

# Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.

Maestría en Ciencia de los Materiales.

# TESIS

# Síntesis y Caracterización de Nanoparticulas Monodispersas de Magnetita y Magnetita Cobaltada.

# PRESENTA:

# Ing. Eutiquio Barrientos Juárez



1.	RE	SUMEN	5			
2	ΙΝΤ	RODUCCION.	6			
3	3 JUSTIFICACION					
4	OB	JETIVO.	8			
5	AN	TECEDENTES.	9			
	5.1	Cristalografía de la Magnetita.	9			
	5.2 5.2	Propiedades Magnéticas de la Magnetita Cobaltada .1 Tipos de Anisotropía	12 14			
	5.3 5.3	Relajación Superparamagnética en la magnetita cobaltada .1 Métodos de preparación de nanopartículas magnéticas	15 16			
	5.4 5.4	Relajación Superparamagnética en fluidos magnéticos 1 Aplicación de los fluidos magnéticos	20 22			
6	MA	TERIALES Y METODOS	26			
	6.1 (TGA	Análisis termogravimétrico y Calorimetría diferencial de barri -DSC)	ido 31			
	6.2	Espectroscopia de Infrarrojo (IR)	32			
	6.3	Difracción de Rayos X (DRX).	33			
	6.4	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).	34			
	6.5	Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)	35			
7	RE	SULTADOS Y DISCUSIONES	36			
	7.1	TGA-DTA	36			
	7.2	IR	38			
	7.3	DRX	39			
	7.4	TEM	41			
	7.5	VSM	45			
8	CO	NCLUSIONES.	47			
9	TR	ABAJO FUTURO	48			
10	AG	RADECIMIENTOS.	48			
11	RE	FERENCIAS	49			
IN	DICE	DE FIGURAS.				
Fig	g. 5. 1 a	a) sitios octaédricos, b) sitios tetraédricos	10			
Fig. 5. 2 Celda Unitaria Fig. 5. 3 Octantes inferiores izquierdos de una espinela						
Fig. 5. 4 Barrera de Energía.						
Fig	g. 5.50 a. 6.1∣	סרמזוכם מפ⊥וempo מפ אפומןמכוסח vs. אמנוס מפ ומ particula Mezcla de FeCl₃•6H₂O con aqua H₂O	222 277			
Fiç	g. 6. 2	Mezcla del oleato con etanol y hexano	277			
Fig	g. 6. 3	Perdida de Hexano	288			

Fig. 6. 4 Obtención del complejo oleato de hierro.288Fig. 6. 5 Elementos en la etapa de calentamiento.29



Fig. 6. 6 Diagramas isotérmico y dinámico de la etapa de nucleación y crecimiento	30
Fig. 6. 7 Obtención de nanocristales por precipitación y centrifugación	30
Fig. 6. 8 Difracción de un rayo	33
Fig. 6. 9 Magnetómetro de muestra vibrante	35
Fig.7. 1 TGA-DSC antes de la decomposición térmica.	36
Fig.7. 2 Comparación de muestras contra reactivos	37
Fig.7. 3 Reaccione de los picos exotérmicos	37
Fig.7. 4 M13 (Co <sub>0.1</sub> Fe <sub>2.9</sub> O <sub>4</sub> ) contra reactivos.	38
Fig.7. 5 Muestras comparadas con la base de datos Match	39
Fig.7. 6 Difractogramas de las muestras.	40
Fig.7. 7 Micrografías de la muestra M11 (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), a) 310 kx, b)150 kx	42
Fig.7. 8 Tamaño promedio y desviación estándar de la muestra M11(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), con ajuste	
normal	42
Fig.7. 9 Micrografías de M13 (Co <sub>0.1</sub> Fe <sub>2.9</sub> O <sub>4</sub> ); a) 150 kx, b) 250 kx	43
Fig.7. 10 Tamaño promedio y desviación estándar de la muestra M13 (Co <sub>0.1</sub> Fe <sub>2.9</sub> O <sub>4</sub> ), con	1
ajuste normal.	43
Fig.7. 11 Micrografía de la muestra M14 (Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>2.8</sub> O <sub>4</sub> ), Magnificación de 38 kx	44
Fig.7. 12 Tamaño promedio y desviación estándar de la muestra M14 ( $Co_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ ), con	n
ajuste normal	44
FIG.7. 13 Lazos de histeresis de las muestras M11 (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), M13 (CO <sub>0.1</sub> Fe <sub>2.9</sub> O <sub>4</sub> ) y M14	45
(UO <sub>0.2</sub> Fe <sub>2.8</sub> U <sub>4</sub> )	45

# INDICE DE TABLAS.

Tabla 5. 1 Sitios disponibles y ocupados en la estructura espinela Normal e Inversa	11
Tabla 6. 1 Reactivos para la etapa 1 y etapa 2	26
Tabla 7. 1(Cálculo del tamaño de cristalita)	41



## DEDICATORIA.

Para mis papas que con su ejemplo me han demostrado que a pesar de las situaciones difíciles el amor hacia la familia es lo único que nunca se pierde.

A mi hermano y amigo por ser un ejemplo para mi desde los juegos de niños hasta hoy.

A linda por darme alegría inmensa con la llegada de mis sobrinos. A Priscila por los momentos de alegría recordando que aun tengo la fortuna de poder ser niño.

Y a Mony el amor de mi vida que es la persona que me motiva a seguir preparándome, le doy gracias a su apoyo incondicional en el tiempo que no podía estar a su lado.



# 1. RESUMEN.

El desarrollo de nanocristales ha sido intensamente perseguido no solo por su interés científico fundamental, si no también por sus muchas aplicaciones tecnológicas. La síntesis de nanocristales monodispersos es de vital importancia porque las propiedades de los nanocristales dependen fuertemente de sus dimensiones. En el presente trabajo se sintetizaron nanocristales de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y magnetita cobaltada  $(Co_xFe_{3-x}O_4)$  con x= 0.1 y 0.2 por el método de decomposición térmica, este método es novedoso desde el punto de vista que ocupamos sales metálicas no tóxicas como reactantes. Los nanocristales obtenidos son solvente. fácilmente dispersables en un Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X, microscopia electrónica de transmisión, magnetometría de muestra vibrante, espectroscopia infrarroja, y análisis termogravimétrico. Obtuvimos nanopartículas esféricas monodispersas de 7 nm a 8.5 nm; se midió la magnetización y se observo que cuando aumenta el contenido de cobalto hay una disminución de la magnetización de saturación, también se encontró que las nanopartículas son superparamagnéticas a temperatura ambiente lo cual las hace útiles en aplicaciones biomédicas y tecnológicas. Se observaron las longitudes de onda a las cuales vibran los enlaces Fe-O.



# 2 INTRODUCCION.

Los sistemas monodispersos de nanopartículas magnéticas constituyen el punto de partida para producir fluidos magnéticos, permitiendo desarrollar propiedades controladas haciendo más eficientes sus aplicaciones.

En esta tesis se estudiaron por primera vez nanopartículas monodispersas de magnetita y magnetita cobaltada que permitirán desarrollar fluidos magnéticos con aplicaciones potenciales en el tratamiento de tumores malignos por hipertermia, ya que: 1) se podrá controlar mejor el fluido magnético con un campo magnético aplicado, 2) la generación de calor localizada en el tumor podrá ser más eficiente.



# **3 JUSTIFICACION**

La síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas monodispersas de magnetita cobaltada permitirá desarrollar fluidos magnéticos más eficientes para el tratamiento potencial de tumores por hipertermia. El método que emplearemos para producir nanopartículas cristalinas monodispersas es novedoso desde el punto de vista que se usan sales no tóxicas como agentes reactantes. Se ha comprobado que variando la concentración de reactivos para la síntesis de un material se pueden modificar las propiedades físicas del mismo. Sintetizaremos fluidos magnéticos de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y magnetita cobaltada (Co<sub>x</sub>Fe<sub>3</sub>.  $xO_4$ ) monodispersa introduciendo el ion cobalto para poder aumentar la constante de anisotropía magnetocristalina K, Rosensweig propuso que usando nanopartículas monodispersas y controlando K se pueden sintetizar materiales óptimos para aplicaciones como la hipertermia en donde las partículas producirían calor para poder quemar tumores cancerigenos.

El desarrollo de nanocristales magnéticos uniformes ha sido intensamente perseguido por sus aplicaciones en dispositivos de almacenamiento, ferrofluidos, hipertermia, medicamentos etc. [1].

En el año 2003 se empezaron a sintetizar materiales monodispersos porque se descubrió que tienen un futuro altamente sensible a nanodispositivos magnéticos y aplicaciones biomédicas así que una ruta práctica para sintetizar nanopartículas monodispersas con diámetros menores de 20 nm [2].

Las aplicaciones con un futuro promisorio son las nanopartículas superparamagnéticas basadas en un núcleo de óxidos de hierro (SPION) que pueden ser manipuladas con un campo magnético externo. SPION son cubiertas con materiales biocompatibles y pueden ser funcionales con medicamentos o proteínas. Nanopartículas superparamagnéticas de óxido de hierro tienen núcleos menores a 10 nm con un recubrimiento orgánico o inorgánico. Si el cristal es lo suficientemente pequeño la



energía térmica puede ser suficiente para causar fluctuaciones en las direcciones de la magnetización [3].

Un problema importante es maximizar la absorción específica en hipertermia, lo cual permite una reducción de la dosis aplicada al paciente. Las nanopartículas superparamagnéticas que se han producido en suspensiones son polidispersas. Las nanopartículas están echas de ferritas (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), M= hierro, níquel o cobalto [4].

En gran número de métodos para sintetizar nanoparticulas se ha observado que hay una distribución en el tamaño de partículas y que no es deseable para ciertas aplicaciones, esto es debido a que no todas las partículas tendrán el mismo comportamiento, sino que la distribución hará que se sumen los efectos de cada una de las partículas sin saber a que tamaño de partícula se le atribuye con mayor fuerza alguna propiedad magnética; ya que estas dependen de la forma y tamaño de las partículas [5].

