

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

Preparación de nanopartículas de ferrita y estudio de propiedades magnéticas y magnetotérmicas

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Álvaro Delgado Cabello

Directores

Regino Sáez Puche
María José Torralvo Fernández

Madrid

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Inorgánica I



TESIS DOCTORAL

Preparación de nanopartículas de ferrita y estudio de propiedades magnéticas y magnetotérmicas

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Álvaro Delgado Cabello

Directores

Regino Sáez Puche

María José Torralvo Fernández

Madrid, 2019



UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE
MADRID

**DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS
PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR**

D./Dña. Álvaro Delgado Cabello,
estudiante en el Programa de Doctorado Química Avanzada,
de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de
Madrid, como autor/a de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor y
titulada:

Preparación de nanopartículas de ferrita y estudio de propiedades magnéticas y magnetotérmicas

y dirigida por: Regino Sáez Puche y María José Torralvo Fernández

DECLARO QUE:

La tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la Ley de Propiedad Intelectual (R.D. legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad del contenido de la tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

En Madrid, a 7 de octubre de 2019

Fdo.:

Esta DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD debe ser insertada en
la primera página de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor.

ÍNDICE

RESUMEN	7
SUMMARY	13
I. INTRODUCCIÓN	17
I.1 Estructura cristalina de las ferritas espinela	20
I.2 Propiedades magnéticas de ferritas espinela.....	21
I.3 Propiedades magnéticas de ferritas con tamaño de partícula nanométrico	24
I.4 Interacciones entre partículas	30
I.5 Métodos de síntesis de nanopartículas de ferrita	31
I.6 Algunas aplicaciones de las ferritas	32
I.7 Hipertermia magnética	35
I.7.1 Medidas de hipertermia	36
I.7.2 Mecanismos de generación de calor	40
I.7.3 Factores que afectan al SAR.....	42
I.8 Efecto magnetocalórico.....	43
I.8.1 Aspectos termodinámicos del efecto magnetocalórico	44
I.8.2 Historia de los materiales con efecto magnetocalórico.....	49
I.9 Objetivos	53
I.10 Bibliografía	55
II. MÉTODO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	70
II.1 Preparación de las muestras.....	72
II.1.1 Síntesis de nanopartículas estabilizadas con ácido oleico	72
II.1.2 Síntesis de nanopartículas funcionalizadas con grupos ácido y amino	76
II.1.3 Funcionalización con DMSA.....	79

II.1.4	Síntesis de nanopartículas por vía solvotermal	80
II.2	Técnicas de caracterización	81
II.2.1	Difracción de Rayos X (DRX)	81
II.2.2	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	82
II.2.3	Espectroscopía infrarroja (IR).....	82
II.2.4	Análisis termogravimétrico (ATG).....	83
II.2.5	Medidas magnéticas.....	83
II.2.6	Medidas de hipertermia	84
II.2.7	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP)	84
II.3	Bibliografía	85
III.	CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS.....	88
III.1	Caracterización mediante difracción de Rayos X.....	90
III.2	Caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión.....	94
III.2.1	Muestras estabilizadas con ácido oleico.....	95
III.2.2	Nanopartículas funcionalizadas con grupos ácido.....	108
III.2.3	Nanopartículas funcionalizadas con grupos amino.....	109
III.2.4	Nanopartículas funcionalizadas con DMSA.....	112
III.2.5	Nanopartículas sintetizadas por vía solvotermal.....	113
III.3	Caracterización por espectroscopía infrarroja.....	116
III.3.1	Ferritas estabilizadas con ácido oleico	116
III.3.2	Nanopartículas funcionalizadas con grupos ácido y amino	118
III.3.3	Nanopartículas funcionalizadas con DMSA.....	120
III.3.4	Interacción de los grupos funcionales con la superficie de las nanopartículas.....	121
III.4	Comportamiento térmico de las muestras.....	123
III.4.1	Nanopartículas estabilizadas.....	123

III.4.2	Nanopartículas funcionalizadas con grupos ácido, amino y DMSA	125
III.5	Influencia del método y condiciones de síntesis	129
III.5.1	Descomposición térmica de precursores en disolventes de alto punto de ebullición. Efecto de las condiciones de síntesis.....	130
III.6	Interacción de los cationes superficiales con las moléculas coordinadas	133
III.7	Bibliografía	134
IV.	COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO DE LAS NANOPARTÍCULAS.....	138
IV.1	Comportamiento magnético de las nanopartículas de Fe ₃ O ₄ estabilizadas con ácido oleico	140
IV.2	Comportamiento magnético de las muestras de magnetita dopada con Zn y Co y estabilizadas con ácido oleico	148
IV.3	Comportamiento magnético de las muestras de magnetita dopada con Mn y estabilizadas con ácido oleico.....	152
IV.4	Comportamiento magnético de las muestras preparadas por vía solvotermal	156
IV.5	Comportamiento magnético de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con grupos ácido.....	162
IV.6	Comportamiento magnético de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con DMSA.....	165
IV.7	Factores que afectan al comportamiento magnético	169
IV.8	Bibliografía	172
V.	PROPIEDADES MAGNETOTÉRMICAS.....	176
V.1	Hipertermia magnética	178
V.1.1	Medidas experimentales.....	178
V.1.2	Resultados de las medidas de hipertermia.....	179
V.1.3	Cálculo del SAR y evaluación de los resultados.....	181
V.2	Efecto magnetocalórico.....	192

V.2.1	Determinación del efecto magnetocalórico	193
V.2.2	Determinación de la variación de entropía, ΔS	197
V.3	Bibliografía	203
VI.	CONCLUSIONES	207
VII.	APÉNDICE	212

RESUMEN

El interés creciente de los nanomateriales magnéticos, entre los que se encuentran las ferritas con estructura tipo espinela, se debe a que los efectos de tamaño y superficie confieren a los materiales en la escala nanométrica propiedades fisicoquímicas diferentes del material en bulk de la misma composición. En este contexto, las nanopartículas magnéticas pueden ser útiles en un rango amplio de aplicaciones, en catálisis, biomedicina o medioambientales.

Las propiedades de las partículas magnéticas vienen determinadas por la composición, el tamaño y la forma de las partículas, los defectos de la red y las interacciones entre partículas y con su entorno. Además, la modificación de la superficie de las nanopartículas influye en las propiedades magnéticas y químicas y permite dispersarlas en diferentes medios, por lo que la funcionalización puede determinar su aplicabilidad en diferentes condiciones.

Síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita y magnetita dopada

Se han preparado nanopartículas de composición Fe_3O_4 y $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M: Zn, Mn, Co) mediante descomposición térmica de precursores en disolventes de alto punto de ebullición. Este método ha permitido un control del tamaño de las nanopartículas (entre 4 y 27 nm), utilizando ácido oleico como agente estabilizante. Mediante co-precipitación se han obtenido muestras de magnetita funcionalizada con grupos ácido y amino con diferentes tamaños de partícula (entre 6 y 16 nm) y microestructuras. Se han preparado también nanopartículas de magnetita funcionalizadas con DMSA mediante una reacción de intercambio de ligandos a partir de las nanopartículas estabilizadas con ácido oleico. Utilizando un procedimiento solvotermal se han obtenido muestras de magnetita y ferrita de manganeso que presentan polidispersión en el tamaño de las partículas, forma heterogénea y diferentes microestructuras. Las nanopartículas de Fe_3O_4 tienen diámetros entre 6 y 13 nm, y en la muestra de MnFe_2O_4 el diámetro medio es de 54 nm y la distribución de tamaños muy ancha)

Las nanopartículas obtenidas se han caracterizado mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión, observándose un alto grado de cristalinidad en todas las muestras.

Mediante espectroscopía infrarroja se han caracterizado los grupos funcionales coordinados a la superficie de las partículas y se ha estimado la fortaleza de la interacción entre los cationes superficiales y las moléculas coordinadas.

El comportamiento térmico de las nanopartículas se ha estudiado mediante análisis termogravimétrico y se ha determinado el número de moléculas coordinadas por partícula y por unidad de superficie. Los resultados de análisis térmico y las distancias entre partículas medidas, indican que en las partículas estabilizadas los grupos oleato forman una monocapa en la superficie de las partículas, y en las muestras funcionalizadas, se forma al menos una monocapa.

