciones de una zona seleccionada de la Figura 17(a), en la cual se puede observar un arreglo regular de planos atómicos, cuyo espaciamiento, de aproximadamente 2.59 Å, es

comparable al reportado para la distancia entre planos de la familia {311} en la estructura espinela de la magnetita. La Figura 17(c) corrobora la aseveración de que las nanopartículas sintetizadas se encuentran embebidas en la matriz de CMC, siendo éstas observadas en forma de puntos más luminosos que el fondo en el cual se encuentran inmersas. Asimismo, la Figura 17(d) muestra el patrón de difracción de electrones obtenido de este material, en el cual se observan reflexiones que pueden asociarse a las reportadas para las familias de planos {311}, {511} y {444} de la magnetita.



**Figura 17.** Imágenes de TEM de la composición 0.75F-100C que muestran en a) y b) aglomerados de nanopartículas embebidos en matriz de CMC observadas a 145kX y 620kX respectivamente. c) Imagen de campo oscuro anular de ángulo amplio con haz de barrido en la que se muestran nanopartículas estabilizadas en matriz de CMC. En d) se muestra un patrón de DE de una zona de la misma composición.



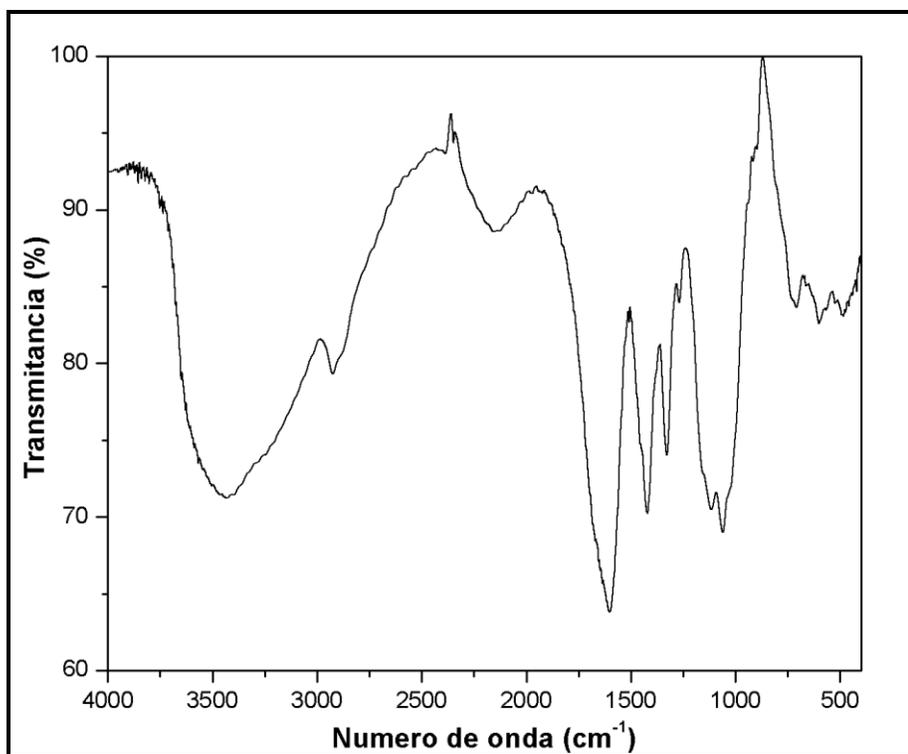
**Figura 18.** Imágenes de TEM de la composición 1.0F-100C que muestran en a) y c) aglomerados de nanopartículas embebidos en matriz de CMC observadas a 145kX y 620kX respectivamente. En b) se muestran nanopartículas dispersas estabilizadas en CMC observadas a 145kX. En d) se muestra un patrón de DE de una zona de la misma composición.

Asimismo, la Figura 18 muestra las imágenes obtenidas del material 1.0F-100C. La Figura 18(a) muestra aglomerados de nanopartículas similares a los observados en el material 0.75F-100C, cuyos tamaños se encuentran entre 3 y 4 nm. No obstante, a diferencia de dicho material, en ésta fue posible encontrar zonas en donde las nanopartículas sintetizadas se encontraban dispersas en la matriz de CMC [véase Figura 18(b)]. La Figura 18(c) muestra una imagen a altas magnificaciones de una zona seleccionada de la Figura 18(b), en donde se observa que las nanopartículas sintetizadas presentan un orden cristalino

atribuible a la estructura espinela de la magnetita, toda vez que la distancia interplanar medida es aproximadamente igual a la reportada para el espaciado entre planos de su familia {311}. Lo anterior es corroborado en el patrón de difracción mostrado en la Figura 18(d), en donde se observan reflexiones atribuibles a planos de las familias {311}, {400} y {422} de la magnetita.

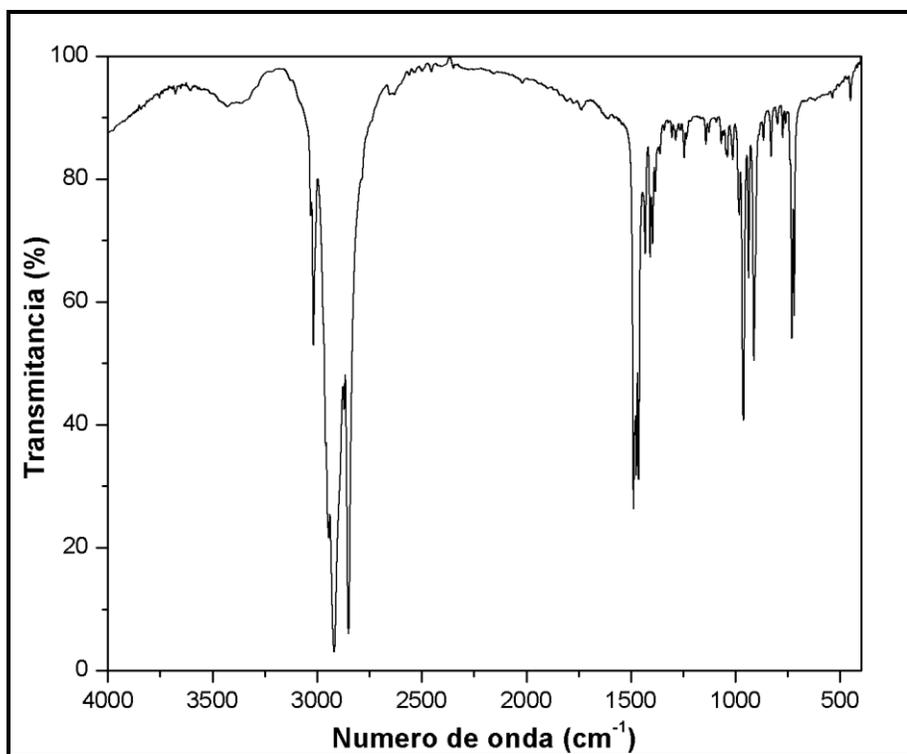
### 3.3. Interacciones CMC-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y CMC-CTAB

La Figura 19 muestra el espectro de FTIR obtenido de la CMC utilizada en este trabajo de investigación para la estabilización de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. De acuerdo a la literatura consultada, las bandas que son señaladas en este espectro pueden ser atribuidas a los siguientes fenómenos [43-46, 49]: la banda a 3448 cm<sup>-1</sup> corresponde a los estiramientos simétrico y asimétrico de los grupos funcionales -OH; la banda a 2925 cm<sup>-1</sup> se encuentra asociada al estiramiento asimétrico del enlace C-H de los grupos funcionales -CH<sub>2</sub>OH; las bandas 1601 cm<sup>-1</sup> y 1419 cm<sup>-1</sup> son atribuidas al estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente, de los radicales -COO<sup>-</sup>; la banda a 1328 cm<sup>-1</sup> se encuentra relacionada a las flexiones de -CCH y -OCH; y finalmente, la banda a 1060 cm<sup>-1</sup> corresponde al estiramiento del enlace C-O en los grupos -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> y -CH<sub>2</sub>OH.



**Figura 19.** Espectro de FTIR obtenido del CMC utilizado en este trabajo de investigación

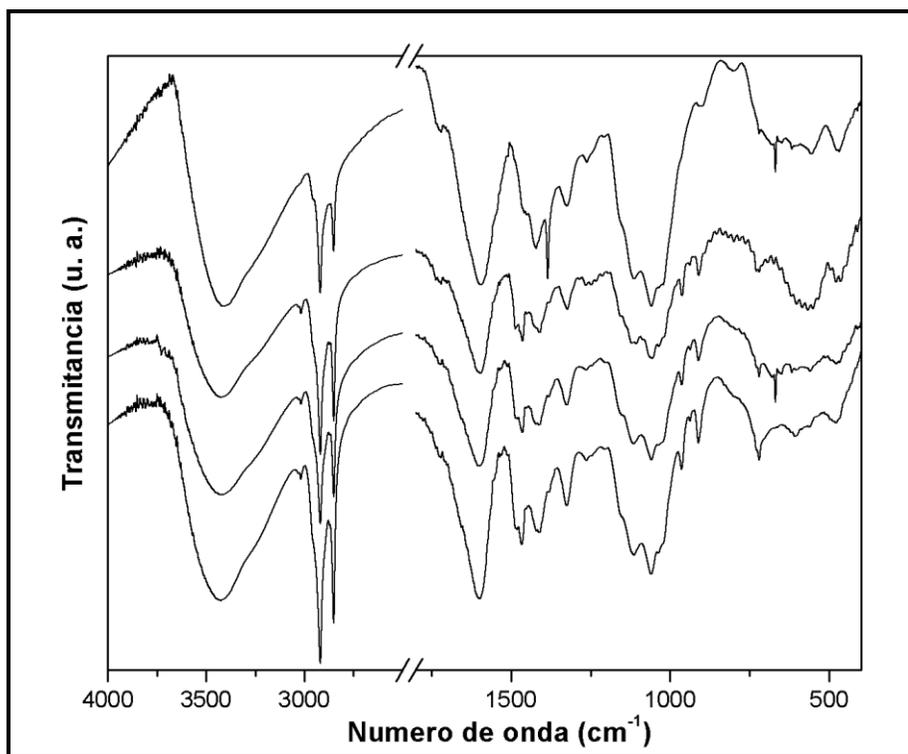
Por otro lado, la Figura 20 muestra el espectro de infrarrojo obtenido del surfactante CTAB utilizado en esta investigación. De acuerdo a la literatura consultada, en este caso, las bandas observadas pueden ser asignadas de la siguiente manera [56-59]: las bandas a 2918 y 2850  $\text{cm}^{-1}$  son debidas a los estiramientos simétrico y asimétrico, respectivamente, de enlaces C-H de los grupos  $\text{CH}_2$  de la sección hidrofóbica de la cadena de CTAB; la banda a 1487 y 1431  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente, de enlaces C-H del grupo funcional  $-\text{CH}_3$  en la cabeza polar,  $-\text{N}^+-\text{CH}_3$ , del surfactante; las bandas a 1473 y 1462  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la flexión tijera de grupos  $\text{CH}_2$ ; las bandas observadas a 1244, 1068, 1045, 1038, 964, 937 y 912  $\text{cm}^{-1}$  a modos de estiramiento del enlace  $\text{C}-\text{N}^+$ ; finalmente, las bandas a 730 y 719  $\text{cm}^{-1}$  son atribuidas a la flexión de balanceo de  $-(\text{CH}_2)_n-$  en la cadena del surfactante.