Las nanopartículas magnéticas ofrecen abundantes posibilidades atractivas en biotecnología, podemos mencionar algunas de las ventajas que tienen: están en tamaños que las colocan en dimensione comparables con algunos virus (20-500nm), una proteína (5-50nm) o genes (2nm de ancho y 10nm-100nm de largo); las nanopartículas obedecen a la ley de Coulomb y por lo cual pueden ser manipuladas con un campo magnético externo [6].

En la hipertermia los fluidos magnéticos ofrecen una posibilidad de incrementar la temperatura del tumor de 41 a 46°C y eliminar a las células del tumor [7]. Este calentamiento se hace con un campo magnético alterno basándose en la relajación rotacional de las partículas magnéticas con un solo dominio, dispersadas en una matriz líquida [8]



# 4 OBJETIVO.

El objetivo de la tesis consistió en sintetizar y caracterizar nanopartículas magnéticas monodispersas de magnetita cobaltada.

# 5 ANTECEDENTES.

## 5.1 Cristalografía de la Magnetita.

La magnetita esta dentro de los materiales magnéticos llamados ferritas, estas tienen una estructura denominada espinela debido a que su estructura cristalina esta estrechamente relacionada con el mineral del mismo nombre MgO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y por esta razón es llamada también ferroespinela; la estructura es compleja, en la cual hay 8 moléculas y un total de 8X7 = 56 iones por celda unitaria. La magnetita contiene dos iones: Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>, por lo que podríamos escribir la formula de la magnetita como  $Fe^{2+} O^{-2} Fe^{3+}_2 O^{2-}_3$ . La estructura cristalina de la magnetita o espinela se basa en un arreglo FCC de iones oxígeno, donde los iones hierro ocupan sitios intersticiales seleccionados. Los iones oxigeno están empacados muy cercanamente en una celda cúbica centrada en las caras. Los iones metálicos que son mas pequeños ocupan los espacios entre ellos, esos espacios son de dos tipos; tetraédrico o sitio A porque es localizado en el centro de un tetraedro donde las esquinas son ocupadas por los iones oxigeno (Fig. 5.1a), y los llamados octaédricos o sitios B porque los iones oxigeno ocupan las esquinas del octaedro (Fig. 5.1b)



Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados S.C.

#### Fig. 5. 1 a) sitios octaédricos, b) sitios tetraédricos.

La celda unitaria contiene muchos iones, así que un dibujo completo de la celda unitaria no podría ser muy informativo. Podríamos imaginarnos una celda unitaria con parámetro reticular **a** y dividida en ocho octantes, cada uno con un lado de a/2 como se muestra en la Fig. 5.2.



Fig. 5. 2 Celda Unitaria.

Los cuatro octantes de color rojo tienen contenidos idénticos así como los octantes de color amarillo. El contenido de los octantes inferiores izquierdos es mostrado en la Fig. 5.3.

#### Fig. 5. 3 Octantes inferiores izquierdos de una espinela.

Aunque en la estructura espinela hay ocho octantes solo es necesario analizar dos de ellos:

1.- Existen cuatro iones oxígeno en las posiciones FCC del octante.

2.-En cada borde o centro del octante están presentes sitios octaédricos, mismos que están rodeados por seis iones oxígeno. Un ion Fe<sup>2+</sup> y un ion Fe<sup>3+</sup> ocupan los sitios octaédricos.



3.-Los sitios tetraédricos tienen índices en el octante, de la forma
¼, ¼, ¼. Un ion Fe<sup>3+</sup> ocupa uno de los sitios tetraédricos.

4.- Cuando se forman los iones  $Fe^{2+}$ , se eliminan los dos electrones 4s del hierro, pero todos los electrones 3d se quedan. Debido a que existen cuatro electrones no pareados en la capa 3d del hierro, la fuerza magnética del dipolo  $Fe^{2+}$  es de cuatro magnetones de Bohr. Sin embargo cuando se forma  $Fe^{3+}$ , los dos electrones 4s y uno de los 3d son retirados. El ion  $Fe^{3+}$  tiene 5 electrones no pareados en el nivel 3d y, por lo tanto, tiene una fuerza de 5 magnetones de Bohr.

5.-Los iones en los sitios tetraédricos de la magnetita se alinean de forma que sus momentos magnéticos se oponen al campo magnético aplicado, pero los iones de los sitios octaédricos refuerzan al campo. En consecuencia, el ion Fe<sup>3+</sup> del sitio tetraédrico neutraliza el ion Fe<sup>3+</sup> del sitio octaédrico (los iones Fe<sup>3+</sup> tienen un comportamiento antiferromagnético); sin embargo, el ion Fe<sup>2+</sup> del sitio octaédrico no encuentra oposición de algún otro ion, lo que refuerza el campo magnético [10].

No todos los sitios disponibles para iones metálicos son ocupados, solo un octavo de los sitios A y la mitad de los sitios B están ocupados como se muestra en la Tabla 5.1.

			Ocupantes		
Tipo de sitio	Numero Disponible	Numero de ocupantes	Espinela Normal	Espinela Inversa.	
Tetraédrico (A)	64	8	8 M <sup>2+</sup>	8 Fe <sup>3+</sup>	
Octaédrico (B)	32	16	16 Fe <sup>3+</sup>	8 Fe <sup>3+</sup> 8 M <sup>2+</sup>	

Tabla 5. 1 Sitios disponibles y ocupados en la estructura espinela Nor	nal e Inversa
--	---------------

La magnétita tiene la estructura espinela inversa porque los iones Fe<sup>3+</sup> están en sitios tetraédricos y los iones Fe<sup>2+</sup> en sitios octaédricos;

Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados S.C.

para la espinela normal los iones M<sup>2+</sup> están en sitios tetraédricos y los iones Fe<sup>3+</sup> en sitios octaédricos.

Podemos concluir que la magnetita es un material ferrimagnético debido a que tiene una magnetización espontánea diferente de cero por debajo de la temperatura de Curie, esto es debido a que el número de átomos por unidad de celda de A y B son diferentes, los valores de los momentos también son diferentes.

#### 5.2 Propiedades Magnéticas de la Magnetita Cobaltada.

La magnetita cobaltada ya ha sido propuesta como un material para fluidos magnéticos en hipertermia pero no ha sido estudiada para esta aplicación. Es un material magnético casi con la misma magnetización de saturación que la magnetita, pero con una alta anisotropía magnetocristalina con un orden de magnitud más que la magnetita. Como una consecuencia, en materiales nanométricos, el momento magnético relaja en un tiempo mas largo que en las nanopartículas de magnetita y maghemita con tamaño similar [14]. Debido a la alta anisotropía introducida por el ion Co<sup>2+</sup> en los sitios octaédricos en la estructura cúbica de las ferritas espinelas es posible adaptar sus propiedades. La alta anisotropía se puede explicar por mecánica cuántica, el campo magnético cristalino produce un estado degenerado con un momento magnético orbital colocado de manera paralela al eje trigonal <1 1 1>, y la interacción espin-orbita tiende a alinear al momento magnético de espin paralelo a ese eje trigonal dando la alta anisotropía [15].

Se ha encontrado que los fluidos magnéticos de magnetita y cobalto presentan relajación de Néel y Brown [16]. El tiempo de relajación decrece y la magnetización de saturación decrece con la disminución del tamaño de partícula [9]. Otra característica que se ha observado en los fluidos magnéticos con ferritas Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> es la influencia de la composición que afecta directamente el magnetismo de

las nanopartículas; y es más fácil variar la composición que la topología [17]. Para el sistema  $Co_xFe_{3-x}O_4$  se encontró que la magnetización tiene una relación directa con el contenido de cobalto; cuando x aumenta la magnetización de saturación disminuye [15].

Varios autores han usado diferentes técnicas para obtener partículas con un diámetro entre 2nm y 20 nm, con una distribución de tamaño muy cerrada por la variación de concentración entre el agua y el surfactante. Debido a su alta coercitividad y constante anisotrópica, las nanoparticulas de ferrita cobaltada han sido ampliamente estudiadas [18].

Se puede controlar el tamaño de la partícula por algunas rutas de síntesis, la concentración del surfactante y su morfología superficial depende del método de preparación [9,16].

Nuevos nanomateriales biocompatibles basados en nanoparticulas ferritas están siendo usadas de en tratamientos magnéticos hipertermicos en células de tumores y eventualmente como agentes contrastantes para MRI [19]. La hipertermia ofrece la posibilidad de incrementar la temperatura del tumor a 41-46° C y matar a las células del tumor. El problema más importante es maximizar la velocidad de absorción específica del fluido magnético in vivo; cuando el fluido magnético inyectado al cuerpo es calentado con un campo magnético alterno es deseable que sea con la menor cantidad posible de fluido magnético para dañar menos al tejido humano. En fluidos magnéticos los efectos de calentamiento pueden ser conseguidos por campos magnéticos debido a las perdidas por relajación tipo Néel o disipación de energía durante la rotación de la partícula en el líquido (perdida de Brown) [4].

En resultados experimentales de muchos grupos de investigadores revelan que la energía de calentamiento depende fuertemente del parámetro campo magnético y de la naturaleza de los materiales, como



el tamaño de partícula y la distribución de tamaño, constante anisotrópica, magnetización de saturación y modificación superficial [20].

#### 5.2.1 Tipos de Anisotropía.

#### 5.2.1.1 Anisotropía Magnética Cristalina.

Aunque la interacción espin-órbita es normalmente una interacción débil comparada con la interacción de intercambio, ella tiende a atar el espín del electrón al estado electrónico orbital. A su vez, el estado electrónico orbital se encuentra fuertemente acoplado a la estructura de la red cristalina del sólido. Este es el origen de la anisotropía magnética cristalina.

Usando la simetría del cristal se puede deducir la fórmula de la densidad de energía magnética cristalina.