Comportamiento magnético de las nanopartículas

El estudio del comportamiento magnético se ha realizado mediante medidas de susceptibilidad magnética ZFC y FC entre 5 y 250 K y medidas de magnetización entre -5 y 5 T.

De los resultados obtenidos en la caracterización magnética se deduce que el comportamiento magnético depende del tamaño de las nanopartículas. En las nanopartículas estabilizadas con ácido oleico, tanto la temperatura de bloqueo como el campo coercitivo aumentan al aumentar el tamaño, debido a que aumenta el número de portadores de momento acoplados y disminuye la contribución de la capa superficial de espines cantedos. Los valores de T_B varían entre 10 y 300 K y los de H_c entre 66 y 300 Oe, excepto en las muestras de magnetita dopada con Co que presentan valores de H_c más de un orden de magnitud superiores. Al aumentar el tamaño de partícula, las interacciones entre partículas se hacen importantes y afectando al comportamiento magnético. También se observa que debido a las interacciones, las partículas se incorporan al régimen superparamagnético en un rango amplio de temperaturas, produciendo un ensanchamiento en la curva de distribución de temperaturas de bloqueo.

La sustitución de Fe^{2+} por Zn^{2+} o Co^{2+} da lugar a un aumento de la magnetización cuando el catión dopante se incorpora a los huecos tetraédricos de la estructura espinela.

En las muestras funcionalizadas, el carácter bifuncional de las moléculas, que permite que se coordinen a dos partículas distintas, favorece la agregación. Sin embargo, en las partículas con diámetros mayores de 7 nm aproximadamente, funcionalizadas con DMSA, no se observa agregación, lo que se puede relacionar con la formación de enlaces S-S intramoleculares y la coordinación de más de una capa de moléculas que separa las partículas.

En algunas muestras, las nanopartículas forman agregados con una microestructura característica, en la que se observa coherencia en los planos cristalográficos de diferentes partículas (muestras $Mn_{0.16}Fe_{2.84}O_4$ -18, Fe_3O_4 -6-NH₂ y Fe_3O_4 -26-SOL). En las muestras Fe_3O_4 -6-NH₂ y Fe_3O_4 -26-SOL, las interacciones dipolares entre partículas, parecen actuar sobre la capa de espines cantedados rebajando la anisotropía superficial y aumentando la magnetización, con respecto a partículas no agregadas.

Resultados de las medidas de hipertermia

Del incremento de temperatura generado por las nanopartículas en suspensión, se ha podido deducir que la eficiencia de calentamiento aumenta al aumentar la intensidad del campo magnético alterno aplicado, la frecuencia y el tamaño de las partículas. Los valores más altos del SAR se han encontrado en nanopartículas con anisotropía de forma (Fe_3O_4 -27, 446 W/g), y en agregados en los que las interacciones entre partículas pueden dar lugar al ordenamiento de los momentos de las partículas individuales en una dirección, lo que da lugar al aumento de la anisotropía total del sistema y de la capacidad de generar calor (muestra Fe_3O_4 -26-SOL, 877 W/g).

Evaluación del efecto magnetocalórico

Las nanopartículas de ferrita con tamaños en el rango nanométrico, permite obtener variaciones de entropía en un rango amplio de temperatura. Sin embargo, la capa superficial de espines cantedados asociada al pequeño tamaño de las partículas, hace que la magnetización disminuya con respecto al material masivo. Por tanto, la posibilidad de utilización de nanopartículas en refrigeración magnética, requiere aumentar la magnetización para poder conseguir valores considerablemente más altos de ΔS . La temperatura a la que aparece el máximo valor de ΔS se localiza a temperaturas mucho más altas que la temperatura de

bloqueo. El valor más alto de ΔS_{max} obtenido es de -0.95J/KgK a 5 T y 100 K para la muestra $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-54-H}$.

SUMMARY

In recent years magnetic nanoparticles have received increasing attention because their emerging applications. Materials in the nanometric scale have physicochemical properties different from the counterparts bulk materials. In this context, spinel ferrite nanoparticles are useful in many applications such as catalysis, biomedicine or environmental remediation.

Magnetic properties of nanoparticles are determined by the composition, size, and morphology. Lattice defects and interparticles interactions can also affect the magnetic properties.

Moreover, changes in the surface of nanoparticles affect the chemical and magnetic properties and it allows prepare suspensions in different solvents; therefore, functionalization could determinate applicability of magnetic nanoparticles.

Synthesis and characterization of magnetite and doped magnetite nanoparticles

Fe_3O_4 y $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M: Zn, Mn, Co) nanoparticles have been prepared by thermal decomposition of precursors in high boiling point solvents. This method allows the size control of the nanoparticles using oleic acid as stabilizing agent.

Acid and amine functionalized nanoparticles have been obtained by a co-precipitation method. The obtained nanoparticles show heterogeneous sizes and shapes. From oleic acid stabilized nanoparticles, thiol functionalization has been made by a ligand exchange reaction between oleic acid and DMSA. A solvothermal method has been also used to synthesize magnetite and manganese ferrite nanoparticles. These nanoparticles with heterogeneous shape are polydisperse showing different microstructures.

Structural characterization has been done by X-ray diffraction and transmission electronic microscopy. All samples show spinel structure and the nanoparticles have good crystallinity.

Infrared spectroscopy has been used to characterize the functional groups coordinated to surface nanoparticles. Thermal behaviour of the nanoparticles has been studied by thermogravimetric analysis and the number of molecules coordinated for particle and square nanometer has been determined. These

results taking into account the interparticle distances, indicate that the coordinated oleate groups form a monolayer on the surface of the particles. In the DMSA functionalized nanoparticles, more than a monolayer has been observed.

Magnetic behaviour of the nanoparticles

The study of the magnetic behaviour has been made by mean of magnetic susceptibility measurements, from 5 K to 250 K, and magnetization versus applied field measurements between -5 and 5 T at different temperatures.

The results reveal that magnetic behaviour depends on the size of the nanoparticles. Stabilized nanoparticles show an increasing of blocking temperature and coercivity when the size increases, due to the increase of the number of coupled magnetic moments and the decreasing spin canted layer.

Blocking temperature, T_B , values ranges between 10 and 300 K and coercivity between 66 and 300 Oe, except for Co-doped magnetite where the coercivity increases in more than a magnitude order. When the particles size increases, interparticle interactions are more important and the magnetic behaviour is affected. In this sense, due to the interparticle interaction the energy barriers distribution is broader and this fact justify the broad maximum observed in the blocking temperatures distribution curve.

Chemical substitution of Fe^{2+} by Co^{2+} or Zn^{2+} enhances the magnetization when the doping cation is located in the tetrahedral holes of the spinel structure.

In the case of functionalized samples, the bifunctional character of coordinated ligands promotes the aggregation. However, for DMSA-functionalized nanoparticles, with a diameter above 7 nm, aggregation is not observed. It could be related with the formation of intramolecular S-S bonds that produces the formation of more than a monolayer of DMSA molecules.

In some samples, the nanoparticles form aggregates with a characteristic microstructure and TEM images show coherence in crystallographic planes of different particles ($Mn_{0.16}Fe_{2.84}O_4$ -18, Fe_3O_4 -6-NH₂ and Fe_3O_4 -26-SOL samples). In the samples Fe_3O_4 -6-NH₂ and Fe_3O_4 -26-SOL, magnetic dipolar interactions may decrease the surface canted spin layer and it reduces surface anisotropy and increase the magnetization in comparison to non-aggregated nanoparticles.

Hyperthermia results

The temperature enhancement generated by the suspensions of nanoparticles, increases with the frequency and intensity of the alternating magnetic field and the size of nanoparticles. The highest values of SAR have been obtained when the nanoparticles present shape anisotropy (Fe₃O₄-27, 446 W/g) and for aggregated nanoparticles (Fe₃O₄-26-SOL, 877 W/g). In these aggregates, magnetic interactions could produce an alignment of magnetic moments of single particles in the same direction. This fact increases the anisotropy of the system and the heating power.