**Figura 20.** Espectro de FTIR obtenido del surfactante, CTAB, utilizado en este trabajo de investigación

Asimismo, la Figura 21 muestra los espectros de FTIR obtenidos de las composiciones 0.25F-50C, 0.50F-50C, 0.75F-50C y 1.0F-50C. Como se observa, en estos espectros son visibles bandas atribuibles tanto al CMC como al CTAB, así como también las relacionadas a estiramientos Fe-O en sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura espinela de la magnetita [18, 27, 60-62]. La Tabla IV muestra la asignación de las bandas observadas en cada espectro, mismas que son comparadas con las obtenidas de los espectros correspondientes a la CMC y al CTAB. Como se muestra en esta tabla, los espectros obtenidos de las composiciones antes mencionadas denotan corrimientos al rojo (menores números de onda) de las bandas relacionadas al estiramiento de las vibraciones correspondientes a los grupos  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO}^-$  y  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , así como también el corrimiento, ensanchamiento o desaparición de las bandas correspondientes a los estiramientos en  $\text{N}^+\text{-CH}_3$  y  $\text{C-N}^+$  del CTAB. Lo anterior sugiere, en primera instancia, la formación de complejos a partir de

la interacción entre los radicales  $\text{-COO}^-$  de la CMC y la cabeza polar del surfactante [57-59], así como también la adsorción de cadenas de CMC en la superficie de las nanopartículas de magnetita vía la interacción de cationes superficiales con los grupos  $\text{-CH}_2\text{OCH}_2\text{COO}^-$  y  $\text{-CH}_2\text{OH}$  [27, 36, 61].



**Figura 21.** Espectros de FTIR obtenido de las composiciones (de abajo hacia arriba): 0.25F-50C, 0.50F-50C, 0.75F-50C y 1.0F-50C.

Por un lado, tal como se observa en la Tabla IV, las bandas relacionadas a vibraciones de estiramiento asimétrico y simétrico de grupos  $\text{CH}_2$ , no presentan un corrimiento significativo en comparación al espectro obtenido del surfactante, cuyas bandas se localizan a números de onda reportados para el CTAB en forma cristalina (sólido) [56-58]. Más aún, como se observa en esta tabla, las bandas relacionadas a flexiones de balanceo de  $\text{CH}_2$  en la cadena de CTAB tampoco presentan un corrimiento significativo en los espectros obtenidos de las composiciones, lo cual sugiere la existencia de un arreglo compacto de cadenas del surfactante (cristalino) [56, 57].

**Tabla IV.** Asignación de bandas observadas en las composiciones con concentración de CTAB de 5 mg/mL.

Bandas (cm <sup>-1</sup> )						Asignación
CMC	CTAB	0.25F	0.50F	0.75F	1.0F	
3433	-	3423	3425	3423	3415	OH- vibración
2924	-	-	-	-	-	H-C-H estiramiento asimétrico
-	2918, 2848	2917, 2850	2919, 2850	2917, 2850	2918, 2850	-CH <sub>2</sub> estiramiento asimétrico y simétrico
1061, 1419	-	1598, 1412	1599, 1414	1597, 1410	1596, 1385	-COO estiramiento asimétrico y simétrico
-	1487, 1431	1481	1479	1487	-	-C-H de N <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> estiramiento asimétrico y simétrico
-	1473, 1462	1465	1463	1463	1419	-CH <sub>2</sub> flexión tijera
1329	-	1324	1324	1323	1325	-C-CH y O-CH flexión
-	1244, 1068, 1045, 1038, 964, 937, 912, 829	1263, 964, 937, 912, 829	1263, 964, 937, 910	1265, 962, 937, 910	1261, 904	-C-N <sup>+</sup> estiramiento
1115	-	1115	1115	1107	1111	C-O-C estiramiento
1061	-	1061	1059	1057	1059	C-O estiramiento
-	730, 719	729, 719	719	729, 719	-	[-CH <sub>2</sub> -] <sub>n</sub> flexión balanceo en cadena
-	-	607, 478	617, 478	567, 478	557, 478	Fe-O estiramiento

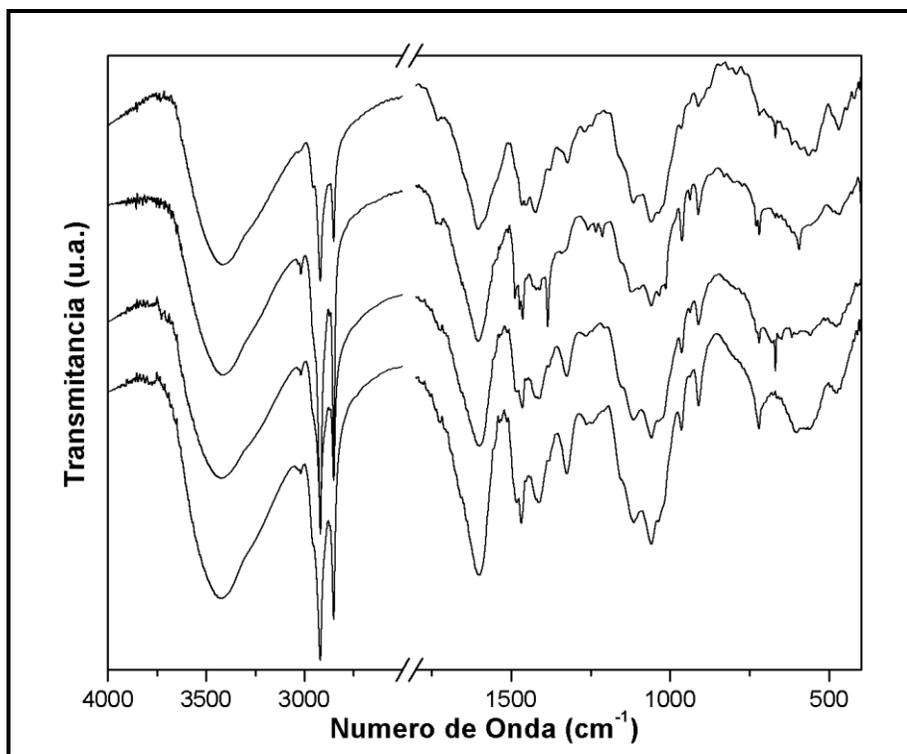
No obstante, como se reporta en la literatura, la posición de las bandas relacionadas a flexiones tipo tijera de grupos CH<sub>2</sub> en las cadenas de CTAB pueden aportar información acerca de su ordenamiento [56-58]. En dicho caso, como se observa en la Figura 21 y en la Tabla IV, la banda relativa a esta flexión presenta un corrimiento al rojo, proporcional al incremento de la cantidad de magnetita en la composición. Lo anterior sugiere la formación de un arreglo compacto de cadenas de CTAB, que incluso pudiera estar rodeando nanopartículas de magnetita [57-59]. Otro hecho que apoya esta observación es que, a medida que el contenido de magnetita se incrementa, las vibraciones relacionadas a enlaces Fe-O presentan un corrimiento al rojo, lo cual puede asociarse al decorado de la superficie de dichas nanopartículas con moléculas de surfactante [58].

**Tabla V.** Asignación de bandas observadas en las composiciones con concentración de CTAB de 10 mg/mL.

<b>Bandas (cm<sup>-1</sup>)</b>						<b>Asignación</b>
<b>CMC</b>	<b>CTAB</b>	<b>0.25F</b>	<b>0.50F</b>	<b>0.75F</b>	<b>1.0F</b>	
3433	-	3425	3425	3415	3419	OH- vibración
2924	-	-	-	-	-	H-C-H estiramiento asimétrico
-	2918, 2848	2918, 2850	2918, 2850	2918, 2850	2918, 2850	-CH <sub>2</sub> estiramiento asimétrico y simétrico
1601, 1419	-	1600, 1413	1599, 1414	1605, 1419	1603, 1423	-COO estiramiento asimétrico y simétrico
-	1487, 1431	1481	1487	1487	1465	-C-H de N <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> estiramiento asimétrico y simétrico
-	1473, 1462	1468	1464	1464	1454	-CH <sub>2</sub> flexión tijera
1329	-	1325	1325	1385	1323	-C-CH y O-CH flexión
-	1244, 1068, 1045, 1038, 964, 937, 912, 829	1263, 964, 937, 910	1263, 964, 937, 910	1257, 962, 937, 912	1269, 964, 910	-C-N <sup>+</sup> estiramiento
1115	-	1115	1115	1122	1115	C-O-C estiramiento
1061	-	1059	1059	1059	1061	C-O estiramiento
-	730, 719	721	721, 719	729, 719	719	[-CH <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> flexión balanceo en cadena
-	-	602, 478	617, 478	594, 469	563, 470	Fe-O estiramiento

Por otro lado, la Figura 22 muestra los espectros obtenidos de las composiciones 0.25F-100C, 0.50F-100C, 0.75F-100C y 1.0F-100C. De manera análoga a lo descrito anteriormente, en estas composiciones es posible observar corrimientos en las bandas relativas a estiramiento de los radicales -COO<sup>-</sup>, así como también de las bandas correspondientes a los estiramientos en N<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub> y C-N<sup>+</sup> del CTAB [véase Tabla V]. Asimismo es posible observar como la posición de las bandas asociadas a estiramientos de grupos CH<sub>2</sub> no presenta corrimiento con respecto a las obtenidas del CTAB puro. No obstante, tal como lo muestra la Tabla V, las bandas asociadas a flexiones tipo tijera de grupos CH<sub>2</sub> presentan un corrimiento al rojo, proporcional al incremento de nanopartículas en la composición. Lo anterior sugiere un incremento sustancial