Para los cristales uniaxiales es Eq. 5.1:

$$E_{mc} = K_0 + K_1 sen^2 \theta \qquad 5.1$$

Para los cristales cúbicos es Eq. 5.2:

$$\mathsf{E}_{\mathsf{mc}} = \mathsf{K}_{0} + \mathsf{K}_{1} \left( \alpha_{1}^{2} \alpha_{2}^{2} + \alpha_{2}^{2} \alpha_{3}^{2} + \alpha_{3}^{2} \alpha_{1}^{2} \right) + \mathsf{K}_{2} \left( \alpha_{1}^{2} \alpha_{2}^{2} \alpha_{3}^{2} + ... \right) \qquad 5.2$$

Donde:  $K_0$ ,  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de energía magnética cristalina que dependen del material y de la temperatura, las  $\alpha$  son los cosenos de los ángulos entre la dirección del espín del electrón y los tres ejes del cristal.

Por ejemplo, si  $K_2$  es pequeña, la dirección (100) es la dirección de magnetización fácil cuando  $K_1$  es positiva (como en el caso del hierro metálico), mientras que la dirección (111) es la dirección de magnetización fácil cuando K1 es negativa.

Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados S.C.



En general es fácil calcular las direcciones de magnetización fácil y las barreras de energía que las separan si se conocen K<sub>1</sub> y K<sub>2</sub>.

#### 5.2.1.2 Anisotropía Superficial.

La menor simetría que tiene un átomo en la superficie comparada con la simetría de un átomo dentro del sólido provoca otra forma de anisotropía. La magnitud relativa de esta anisotropía comparada con la anisotropía magnética cristalina y la anisotropía de forma, aumenta a medida que el tamaño del sistema disminuye debido al incremento correspondiente de la razón superficie/volumen.

Estos efectos de anisotropía superficial deben ser significativos cuando la dimensión características del sistema es menor que unos 10 nm. Néel propuso una teoría fenomenológica de la anisotropía superficial en la que la energía magnética del sistema se escribe como la suma de pares de interacción.

Aunque los detalles de la teoría fenomenológica de la anisotropía superficial de Neél ha sido criticada, el origen básico de la anisotropía superficial se deduce de argumentos generales de simetría. La anisotropía superficial puede depender de la presencia de especies adsorbidas sobre la superficie. Esta interacción dependiente de la adsorción puede facilitar la detección de la presencia de anisotropía superficial en sistemas magnéticos de tamaño pequeño [31].

#### 5.3 Relajación Superparamagnética en nanopartículas.

Cuando el tamaño de las partículas de un material ferromagnético o de un material ferrimagnético se hacen suficientemente pequeñas, la energía de las fluctuaciones térmicas k<sub>B</sub>T pueden llegar a ser comparables o incluso mayores con respecto al valor de la energía de la barrera de la anisotropía magnética KV. En este caso el vector momento magnético MV de cada partícula puede fluctuar entre las diferentes direcciones del eje de fácil magnetización con un tiempo de relajación τ y entonces estamos en presencia de un comportamiento superparamagnético.

Si el volumen de cada partícula es V, entonces la barrera de energía  $\Delta E$  que debe librarse antes de que una partícula pueda invertir su magnetización es KV Joules Fig. 5.4.



Dirección del espin.

Fig. 5. 4 Barrera de Energía.

El tiempo medio de oscilación del momento magnético dentro de la partícula esta dado por el tiempo de relajación de Néel (Eq. 5.3), podemos ver que el tiempo crece exponencialmente si se aumenta la constante de anisotropía o si disminuimos el volumen de la partícula. Por esta razón es posible definir, con buena aproximación, un límite superior V<sub>p</sub> para el comportamiento superparamagnético tomando en cuenta en la ecuación de Néel.

$$\tau_N = f_0^{-1} e^{\left(\frac{KV}{k_B T}\right)}$$
 5.3

#### 5.3.1 Métodos de preparación de nanopartículas magnéticas.

Para discutir la preparación de fluidos magnéticos es necesario dividir la discusión en: 1) la preparación de nanoparticulas magnéticas. Y 2) la subsecuente dispersión de las partículas en varios líquidos.

#### 5.3.1.1 Partículas de Ferrita.



En muchas de las aplicaciones tecnológicas y biomédicas de fluidos magnéticos, los materiales magnéticos pueden ser de un número diferente de ferritas. La más comúnmente usada de las ferritas es la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y la maghemita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La magnetita oxida a maghemita, la estructura actual de las partículas comerciales y otros ferrofluidos envuelve la presencia de ambas ferritas en un radio indefinido.

Una discusión de varios caminos para la producción de partículas de tamaño nanométrico será mencionada.

*Molienda Húmeda.* Este método de molienda húmeda consiste en meter a la ferrita en un molino de bolas en la presencia de un surfactante adecuado hasta que la ferrita se encuentre en un estado coloidal. El proceso de centrifugación es empleada para remover partículas, las cuales se podrían aglomerar y tener una subsecuente sedimentación. Sin embargo este proceso toma aproximadamente 1000 horas y esta es una de las razones principales por las que ha sido sustituido por métodos más simples y rápidos como lo es el método de coprecipitación de sales metálicas en solución acuosa usando una base.

*Método de coprecipitación.* Este método para la preparación de partículas de magnetita, maghemita y sustitutos de las ferritas es usado adecuadamente en ferrofluidos y ha sido sujeto de muchas patentes y publicaciones. Este método es usualmente llevado entre 0 y 100 °C, y como un resultado la distribución catiónica de los sitios A y B no puede conformarse como en la estructura cristalina de materiales en bulto.

Partículas de magnetita y maghemita. El método de coprecipitación es un método extremadamente versátil sintetizar para partículas de ferrita de diferentes tamaños (3-20nm) y las propiedades magnéticas pueden ser ajustadas controlando solo las condiciones experimentales. Ha sido demostrado que el control de la fracción molar de Fe<sup>3+</sup>:Fe<sup>2+</sup>, sus concentraciones, naturaleza y concentración del medio alcalino puede ser capaz de preparar partículas del tamaño deseado. El efecto de



cambiar el radio molar inicial  $Fe^{3+}$ : $Fe^{2+}$  de 2:1 a 1.5:1 y también cambiar las bases (KOH, NaOH y NH<sub>4</sub>OH) ha mostrado tener un efecto en el tamaño de partícula.

*Partículas substitutas en ferritas.* Para producir partículas substitutas en ferritas adecuadas para usar en ferrofluidos el ion Fe<sup>2+</sup> es simplemente remplazado total o parcialmente por otro o combinación de iones metálicos divalentes, tales como Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> etc. El método de precipitación de las partículas es prácticamente el mismo usado para preparar magnetita. Es importante decir que en algunos casos la precipitación necesita ser hidrotérmicamente envejecida para facilitar la conversión de los hidróxidos precipitados. La razón por el interés en la substitución de partículas en las ferritas radica en la amplia diferencia en las propiedades magnéticas de estos materiales.

*Técnica de microemulsión.* Numerosos artículos han sido publicados sobre la preparación de partículas nanométricas, algunas de las cuales son ferro o ferrimagnéticas, vía uso de micelas inversas [23,24]. Una micela invertida puede ser descrita como una microemulsión agua-enaceite en la cual dos líquidos inmiscibles son estabilizados por un surfactante. El método de preparación de partículas envuelve la preparación de dos microemulsiones, una contiene una solución acuosa de sales metálicas y la otra contiene una solución acuosa de un alcalino. El inconveniente de este método es que el surfactante usado en la preparación pueda ser compatible con el líquido portador para una aplicación particular.

## 5.3.1.2 Partículas metálicas.

Hay dos ventajas principales para el uso de ferrofluidos basados en partículas metálicas, tales como cobalto y partículas de hierro. Primeramente, esos metales tienen una magnetización de saturación alta comparada con las ferritas y segundo, pueden ser producidas fácilmente con una estrecha distribución en tamaño. Sin embargo hay también un inconveniente mayor que las limita en sus aplicaciones



comerciales, es su pobre resistencia a la oxidación y subsecuentemente perdida de las propiedades magnéticas.

Descomposición de compuestos organometalicos. En los 60's varios grupos de trabajadores reportaron la producción de coloides con partículas de cobalto por la termólisis de octa-carbonil dicobalto en soluciones hidrocarbonadas conteniendo material polimérico [25]. El proceso es muy simple ya que se somete a reflujo una solución del carbonil usualmente en tolueno, hasta que la reacción es completada, con la formación de partículas metálicas de Co. Se ha demostrado que las partículas poseen una distribución del tamaño de partícula muy cerrado, ideal para la producción de coloides estables. A altas temperaturas usadas las partículas producidas son más pequeñas. Algunos investigadores usando microscopia de transmisión de electrones han reportado que las partículas producidas por termólisis tienen una estructura cristalina.

**Técnicas de microemulsión inversa.** Este método es similar al descrito para producir partículas de ferrita por la misma técnica excepto que las microemulsiones que contienen álcali son remplazadas por microemulsiones que contienen agentes reductores como boro hidruro de sodio o hipofosfito de sodio. Usando surfactantes puros, la distribución del tamaño de partícula es muy cerrada.

**Reducción de sales metálicas en solución acuosa.** Para la producción de partículas de sales metálicas en solución acuosa son usados agentes reductores tales como boro hidruro de sodio o hipofosfito de sodio son típicamente de tamaños micrométricos.

**Otro método.** Partículas finas de elementos metálicos pueden ser producidas por la evaporación de los metales en una atmósfera de gas inerte. El tamaño de las partículas es muy dependiente del gas usado y de la presión [22].