Magnetocaloric effect evaluation

The use of ferrite nanoparticles has allowed obtaining entropy variations in a broad range of temperatures. However, the surface spin canted layer associated to small size of the nanoparticles is the reason because the magnetization is lower than the bulk material. Therefore, for the applicability of magnetic nanoparticles in magnetic refrigeration needed an increasing in magnetization in order to obtain higher ΔS values. The temperature where ΔS_{\max} value is observed is much higher than the blocking temperature. The highest value of ΔS is - 0.95J/KgK at 5 T and 90 K for the MnFe₂O₄-54-H sample.

I. INTRODUCCIÓN

El interés creciente de los nanomateriales se debe a que los efectos de tamaño y de superficie [1][2] confieren a los materiales en la escala nanométrica propiedades diferentes del material en *bulk* de la misma composición. Las razones para que en función del tamaño se encuentren nuevas propiedades, están relacionadas con la modificación de los estados electrónicos del material debido al confinamiento cuántico por el pequeño tamaño de las partículas, y con la alta energía superficial debido a la alta relación superficie/volumen [3][4].

En este contexto, las nanopartículas magnéticas pueden ser útiles en un rango amplio de aplicaciones en catálisis, biomedicina, almacenamiento de información o en aplicaciones medioambientales [5-9]. En muchas de estas aplicaciones el tamaño de las partículas debe ser menor de un valor crítico, para que las partículas sean un solo dominio magnético y muestren comportamiento superparamagnético a temperaturas superiores a la llamada temperatura de bloqueo [10-12]. Las propiedades de las partículas magnéticas vienen determinadas por la composición, el tamaño y la forma de las partículas, los defectos de la red y las interacciones entre partículas y con su entorno [12][13]. Además, las nanopartículas magnéticas funcionalizadas con diferentes grupos pueden ser utilizadas en aplicaciones biomédicas que incluyen la detección, diagnóstico y uso terapéutico [14]. También pueden ser utilizadas para tratar problemas medioambientales tales como la eliminación de cationes metálicos de alimentos, la captura de bacterias patógenas o el tratamiento de aguas [15].

En este sentido, las ferritas de composición MFe_2O_4 (M: catión divalente) presentan propiedades magnéticas asociadas a una distribución catiónica de espinela mixta, que se hace más estable cuando las partículas son de tamaño nanométrico. Además, la sustitución parcial del catión divalente permite variar la magnetización y modular las propiedades para aplicaciones concretas. Las propiedades magnéticas asociadas al tamaño hacen que los materiales de ferrita con tamaño nanométrico se puedan utilizar en aplicaciones biomédicas [16-18] como tratamientos de hipertermia o la liberación controlada de fármacos, en dispositivos magnetoópticos [19], en sensores magnéticos [20] y como adsorbentes o catalizadores para la eliminación de contaminantes [21][22].

I.1 Estructura cristalina de las ferritas espinela

Las ferritas de composición MFe_2O_4 (M: catión divalente) presentan estructura espinela con grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (O_h^7 n° 227). Esta estructura fue propuesta para el mineral

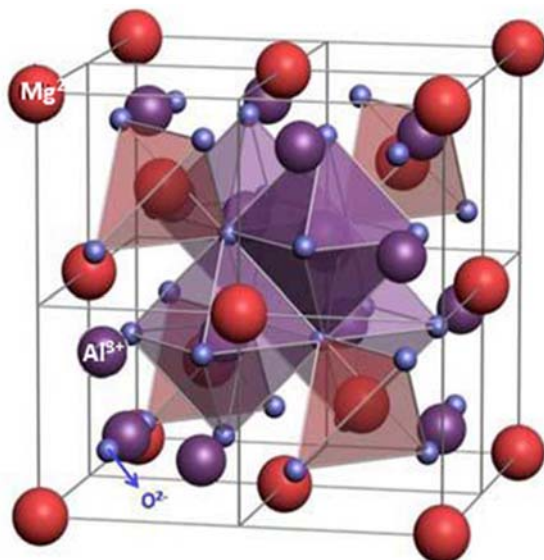


Figura I.1. Representación de la estructura espinela

$MgAl_2O_4$ [23][24] y puede describirse como un empaquetamiento cúbico compacto de iones oxígeno en el que los huecos intersticiales tetraédricos y octaédricos (figura I.1) están ocupados por los cationes M^{2+} y Fe^{3+} . En los compuestos MFe_2O_4 con estructura espinela, si el catión M^{2+} ocupa las posiciones de coordinación tetraédrica y el catión Fe^{3+} las de coordinación octaédrica, la distribución catiónica corresponde a una espinela normal $(M)[Fe_2]O_4$, donde () indican coordinación

tetraédrica y [] coordinación octaédrica. Una distribución catiónica alternativa es la de la espinela inversa, $(Fe)[MFe]O_4$, en la que se conserva la simetría cúbica [25]. La energía reticular y la energía de estabilización del campo del cristal determinan en buena medida si la distribución catiónica es la de una ferrita normal o inversa. El valor de energía reticular de una espinela normal suele ser mayor que para una espinela inversa, por lo que las espinelas normales son más comunes. Sin embargo, si la energía de estabilización del campo del cristal compensa la diferencia de energía reticular, las espinelas inversas están favorecidas [26].

Existen otros ordenamientos catiónicos entre la normal y la inversa que corresponden a espinelas mixtas, que se pueden representar como $(M_{1-x}Fe_x)[M_xFe_{1-x}Fe_1]O_4$ o $(Fe_{1-x}M_x)[M_{1-x}Fe_{1+x}]O_4$ si se consideran más próximas a la normal (primer caso) o a la inversa (segundo caso). El grado de inversión, x , afecta al parámetro de celda y a las propiedades magnéticas del material.

I.2 Propiedades magnéticas de ferritas espinela

El orden magnético que presentan algunos materiales se debe a la interacción de intercambio propuesta por Heisenberg y Dirac [27][28], directamente relacionada con el principio de exclusión de Pauli y a las reglas de Hund. La interacción se produce entre los espines de dos electrones desapareados de átomos adyacentes, de forma que se minimiza la repulsión coulombiana y refleja la efectividad del solapamiento entre las funciones de onda de estos electrones. Los espines tienden a alinearse de forma paralela o antiparalela y producen un orden ferromagnético o antiferromagnético respectivamente. La energía de intercambio, que corresponde a la diferencia de energía de un sistema con espines paralelos y antiparalelos, puede expresarse como $E_{\text{ex}} = -2J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ donde S_1 y S_2 vectoriales, son los espines de los electrones desapareados de los dos átomos. J se conoce como la integral de intercambio y está relacionada con la efectividad del solapamiento de las funciones de onda. Cuando la distancia y ángulo entre los orbitales favorece un solapamiento efectivo de las funciones de

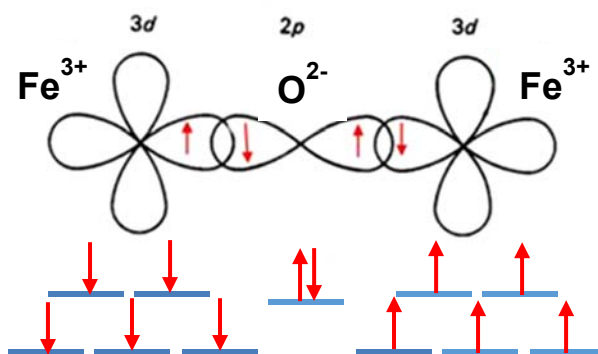


Figura I.2. Interacción de superintercambio M-O-M

onda que puede liberar energía de enlace (valor negativo de J), se favorece un ordenamiento antiparalelo, mientras que cuando el solapamiento entre los orbitales no es efectivo está favorecida una orientación paralela que minimiza las repulsiones coulombianas (valor positivo de J).

El resultado de estas interacciones, son fenómenos de antiferromagnetismo y ferromagnetismo respectivamente.