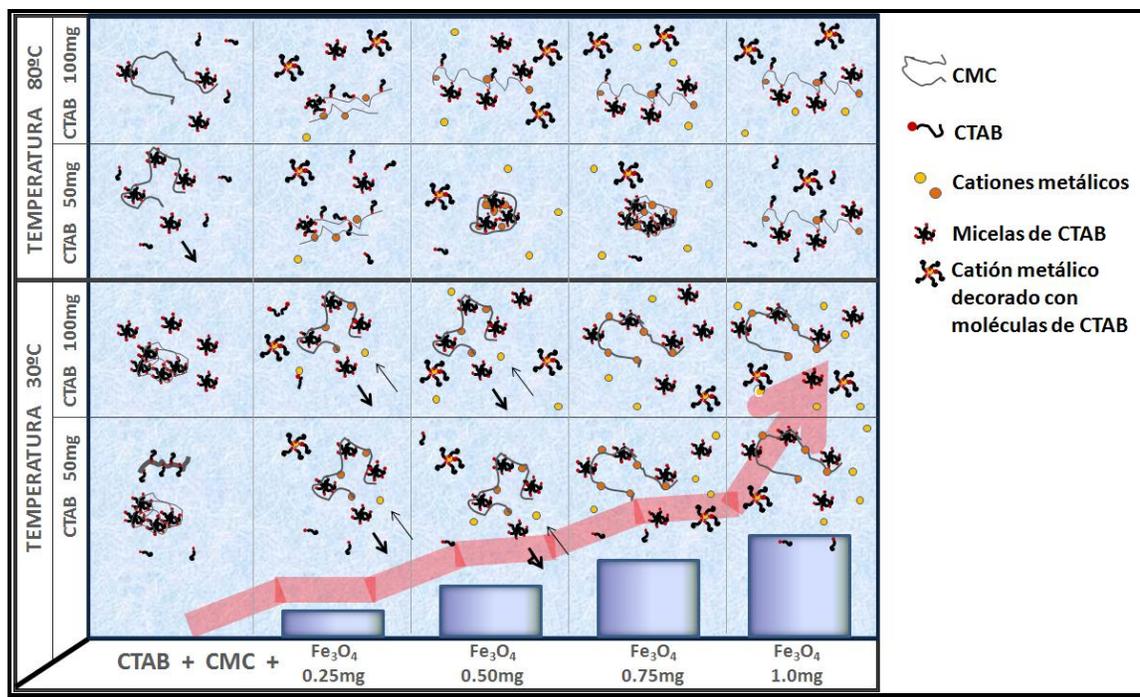
del desorden en el arreglo de las cadenas del CTAB (cadenas libres) [47, 48], debido, probablemente, al desplazamiento de cadenas de surfactante, vía la adición de cationes metálicos. Este desorden, sugiere, además, la interacción entre cadenas de surfactante o incluso la formación de micelas del mismo [57, 58].



**Figura 22.** Espectros de FTIR obtenido de las composiciones (de abajo hacia arriba): 0.25F-100C, 0.50F-100C, 0.75F-100C y 1.0F-100C.

Más aún, como se observa en la Tabla V, las vibraciones relacionadas a enlaces Fe-O muestran un corrimiento al rojo, a medida que el contenido de nanopartículas se incrementa. Este corrimiento puede estar asociado a la interacción entre la superficie de las nanopartículas y las cadenas de CMC, en virtud de que existen corrimientos significativos de las bandas relacionadas a las vibraciones de los grupos  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO}^-$  y  $-\text{CH}_2\text{OH}$  [36, 61, 62], o incluso al decorado de la superficie de las nanopartículas con cadenas de CTAB [58].

Ahora bien, considerando los resultados obtenidos a partir de la técnica de espectroscopia de infrarrojo, así como también de las características morfológicas observadas por TEM, se propone el siguiente modelo para la descripción del mecanismo de formación de los materiales híbridos reportados en esta tesis (véase Figura 23).



**Figura 23.** Esquema del mecanismo de formación de los materiales híbridos desarrollados.

En primer lugar, como se expuso en el capítulo 1, el carácter polielectrolítico de la CMC favorece la formación de complejos con moléculas de surfactantes catiónicos como el CTAB [32], lo cual ocurre a una concentración denominada concentración crítica para la formación de agregados (cac); como se documenta en la literatura, la cac, al igual que la concentración crítica para la formación de micelas de surfactante (cmc), muestra una dependencia directa de la temperatura, incrementando en magnitud a medida que la temperatura aumenta [52, 75]. Asimismo, se ha reportado que, a concentraciones a las cuales los radicales aniónicos de polielectrolitos como la CMC se encuentran saturados, las moléculas de surfactante ya no son capaces de ligarse al polímero, lo cual

favorece la formación de micelas y la subsecuente disminución de la tensión superficial del sistema [52, 75]. No obstante, estas micelas pueden adsorberse en las cadenas del polielectrolito, formando así agregados de cadenas poliméricas sobre las micelas adsorbidas. Esta situación es esquematizada en la Figura 23 en la columna asignada como CMC + CTAB.

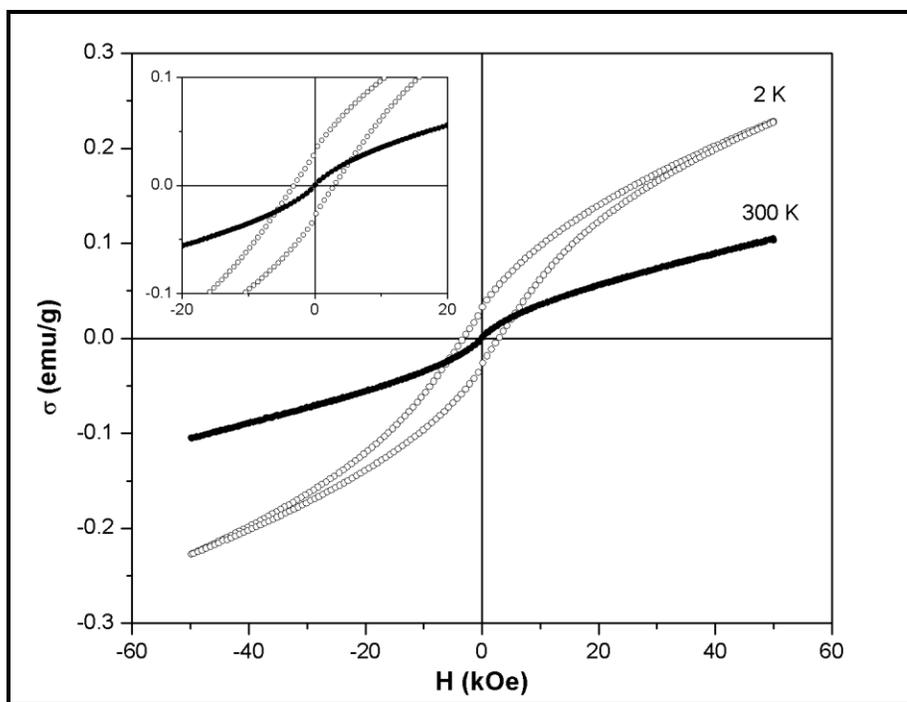
Por otro lado, se ha reportado, además, que el polisacárido CMC es capaz de formar complejos de coordinación con cationes de metales de transición, a partir de los cuales es posible la síntesis *in situ* de nanopartículas metálicas a partir de una reacción de desplazamiento y reemplazo del catión Na [45, 51]. Debido a ello, en la literatura se sugiere que la adición de sales inorgánicas a sistemas acuosos de CMC + CTAB reduce la atracción electrostática entre los radicales carboxilato del polisacárido y la cabeza polar del surfactante, en virtud de la interacción competitiva entre cationes  $CTA^+$  y cationes metálicos [50]. Como es de esperarse, este fenómeno conlleva a que una menor cantidad de cadenas de surfactante puedan acomplejarse con las cadenas de CMC, debido a lo cual se puede decir que el grado de interacción entre las cargas opuestas del sistema polielectrolito/surfactante es inversamente proporcional a la concentración de las sales inorgánicas añadidas al sistema [50]. Más aún, a ciertas concentraciones de sales inorgánicas en sistemas polielectrolito/surfactante como este, la presencia de cationes metálicos afecta la topología de agregados de CMC + CTAB, modificando su simetría y tamaño [50]. Este fenómeno se esquematiza en la Figura 23, mostrando la manera en que los agregados de cadenas de CMC alteran su morfología en función al incremento en la concentración de sales inorgánicas y del surfactante CTAB, a las temperaturas a las que se obtienen las disoluciones precursoras (30 °C), así como a la que da lugar la reacción de síntesis de la magnetita (80 °C).

Lo anterior hace suponer que, a medida que la reacción de síntesis tiene lugar a más altos contenidos de cationes en la disolución precursora, la interacción entre la cabeza polar del CTAB y los radicales  $-COO^-$  de la CMC es superada

por la afinidad entre estos últimos y los iones metálicos, logrando, a ciertas relaciones de CTAB y cationes metálicos, la formación de agregados de CMC en donde nuclean y se estabilizan nanopartículas de magnetita. Más aún, como se discutió anteriormente en este apartado, la probable interacción entre la cabeza polar del CTAB y la superficie de las nanopartículas de magnetita pudiera contribuir a su estabilización e incluso inhibir la interacción entre éstas y las cadenas de CMC, lo cual explicaría las variaciones observadas por TEM en cuanto a morfología y tamaño de las nanopartículas obtenidas a altos contenidos de magnetita o CTAB.