#### 5.4 Relajación Superparamagnética en fluidos magnéticos.

La dependencia de un ferrofluido respecto al campo provee información valiosa acerca de ciertos aspectos de los ferrofluidos. Para las características dinámicas de líquidos magnéticos la cuestión de la relajación magnética tiene una importancia adicional. Generalmente hablando hay dos diferentes procesos para determinar la manera como la magnetización de un ferrofluido puede seguir los cambios de un campo magnético. Podemos asumir que el momento magnético de la partícula es fijo con respecto a la estructura cristalina. Este tipo de partículas se les llamada duras. La relajación de las partículas magnéticamente duras se llevará a cabo por la rotación de la partícula entera. Bajo ciertas condiciones del material, el momento magnético puede rotar dentro de la partícula, este tipo de relajación de partículas llamadas magnéticamente débiles puede tomar lugar si la energía térmica es lo suficientemente alta para sobrepasar la barrera de energía provista por la anisotropía magnetocristalina del material magnético. El primer proceso de relajación es también conocido como relajación de Brown y esta relajación es dada por la Eq. 5.4 :

$$\tau_B = \frac{3\bar{V\eta}}{k_B T}$$
 5.4

Donde:  $\tilde{V}$  es el volumen hidrodinámico de la partícula, incluyendo a la capa del surfactante:  $\tilde{V} = \pi (d+2s)/6y \eta$  es la viscosidad dinámica del líquido.

Para la relajación dentro de la partícula, llamada también relajación de Neél Eq. 5.5:

$$\tau_N = f_0^{-1} e^{\left(\frac{KV}{k_B T}\right)}$$
 5.5

Donde: K es la constante de anisotropía de la partícula,  $f_0$  es la frecuencia de Larmour del vector de magnetización en la anisotropía de la partícula, siendo del orden de  $f_0 \approx 10^9 s^{-1}$ . El tiempo de relajación de Neél depende del volumen del núcleo magnético de la partícula, Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados S.C.

mientras que la relajación de Brown es influenciado por el tamaño hidrodinámico. La relajación de la magnetización en una suspensión monodispersa seguirá el proceso con el tiempo de relajación más corto.

Podemos ver en 5.4 y 5.5 que el tiempo de relajación crece con el incremento del tamaño de partícula. Pero mientras  $\tau_N$  incrementa exponencialmente con el tamaño de la partícula,  $\tau_B$  crece solo linealmente con la dimensión de la partícula.

Para un ferrofluido real la constante de anisotropía no solo será determinada por la anisotropía del cristal sino también por las discrepancias de la anisotropía de forma esférica que tiene que ser considerada [21, 22].

Cerca del diámetro crítico la relajación es influenciada por ambos procesos, Shliomis muestra que esta situación puede ser descrita usando un tiempo de relajación efectivo combinando a Néel y Brown Eq. 5.6:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_N}$$
 5.6

En la figura 5.5 podemos ver graficados los tiempos de relajación efectivos para la magnetita y ferrita de cobalto, el tiempo efectivo esta influenciado por el tiempo de relajación de Néel y Brown; haciendo la analogía con un circuito eléctrico de dos resistencias en paralelo sabemos que la corriente sigue el camino que tiene menos resistencia, en nuestro caso el tiempo efectivo se verá mas beneficiado por Brown si lo hacemos mas corto. Vemos en la gráfica que al adicionar cobalto a la magnétita el tiempo efectivo disminuye y hay una mayor contribución del tiempo de Brown; con la síntesis de magnetitas cobaltadas podemos controlar mejor el tiempo por el cual relaja nuestro material. Si hacemos sistemas monodispersos podemos determinar el tamaño de partícula necesario para que relaje por Brown.





## 5.4.1 Aplicación de los fluidos magnéticos.

## 5.4.1.1 Aplicaciones mecánicas.

De las aplicaciones más famosas de los fluidos magnéticos es el sello de ejes rotantes. Un eje rotante hecho de un material con alta permeabilidad magnética es rodeado por un imán permanente, si el espacio entre el eje y el imán es razonablemente pequeño, del orden de unas decenas de milímetros, el campo magnético en el espacio puede fácilmente alcanzar valores de campo magnético de 1T. Si un ferrofluido es colocado dentro del espacio, la fuerza del campo magnético actuante sobre el fluido puede ser lo suficientemente alto para mantener al fluido en esta posición uniforme si la diferencia de presiones es aplicada a ambos lados de este sello líquido. Otra aplicación de los ferrofluidos es la de minimizar la resistencia magnética en el espacio que hay entre el rotor estator de un motor eléctrico [26].

Estas ventajas son comúnmente usadas en varias aplicaciones prácticas como el sello de discos duros, tubos rotantes de RX donde son necesarios sellos con bajas fricciones.



## 5.4.1.2 Aplicaciones térmicas.

La mayor aplicación en este campo es el enfriamiento de bocinas, permitiendo un incremento significativo en el poder acústico máximo sin algún cambio geométrico en el sistema de bocinas.

El problema ocurre en altas potencias de las bocinas cuando hay una transferencia de calor omhico en el enrollado de la estructura del imán. El enrollado tiene que moverse libremente, las conexiones no rígidas están permitidas y así la transferencia de calor en bocinas convencionales es limitada por la conductividad térmica del aire entre el enrollado y la estructura. La alta conductividad térmica que es de unas 8 veces mas alta que la del aire, permitiendo un aumento significativo de la potencia acústica máxima de las bocinas.

### 5.4.1.3 Aplicaciones médicas.

Los métodos magnéticos tienen varias ventajas sobre otros métodos clásicos de detección, como lo son los rápidos resultados, detección múltiple, bajo costo y reducción de manejo de desechos [uu]. Otra importante aplicación es en la biomedicina, algunas de las categorías son: a) Liberación Magnética de Medicamentos, b) Hipertermia, c) Imagen de Resonancia Magnética MRI, d) detección de biomoléculas, e) Investigaciones in vivo de quimioterapia dirigiendo medicamento con nanopartículas magnéticas, f) Tratamiento de cáncer de mama por calentamiento magnético.

a) Nanoparticulas superparamagnéticas de oxido de hierro (SPION) son cubiertas con materiales biocompatibles y pueden ser funcionales con medicamentos o proteínas. La liberación de medicamentos ha emergido como una de las modernas tecnologías para la entrega de medicamento, SPION en combinación con un campo magnético externo permiten entregar partículas en el área deseada y localizar el sitio mientras el medicamento es liberado y actúa localmente. Por lo tanto la dosis de medicación puede ser reducida y el efecto sistemático de los



medicamentos se mantiene al mínimo. Una de las aplicaciones más promisorias de SPION en el futuro podría ser enfocada al sistema magnetoesqueletico en los humanos y animales [3].

b) Varias ferritas han sido estudiadas con respecto a sus aplicaciones de hipertermia; también llamada terapia térmica o termoterapia, esto es el tratamiento del cáncer en el cual los tejidos del cuerpo están sujetos a altas temperaturas; se han estudiado el aumento de la temperatura por la aplicación de un campo magnético alterno, la energía térmica de las perdidas de histéresis de las ferritas dependen del tipo de proceso de remagnetización [27]. La hipertermia ayuda a hacer a algunas células más sensibles a la radiación o dañar a otras células que la radiación no puede dañar. [28].

c) Las nanoparticulas de ferrita de bario son una nueva clase de agentes contrastantes para imagen de resonancia magnética [19]; otro tipo de ferritas como las ferritas de cobalto son de particular interés para aplicaciones terapéuticas y diagnostico médico debido a que sus propiedades pueden ser ajustadas cambiando los parámetros de síntesis.

d) Para la detección de biomoléculas se ha desarrollado un sensor magnético que se basa en la magneto impedancia gigante (GMI), este sensor consta de un microcable amorfo de CoFeSiB como elemento sensor. Una respuesta altamente sensitiva fue medida usando micro partículas ferromagnéticas suaves y campos sensibles a impedancias de 2.5% /Am<sup>-1</sup> en la región de muy bajos campos (menos de 200 Am<sup>-1</sup>) con frecuencias cercanas a 10 MHz; esta característica apropiada para la detección de bajas concentraciones de biomoléculas [29].

e) En tratamientos de cáncer el uso de agentes quimioterapeuticos es frecuentemente asociado con severos efectos negativos. Por lo tanto, durante los últimos 20 años diferentes acercamientos de aplicaciones de medicamentos regionales fueron desarrollados para obtener un



incremento en la efectividad de aplicación de medicamentos a los tumores respectivos y proteger a los tejidos sanos. Medicamentos dirigidos magnéticamente (MDT) es un sistema liberador de medicamentos que puede ser usado para tratamientos de cáncer en regiones localizadas. Nanoparticulas recubiertas son iónicamente y enlazadas reversiblemente a agentes quimioterapeuticos. Después de la inyección en las venas ellas son atraídas a la región del tumor mediante un campo magnético externo. Los agentes quimioterapeuticos se desorben de los portadores magnéticos en un tiempo. Después del tratamiento las nanoparticulas de ferrita son enriquecidas y se metabolizan en ele vaso y son liberadas [30].

f) Los estudios realizados recientemente animan a la aplicación de técnicas de invasión mínima para el tratamiento de cáncer de mama. Hay dos procesos relacionados con el calentamiento magnético (hipertermia y termo ablación) .La detección de tumores son asociados a la buena prognosis, la cual implica la posibilidad de un tratamiento de invasión mínima sin la deformación de la estructura morfológica del órgano que es de especial interés para el bienestar emocional y físico del paciente. Este método a diferencia de los demás absorbe energía de un campo magnético alterno para convertirlo en calor que es usado para eliminar el tumor. Experimentos hechos con perros demostraron que la temperatura incrementa aproximadamente 5° C después de la exposición de los animales a los campos magnéticos alternos. El método no invasivo in situ para tumores que se quedan en el sitio de origen, son frecuentemente detectados a una etapa, cuando ellos se encuentran pequeños y confinados. Este es el caso donde las células de cáncer no crecen en los tejidos que se encuentran alrededor y permanecen dentro de los límites de un ducto o lóbulo [31].



# 6 MATERIALES Y METODOS.

En esta etapa sintetizaremos magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y ferrita cobaltada (Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>) con x=0.1 y 0.2 por el método de decomposición térmica, nuestra síntesis la preparamos en 2 etapas; en la primera, preparamos un complejo oleato de hierro y en la segunda se mezcló el complejo oleato de hierro con un surfactante y un solvente. En la Tabla 6.1 se encuentran los reactivos usados en ambas etapas.