En las ferritas $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ la interacción entre los espines no ocurre de un modo directo ya que la distancia entre los cationes metálicos no lo permite. En este caso, la interacción ocurre mediante un mecanismo de intercambio indirecto que fue propuesto de un modo general por Zenner [29] y desarrollado posteriormente por Anderson y Hasewaga [30] Se conoce como interacción de superintercambio (o supercanje) y tiene lugar entre dos cationes metálicos mediante un ion

diamagnético. En las ferritas MFe_2O_4 , el O^{2-} no es portador de momento por tener su capa de valencia completa, sin embargo, los iones metálicos de su entorno perturban este estado de tal forma, que los espines de los electrones de los orbitales p del oxígeno pueden interactuar con los espines de los electrones de los orbitales d de los cationes adyacentes si el solapamiento entre las funciones de onda es efectivo (figura I.2). En los compuestos MFe_2O_4 debido a la configuración electrónica del ion Fe^{3+} (d^5) y la disposición paralela de sus electrones en los cinco orbitales d, la interacción de superintercambio más favorable es aquella en la que participa el elemento de transición Fe^{3+} y no M^{2+} . La interacción de superintercambio ocurre entre dos iones Fe^{3+} (Fe-O-Fe) con espines antiparalelos. Esto es consecuencia de que un orbital p del oxígeno con 2 electrones con espines antiparalelos solapa de manera efectiva ($J < 0$) con un orbital d de cada uno de los dos átomos de hierro. Por lo tanto, los electrones en los orbitales d de un átomo de hierro (uno por cada orbital) quedan acoplados de forma antiferromagnética con los electrones del otro átomo de hierro (figura I.2). La intensidad de la interacción de intercambio, que se refleja en la magnitud de J , depende de la longitud del camino de intercambio y del ángulo Fe-O-Fe. La interacción más intensa corresponde a caminos más cortos, ángulos más próximos a 180° y valores más altos de J . En la figura I.3 se muestran posibles caminos de intercambio entre los cationes Fe^{3+} en huecos tetraédricos (A) y octaédricos (B) en la estructura espinela. La interacción más intensa es la interacción AB que corresponde a un ángulo más próximo a 180° . Esta interacción determina el orden antiferromagnético de los cationes Fe^{3+} en las subredes octaédrica y tetraédrica de las espinelas con distribución catiónica de espinela inversa (figura I.4.b). En las espinelas con distribución catiónica de

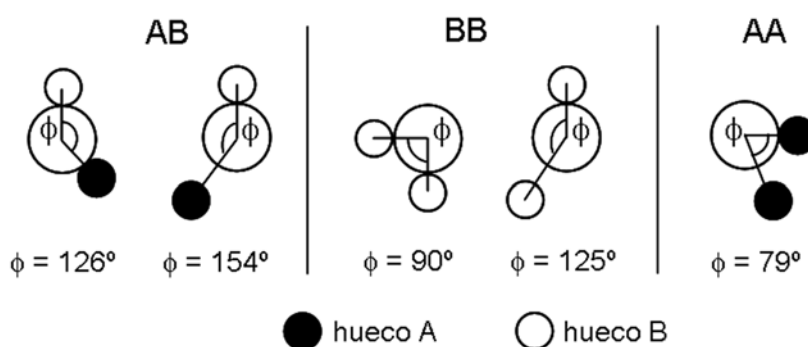


Figura I.3. Caminos de superintercambio entre iones Fe^{3+} en la estructura espinela

espinela normal la interacción BB es la más intensa, ya que a pesar de que el ángulo es menor que el que corresponde a la interacción AB, la interacción $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ es más intensa que la interacción del catión Fe^{3+} con cualquier catión divalente. La interacción BB es la responsable del orden antiferromagnético de los cationes Fe^{3+} dentro de la subred octaédrica (figura I.4.a).

Las interacciones de superintercambio no son efectivas a temperaturas superiores a la de orden, temperatura a la que el material es paramagnético y se cumple la ley de Curie o Curie-Weiss, dependiendo de que los portadores de momento sean o no independientes.

$$\chi = C / (T - \theta) \quad [\text{ec. I.1}]$$

En la ecuación I.1, χ es la susceptibilidad magnética, C es la constante de Curie y θ la constante de Weiss.

En los materiales que presentan orden magnético, la formación de dominios

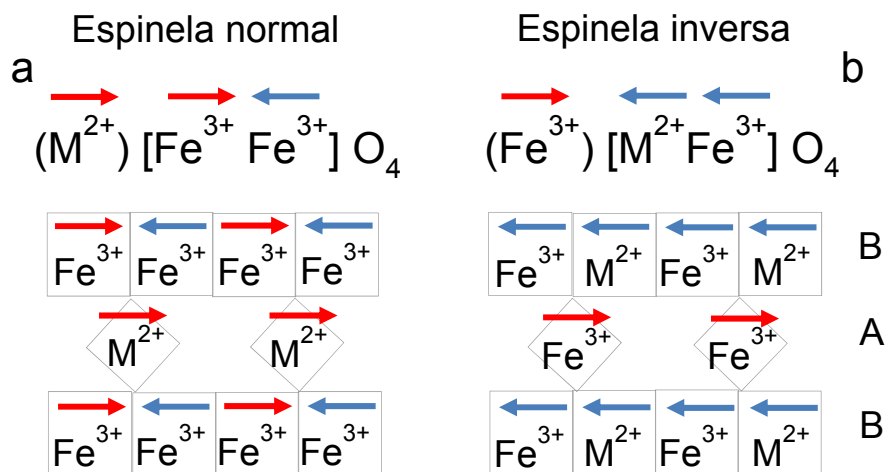


Figura I.4. Orientación de las subredes de los momentos magnéticos atómicos en una espinela normal (a) e inversa (b).

magnéticos minimiza la energía total del sistema [31]. La formación de dominios hace disminuir la energía magnetostática que es la energía potencial magnética de la muestra magnetizada. Sin embargo, los dominios están separados por paredes en las que se produce el cambio gradual de la dirección de espín de un dominio al contiguo. Al aumentar el espesor de la pared, aumenta la energía de anisotropía y disminuye la energía de intercambio, que son dos tipos de energía que contribuyen a la energía total. Por tanto, la estructura de dominios es la que corresponde a la mínima energía. En cada dominio, la dirección de magnetización corresponde a una dirección de fácil magnetización y los

dominios magnéticos están orientados al azar, de forma que la magnetización es cero en ausencia de campo aplicado. Cuando el material se somete a la acción de un campo magnético, las paredes de los dominios se mueven y desaparecen progresivamente hasta obtener un solo dominio con momento magnético orientado en la dirección del campo. En estas condiciones el material está magnetizado a la saturación. En la representación de la magnetización (M) frente al campo (H) (figura I.8), está reflejado este proceso que se caracteriza mediante tres parámetros, momento a la saturación (M_s), campo coercitivo (H_c) y remanencia (M_r). La relación M_r/M_s indica la facilidad de desmagnetización del material y H_c la dureza magnética.

I.3 Propiedades magnéticas de ferritas con tamaño de partícula nanométrico

A una temperatura dada, existe un tamaño crítico de dominio por debajo del cual no es favorable energéticamente crear paredes de dominio [32]. El radio crítico, R_c viene dado por la expresión,

$$R_c = \frac{9\sqrt{AK_{eff}}}{\mu_0 M_s^2} \quad [\text{ec. I.2}]$$

Donde A es la constante de intercambio [33], K_{eff} la constante de anisotropía, μ_0 la constante de permeabilidad y M_s el momento a la saturación. El tamaño crítico

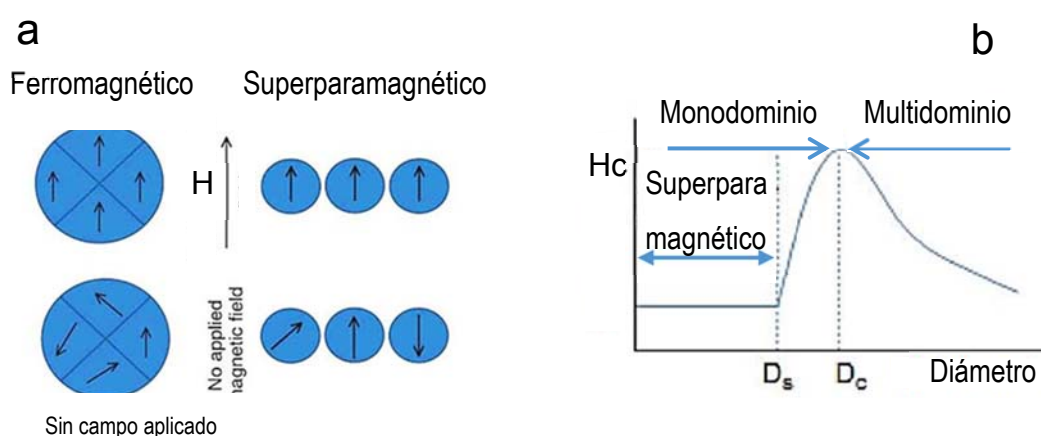


Figura I.5. Comportamiento ferromagnético y superparamagnético de partículas monodominio y multidominio (a). Relación entre tamaño de partícula y campo coercitivo, H_c (b). Diámetros críticos para los límites del comportamiento superparamagnético (D_s) y partículas monodominio (D_c) [35].

depende del material y de la temperatura y representa la frontera entre partículas multidominio y monodominio (figura I.5.b) [34].