### **3.4. Propiedades magnéticas de los materiales desarrollados**

La Figura 24 muestra las curvas de magnetización en función del campo magnético, obtenidas de la composición 0.25F-50C a temperaturas de 2 y 300 K, luego de ser sometidos a un enfriamiento a un campo aplicado igual a cero. Como se observa, la curva obtenida a 2 K muestra un comportamiento acorde al de un material ferromagnético, con una coercitividad  $H_C = 3.22$  kOe, una remanencia  $\sigma_R = 0.03$  emu/gr, así como una magnetización de saturación  $\sigma_S = 0.34$  emu/gr (véase inserto de la Figura 24); es importante señalar que, la magnetización de este material fue estimada a partir de la extrapolación a campo infinito de su curva de magnetización inicial. De estos resultados se puede deducir que la razón de remanencia,  $\sigma_R/\sigma_S = 0.09$ , es mucho menor a la reportada para sistemas de nanopartículas con anisotropía cúbica ( $\sigma_R/\sigma_S \approx 0.8$ ), así como también a la esperada para aquellos de nanopartículas con anisotropía uniaxial ( $\sigma_R/\sigma_S \approx 0.5$ ) [27, 63-65]. La reducción en la magnitud de  $\sigma_R/\sigma_S$  ha sido atribuida por otros autores a la existencia de fenómenos superficiales que tienden a incrementar la magnitud de la anisotropía en nanopartículas magnéticas, especialmente en aquellas de óxidos ferrimagnéticos, tales como las ferritas de cobalto y manganeso [63, 65].

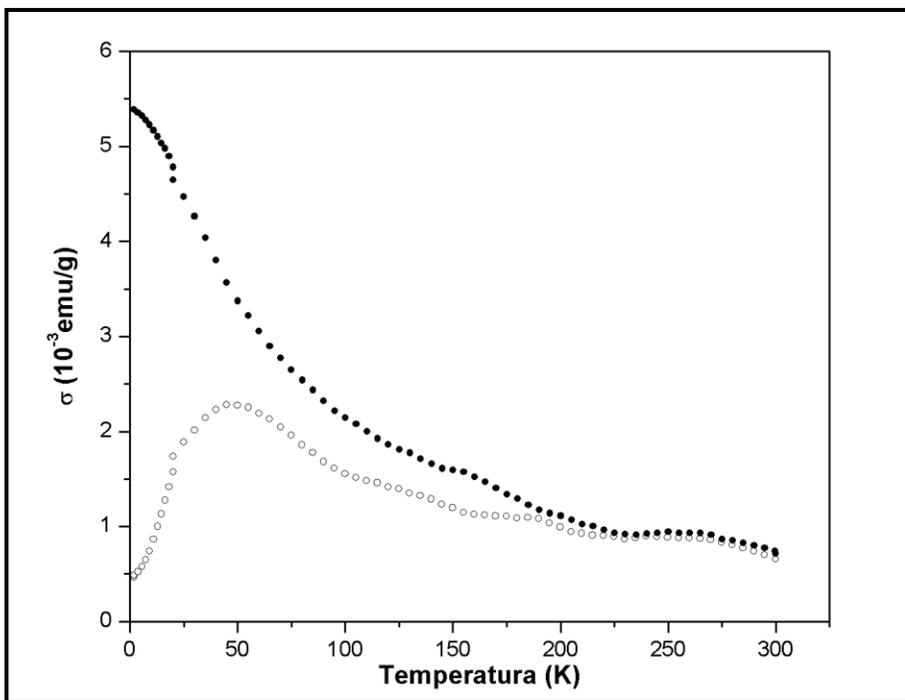


**Figura 24.** Curvas de magnetización en función del campo aplicado, obtenidas de la composición 0.25F-50C a las temperaturas indicadas. El inserto en el grafico muestra una ampliación del comportamiento de ambas curvas en el intervalo señalado. La magnitud de los ejes del inserto es la misma que la mostrada en el gráfico.

En este sentido, se ha reportado que debido a su tamaño, una gran cantidad de cationes pueden presentar coordinación incompleta en su superficie, lo cual desvía el orden magnético de dichas nanopartículas [66]. Se ha propuesto que dicha desviación puede representarse a manera de momentos magnéticos superficiales que se acoplan de manera no co-lineal con el núcleo ferrimagnético en nanopartículas de ferritas espinela [67-70]. En consecuencia, el perfil de magnetización en nanopartículas ferrimagnéticas no es uniforme, siendo los momentos magnéticos superficiales menos magnetizados que los que conforman el núcleo de las nanopartículas. Lo anterior es observado en la Figura 24, a manera de una evidente falta de saturación en la curvas obtenidas a 2 y 300 K, a una magnitud de campo aplicado tan alta como 50 kOe. Siguiendo el modelo antes descrito, este comportamiento puede ser explicado de la siguiente manera [71]. Por encima de cierta magnitud de campo aplicado, el núcleo magnético de las nanopartículas es capaz de orientarse, y

eventualmente saturarse, en el sentido del campo magnético. Por encima de dicho magnitud, cualquier incremento en el campo aplicado conducirá a la respuesta de los momentos magnéticos superficiales, los cuales no son capaces de orientarse totalmente en el sentido del campo aplicado, o incluso de manera co-lineal con su núcleo saturado [67]. Lo anterior provoca una disminución en la magnetización de saturación en sistemas de nanopartículas ferrimagnéticas, con respecto a su contraparte en bulto, la cual es proporcional al incremento en la magnitud de su relación superficie/volumen, o incluso a la ausencia de la misma a magnitudes de campo magnético considerablemente altas [71].

Por otro lado, como se observa en la Figura 24, la curva obtenida a 300 K muestra una total ausencia de características histeréticas, lo cual puede ser entendido, como la respuesta de las nanopartículas bajo su correspondiente régimen superparamagnético. Como se explico en el capítulo 1 de este trabajo, a medida que el tamaño de partícula disminuye, la barrera energética que mantiene estable la orientación del momento magnético de las nanopartículas, comienza a ser equiparada por la energía térmica introducida al sistema a medida que la temperatura se acerca a su correspondiente temperatura de bloqueo ( $T_B$ ). A temperaturas por encima de  $T_B$ , las vibraciones térmicas inducidas en el sistema provocan la fluctuación del momento magnético de las nanopartículas, mismo que es capaz de “saltar” entre distintos estados metaestables de magnetización, lo cual conduce a una ausencia de histéresis magnética en una medida de magnetización en función del campo.



**Figura 25.** Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas a un campo constante de 100 Oe de la composición 0.25F-50C.

La Figura 25 muestra las curvas de la magnetización en función de la temperatura a un campo constante de 100 Oe, obtenidas de la composición 0.25F-50C luego de un enfriamiento a campo igual cero (ZFC) y a un enfriamiento a la magnitud del campo antes indicada (FC). Como se observa, la curva ZFC muestra un incremento en la magnitud de la magnetización a medida que la temperatura aumenta hasta llegar a un máximo, luego del cual ésta comienza a decaer. Este comportamiento puede explicarse de la siguiente manera [11]. A bajas temperaturas, el momento magnético de las nanopartículas se encuentra bloqueado sobre su eje anisotrópico. Sin embargo, a medida que la temperatura aumenta, la energía térmica agregada al sistema equipara a la energía que mantiene bloqueada la dirección del momento magnético. En virtud de ello, a medida que la temperatura aumenta, el momento magnético de cada nanopartícula es capaz de re-orientarse lejos de su eje anisotrópico y alinearse en el sentido del campo aplicado. Siguiendo este razonamiento, el incremento de la magnetización, observado en la curva ZFC,

corresponde a la relajación del momento magnético de las nanopartículas sobre su barrera anisotrópica, misma que, en promedio, es superada en todas las nanopartículas a la temperatura en la que dicha curva exhibe su máximo. La temperatura a la que ocurre el máximo de la curva ZFC, puede, entonces, asignarse como la  $T_B$  del sistema magnético, y para este material es  $T_B = 45$  K. No obstante, a medida que la temperatura aumenta por encima de  $T_B$ , la energía térmica introducida al sistema magnético supera el trabajo realizado por el campo aplicado sobre el momento magnético de las nanopartículas, y en consecuencia su re-orientación es, ahora, dirigida por la fluctuaciones térmicas inducidas sobre éstas. Bajo estas circunstancias, la magnetización global del sistema comenzará a disminuir, tal como lo muestra la curva ZFC.

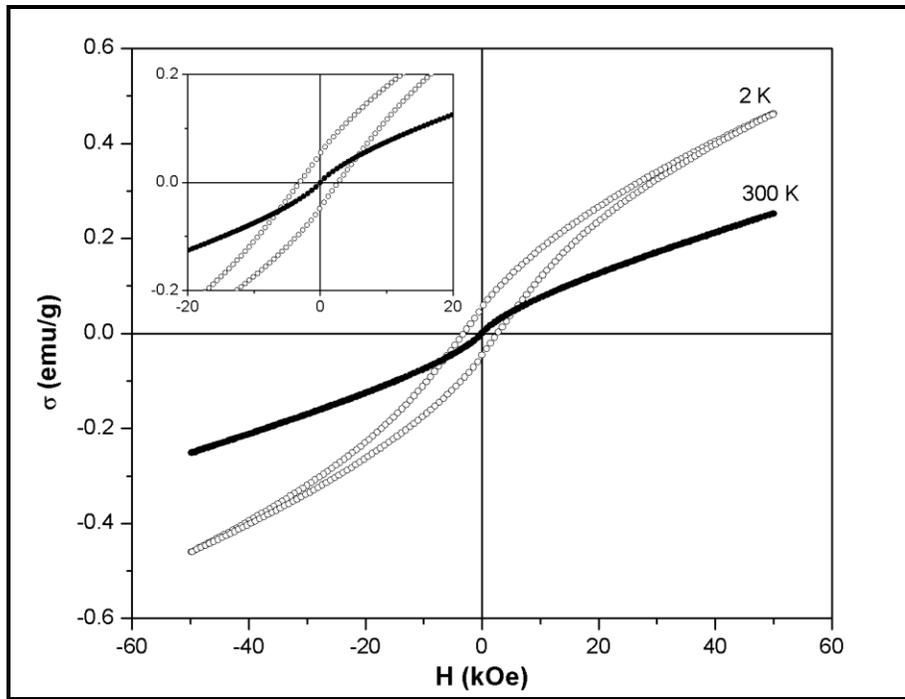
Más aún, como se observa en la Figura 25, la curva ZFC denota dos inflexiones adicionales a la antes asignada como  $T_B$ , a temperaturas de 125 y 185 K, lo cual, siguiendo el razonamiento antes descrito, sugiere la existencia de fenómenos de desbloqueo del momento magnético de al menos dos poblaciones de nanopartículas cuyos tamaños o “entorno magnético” difiere del de la población que se desbloquea a 45 K. Lo anterior se encuentra en concordancia con los resultados obtenidos de los estudios realizados a esta composición por las técnicas de TEM y espectroscopia de infrarrojo, mismos que sugieren como posibles fuentes de estabilización del tamaño de partícula a la estérica brindada por la matriz de CMC y la estabilización electro-estérica provista por el CTAB, vía el decorado de la superficie de las nanopartículas con las moléculas de dicho surfactante. En virtud de ello, la respuesta magnética de aquellas nanopartículas inmersas en la matriz de CMC podría estar dirigida por la interacción entre sus momentos, mientras que en aquellas estabilizadas por las moléculas de CTAB podrían estar exentas de dicha interacción [11, 47].