Reactivos.	M11	M13	M14			
	(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	(Co <sub>0.1</sub> Fe <sub>2.9</sub> O <sub>4</sub> )	(Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>2.8</sub> O <sub>4</sub> )			
Etapa 1						
Cloruro férrico hexahidratado:	5 4g (20 mmol)	2.6g (12.3 mmol)	2 6g (12 2mmol)			
$\operatorname{FeCl}_{3} \bullet 6H_{2}O$ (J.T.Baker, 99.2%)	3.4g (20 mmor)	5.0g (15.5 minol)	3.0g (13.3mm0)			
Cloruro ferroso tetrahidratado		4.625 (0.4 mmol)	4 44 <del>a</del> (7 0 mm al)			
$\operatorname{FeCl}_2 \bullet 4H_2O$ (J.T.Baker, 99.2%)		1.62g (8.1 mmol)	1.44g (7.2 mmol)			
Cloruro de cobalto hexahidratado:		0.40 = (0.7 = = = 0)				
$\operatorname{CoCl}_2 \bullet 6H_2O$ (Sigma Aldrich)		0.18g (0.7 mmol)	0.36g (1.5mmol)			
Oleato de sodio:						
$\operatorname{CH}_{3}(\operatorname{CH}_{2})_{7}\operatorname{CH}:\operatorname{CH}(\operatorname{CH}_{2})_{7}\operatorname{COONa}$	18.25g (60 mmol)	18.25g (60 mmol)	18.25g (60 mmol)			
(TCI,95%)						
Etanol:	40ml	40ml	40ml			
$\operatorname{CH}_{3}(\operatorname{CH}_{2})\operatorname{OH}$ (Fermont, 99.9%)	40111	40111	40111			
Agua Destilada:	30ml	30ml	30ml			
H <sub>2</sub> O	Conn	o o nin	Conn			
Hexano:	Z0ml	Z0ml	Z0ml			
$\mathrm{C_6H_{14}}$ (Fermont, 95.0%)	70111	70111	70111			
Peso del oleato después de filtrar.	16.5g	17.1g	16.2g			
Etapa 2						
Acido Oleico: (J.T. Baker)	2.6g	2.7g	2.5g			
1-octadeceno: C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> (Sigma Aldrich,	91.6g	95.2g	90.4g			
90%)						

#### Tabla 6. 1 Reactivos para la etapa 1 y etapa 2.



# Procedimiento:

# Etapa1.

## Paso 1.

Se describirá el proceso de preparación solo de la muestra M11, porque la síntesis de las otras muestras es igual. Como primer paso en la etapa 1 se mezcló 5.4g de Cloruro Férrico Hexahidratado(20mmol) con 70 ml de agua destilada debido a que el cloruro es higroscópico y se disuelve fácilmente en un medio acuoso, después se sometió a ultrasonificación (ultrasonificador marca Branson modelo 2510) durante 10 minutos (Fig. 6.1).



Fig. 6. 1 Mezcla de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  con agua  $H_2O$ .

Paso 2.

Se mezcló oleato de sodio con hexano como agente emulsificante, al obtener la mezcla homogénea por ultrasonificación vertimos etanol en la emulsión para poder formar acido carboxílico; al formarse el ácido los átomos de oxígeno atraen a los electrones del grupo OH del alcohol y de esta forma se debilitan los enlaces y es más fácil que se seda un electrón que se ocupara para poder formar la magnetita. (Fig.6.2).



Fig. 6. 2 Mezcla del oleato con etanol y hexano.

Paso 3.

Mezclamos los resultados del paso 1 y 2, se somete de nuevo a ultrasonificación. Después se colocó la solución en una estufa(Marca Cole Palmer Modelo 05015-58) a 70° C durante 4 horas, con el fin de eliminar el



hexano empleado; conforme el tiempo transcurría se observó una perdida de volumen en el vaso de precipitado que se encuentra en la estufa (Fig. 6.3), debido a que el hexano tiene un punto de ebullición de 68.5°C por lo que desaparece, al cumplirse las 4 horas se saco de la estufa y se dejo enfriar hasta que la temperatura de la mezcla llegó a ser la misma que la del medio ambiente.



Fig. 6. 3 Pérdida de Hexano.

Separamos la parte oleica de la acuosa por decantación para después lavar la parte grasa en un embudo de separación con papel filtro Whatman ( $\varphi$ = 125 mm) y se le agrega 30 ml de agua destilada para lavar la parte oleica y eliminar el hexano que haya quedado después de haberlo sacado de la estufa (Fig. 6.4).



Complejo oleato de hierro.

Fig. 6. 4 Obtención del complejo oleato de hierro.

Se muestran las reacciones químicas que ocurren para la primer etapa:

Paso1

$$FeCl_{3} \bullet 6H_{2}O + 6C_{37}H_{36}COONa \xrightarrow[1]{H_{2}O}{CH_{3}(CH_{2})OH} \left[ Fe(C_{17}H_{35}COO^{-})_{6}Na_{4} \right]^{+} C\bar{l}_{(ac)} + 2NaCl_{(ac)}$$

Paso 2

Disuelto en fase acuosa.

$$\left[Fe(C_{17}H_{35}COO^{-})_{6}Na_{4}\right]^{+}Cl_{(ac)}^{-}\xrightarrow{Acido Oleico}_{(Estabilizador)} \left[Fe(C_{17}H_{36}COO^{-})_{6}Na_{4}\right]^{+}Cl_{(org)}^{-}$$

# Etapa 2.

Paso1

Después de haberse filtrado tenemos como resultado 16.5g del complejo oleato de hierro. Tomamos el complejo oleato de hierro y lo mezclamos con 2.6g de ácido oleico y 91.6g de 1-octadeceno respectivamente, sometiéndolo a ultrasonificación durante 10 minutos.

## Paso 2

Después colocamos la solución en un reactor de cristal de tres bocas marca Aldrich (250 ml), el cual a su vez se coloco sobre una resistencia eléctrica que dio una velocidad de calentamiento de 3 °C/min; se le aplico a la solución agitación a velocidad constante de 500 rpm, esto con el fin de dar uniformidad en la formación de nanocristales. En la boca izquierda del reactor se conectó un condensador por el cual circula anticongelante a una temperatura de 0 °C que servirá para condensar el vapor formado y no haya perdida del material hacia la atmósfera; por ultimo en el lado derecho del reactor se colocó un termopar tipo J conectado a un voltímetro digital que nos sirvió para monitorear la temperatura y registrar los cambios que sucedieron en la solución en el proceso de calentamiento (Fig. 6.5).



Fig. 6. 5 Elementos en la etapa de calentamiento.

 $2\left[Fe(C_{17}H_{35}COO^{-})_{6}Na_{4}\right]^{+}C_{1(ac)} + C_{17}H_{35}COOH \xrightarrow{320^{\circ}C} C_{17}H_{36} + 12C_{17}H_{35}COO^{-}Na^{+} + CO + Fe_{2}O_{3(emul)} + FeO_{(emul)} + FeO_{17}H_{35}COO^{-}Na^{+} + CO + Fe_{2}O_{3(emul)} + FeO_{17}H_{35}COO^{-}Na^{+} + F$ 

En las graficas de la Fig. 6.6 se muestra el proceso isotérmico de nucleación y la rampa de calentamiento dinámica para las muestras sometidas a decomposición térmica. En el diagrama isotérmico, podemos notar que a un periodo menor de tiempo necesitamos aplicar mayor temperatura para alcanzar la etapa de nucleación y vemos que entre las curvas de inicio y final tenemos que aplicar mas temperatura para seguir nucleando, al llegar a la curva final de



nucleación comienza la etapa de crecimiento donde se debe de mantener una temperatura constante.



Diagrama isotérmico de nucleación y crecimiento.

#### Fig. 6. 6 Diagramas isotérmico y dinámico de la etapa de nucleación y crecimiento.

En el diagrama dinámico se muestra la etapa de nucleación entre 200 °C y 250 °C así como la temperatura de 320 °C, a la cual se mantienen las muestras durante 1 hora para que haya crecimiento de los nanocristales, las temperaturas se obtuvieron de TGA-DSC que se mostrará en la parte de resultados.

Paso 3.

Al terminar el proceso de decomposición térmica se extrajo la muestra del reactor y se precipitaron los nanocristales con 100 ml de etanol para después ser sometidos a centrifugación a 12800 rpm(13800 g) durante 10 minutos en una centrifuga (IEC modelo Centra MP4 con un rotor de radio de 7.53cm); obteniendo los nanocristales (Fig. 6.7). El etanol precipita a los nanocristales porque no tiene la capacidad de solvatación sobre el complejo oleato, se muestra lo que ocurre al adicionar etanol para que precipiten los nanocristales.



Fig. 6. 7 Obtención de nanocristales por precipitación y centrifugación.



# 6.1 Análisis termogravimétrico y Calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC)

TGA proporciona una medición cuantitativa de cualquier tipo de peso asociado a transiciones térmicamente inducidas. Puede registrar directamente la perdida en peso como una función de la temperatura o del tiempo para transiciones que involucran una deshidratación o descomposición.

Las velocidades de estos procesos térmicamente inducidos son una función de la estructura molecular. Los cambios de peso resultan de la formación y rompimiento de enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas. Estos productos pueden dar lugar a la formación de productos volátiles o productos de reacción que conllevan a un cambio en el peso de la muestra.

En TGA el peso de la muestra se registra continuamente a medida que se incrementa la temperatura. Se coloca la muestra en un crisol o platillo profundo que se introduce a un horno sobre un soporte de cuarzo unido a una balanza de registro automático.

Este método por si solo es altamente poderoso, es quizás más útil cuando completa los estudios realizados por análisis térmico diferencial. La ubicación exacta de las mesetas de peso depende de la velocidad de calentamiento y del ambiente alrededor de las partículas de la muestra. La curva es cuantitativa en el sentido que se puede efectuar cálculos para determinar la estequiometria del compuesto a cualquier temperatura.