En partículas monodominio todos los espines están orientados en la misma dirección (figura I.5.a) [35] y la inversión de la magnetización requiere la rotación de los espines porque no hay paredes de dominio.

El comportamiento superparamagnético de las partículas se puede entender como el comportamiento paramagnético en el que cada portador de momento es una nanopartícula cuyo momento es el resultado de los momentos de los átomos acoplados, $\mu = \mu_{at}N$, donde μ_{at} es el momento magnético de un átomo y N el número de átomos magnéticos que forman la partícula. La rotación coherente del momento magnético en partículas monodominio, con ausencia de interacciones y con anisotropía uniaxial, se describe por el modelo propuesto por Stoner y Wohlfarth [36]. Si las partículas no interactúan, su magnetización fluctúa cuando la energía térmica, $k_B T$, es mayor que la energía de anisotropía, E_a , (figura I.6) [37]. La energía de anisotropía es la energía que se requiere para invertir la magnetización y viene dada por la expresión,

$$E_a = K_{eff} V \sin^2 \theta \quad [\text{ec. I.3}]$$

donde θ es el ángulo formado por el momento magnético y el eje de fácil

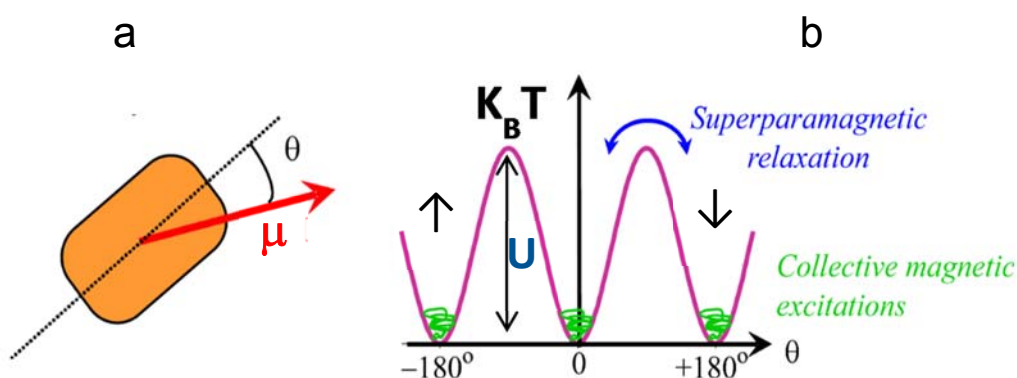


Figura I.6. Dirección de fácil magnetización (a) y barrera de energía para la rotación del momento magnético (b) para partículas monodominio en ausencia de campo magnético externo [37].

magnetización (figura I.6.a), K_{eff} es la constante de anisotropía y V el volumen de la partícula. El producto KV es la barrera de energía, U , debida a la anisotropía que se debe vencer para que el momento de la partícula pueda rotar (figura

I.6.b). En presencia de un campo externo la barrera de energía se modifica y la energía de anisotropía se puede expresar como [38],

$$E_a = K_{eff}V \sin^2 \theta - \theta \cdot \mu \cos^2(\alpha - \theta) \quad [\text{ec. I.4}]$$

donde α corresponde al ángulo que forman el campo aplicado y la dirección de fácil magnetización. Algunos autores han indicado que la barrera de energía, U , depende del campo aplicado, H , según la ecuación,

$$U = K_{eff}V \left(1 - \frac{H}{H_K}\right) \quad [\text{ec. I.5}]$$

donde $H_K = 2K/M_s$ es el campo de la anisotropía para cristales con simetría cúbica [39]. El modelo Stoner-Wohlfarth no considera la agitación térmica, por lo que solo se puede aplicar a temperaturas próximas a 0 K. Néel [40] fue el primero en indicar que para partículas monodominio suficientemente pequeñas, el momento magnético puede fluctuar en ausencia de campo como consecuencia de la acción de la energía térmica ($k_B T$) con un tiempo de relajación característico descrito por la expresión de Néel-Brown:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{K_{eff}V}{k_B T}\right) \quad [\text{ec. I.6}]$$

donde τ es el tiempo de fluctuación del momento magnético de la partícula, τ_0 es inversamente proporcional a la frecuencia de giro de los momentos magnéticos entre los sentidos opuestos a los ejes de fácil magnetización (entre 10^{-9} y 10^{-11} s) y k_B es la constante de Boltzman. La aportación de Brown [41] fue señalar que τ_0 depende de parámetros del material como tamaño y anisotropía, del campo externo y de la temperatura. De la expresión de Néel-Brown se deduce que la fluctuación se ralentiza (aumenta τ) a medida que disminuye la temperatura. El sistema llega a parecer estático cuando el tiempo de relajación es mayor que el tiempo de medida y se dice entonces que el sistema está bloqueado. Esto ocurre por debajo de una cierta temperatura, T_B , que se denomina temperatura de bloqueo, que se puede calcular mediante la expresión,

$$T_B = \left(\frac{K_{eff}V}{25k_B}\right) \quad [\text{ec. I.7}]$$

A temperaturas superiores a T_B , el material tiene comportamiento superparamagnético que se caracteriza por la fluctuación libre de los momentos de las partículas. Si el material está formado por partículas de diferente tamaño, se debe obtener una distribución heterogénea de temperaturas de bloqueo

[42-44]. La temperatura de bloqueo calculada a partir de la expresión de Néel-Brown corresponde a un modelo en el que el campo aplicado es nulo. En presencia de un campo magnético la barrera de anisotropía se modifica como indica la ecuación 1.4 y la expresión para calcular la temperatura de bloqueo se puede escribir como:

$$T_B = \frac{K_{eff}V\left(1 - \frac{H}{H_K}\right)^2}{25k_B} \quad [\text{ec. 1.8}]$$

La constante de anisotropía es una constante efectiva que incluye todas las contribuciones a la anisotropía total [45]. La anisotropía total es la suma de la anisotropía que corresponde al *bulk* (magnetocrystalina, de forma, de intercambio) y la anisotropía superficial [46][47]. Los momentos magnéticos de los átomos situados en la superficie no pueden estar alineados entre sí, ni con los de los átomos del interior de la partícula (figura 1.7), por lo que no pueden contribuir al momento neto de

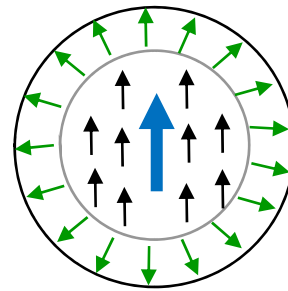


Figura 1.7. Representación de los espines acoplados en el interior de la partícula y la capa superficial de espines cantedos.

la partícula. Por tanto, al disminuir el tamaño de las partículas y aumentar la relación superficie/ volumen, la anisotropía superficial debida a la capa de espines cantedos se hace más importante [4].