Asimismo, como se observa en la Figura 25, el comportamiento de la curva FC muestra una notable irreversibilidad con respecto al descrito por la curva ZFC, misma que se caracteriza por un incremento en la magnitud de la

magnetización a temperaturas por debajo de  $T_B$ . Como se sugiere en la literatura, esta irreversibilidad puede entenderse como la respuesta de conjunta del momento magnético de las nanopartículas que se encuentra bloqueado en el sentido del campo aplicado durante el FC y de momentos magnéticos superficiales que son paulatinamente “congelados” a medida que la temperatura se aproxima a  $T_B$  [72]. En este contexto, a medida que la temperatura disminuye, además de la contribución del momento magnético neto en el núcleo de cada nanopartícula, el momento magnético de cationes superficiales contribuirá a la magnetización del sistema. Este comportamiento ha sido reportado para otros materiales nanoestructurados, tales como nanopartículas de maghemita y materiales híbridos basados en nanopartículas de ferritas de cobalto, manganeso y magnesio en matrices de quitosán [11, 47, 48, 72]. Más aún, como se observa en esta figura, la curva FC muestra un incremento monótono de la magnetización, mismo que a temperaturas por debajo de 20 K disminuye en su pendiente. Como se ha reportado en la literatura, este comportamiento sugiere la existencia de interacciones magnéticas de tipo dipolo-dipolo o incluso de tipo intercambio entre nanopartículas en contacto, mismas que, como se observa en las curvas de magnetización en función del campo, no alteran de manera significativa la respuesta magnética del sistema [73]. Es importante mencionar que este comportamiento es congruente con los resultados obtenidos por TEM y espectroscopia de infrarrojo, así como también lo obtenido del estudio, antes descrito, de la curva ZFC.

La Figura 26 muestra las curvas de magnetización en función del campo magnético, obtenidas de la composición 0.50F-50C a temperaturas de 2 y 300 K. Como se observa en la curva obtenida a 2 K, el material exhibe características histeréticas propias de un material ferromagnético, con  $H_C = 3.22$  kOe, una remanencia  $\sigma_R = 0.06$  emu/gr, así como una magnetización de saturación  $\sigma_S = 0.72$  emu/gr (véase inserto de la Figura 26), calculada a partir de la extrapolación a campo infinito de su curva de magnetización inicial (no mostrada). Como se puede estimar de estos dos últimos resultados, la razón de

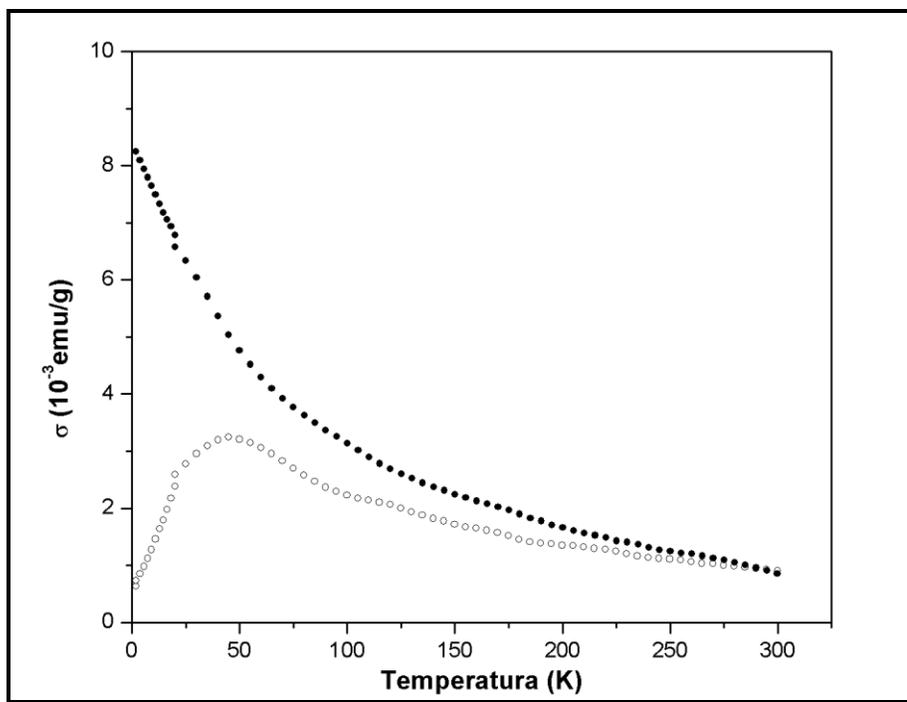
remanencia,  $\sigma_R/\sigma_S = 0.08$ , es menor a la esperada, incluso para un sistema de nanopartículas con anisotropía uniaxial [27, 63-65]. De manera análoga al material 0.25F-50C, la magnitud de  $\sigma_R/\sigma_S$  en este sistema magnético puede atribuirse a la contribución de efectos superficiales sobre el perfil de magnetización de las nanopartículas de magnetita, en virtud de su tamaño (~ 3 nm).



**Figura 26.** Curvas de magnetización en función del campo aplicado, obtenidas de la composición 0.50F-50C a las temperaturas indicadas. El inserto en el grafico muestra una ampliación del comportamiento de ambas curvas en el intervalo señalado. La magnitud de los ejes del inserto es la misma que la mostrada en el gráfico.

Asimismo, como se muestra en la Figura 26, la curva obtenida a 300 K denota ausencia de características histeréticas, lo cual puede atribuirse a que el sistema se encuentra, a esta temperatura, bajo el régimen superparamagnético. Como lo sugiere la curva ZFC de la magnetización en función de la temperatura, obtenida para este material (véase Figura 27),  $T_B = 45$  K. Asimismo, como se observa en esta curva, existen 3 inflexiones adicionales a la designada como  $T_B$ , las cuales ocurren a temperaturas de 115, 165, 210 K. De manera análoga a lo descrito para la composición 0.25F-50C, estas inflexiones

podrían estar asociadas a la manera en que las nanopartículas se encuentran estabilizadas, tal como lo sugieren los resultados obtenidos por TEM y espectroscopia de infrarrojo de esta composición.

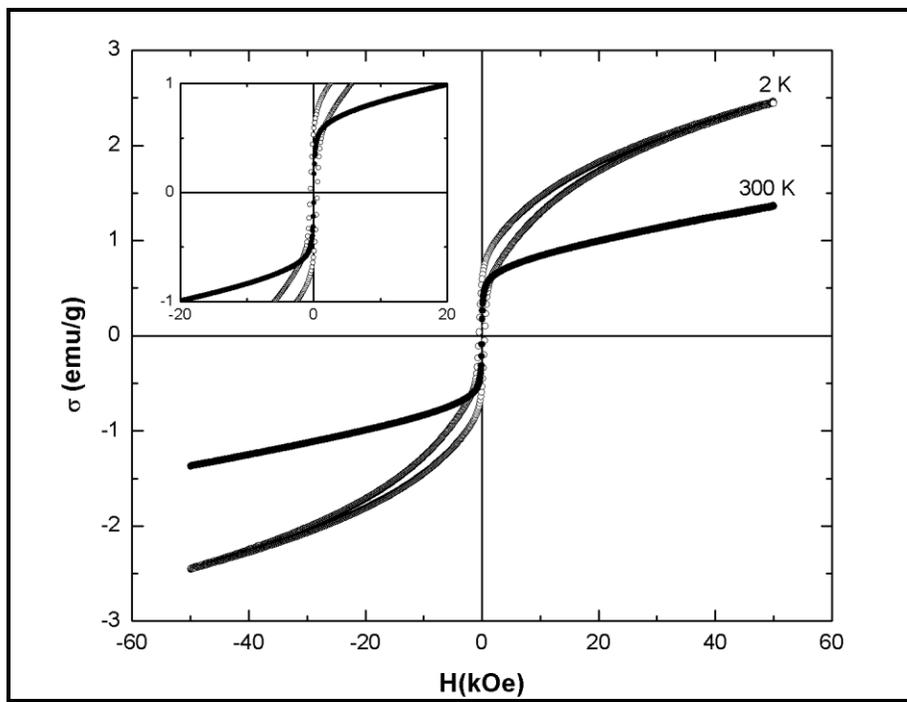


**Figura 27.** Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas a un campo constante de 100 Oe de la composición 0.50F-50C.