El análisis térmico es afectado por las condiciones experimentales. Las desviaciones causadas por factores instrumentales incluyen la atmósfera del horno, tamaño y forma del mismo porta muestra, el material del citado porta muestra y su resistencia a un ataque corrosivo, el alambre y el tamaño de la cuenta de la unión, del termopar, la velocidad de calentamiento, la rapidez y respuesta del equipo registrador. Otro conjunto de factores que influyen sobre los resultados dependen de las características de la muestra; incluyen el espesor de la capa, tamaño de la partícula, densidad de empaquetamiento,

cantidad de muestra, capacidad calorífica, conductividad térmica del material de la muestra, facilidad con que pueden escapar los efluentes gaseosos, y la atmósfera que rodea a la muestra.

Cada curva de DSC o DTA en la que las características endotérmicas y exotérmicas, sirven como medio para identificar cualitativamente una sustancia. Cuando ocurre un cambio endotérmico o exotérmico en temperatura de la muestra hay un cambio de pendiente en la curva lo cual representa un estado de transición en el proceso de calentamiento.

#### 6.2 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

La espectroscopia o espectrometría de infrarrojo (IR), es una de más poderosas técnicas disponibles para químicos analistas. Las ventajas del método espectroscopia infrarrojo por transformada de fourier (FTIR) incluye alta velocidad de análisis, buena sensibilidad y calibración y simple. Los espectrómetros han estado comercialmente disponibles desde la de los 40's. en ese entonces, los instrumentos utilizaban prismas como elementos dispersivos, pero a mediados de los 50's se comenzaron a utilizar las rejillas de difracción.

El avance mas significativo en la espectrometría de infrarrojo fue la introducción de los espectrómetros de transformada de Fourier. Este tipo de instrumentos emplea un interferómetro y la técnica matemática de la transformada de Fourier, la cual convierte funciones de dominio del tiempo al dominio de la frecuencia y permite realizar análisis en minutos.

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica basada en la interacción de la radiación infrarroja con las vibraciones y rotaciones de los átomos en una molécula. Un espectro de absorción puede ser obtenido haciendo pasar la radiación a través de la muestra y determinando que flacón de la radiación incidente es absorbida una energía en particular. La energía a la cual aparece algún pico en el espectro de absorción, corresponde a la frecuencia de una vibración de un enlace químico en una molécula de la muestra.



La radiación IR tiene energía suficiente para excitar movimientos vibracionales o rotacionales en una molécula. Los niveles de energía de la radiación IR están entre 160 y 2440 kj/mol. El rango del número de onda que se utiliza en la espectroscopia Ir es e 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, el espectro IR usualmente presenta bandas marcadas que son características de cada tipo específico de vibración molecular. Diferentes moléculas absorben energía IR a diferentes longitudes de onda, por lo que es espectro infrarrojo contiene información cualitativa y cuantitativa del material muestreado.

Para que un enlace absorba radiación infrarroja, deben cumplirse dos condiciones: a) que la vibración de par de átomos tenla misma frecuencia que la radiación incidente y b) que durante la vibración exista un cambio en el momento dipolar. Para el análisis IR de las muestras se hizo en un equipo: Perkin – Elmer Spectrum GX más Microscopio ATR y con software Spectrum.

#### 6.3 Difracción de Rayos X (DRX).

La difracción de rayos X (XRD) es un método que nos permite identificar la estructura de sólidos cristalinos, por lo cual constituye una herramienta muy poderosa para la caracterización de los materiales. Los patrones de difracción son como "huellas digitales" ya que son únicas y características para cada uno de los materiales. La información obtenida en los patrones de difracción es resultado directo de dos cosas:

- El tamaño y forma de las celdas unitarias.
- Las posiciones atómicas.

La condición necesaria para que exista difracción es la ley de Bragg :



Fig. 6. 8 Difracción de un rayo.



(7.5)

Los rayos A,D....M en la figura 6.8 forman exactamente el ángulo  $\theta_{\rm B}$  con el plano. El rayo D difractado por el primer plano debajo de la superficie, está desfasado una longitud de onda con A'; y el rayo M', difractado por el plano *m* debajo de la superficie está fuera de fase *m* longitudes de onda con A'. Por ello en un ángulo de 2  $\theta_{\rm B}$ , los rayos A', D'....,M' se encuentran en fase y unidos para formar el haz difractado en una máxima amplitud.

Cuando se considera un rayo incidente que tiene ángulos de Bragg ligeramente distintos a  $\theta_{\rm B}$ , se encuentra que la interferencia destructiva no se completa. El rayo L´ del plano *m* debajo de la superficie está fuera de fase  $(m \pm 1)$  longitudes de onda con el rayo B´ de la superficie. Por lo tanto  $2\theta_1$  y  $2\theta_2$  son los ángulos limitantes, en los cuales la intensidad debe ser cero. Lo anterior se debe a que la intensidad de difracción es cercana a los ángulos  $2\theta_{\rm B}$ , pero no deberá ser mayor de  $2\theta_1$  o menor de  $2\theta_2$ , no es cero, pero tiene un valor intermedio entre cero y la máxima intensidad de haz difractado a un ángulo de  $2\theta_{\rm B}$ .

#### 6.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

La microscopia electrónica de transmisión es una técnica de caracterización que permite esencialmente examinar simultáneamente las características micro estructurales a través de la imagen de alta resolución, así como la adquisición química e información cristalográfica de pequeñas regiones de la muestra. Las señales generadas, colectadas y analizadas en el TEM son producidas por la interacción entre los rayos de electrones incidentes de alta energía y el material colocado en una rejilla. La interacción de los rayos de electrones con el espécimen, o eventos de dispersión, pueden ser divididos en dos categorías: (1) eventos elásticos, los cuales afectan a la trayectoria pero no a las velocidades o energías cinéticas de los electrones incidentes; y (2) eventos inelásticos los cuales resultan de un transferencia de energía al sólido con muy poca carga en la trayectoria del electrón, conduciendo a lageneración de electrones secundarios.



### 6.5 Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)

El magnetómetro de muestra vibrante (Fig. 6.9) mide la fuerza electromotriz inducida en una bobina debido a la variación del flujo magnético cuando una muestra vibra cerca de la bobina. Esta fuerza electromotriz inducida es proporcional al momento magnético de la muestra. La muestra usualmente tiene forma de esfera o de disco pequeño y se encuentra cementada a un extremo de una barra cuyo otro extremo esta fijo a un cono de bocina (o a algún otro tipo de vibrador mecánico).



Fig. 6. 9 Magnetómetro de muestra vibrante.

La corriente que pasa por la bobina de la bocina hace vibrar la barra y la muestra a unos 80 Hz y con una amplitud de cerca de 0.1 mm en una dirección perpendicular al campo magnético. El campo magnético oscilante de la muestra induce una f.e.m. alterna en las bobinas detectoras. La barra vibrante también lleva una muestra de referencia en forma de un imán permanente pequeño cerca de su extremo superior; el campo magnético oscilante de este imán de referencia induce otra f.e.m. en dos bobinas de referencia. Los voltajes de los dos conjuntos de bobinas se comparan y la diferencia es proporcional al momento magnético de la muestra. El aparato se calibra con una muestra de magnetización M<sub>s</sub> conocida.

Este es un método muy versátil y sensible que puede aplicarse tanto a sustancias débilmente como fuertemente magnéticas, y puede detectar cambios en momento magnético de 5X10<sup>-5</sup> erg/Oe, lo cual corresponde a un cambio en susceptibilidad másica de 5X10<sup>-9</sup> emu/Oe para un gramo de muestra en un campo de 10kOe.



## 7 RESULTADOS Y DISCUSIONES.

## 7.1 TGA-DTA.

Para saber que es lo que ocurría dentro del reactor se hizo un análisis TGA-DSC (Fig. 7.1) en un equipo TA modelo SDT Q600, antes de someter la muestra a decomposición térmica y conocer que sucedería a cada punto del calentamiento.

Podemos ver en la grafica de TGA que a partir de 91 °C empieza a observarse una gran disminución en porcentaje del peso por el contenido de alcohol y agua destilada presentes, a los 198 °C en la gráfica de DSC se nota un cambio de pendiente, lo cual indica que empieza a ocurrir la etapa de nucleación y termina en otro cambio de pendiente a los 247 °C hecho observado también por Hyeon; en este intervalo de temperaturas ocurre la transformación de fase de nuestro material principal (Cloruro Férrico). A partir de los 313 °C es cuando empieza a ebullir el 1-octadeceno, pero a los 320 °C podemos observar un pico exotérmico, es cuando empieza el crecimiento de los nanocristales notando que hay otro cambio de pendiente en DTA.



Fig.7. 1 TGA-DSC antes de la decomposición térmica.

En la figura 7.2 se hace una comparación en TGA-DSC de la muestra con los reactivos y se observa que a temperaturas de 236°C hay un pico exotérmico en la gráfica del ácido oleico que es provocado por el



desprendimiento de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) que contribuye a la muestra, a los 291°C hay desprendimiento de carbono; a los 360°C empieza la degradación del ácido oleico y a los 371°C la del 1-octadeceno.



Fig.7. 2 Comparación de muestras contra reactivos.

Corresponden a cada pico exotérmico indicado en TGA pequeñas reacciones violentas, lo cual nos indicó que había una transformación de la muestra y que el proceso de formación de partículas era llevado a cabo (Fig. 7.3).

Se observaron pequeñas reacciones violentas.



Fig.7. 3 Reaccione de los picos exotérmicos.