Se ha propuesto que la magnetización a la saturación, M_s , depende del espesor de la capa superficial y del tamaño de las partículas,

$$M_s = M_0 \left(1 - \frac{6t}{D}\right) \quad [\text{ec 1.9}]$$

donde M_0 es la magnetización del material masivo y t el espesor de la capa superficial [9].

La magnetización (M) de un material se relaciona con su magnetización a la saturación (M_s) mediante la función de Langevin [48], $L(x)$,

$$\frac{M}{M_s} = \coth(x) - \left(\frac{1}{x}\right) = L(x) \quad [\text{ec. 1.10}]$$

La saturación ocurre para altos valores de x , que corresponden a campos muy intensos o temperaturas muy bajas. Para bajos campos y altas temperaturas

(valores bajos de x), condiciones que corresponden al régimen de Curie, la magnetización varía de forma lineal con el campo,

$$M = \frac{N\mu^2 H}{k_B T} \quad [\text{ec I.11}]$$

Siendo la constante de proporcionalidad la susceptibilidad magnética, χ ,

$$\chi = \frac{N\mu^2}{k_B T} \quad [\text{ec I.12}]$$

donde N es la densidad de partículas por unidad de volumen [49] y μ el momento por partícula ($\mu = M_S \cdot V$). De acuerdo con esto, la ley de Curie se puede expresar como,

$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{N\mu^2}{k_B T} = \frac{M_S \mu}{3k_B T} \quad [\text{I.13}]$$

De la pendiente de la representación de $1/\chi$ frente a T se puede calcular el momento magnético que corresponde al régimen paramagnético en el material masivo. Sin embargo, el comportamiento de partículas monodominio a temperaturas superiores a T_B es superparamagnético y la representación de $1/\chi$ frente a T es una curva en la que el cambio de pendiente se puede asociar a la transición del régimen superparamagnético al paramagnético. En el rango de temperatura entre la temperatura de bloqueo, T_B , y la temperatura de orden, T_O , el cambio de pendiente se debe a que las partículas, en función de su tamaño, dejan de contribuir al momento porque la energía térmica rompe el orden entre las partículas, orden que impone el campo. A temperaturas superiores a T_O , el cambio de pendiente se debe a que la energía térmica rompe el orden interno de las partículas. Por tanto, el cambio de pendiente entre T_B y T_O se debe a la variación del momento superparamagnético, que disminuye rápidamente a temperaturas superiores a T_B . A partir de la pendiente de la representación de $1/\chi$ frente a T se puede calcular la variación del momento superparamagnético con la temperatura (ecuación I.14) [50][51],

$$\mu_{SP}(T) = \frac{3k_B}{M_S} \left(\frac{\partial(1/\chi)}{\partial T} \right)^{-1} \quad [\text{ec I.14}]$$

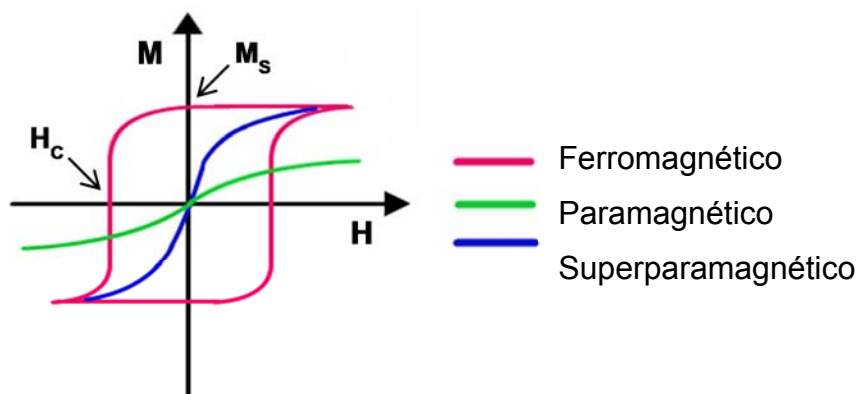


Figura I.8. Magnetización frente al campo aplicado para materiales ferromagnéticos, paramagnéticos y superparamagnéticos [52].

El valor máximo del momento superparamagnético corresponde a la temperatura de bloqueo, ya que a esa temperatura la mayor parte de las partículas deben estar en el régimen superparamagnético. En el régimen superparamagnético, el valor del momento es varios órdenes de magnitud superior al que corresponde al régimen paramagnético, por lo que el campo necesario para alcanzar la saturación es menor que en el caso del régimen paramagnético. La variación de la magnetización con el campo presenta forma de S, sin histéresis, característica del comportamiento superparamagnético (figura I.8) [52]. La ausencia de campo coercitivo se debe a que en el régimen superparamagnético, la magnetización fluctúa libremente por la agitación térmica. A una determinada temperatura, el campo coercitivo de las partículas monodominio aumenta al aumentar el tamaño (figura I.1.b) y para temperaturas inferiores a la de bloqueo, disminuye al aumentar la temperatura hasta anularse cuando se alcanza la T_B y las partículas entran en el régimen superparamagnético [53].

I.4 Interacciones entre partículas

Las partículas de tamaño nanométrico tienden a aglomerarse para reducir la energía superficial asociada a su alta superficie. En un sistema formado por nanopartículas magnéticas muy próximas, el campo magnético de cada una de ellas afecta a sus vecinas, de forma que el comportamiento magnético se debe al conjunto y para describir el sistema es necesario considerar las interacciones

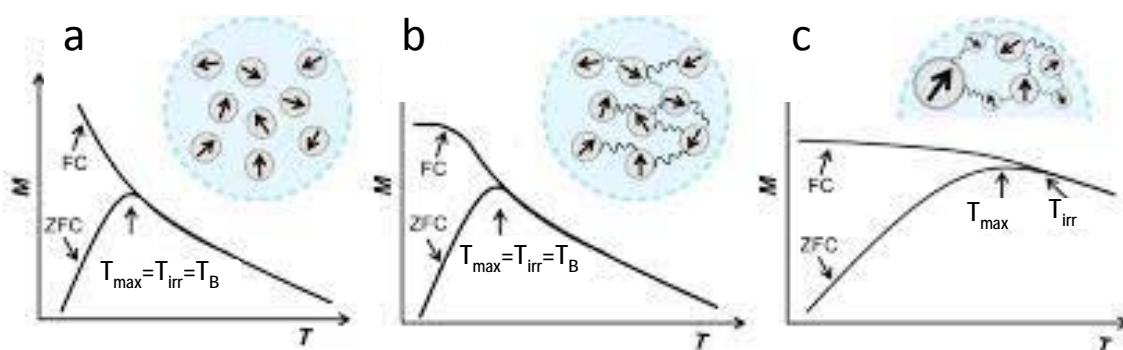


Figura I.9. Nanopartículas homogéneas sin (a) y con (b) interacciones. (c) Nanopartículas con una ancha distribución de tamaños y con interacciones. T_{\max} es la temperatura del máximo y T_{irr} . La temperatura de irreversibilidad [42].

entre partículas [54-56]. Estas interacciones pueden ser interacciones dipolo-dipolo o interacciones de intercambio. En el primer caso, son interacciones de largo alcance cuya fortaleza depende de la distancia y ángulo entre los dipolos. Las interacciones dipolares aumentan en intensidad al aumentar el tamaño de las partículas. Las interacciones de intercambio ocurren cuando las partículas están aglomeradas y su superficie está en contacto, de forma que se puede producir una interacción de intercambio directa entre los átomos superficiales de partículas vecinas. Esta interacción es de corto alcance y es importante sobre todo en partículas de pequeño tamaño. Además, puede haber interacciones de superintercambio cuando las partículas están embebidas en una matriz aislante, de forma que la interacción puede ocurrir a través de un átomo no magnético. Las interacciones entre partículas afectan a las propiedades magnéticas del material (figura I.9), ya que un conjunto de varias partículas que interactúan se pueden comportar como una partícula de mayor tamaño [55] y/o afectar a la capa superficial desordenada [56]. Las interacciones dipolares reducen la anisotropía del sistema, lo que aumenta la magnetización y reduce el campo coercitivo y las

interacciones superficiales de intercambio aumentan la anisotropía haciendo que el material sea magnéticamente más duro [57-59].