Más aún, como lo muestra la Figura 27, existe una marcada irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC de la magnetización en función de la temperatura, lo cual puede ser explicado como la manifestación conjunta de la magnetización del núcleo de las nanopartículas de magnetita y de los momentos magnéticos de cationes en su superficie (véase referencia 27). Asimismo, la curva FC muestra un incremento monótono en la magnetización a medida que la temperatura disminuye, lo cual puede atribuirse a la ausencia de interacciones entre las nanopartículas del sistema. Como se ha reportado en la literatura, el acoplamiento magnético entre nanopartículas tiende a bloquear la reorientación de su momento magnético a bajas temperaturas, vía la imposición de una barrera energética asociada a su interacción, por lo cual en ausencia de

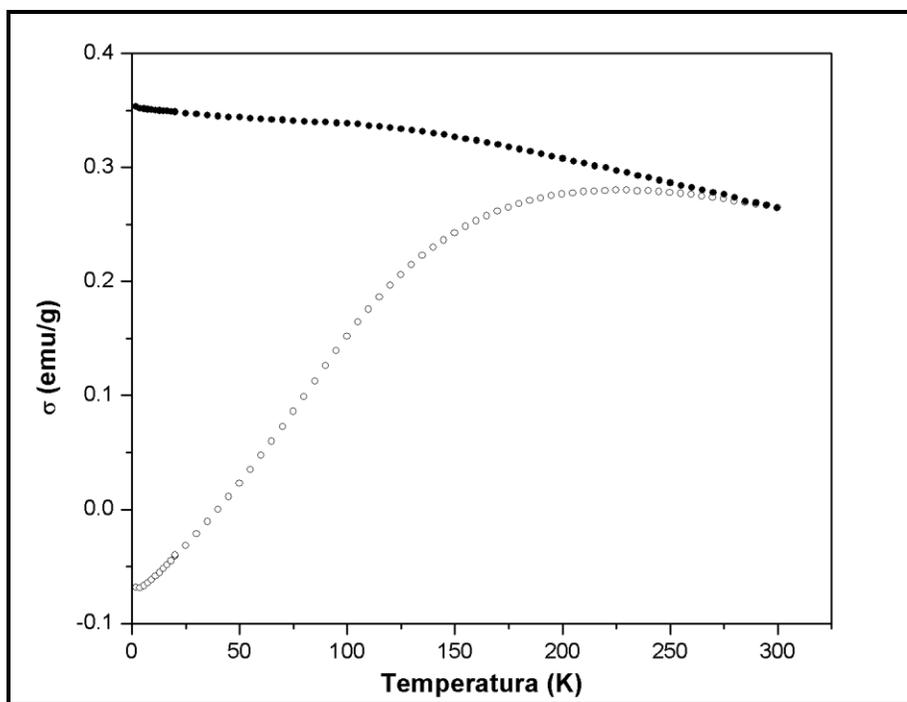
la misma, la magnetización del sistema estará más bien guiada por la respuesta individual de cada nanopartícula [10].

Es importante señalar que estos resultados se encuentran en concordancia con los estudios realizados por TEM, toda vez que en esta composición se observa la formación de agregados de CMC, en los cuales fue posible la formación de nanopartículas de magnetita, cuya distribución de tamaños es estrecha (~ 3 nm), así como también una dispersión homogénea de éstas en la matriz de polisacárido. Más aún, un aspecto importante a destacar es que, aun y cuando en esta composición es posible observar un fenómeno de confinamiento de nanopartículas magnéticas en los agregados de CMC, la estabilización provista por esta matriz es capaz, además, de restringir la interacción magnética entre nanopartículas.



**Figura 28.** Curvas de magnetización en función del campo aplicado, obtenidas de la composición 1.0F-50C a las temperaturas indicadas. El inserto en el gráfico muestra una ampliación del comportamiento de ambas curvas en el intervalo señalado. La magnitud de los ejes del inserto es la misma que la mostrada en el gráfico.

La Figura 28 muestra las curvas de magnetización en función del campo, obtenidas a 2 y 300 K de la composición 1.0F-50C. Como se observa en la curva obtenida a 2 K, el material exhibe un comportamiento acorde al esperado para un ferromagneto, con una  $H_C = 535.93$  Oe y una  $\sigma_R = 0.58$  emu/gr, así como una magnetización de saturación estimada de  $\sigma_S = 3.23$  emu/g. Para este material la razón de remanencia calculada es de  $\sigma_R / \sigma_S = 0.18$ , misma que aunque es mayor a la obtenida de las curvas de magnetización en función del campo de los materiales antes descritos, es inferior a la reportada para sistemas de nanopartículas con anisotropía uniaxial y mucho menor a la reportada para estructuras con anisotropía cúbica [27, 63-65]. Más aún, como se observa en esta curva, existe un decaimiento abrupto de remanencia a campo coercitivos relativamente bajos, lo cual sugiere acoplamiento magnético entre nanopartículas [74]. Asimismo, como se observa en la curva obtenida a 300 K, existe una remanencia de  $\sigma_R = 0.27$  emu/gr, aunque en esta temperatura  $H_C = 0$  Oe. En dicho caso el comportamiento de esta composición no es congruente con el esperado para un sistema de nanopartículas en el régimen superparamagnético, sino con el observado en sistemas de nanopartículas cuya respuesta se encuentra dirigida por el acoplamiento entre sus momentos magnéticos [11, 48]. Como se ha reportado en la literatura, esta contribución provoca que la barrera energética sobre la cual ocurre la reorientación de los momentos magnéticos se incremente en magnitud, razón por lo cual a esta temperatura, la energía térmica introducida al sistema no es capaz de superar la contribución energética asociada a su acoplamiento [11, 48].



**Figura 29.** Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas a un campo constante de 100 Oe de la composición 1.0F-50C.

El fenómeno antes descrito es corroborado a partir del comportamiento observado de las curvas ZFC y FC de la magnetización en función de la temperatura. Como lo muestra la Figura 33, la curva ZFC denota un comportamiento análogo al observado en las composiciones antes descritas, con una diferencia notable en cuanto a su ancho. De acuerdo a la literatura consultada, el ancho de la curva ZFC sugiere la existencia de una distribución amplia de barreras energéticas sobre la cual el momento magnético de las nanopartículas se relaja a medida que la temperatura aumenta [11, 48, 74]. Más aún, de acuerdo a los resultados obtenidos y descritos anteriormente, respecto de las características magnéticas de otras de las composiciones, así como también de los resultados obtenidos por TEM, de esta composición, es posible indicar que el incremento dicha distribución está asociado a una contribución relativa al acoplamiento entre los momentos magnéticos de las nanopartículas. El acoplamiento entre nanopartículas es también observado a manera de un cambio significativo en la pendiente de la curva FC a bajas temperaturas (~100

K). Como se ha reportado en la literatura, el acoplamiento entre el momento magnético de nanopartículas tiende a bloquear la re-orientación de su momento magnético a bajas temperaturas, vía la imposición de una barrera energética asociada a su interacción [74].

De manera análoga a las características observada en otras de las composiciones descritas en este apartado, el comportamiento de la composición 1.0F-50C es congruente con las características morfológicas observadas por TEM, ya que en dicha composición se obtuvieron agregados de nanopartículas de magnetita, razón por la cual el acoplamiento entre sus momentos magnéticos podría ser derivado de interacciones de intercambio.

# CAPÍTULO 4

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 4.1. Conclusiones

De la caracterización realizada por TEM (utilizando técnicas como campo claro, difracción de electrones y campo oscuro anular de ángulo amplio, este último utilizando haz de barrido) se puede asegurar que las nanopartículas sintetizadas presentan una estructura cristalina acorde a la reportada para la magnetita. Estas nanopartículas presentan una morfología cuasi-esférica y tamaños de entre 3 y 12 nm, siendo esto último dependiente de la concentración de surfactante y de sales inorgánicas en la reacción.

Asimismo, como lo sugieren los resultados obtenidos de la caracterización por FTIR, a medida que la reacción de síntesis tiene lugar a más altos contenidos de sales inorgánicas en la disolución precursora, la interacción entre la cabeza polar del CTAB y los radicales  $-\text{COO}^-$  de la CMC es superada por la afinidad entre estos últimos y los cationes metálicos, logrando, bajo ciertas circunstancias, la formación de agregados de CMC en donde nuclean y se estabilizan nanopartículas de magnetita.

Además, se puede inferir que, en virtud de los tamaños de partícula, un gran número de cationes se encuentran en la superficie de las nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , lo cual provoca que su respuesta de magnetización se encuentre dirigida, además de sus características anisotrópicas intrínsecas, por contribuciones relativas al acoplamiento entre el momento magnético de dichos cationes y el de los que componen el núcleo de las nanopartículas (acoplamiento núcleo/superficie). Más aún, como lo demostraron los resultados de la caracterización magnética estática de los materiales híbridos obtenidos, de manera adicional al acoplamiento núcleo/superficie, la respuesta de

magnetización puede encontrarse sujeta a interacciones de intercambio entre nanopartículas, lo cual ocurre a en composiciones cuya concentración de nanopartículas es alta.

En virtud de lo anterior se puede asegurar que es posible la síntesis de materiales híbridos de nanopartículas magnéticas de magnetita estabilizadas en nanorecipientes de carboximetil-celulosa, partiendo de reacciones de hidrólisis de sales inorgánicas de Fe(II) y Fe(III), disueltas en dispersiones coloidales de dicho polisacárido. Más aún, se puede establecer que las características cristalinas, morfológicas y magnéticas de los materiales híbridos sintetizados se encuentran relacionadas a la fuente de estabilización del tamaño de partícula, la cual, como lo sugieren los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización empleadas, pudiera ser de naturaleza estérica, brindada por la matriz de CMC dentro de la cual las partículas nuclean y crecen, y electrostérica, provista por las cadenas de CTAB que podrían estar decorando la superficie de las nanopartículas. Tal como se obtuvo de la caracterización de los materiales híbridos sintetizados, lo anterior es función tanto de la concentración de cationes en el medio de reacción, como de la concentración de surfactante empleada en su síntesis.

#### **4.2. Recomendaciones**

En virtud de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se recomienda realizar estudios de tensión superficial a disoluciones de CMC/CTAB a diferentes temperaturas, por debajo y encima de la temperatura a la cual se llevo a cabo la reacción de síntesis de los materiales aquí reportados, así como a disoluciones de CMC/CTAB a diferentes concentraciones de sales en disolución (cloruros férrico y ferroso) a fin de corroborar el modelo propuesto en este trabajo, a acerca del mecanismo de formación de los materiales híbridos desarrollados. Lo anterior, sin duda, ayudará a establecer las condiciones de favorezca un mejor control de la morfología, tamaño y dispersión de los agregados de CMC/CTAB y de las nanopartículas de magnetita e incluso de otras ferritas espinela.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, and R. N. Muller, Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications, *Chem. Rev.*, 108, 2064–2110, (2008).
2. J. C. Kyler, Core-shell Nanoparticles: Synthesis, Design, and Characterization, Thesis of degree of Doctor of Philosophy at Virginia Commonwealth University, (2010).
3. Modern magnetic materials, principles and applications, ed. R. C. O'Handley, John Wiley & Sons Inc., New York (2000).
4. Materials Science and Engineering, An Introduction, ed. W. D. Callister Jr., 7<sup>o</sup> edición, John Wiley & Sons, Inc., New York (2007).
5. Electronic Properties of Materials, Rolf E. Hummel, 3<sup>rd</sup> ed., Springer-Verlag New York, Inc., (2001).
6. Modern ferrite technology, ed. A. Goldman, Spinger Science+Business Media, New York (2006).
7. Introducción a la Física del Estado Sólido, 2da. Ed., Charles Kittel, Ed. Reverte, S.A., Barcelona-México, (1975).
8. Q. Song and Z. J. Zhang, Correlation between Spin-Orbital Coupling and the Superparamagnetic Properties in Magnetite and Cobalt Ferrite Spinel Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, No. 23, (2006).
9. M. A. Garza-Navarro, Protocolo del Proyecto Materiales Híbridos Nanoestructurados en Matriz de Polisacárido, (2010).
10. D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, Magnetic properties of nanostructured materials, *Chem. Mater.* 8, 1770 (1996).
11. M. A. Garza-Navarro, Desarrollo de compósitos quitosán/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y descripción de su viscoelasticidad magnética, Tesis Doctorado, UANL-FIME (2009).