### 7.2 IR

Otra técnica que nos ayudo fue Espectroscopia Infrarroja (IR), hecha en un equipo Pelkin Elmer FTIR Sytem modelo Spectrum GY, con el cual pudimos hacer comparaciones de nuestro material en la figura 7.4 hay un aumento en la Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados S.C. absorción para dirigirse a una región de 480 cm<sup>-1</sup>-550 cm<sup>-1</sup> donde vibran los enlaces Fe-O que son característicos de las magnetitas; es importante aclarar que el limite de medición del equipo donde se hizo el IR es de 550 cm<sup>-1</sup>.

En la figura 7.4 solo se presenta la muestra M13 contra reactivos como el oleato de sodio y 1-octadeceno, ya que las otras dos tienen picos similares; podemos observar longitudes de onda a las cuales vibran las moléculas de CH<sub>3</sub> y CH<sub>2</sub> presentes en el oleato de sodio y 1-octadeceno, están ubicadas en dos regiones, 2920 cm<sup>-1</sup>-2848 cm<sup>-1</sup> y 1434 cm<sup>-1</sup>-1421cm<sup>-1</sup>; en la muestra podemos ver que a 1073 cm<sup>-1</sup> hay un pico que es característico del enlace C-O, alrededor de 1600 cm<sup>-1</sup> vibran los dobles enlaces carbono-carbono(C=C). En el oleato de sodio hay un pequeño pico en 1350 cm<sup>-1</sup> región donde vibran los encales C-C, también encontramos vibraciones C-O a longitudes de onda de 922 cm<sup>-1</sup>.



longitud de onda cm<sup>-1</sup>

Fig.7. 4 M13 (Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>2.9</sub>O<sub>4</sub>) contra reactivos.

### 7.3 DRX

La identificación de fases empleando difracción de rayos X se basa principalmente en la posición de los picos así como en la intensidad que presentan estos. La forma de los picos contiene además información muy importante, como se pondrá ver a continuación.

El tamaño de la cristalita causa un ensanchamiento del pico. La ecuación de Scherrer explica el ensanchamiento de los picos en términos del haz de luz divergente, el cual satisface la ley de Bragg para los planos de difracción.

Identificamos que teníamos presentes magnetita y ferrita cobaltada con la ayuda de un patrón de difracción con un equipo X-ray Difratometer Siemens modelo D5000 y después lo comparamos con la base de datos Match (Phase Identification from Powder Difraction, version 1.6b) el cual también nos ayudó a la indexación de picos de las muestras; a continuación mostramos en las siguientes figuras la igualdad de nuestros patrones con la base de datos antes mencionada. En la figura 7.5 podemos observar los patrones de difracción para cada una de las muestras.



Fig.7. 5Muestras comparadas con la base de datos Match.



En la figura 7.6 se muestran los difractogramas de las muestras obtenidas, estos nos ayudan a comprender que es lo que pasa al adicionar cobalto a la magnetita.



Fig.7. 6 Difractogramas de las muestras.

Se muestra un ensanchamiento en los picos principales al aumentar el contenido de cobalto, dicho ensanchamiento esta directamente relacionado con la disminución del tamaño de cristalita que comprobamos con la ecuación de Scherrer (7.1); en la tabla 7.1 se observan los cálculos del tamaño de cristalita para cada muestra.

$$t = \frac{K\lambda}{B_{\frac{1}{2}}\cos\theta_B}$$
 7.1

Donde:

- t: Tamaño de Grano
- $\theta_{\text{B}}$ : Angulo de Bragg
- $\lambda$ : Longitud de Onda de los Rayos X
- K: Geometría de la Celda Unitaria (Varía entre 0.85 y 0.99)
- B<sub>1/2</sub>: Ancho del Pico a la Mitad de la Intensidad.



	20	θ	Θ(rad)	I/2	B(θ)	B(rad)	t
M11(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	35.5	17.75	0.3097	351.5	0.8	0.01396	10.4 nm
M13(Co <sub>0.1</sub> Fe <sub>2.9</sub> O <sub>4</sub> )	35.48	17.74	0.3096	190.5	0.94	0.01640	8.8nm
M14(Co <sub>0.2</sub> Fe <sub>2.8</sub> O <sub>4</sub> )	35.4	17.7	0.3089	130.6	1.09	0.01902	7.6nm

Tabla 7. 1(Cálculo del tamaño de cristalita)

#### 7.4 TEM

Las imágenes de TEM fueron tomadas en un microscopio Philips modelo CM 200 P60/61-30 permitiendo conocer el tamaño real de las partículas así como su morfología que son características importantes para la aplicación propuesta en este trabajo. Para tomar estas imágenes, se colocó la muestra en una rejilla con hoyos; para colocar las nanopartículas en la rejilla se tuvo que colocar una gota de muestra en 10 ml de hexano ultrasonificando durante 5 minutos para que la muestra se disperse adecuadamente, con una pipeta de 3.5 ml se colocó una gota sobre la rejilla y se colocó cerca de una parrilla eléctrica caliente con el fin de evaporar el hexano. Las imágenes están en dos dimensiones, permitiéndonos así realizar el cálculo estadístico de las nanopartículas y saber la desviación estándar; con este parámetro determinamos que las partículas son monodispersas; el término monodisperso es usado para indicar que la variación de tamaño entre las nanopartículas es menor al 10%.

En la figura 7.7 hay micrografías de la muestra M11 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), notando que en su mayoría las nanopartículas presentan el mismo tamaño y forma esférica; en ambas micrografías es evidente una zona clara y otro obscura, la obscura es parte de la rejilla, en la micrografía b) las nanoparticulas se acomodaron en las orillas de los bordes de la rejilla y separadas por una distancia similar entre ellas. En ambas micrografías se tienen nanoparticulas con tamaños que se encuentran entre 3.5 nm y 18.5 nm de diámetro. Las micrografías a) y b) presentan una magnificación de 310 kx y 150 kx respectivamente, es por eso que hay diferencia de tamaños en las nanoparticulas de ambas micrografías.





Fig.7. 7 Micrografías de la muestra M11 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), a) 310 kx, b)150 kx.

Para conocer el tamaño promedio y la desviación estándar en la muestra M11(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) hicimos un calculo estadístico, primero medimos el tamaño de las nanopartículas de todas las micrografías que se tomaron, los diámetros medidos se trabajaron en el software Origin y obtuvimos la gráfica de la figura 7.8.



Fig.7. 8 Tamaño promedio y desviación estándar de la muestra M11(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), con ajuste normal.

En la figura 7.9 podemos observar imágenes de la muestra M13.( $Co_{0.1}Fe_{2.9}O_4$ ), la micrografía a) se encuentra a una magnificación de 150 kx y b) 250 kx donde los tamaños de la nanopartículas van también al igual que



la muestra M11 de 3.5 nm hasta 18.5 nm pero el diámetro promedio es de 8.3 nm y la desviación estándar  $\sigma$  es de 2.2%(Fig. 7.10).



Fig.7. 9 Micrografías de M13 (Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>2.9</sub>O<sub>4</sub>); a) 150 kx, b) 250 kx.



Fig.7. 10 Tamaño promedio y desviación estándar de la muestra M13 (Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>2.9</sub>O<sub>4</sub>), con ajuste normal.



La micrografía de la figura 7.11 se tomo a una magnificación de 38 kx. El diámetro de las nanopartículas es de 3.5 nm a 10.3 nm. En la gráfica de la figura 7.12 se observa el tamaño de la nanopartícula con un diámetro promedio de 7 nm y una desviación estándar  $\sigma$  de 1.19%, se observa que hay dos regiones en las que no hay nanopartículas.



Fig.7. 11Micrografía de la muestra M14 (Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>2.8</sub>O<sub>4</sub>), Magnificación de 38 kx.



Fig.7. 12 Tamaño promedio y desviación estándar de la muestra M14 (Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>2.8</sub>O<sub>4</sub>), con ajuste normal.

Como pudimos observar en los cálculos estadísticos, el tamaño promedio de partícula disminuyó conforme se adicionó cobalto.

#### 7.5 VSM.

Con esta técnica de caracterización encontramos las magnetizaciones de saturación, así como nula coercitividad lo cual muestra un comportamiento superparamagnético de las nanopartículas a temperatura ambiente, esto es por el tiempo de medición del magnetómetro, tarda 1 s en tomar un punto del lazo de histéresis y para este periodo de tiempo la cantidad de oscilaciones del momento magnético es grande, debido a que la energía térmica es mayor que la energía magnética y mantiene fluctuando a los momentos magnéticos en forma aleatoria, el equipo saca un promedio de las oscilaciones y es lo que muestra como resultado. Las mediciones se hicieron en un magnetómetro LDJ-Electronics modelo 9600 a temperatura ambiente. En la grafica de la figura 7.13 se encuentran los lazos de histéresis para las muestras M11(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), M13 (Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>2.9</sub>O<sub>4</sub>) y M14 (Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>2.8</sub>O<sub>4</sub>); donde H (Oe) es el campo aplicado y  $\sigma$  (emu/g) es la magnetización del material.



Fig.7. 13 Lazos de Histéresis de las muestras M11 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), M13 (Co<sub>0.1</sub>Fe<sub>2.9</sub>O<sub>4</sub>) y M14  $(Co_{0.2}Fe_{2.8}O_4)$ .

Para la muestra M11 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) la magnetización de saturación es la más alta, esto es debido a que no tiene cobalto, magnetizaciones de saturación registradas en materiales en bulto son de 92 emu/g (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y 80 emu/g (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) lo cual nos demuestran que al adicionar cobalto a la magnetita baja

Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados S.C.

cimar) 45

su magnetización de saturación; por lo tanto, conforme adicionamos cobalto se observa una disminución en la magnetización de saturación para nuestras muestras. Existen evidencias que al disminuir el tamaño de la partícula también disminuye la magnetización de saturación, en esta medición se ve directamente influenciado por el contenido de cobalto.

Las muestras M13 ( $Co_{0.1}Fe_{2.9}O_4$ ) y M14 ( $Co_{0.2}Fe_{2.8}O_4$ ) no saturan completamente, porque al aumentar el contenido de cobalto aumenta la constante de anisotropía y esta hace que la magnetización disminuya, otro aspecto por el cual no saturan completamente, es que en la muestra puede haber la existencia de una fracción extra enlaces de intercambio rotos, debido a las vacancias de oxígeno o enlaces con ligaduras de otros oxígenos de la superficie [32].