La tendencia a la aglomeración de las nanopartículas y el efecto de las interacciones en el comportamiento magnético, limita en muchos casos el uso de estos materiales, por lo que se han desarrollado numerosos métodos de síntesis con el objetivo de obtener nanopartículas monodispersas y no aglomeradas.

1.5 Métodos de síntesis de nanopartículas de ferrita

Con vistas a las aplicaciones de las nanopartículas de ferrita, se han utilizado diferentes métodos de síntesis con el objetivo de obtener partículas de tamaño uniforme, sin agregación y en un amplio rango de tamaños. Estos métodos incluyen la síntesis solvotermal utilizando diferentes disolventes [60][61], síntesis solvotermal asistida por microondas [62][63], coprecipitación [64][65], método sol-gel [66][67], utilización de microemulsiones como medio de reacción [68], descomposición térmica de precursores [69-74] o hidrólisis en medio polioliol [65-77]. La elección en cada caso del método de síntesis dependerá del uso que se les vaya a dar a las nanopartículas, ya que tanto el método como las condiciones específicas afectan al tamaño, forma y propiedades del material.

Probablemente uno de los métodos más sencillo es el de precipitación en disolución acuosa, que es fácilmente escalable, respetuoso con el medio ambiente y no requiere ningún dispositivo experimental especial. Sin embargo, las partículas suelen ser muy polidispersas y con baja cristalinidad, de forma que son necesarios tratamientos térmicos posteriores.

Un método directamente relacionado con el de precipitación es el método sol-gel, en el que mediante reacciones de hidrólisis y condensación de precursores (orgánicos o inorgánicos) en condiciones adecuadas, se pueden obtener nanopartículas a temperatura ambiente. Es un procedimiento muy utilizado por su sencillez y bajo coste, pero también en este caso son necesarios tratamientos térmicos posteriores para obtener nanopartículas con buena cristalinidad.

La baja cristalinidad de las partículas es una desventaja que presenta también la utilización de microemulsiones como medio de reacción, aunque en este caso, el tamaño de las partículas es más fácil de controlar que en los métodos de

precipitación o sol-gel, controlando el tamaño de las micelas que actúan como nanorreactores.

Uno de los métodos más utilizados es el método solvotermal, que permite obtener nanopartículas cristalinas de muy diferente composición y en cantidades considerables. Controlando los parámetros de la síntesis, se puede tener un cierto control del tamaño y la forma de las partículas, aunque como los procesos de nucleación y crecimiento no son fáciles de controlar en condiciones solvotermales, si se requieren distribuciones de tamaño de partícula estrechas, son preferibles otros métodos. Los procesos solvotermales tienen la ventaja de que se pueden acortar considerablemente los tiempos de síntesis utilizando radiación de microondas.

La utilización de moléculas orgánicas como estabilizantes que puedan coordinarse a la superficie de las nanopartículas, es una vía para controlar su crecimiento y, por tanto, controlar el tamaño. En este sentido, la descomposición térmica de precursores en disolventes de alto punto de ebullición es uno de los métodos más utilizados, ya que permite obtener nanopartículas de diferente composición, con buena cristalinidad y con un buen control del tamaño y la forma. Esto se debe a que, en muchos casos, los procesos de nucleación y crecimiento se pueden diferenciar durante la síntesis y en cada etapa se pueden optimizar las condiciones adecuadas.

Un método que utiliza moléculas orgánicas como estabilizantes es el método del poliol, ya que los polioles presentan alta temperatura de ebullición y ofrecen un amplio rango de temperatura para la síntesis. Además, los polioles son hidrófilos por lo que las partículas se dispersan fácilmente en agua y esto supone una ventaja en muchas aplicaciones.

1.6 Algunas aplicaciones de las ferritas

Las nanopartículas de ferrita son muy investigadas por sus aplicaciones para el almacenamiento de información [78], en biomedicina como agentes de contraste en resonancia magnética nuclear de imagen [79], hipertermia [80] o en la liberación controlada de fármacos [81]. La principal ventaja de los óxidos de hierro es su baja toxicidad, bajo coste y la facilidad para dispersar las

nanopartículas en agua y poder modificar su química superficial. La estabilización de las nanopartículas en agua es crucial para obtener ferrofluidos estables frente a la agregación en diferentes medios y en presencia de un campo magnético. En los óxidos de hierro, los átomos de hierro superficiales actúan como ácidos de Lewis y coordinan moléculas dadoras de electrones. Por tanto, en disolución acuosa coordinan moléculas de agua que se disocian rápidamente y dan lugar a OH superficiales. En la magnetita, dependiendo del pH de la disolución, la superficie está positiva o negativamente cargada (el punto isoeléctrico se observa a pH 6.8) y grupos funcionales como carboxilatos o fosfatos se coordinan a la superficie de las nanopartículas y la estabilizan. Además, los grupos funcionales se pueden intercambiar para que las nanopartículas se puedan dispersar en disoluciones orgánicas o acuosas.

Sin embargo, el conseguir los materiales y condiciones adecuadas para una aplicación concreta sigue siendo un reto. Por ejemplo, la utilidad de la hipertermia magnética en el tratamiento de tumores fue demostrada por Gilchrist en 1957 y en 2004 se realizó el primer ensayo clínico. A pesar de que su utilización como tratamiento clínico de tumores fue aprobada en Europa unos años más tarde, no es un tratamiento que se utilice habitualmente. Esto se debe, en parte, a que no se dispone de nanopartículas con las propiedades óptimas para ser utilizadas como agentes de calentamiento [82]. Es preciso conocer cómo afectan el tamaño, la forma, la composición, el auto-ordenamiento y la química superficial de las nanopartículas a las propiedades magnéticas y a la eficiencia de calentamiento [83]. Además, debido a la tendencia de las nanopartículas a la agregación, es preciso conocer cómo afectan las interacciones entre partículas (interacciones dipolares y/o interacciones superficiales de intercambio) al comportamiento colectivo [84].

La distribución catiónica es uno de los factores más importantes a la hora de controlar las propiedades magnéticas de las ferritas espinela. La sustitución de cationes Fe^{2+} por otros cationes como Zn^{2+} , Co^{2+} o Mn^{2+} , pueden afectar tanto como el tamaño al comportamiento magnético de la magnetita. Aunque el momento magnético del Zn^{2+} es cero, bajos contenidos en Zn^{2+} como dopante, causan un aumento en la magnetización de Fe_3O_4 [85]. La sustitución de Co^{2+}

por Zn^{2+} en la ferrita de Co afecta también a la anisotropía y a las interacciones entre partículas [86][87].

Por otra parte, el desarrollo de nanomateriales de bajo coste para la eliminación de contaminantes ha atraído gran atención [88]. La contaminación del agua con iones metálicos como Cr^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} o As^{3+} ha llegado a ser un grave problema medioambiental. En este sentido, se ha investigado el uso de nanopartículas de magnetita [89] y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como descontaminantes por su alta capacidad de adsorción, fácil separación utilizando un campo magnético y posibilidad de reutilización una vez eliminado el contaminante. El mecanismo y eficiencia de eliminación depende del pH. Para la magnetita funcionalizada con grupo ácido, a pH inferior al punto cero de carga el mecanismo de adsorción implica el intercambio de H^+ por cationes M^{n+} y para valores de pH más altos, los grupos carboxilato superficiales se coordinan fuertemente a los cationes metálicos. Cuando la superficie está funcionalizada con grupos amino, el mecanismo de eliminación de los cationes metálicos probablemente ocurre por la complejación superficial cuando el pH es menor que el que corresponde al punto cero de carga y a valores de pH más altos, la atracción electrostática entre los grupos $-NH_2$ en la superficie y los cationes metálicos, hace posible su eliminación [90].