- 12.A. Tavakoli, M. Sohrabi, and A. Kargari, A Review of Methods for Synthesis of Nanostructured Metals with Emphasis on Iron Compounds, *Chem. Pap.* 61(3)151—170, (2007).
- 13.D. Nagesha, H. Devalapally, S. Sridhar, and M. Amiji, Multifunctional Magnetic Nanosystems for Tumor Imaging, Targeted Delivery, and Thermal Medicine, V. Torchilin (ed.), *Multifunctional Pharmaceutical Nanocarriers*, Springer Science + Business Media, LLC, (2008).
- 14.Chao Liu, Bingsuo Zou, A. J. Rondinone, and Z. J. Zhang, Chemical Control of Superparamagnetic Properties of Magnesium and Cobalt Spinel Ferrite Nanoparticles through Atomic Level Magnetic Couplings, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, No. 26, (2000).
- 15.Z.Z. Xu et al., Encapsulation of nanosized magnetic iron oxide by polyacrylamide via inverse miniemulsion polymerization *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 277, 136–143, (2004).
- 16.M. A. Bakar et al., A simple synthesis of size-reduce magnetite nanocrystals via aqueous to toluene phase-transfer method, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 314, 1-6, (2007).
- 17.B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, and C. J. O'Connor, Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, *Chem. Rev.*, 104, 3893-3946, (2004).
- 18.X.-F. Qu, Q.-Z. Yao, G.-T. Zhou, S.-Q. Fu and J.-L. Huang, Formation of Hollow Magnetite Microspheres and Their Evolution into Durian-like Architectures, *J. Phys. Chem. C* 114, 8734-8740 (2010).
- 19.Yeong Il Kim, Don Kim, Choong Sub Lee, Synthesis and characterization of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method, *Physica B* 337, 42–51, (2003).
- 20.G. Baldi, D. Bonacchi, C. Innocenti, G. Lorenzi, C. Sangregorio, Cobalt ferrite nanoparticles: The control of the particle size and surface state and their effects on magnetic properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 311, 10–16, (2007).

21. O. Carp et al., Coordination compounds containing urea as precursors for oxides - A new route of obtaining nanosized  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , *Materials Chemistry and Physics* 101, 142–147, (2007).
22. D. Caruntu, G. Caruntu, Yuxi Chen, C. J. O'Connor, G. Goloverda, and V. L. Kolesnichenko, Synthesis of Variable-Sized Nanocrystals of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  with High Surface Reactivity, *Chem. Mater.*, 16, 5527-5534, (2004).
23. W. Jiang et al., Preparation and properties of superparamagnetic nanoparticles with narrow size distribution and biocompatible *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 283, 210–214, (2004).
24. A.C.F.M. Costa et al., Ni–Zn–Sm nanopowder ferrites: Morphological aspects and magnetic properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320, 742–749, (2008).
25. S. Lian et al., Synthesis of magnetite nanorods and porous hematite nanorods, *Solid State Communications* 129, 485–490, (2004).
26. *Fundamentals of magnetism*, ed. M. Getzlaff, Springer-Verlag, Berlin, (2008).
27. V. L. Calero-DdelC and C. Rinaldi, Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) nanoparticles, *J. Magn. Mater.* 314, 60-67 (2007).
28. Shouheng Sun, Hao Zeng, David B. Robinson, Simone Raoux, Philip M. Rice, Shan X. Wang, and Guanxiong Li, Monodisperse  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles, *J. AM. CHEM. SOC.*, 126, 273-279, (2004).
29. N. Bao, L. Shen, Wei An, P. Padhan, C. H. Turner, and A. Gupta, Formation Mechanism and Shape Control of Monodisperse Magnetic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanocrystals, *Chem. Mater.*, 21, 3458–3468, (2009).
30. Yuan-hui Zheng, Yao Cheng, Feng Bao, Yuan-sheng Wang, Synthesis and magnetic properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles, *Materials Research Bulletin*, (2005).
31. D. S. Mathew, R.-S. Juang, An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, *Chemical Engineering Journal* 129, 51–65, (2007).

32. L. Brannon-Peppas, *Polymers in controlled drug delivery*, MPBM, 34 (1997).
33. *Magnetic Nanoparticles*, Ed. Sergey P. Gubin, Wiley-VCH, (2009).
34. Zhongbing Huang and Fangqiong Tang, Preparation, structure, and magnetic properties of polystyrene coated by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science* 275, 142–147, (2004).
35. Zhongbing Huang, Fangqiong Tang, Lin Zhang, Morphology control and texture of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle-coated polystyrene microspheres by ethylene glycol in forced hydrolysis reaction, *Thin Solid Films* 471, 105–112, (2005).
36. M. C. Urbina, S. Zinoveva, T. Miller, C. M. Sabliov, W. T. Monroe, and C. S. S. R. Kumar, Investigation of Magnetic Nanoparticle-Polymer Composites for Multiple-controlled Drug Delivery, *J. Phys. Chem. C*, 112, 11102–11108, (2008).
37. Liangchao Li, Jing Jiang, Feng Xu, Novel polyaniline-LiNi<sub>0.5</sub>La<sub>0.02</sub>Fe<sub>1.98</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites prepared via an in situ polymerization, *European Polymer Journal* 42, 2221–2227, (2006).
38. Xin-Hao Li, Dong-Hui Zhang, and Jie-Sheng Chen, Synthesis of Amphiphilic Superparamagnetic Ferrite/Block Copolymer Hollow Submicrospheres, *J. AM. CHEM. SOC.*, 128, 8382-8383, (2006).
39. Xianqiao Liu, Yueping Guan, Zhiya Ma, and Huizhou Liu, Surface Modification and Characterization of Magnetic Polymer Nanospheres Prepared by Miniemulsion Polymerization, *Langmuir*, 20, 10278-10282, (2004).
40. Ting-Yu Liu, Shang-Hsiu Hu, Kun-Ho Liu, Dean-Mo Liu, San-Yuan Chen, Preparation and characterization of smart magnetic hydrogels and its use for drug release, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 304, e397–e399, (2006).
41. Shuyan Gao, Youguo Shi, Shuxia Zhang, Kai Jiang, Shuxia Yang, Zhengdao Li, and Eiji Takayama-Muromachi, *Biopolymer-Assisted Green*

- Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles and Their Magnetic Properties, *J. Phys. Chem. C*, 112, 10398–10401, (2008).
42. Hiroshi Shiho, and Nobuo Kawahashi, Iron Compounds as Coatings on Polystyrene Latex and as Hollow Spheres, *Journal of Colloid and Interface Science* 226, 91–97 (2000).
43. S. Si, A. Kotal, T. K. Mandal, S. Giri, H. Nakamura and T. Kohara, Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes, *Chem. Mater.* 16, 3489-3496 (2004).
44. F. He, D. Zhao, J. Liu and C. B. Roberts, Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46, 29-34 (2007).
45. M. N. Nadagouda and R. S. Varma, Synthesis of thermally stable carboxymethyl cellulose/metal biodegradable nanocomposites for potential biological applications, *Biomacromol.* 8, 2762-2767 (2007).
46. M. J. Laudenslager, J. D. Schiffman and C. L. Schauer, Carboxymethyl chitosan as a matrix material for platinum, gold, and silver nanoparticles, *Biomacromol.* 9, 2682-2685 (2008).
47. M. A. Garza-Navarro, A. Torres-Castro, D. I. García-Gutiérrez, L. Ortiz-Rivera, Y. C. Wang, V. A. González-González, “Synthesis of Spinel-Metal-Oxide/Biopolymer Hybrid Nanostructured Materials”, *J. Phys. Chem. C* 114, 17574 (2010).
48. M. Garza-Navarro, V. A. González-González, A. Torres-Castro, M. Hinojosa, A. García-Loera, M. José-Yacamán, “Elaboration of superparamagnetic cobalt-ferrite nanocomposites from films of chitosan chelates”, *J. Appl. Polym. Sci.* 117, 785 (2010).
49. J. Liu, F. He, T. M. Gunn, D. Zhao and C. B. Roberts, Precise seed-mediated growth and size-controlled synthesis of palladium nanoparticles using a green chemistry approach, *Langmuir* 25, 7116-7128 (2009).
50. T. Chakraborty, I. Chakraborty, S. Ghosh, Sodium Carboxymethylcellulose-CTAB Interaction: A Detailed Thermodynamic

Study of Polymer-Surfactant Interaction with Opposite Charges, *Langmuir*, 22, 9905-9913 (2006).