# 8 CONCLUSIONES.

- Se obtuvieron nanoparticulas magnéticas monodispersas de magnetita y magnetita cobaltada por el método de decomposición térmica.
- Los patrones de difracción de rayos X corresponden a la magnetita y la magnetita cobaltada. Existe un pico ancho de baja intensidad que correlaciona con una pequeña cantidad de residuo amorfo de los reactivos detectados por espectroscopia infrarroja. Por la fórmula de Scherrer se obtuvieron valores medios de tamaño de partículas en el rango de 7.6 nm a 10.4 nm.
- Mediante microscopía electrónica de transmisión se evidenció la forma esférica de las nanopartículas con diámetros medios en el rango medio de 7 nm hasta 8.5 nm y una desviación típica de alrededor del 2% lo cual confirma el carácter monodisperso de las partículas.
- Mediante TGA, SDC y FTIR se determinaron los rangos de pérdida de peso de los reactantes, el inicio de los procesos de nucleación y crecimiento de las nanopartículas y los residuos amorfos, respectivamente.
- Mediante magnetometría de muestra vibrante se midieron las curvas de magnetización reversible características de sistemas de partículas superparamagnéticas. Se observó una disminución de la magnetización máxima con el aumento del contenido de cobalto. A medida que aumenta el contenido de cobalto la aproximación a la saturación se hace más lenta debido al aumento de la anisotropía magnética.

# 9 TRABAJO FUTURO.

- Desarrollar fluidos magnéticos en base a sistemas de nanopartículas magnéticas monodispersas de magnetita y magnetita cobaltada.
- Establecer un método de diseño de fluidos magnéticos que permita aumentar el papel de la relajación de Brown basado en el control del tamaño y la anisotropía magnética de las nanopartículas.
- Desarrollo de un procedimiento que permita evaluar la eficiencia de generación de calor usando campos magnéticos alternos.

# 10 AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo fue llevado acabo en el Centro de Investigaciones en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV) con el financiamiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) bajo el programa de becas para postgrados por lo que agradezco el apoyo de ambas instituciones.

Agradezco al Dr. Oscar E. Ayala Valenzuela por aceptarme para desarrollar mi proyecto de tesis bajo su asesoria y brindarme su amistad. Al Dr. José A. Matutes Aquino por las horas dedicadas a las explicaciones sobre el magnetismo. A Carlos Santillan por el apoyo técnico para mi tesis. Le doy gracias al Lic. Stockton por el apoyo incondicional brindado ante mis peticiones de apoyo. A Alexis por hacer mis trámites ante CONACYT. A Mary Mendoza por la amistad y entendimiento en mis días eternos en la biblioteca. A Jesús Guerrero por el tiempo dedicado a las clases de química que me dio.

Al Dr. Mario Miki el tiempo dedicado en el Microscopio de Transmisión, Francisco Paraguay, Daniel Lardizabal, Luis de la Torre, Claudia Hernandez, Erika López, Enrique Torres, por el apoyo en los laboratorios a su cargo.

A Alfredo Navarrete y Ernesto Martínez por su ayuda y amistad en el tiempo que vivimos juntos. A Vicente Betance por escuchar mis locuras y permitirme ser su amigo. A Jorge, Elvia, Vanesa, Karla, Heizel, Emilio, Mario, Paco, Rebeca por compartir dos años y medio el mismo espacio en este centro de investigaciones.

# 11 REFERENCIAS.

[1] Hyeon T., Chung Y., Park J., Lee Su S., Kim Y-W and Park Bar H. *Synthesis of Crystalline and Monodisperse Cobalt Ferrite Nanocrystals*. J. Phys. Chem. B 2002, 106, 6831-6833.

[2] Sun, S. *et al. Monodisperse MFe2O4 (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles. J. Am. Chem. Soc.* 126,273–279 (2004).

[3] Neuberger T.,Schöpf B., Hofmann H., Hofmann M.,Rechenberg B., Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system., J. Magn. Magn Mater. 203 (2005) 483-496.

[4] Skumiel A., Suitability of water based magnetic fluid with  $CoFe_2O_4$  particles in hyperthermia., J. Magn. Magn Mater. 307 (2006) 85-90.

[5] Park J., An K., Hwang J-G., Noh H-J., Kim J-Y., Park J-H., Hwang N-M., Hyeon., *Ultra-large-scale synthesis of monodisperse nanocrystal.*, Nature Materials VOL 3 DECEMBER 2004.

[6] Tartaj P., ;Morales M.P., González-Carreño, Veintenillas-Verdaguer S., Serna C.J., Advances in magnetic nanoparticles fo biotechnology applications., J. Magn. Magn Mater. 290-291 (2005) 28-34.

[7] Lee Y., Lee J., Bae Che B., Park J-G., Noh H-J., Park J-P., Hyeon T., Large-Scale Synthesis of Uniform and Crystalline Magnetite Nanoparticles Using Reverse Micelles as Nanoreactors under Reflux Condition., Adv. Funct. Mater. 2005, 15 No. 3, March.

[8] Rosensweig R.E., *Heating magnetic fluid with alternating magnetic field.* J. Magn. Magn Mater. 252 (2002) 370-374.

[9] Ayala-Valenzuela O., Matutes-Aquino J., *Magnetite-cobalt ferrite nanoparticles for kerosene-based magnetic fluids.* J. Magn. Magn. Mater.294 (2005) e37-e41



[10] Cullity B.D., *Introduction to magnetic material.*,Ed. Publishin Company, United State of America 1976. Pp 181-203.

[11] Valenzuela R. (1994). *Magnetic Ceramics.* University of Cambridge, Cambridge. pp 20.

[12] Sun Y.-K., Ma M., Zhang Y., Gu N., Synthesis of nanometer-size maghemite particles from magnetite, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 245 (2004) 15–19.

[13] Woo K, Lee H. J., Synthesis and magnetism of hematite and maghemite nanoparticles.J. Magn. Magn. Mater. 272–276 (2004) e1155–e1156.

[14] Baldi G., Bonacchi D., Innocenti C., Lorenzi G., Sangregorio C., *Cobalt ferrite nanoparticles: The control of the particle size and surface state and their effects on magnetics properties.*, J. Mang. Mang. Mater. 311 (2007) 10–16.

[15] Betancourt-Galindo R., Ayala-Valenzuela O., García-Celda L.A., Rodríguez Fernández O., Matutes-Aquino J., Ramos G., Yee-Madeira H., Synthesis and magneto-structural study of  $Co_x Fe_{3-x}O_4$ ., J. Magn. Magn. Mater. 294 (2005) e33-e36.

[16] Pileni M.P., Moumen N., Control of the Size of Cobalt Ferrite Magnetic Fluid.,J. Phys. Chem. 1996, 100.(1867-1873).

[17] Fischer B., Wagner J., Schmitt M., Hempelmann R., *Tuning the relaxation of cobalt in Co<sub>x</sub>Fe*<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> *fluids.* J. Phys..Condens. Matter 17 (2005) 7875-7883.

[18] Victoria L., Calero-DdelC., Carlos Rinaldi., Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite ( $Co_xFe_{3-x}O_4$ ) nanoparticles., J. Magn. Magn. Mater. 314 (2007) 60-67.

[19] Shultz M., Calvin S., Fatouros P., Morrison S., Carpenter E., *Enhanced ferrite nanoparticles as MRI contrast agents.* J. Magn. Magn. Mater. 311 (2007) 464-468.

[20] Wang X., Gu H., Yang Z., *The heating effect of magnetic fluids in an alternating magnetic field.*, J. Magn. Magn. Mater. 293 (2005) 334-340.

[21] Odenbach S., Ferrofluids: magnetically controllable fluids an their applications. New York, (2002). Pp 3.



[22] Odenbach S. (2002). *Magnetoviscous Effects in Ferrofluids.* Bremen, Germany., Pp1

[23] Iida H., Nakanishi T., Takada H., Osaka T., *Preparation of magnetic iron-oxide nanoparticles by successive reduction-oxidation in reverse micelles: Effects of reducing agent and atmosphere.,* Electrochimica Acta 52 (2006) 292-296.

[24] Kale A., Gubbala S., Misra R. D. K., *Magnetic behavior of nanocrystalline nikel derrite synthesised by the reverse micelle technique*. J. Magn. Magn. Mater. 227 (2004) 350-358

[25] Thomas J.R., Parker P.H., *Poymers for stabilitzation of colloidal cobalt particles.* J. Appl. Polymer Sci. 10: 1925-17.

[26] Engelmann S., Nethe A., Scholz Th., Stahlmann H.-D., *Concept of a new type of electric machines using ferrofluids.*, J. Magn. Magn. Mater. 293 (2005) 685-689.

[27] Kim D.-H., Lee S.-H., Kim H.N., Kim K.-M., Shim I.-B., Lee Y.-K., *Temperature change f various ferrite particles with alternating magnetic field for hyperthermic application.*, J. Magn. Magn. Mater. 293 (2005) 320-327.

[28] <u>www.cancer.gov</u>

[29] Chiriac H., Tibu M., Moga A.-E., Herea D., *Magnetic GMI sensor for detection of biomoléculas.* J. Magn. Magn. Mater. 293 (2005) 671-676.

[30] Alexiou C., Jurgons R., Schmid R., Hilpert,. Bergermann C., Parak F., Iro H., In vitro and in vivo investigations of targeted chemotherapy with magnetic nanoparticles. J. Magn. Magn. Mater. 293 (2005) 389-393.

[31] Hilger I., Hergt R., Kaiser W., *Towards breast cancer Treatment by magnetic heating.* J. Magn. Magn. Mater. 293 (2005) 314-319.

[32] Kodama R.H. *Magnetic Nanoparticles*, J. Magn. Magn. Mater. 200 (1999) 359-372.