51. Junjun Tan, Ruigang Liu, Wen Wang, Wenyong Liu, Ye Tian, Min Wu, and Yong Huang, Controllable Aggregation and Reversible pH Sensitivity of AuNPs Regulated by Carboxymethyl Cellulose, *Langmuir*, 26(3), 2093–2098, (2010).
52. L. B. R. Castro, K. V. Soares, A. F. Naves, A. M. Carmona-Ribeiro, and D. F. S. Petri, Synthesis of Stable Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Particles in the Presence of Carboxymethyl Cellulose, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 7774-7779, (2004).
53. Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, 167, (2003).
54. Surface effects in magnetic nanoparticles, Dino Fiorani, Springer Science+Business Media, Inc, USA, (2005).
55. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Application, 2<sup>nd</sup> Ed., Guozhong Cao, Ying Wang, Ed. World Scientific Publishing Co., USA, (2011).
56. K. His, S. Kung, K. Hayes, Fourier transform infrared spectroscopic study of the adsorption of cetyltrimethylammonium bromide and cetylpyridinium chloride on silica, *Langmuir* 9, 263-267 (1993).
57. T. K. Sau and C. J. Murphy, Self-Assembly Patterns Formed upon Solvent Evaporation of Aqueous Cetyltrimethylammonium Bromide-Coated Gold Nanoparticles of Various Shapes, *Langmuir* 21, 2923-2929 (2005).
58. W. Cheng, S. Dong, E. Wang, Synthesis and Self-Assembly of Cetyltrimethylammonium Bromide-Capped Gold Nanoparticles, *Langmuir* 19, 9434-9439 (2003).
59. S. K. Mehta, S. Kumar, S. Chaudhary, K. K. Bhasin, M. Gradzielski, Evolution of ZnS Nanoparticles via Facile CTAB Aqueous Micellar

- Solution Route: A Study on Controlling Parameters, *Nanoscale Res. Lett.* 4, 17-28 (2009).
60. F. Chen, Q. Gao, G. Hong and J. Ni, Synthesis of magnetite core-shell nanoparticles by surface-initiated ring-opening polymerization of L-lactide, *J. Magn. Magn. Mater.* 320, 1921-1927 (2008).
61. A. Zhu, L. Yuan and T. Liao, Suspension of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles stabilized by chitosan and o-carboxymethylchitosan, *Int. J. Pharm.* 350, 361-368 (2008).
62. K. Donadel, M. D. V. Felisberto, V. T. Fávere, M. Rigoni, N. J. Batistela and M. C. M. Laranjeira, Synthesis and characterization of the iron oxide magnetic particles coated with chitosan biopolymer, *Mater. Sci. Eng., C* 28, 509-514 (2008).
63. K. Maaz, A. Mumtaz, S. K. Hasanain and A. Ceylan, 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 (2007).
64. J. L. López, H.-D. Pfannes, R. Paniago, J. P. Sinnecker and M. A. Novak, 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 (2008).
65. T. Ibusuki, S. Kojima, O. Kitakami, Y. Shimada, Magnetic anisotropy and behaviors of Fe nanoparticles, *IEEE Trans. Magn.* 37 (4) (2001) 2223.
66. R.H. Kodama, Magnetic nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 200 (1999) 359.
67. J. M. D. Coey, Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferromagnetic crystallites, *Phys. Rev. Lett.* 27, 1140 (1971).
68. D. Lin, A. C. Nunes, C. F. Majkrzak, A. E. Berkowitz, 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 (1995).
69. F. Gazeau, E. Dubois, M. Hennion, R. Perzynski, Y. L. Raikher, Quasi-elastic neutron scattering on  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, *Europhys. Lett.* 40, 575 (1997).

70. 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).
71. R. D. K. Misra, S. Gubbala, A. Kale, W. F. Egelhoff, A comparison of the magnetic characteristics of nanocrystalline nickel, zinc, and manganese ferrites synthesized by reverse micelle technique, *Mater. Sci. Eng., B* 111, 164 (2004).
72. B. Martínez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, Low Temperature Surface Spin-Glass Transition in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.* 80, 181 (1998).
73. D. Altbir, J. d'Albuquerque e Castro, P. Vargas, Magnetic coupling in metallic granular systems, *Phys. Rev. B* 54, 6823 (1996).
74. B. Martínez, A. Roig, X. Obradors, E. Molins, A. Rouanet and C. Monty, 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).
75. S. Trabelsi, E. Raspaud, D. Langevin, Co-adsorption of Carboxymethyl-Cellulose and Cationic Surfactants at the Air-Water Interface, *Langmuir* 23, 10053 (2007).

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Ilustración cualitativa del comportamiento de la coercitividad $H_c$ en sistemas de partículas ultrafinas en relación al cambio en el tamaño de partícula.	12
<b>Figura 2.</b> Lazos de histéresis magnética obtenidos a diversas temperaturas de un sistema de nanopartículas de ferrita de manganeso estabilizadas en quitosán.	14
<b>Figura 3.</b> Mecanismo de formación de nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos por síntesis en microemulsión utilizando micelas inversas.	20
<b>Figura 4.</b> Esquemático de los dos tipos de subceldas asociados a la estructura de la espinela.	31
<b>Figura 5.</b> Distancias interatómicas y ángulos en la estructura espinela para diferentes tipos de interacciones entre sitios de red.	32
<b>Figura 6.</b> Distribución de los momentos magnéticos para los iones $Fe^{2+}$ y $Fe^{3+}$ en una celda unidad de $Fe_3O_4$ . Cada flecha representa la orientación del momento magnético de uno de los cationes.	33
<b>Figura 7.</b> Estructura molecular de la celulosa y de uno de sus derivados, la carboximetil-celulosa.	34
<b>Figura 8.</b> Representación esquemática de la formación de complejos de coordinación entre CMC y el surfactante catiónico CTAB.	37
<b>Figura 9.</b> Metodología empleada para la síntesis de los MHN.	48
<b>Figura 10.</b> Lavado y secado de muestras (composición 0.50F-50C).	48
<b>Figura 11.</b> Imágenes de TEM de la composición 0.25F-50C que muestran en a) y b) nanopartículas estabilizadas en la matriz de CMC observadas a 245kX y 790kX respectivamente. c) Imagen de campo oscuro anular de ángulo amplio con haz de barrido en la que se muestran nanopartículas estabilizadas en la matriz de CMC. En d) se muestra un patrón de DE de una zona de la misma composición.	52
<b>Figura 12.</b> Imágenes de TEM de la composición 0.50F-50C que muestran en a) y b) nanopartículas estabilizadas en agregados de CMC observadas a 16.5kX y 69kX respectivamente. c) Imagen de campo oscuro anular de ángulo amplio con haz de barrido en la que se muestran nanopartículas estabilizadas en agregados de CMC. En d) se muestra un patrón de DE de una zona de la misma composición.	53
<b>Figura 13.</b> Imágenes de TEM de la composición 0.75F-50C que muestran en a), b) y c) nanopartículas estabilizadas en agregados de CMC observadas a 145kX, 115kX y 380kX respectivamente. En d) se muestra un patrón de DE de una zona de la misma composición.	54
<b>Figura 14.</b> Imágenes de TEM de la composición 1.0F-50C que muestran en a) y b) nanopartículas estabilizadas en agregados de CMC observadas a 87kX y 620kX respectivamente.	55
<b>Figura 15.</b> Imágenes de TEM de la composición 0.25F-100C que muestran en a) y b) nanopartículas estabilizadas en matriz de CMC observadas a 69kX y 185kX	56

respectivamente. En c) se muestra un patrón de DE de una zona de la misma composición.

**Figura 16.** Imágenes de TEM de la composición 0.50F-100C que muestran en a), b) y c) nanopartículas estabilizadas en matriz de CMC observadas a 87kX, 145kX y 1000kX respectivamente. En d) se muestra un patrón de DE de una zona de la misma composición.

57

**Figura 17.** Imágenes de TEM de la composición 0.75F-100C que muestran en a) y b) aglomerados de nanopartículas embebidos en matriz de CMC observadas a 145kX y 620kX respectivamente. c) Imagen de campo oscuro anular de ángulo amplio con haz de barrido en la que se muestran nanopartículas estabilizadas en matriz de CMC. En d) se muestra un patrón de DE de una zona de la misma composición.

58

**Figura 18.** Imágenes de TEM de la composición 1.0F-100C que muestran en a) y c) aglomerados de nanopartículas embebidos en matriz de CMC observadas a 145kX y 620kX respectivamente. En b) se muestran nanopartículas dispersas estabilizadas en CMC observadas a 145kX. En d) se muestra un patrón de DE de una zona de la misma composición.

59

**Figura 19.** Espectro de FTIR obtenido del CMC utilizado en este trabajo de investigación.

61

**Figura 20.** Espectro de FTIR obtenido del surfactante, CTAB, utilizado en este trabajo de investigación.

62

**Figura 21.** Espectros de FTIR obtenido de las composiciones (de abajo hacia arriba): 0.25F-50C, 0.50F-50C, 0.75F-50C y 1.0F-50C.

63

**Figura 22.** Espectros de FTIR obtenido de las composiciones (de abajo hacia arriba): 0.25F-100C, 0.50F-100C, 0.75F-100C y 1.0F-100C.

66

**Figura 23.** Esquema del mecanismo de formación de los materiales híbridos desarrollados.

67

**Figura 24.** Curvas de magnetización en función del campo aplicado, obtenidas de la composición 0.25F-50C a las temperaturas indicadas. El inserto en el gráfico muestra una ampliación del comportamiento de ambas curvas en el intervalo señalado. La magnitud de los ejes del inserto es la misma que la mostrada en el gráfico. Espectros de FTIR obtenido de las composiciones (de abajo hacia arriba): 0.25F-50C, 0.50F-50C, 0.75F-50C y 1.0F-50C.

70

**Figura 25.** Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas a un campo constante de 100 Oe de la composición 0.25F-50C.

72

**Figura 26.** Curvas de magnetización en función del campo aplicado, obtenidas de la composición 0.50F-50C a las temperaturas indicadas. El inserto en el gráfico muestra una ampliación del comportamiento de ambas curvas en el intervalo señalado. La magnitud de los ejes del inserto es la misma que la mostrada en el

75

gráfico.

**Figura 27.** Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas a un campo constante de 100 Oe de la composición 0.50F-50C. 76

**Figura 28.** Curvas de magnetización en función del campo aplicado, obtenidas de la composición 1.0F-50C a las temperaturas indicadas. El inserto en el grafico muestra una ampliación del comportamiento de ambas curvas en el intervalo señalado. La magnitud de los ejes del inserto es la misma que la mostrada en el gráfico. 77

**Figura 29.** Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas a un campo constante de 100 Oe de la composición 1.0F-50C. 79

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla I.</b> Composiciones de material híbrido CMC/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> sintetizados.	43
<b>Tabla II.</b> Cantidad en peso de los precursores utilizados para la síntesis de materiales híbridos nanoestructurados CMC/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .	44
<b>Tabla III.</b> Concentración de las disoluciones precursoras utilizadas para la síntesis de los materiales híbridos.	45
<b>Tabla IV.</b> Asignación de bandas observadas en las composiciones con concentración de CTAB de 5 mg/mL.	64
<b>Tabla V.</b> Asignación de bandas observadas en las composiciones con concentración de CTAB de 10 mg/mL.	65