Las nanopartículas funcionalizadas con grupos tiol, pueden interaccionar más fuertemente con los cationes de metales pesados (ácidos de Lewis blandos) más que con los cationes de alcalinos y alcalinotérreos (ácidos de Lewis duros) debido a que los grupos $-SH$ son bases de Lewis blandas. Los grupos tiol (conteniendo átomos dadores blandos, S) en la superficie de las partículas, reaccionan principalmente para formar complejos estables metal-S. Actualmente, el ácido meso-2,3-dimercaptosuccinico (DMSA) es muy utilizado en la funcionalización de nanopartículas, ya que es una molécula multifuncional que puede coordinarse a varias partículas y/o formar puentes disulfuro entre moléculas de DMSA, lo que da lugar a la formación de una multicapa de moléculas adsorbidas y esto puede permitir modular las distancias entre partículas. Además, esta funcionalización permite la transferencia de las partículas funcionalizadas de la fase orgánica a la fase acuosa [91] y la formación de suspensiones estables de nanopartículas en medio acuoso.

1.7 Hipertermia magnética

Las nanopartículas magnéticas en presencia de un campo magnético alterno se pueden comportar como nano-calentadores por lo que se pueden utilizar en hipertermia magnética [92-96]. Cuando se aplica el campo magnético alterno, las pérdidas de energía en el material magnético pueden ser el resultado de dos mecanismos: i) mecanismo de Néel y ii) mecanismo de Brown. En el primer caso, la pérdida de energía de partículas monodominio se debe a la relajación del momento para restablecer el equilibrio, después de la rotación de la magnetización inducida por el campo. En el mecanismo de Brown, el campo magnético da lugar a la rotación de las partículas en el medio líquido y la relajación que restablece el equilibrio produce pérdida de energía [97][98]. La energía total perdida por ambos efectos se convierte en calor y se puede usar con fines terapéuticos en el tratamiento contra el cáncer. El objetivo es utilizar nanopartículas magnéticas en presencia de un campo magnético alterno para calentar localmente la zona del tumor sin destruir el tejido sano [99]. Aunque el uso terapéutico del calor es muy antiguo, y los principios de la hipertermia magnética se conocen desde hace más de 60 años [100], en los últimos años estos métodos han experimentado grandes avances [101]. El uso de nanopartículas es de desarrollo relativamente reciente, pero durante la última década se ha demostrado la utilidad de la hipertermia magnética en el tratamiento de tumores ya que la exposición a temperaturas de 40-45 °C, además de degradar las células cancerosas inhibe su proliferación [97][99][101].

Las Nanopartículas de óxidos metálicos y óxidos mixtos son buenos candidatos para su uso en hipertermia magnética y entre ellos, Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ han sido investigados en este sentido por su biocompatibilidad, bajo coste y porque sus propiedades se pueden controlar en función del tamaño [99][102][104].

Sin embargo, la cantidad de nanopartículas que se pueden utilizar en órganos vivos debe ser lo más baja posible, por lo que la eficiencia de calentamiento se debe mejorar. Aunque son muchos los factores que afectan a la generación de calor, incluyendo la intensidad y frecuencia del campo magnético aplicado, tanto la forma como el tamaño de las partículas, la distribución de tamaños, anisotropía e interacciones entre partículas son parámetros decisivos [97][105-110]. Por

tanto, es preciso disponer de materiales con distribuciones de tamaño de partícula estrechas y parámetros magnéticos adecuados [111]. Además, para su uso en aplicaciones biomédicas, las nanopartículas se deben poder funcionalizar para mejorar su biocompatibilidad y su estabilidad en el medio fisiológico y poder [112][113].

I.7.1 Medidas de hipertermia

El calor generado por un conjunto de nanopartículas sometidas a un campo magnético alterno se puede cuantificar mediante el *Specific Absorption Rate* (SAR) que se puede expresar como $SAR = P/m_{MM}$ siendo P la potencia calorífica disipada por las nanopartículas y m_{MM} la masa de material magnético. La capacidad de generar calor se puede evaluar mediante diferentes métodos.

Métodos calorimétrico y magnetométrico [83][114]

El método calorimétrico es el más frecuentemente utilizado para la evaluación de la eficiencia de calentamiento de nanopartículas magnéticas (figura I.10.a).

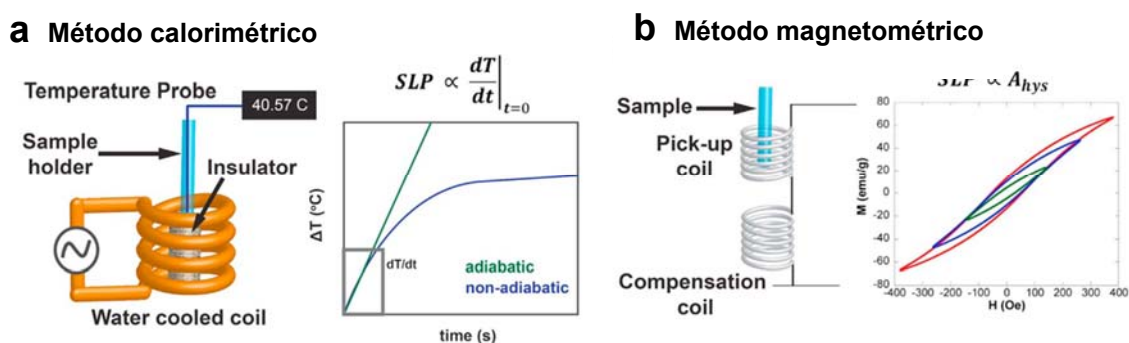


Figura I.10. Representación esquemática de los métodos de evaluación de la eficiencia de calentamiento de las nanopartículas [83].

Se basa en la determinación de forma directa del calor generado midiendo la variación de la temperatura de la muestra durante un determinado periodo de tiempo, cuando las nanopartículas se exponen al campo magnético alterno. Los valores del SAR se pueden calcular mediante la ecuación

$$SAR = \frac{c_V}{c} \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right) \quad [\text{ec. I.15}]$$

siendo C_v la capacidad calorífica, suma de la de la muestra, disolvente y recipiente, c la concentración de nanopartículas y $\Delta T/\Delta t$ la pendiente de la zona inicial en la curva de temperatura frente al tiempo.

El método magnetométrico (figura I.10.b) se puede utilizar también para evaluar la eficiencia de calentamiento, midiendo la magnetización (M) de la muestra e integrando el área bajo la curva de M frente al campo magnético H para calcular el valor del SAR.

$$SAR = \frac{f}{c} \int M dH \quad [\text{ec. I.16}]$$

En la ecuación I.16, f es la frecuencia y c es la concentración de nanopartículas. El SAR es un parámetro que mide energía disipada y, por tanto, la mejor forma de medirlo es en condiciones adiabáticas para que no exista transferencia de energía entre las nanopartículas y su entorno, y todo el calor producido por las

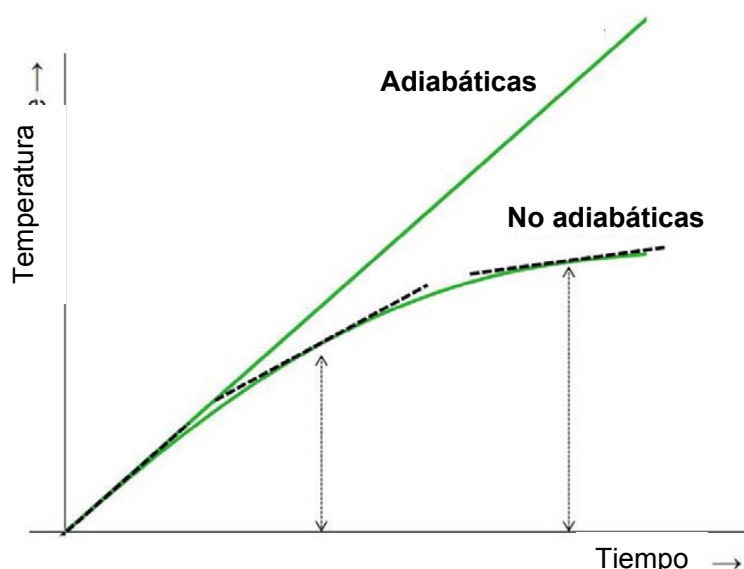


Figura I.11. Curva de calentamiento obtenida en condiciones adiabáticas y no adiabáticas.¹¹⁵

nanopartículas se traduzca en un aumento de temperatura. En estas condiciones, la temperatura de la muestra solo depende del calor generado y de la capacidad calorífica de la muestra y el aumento de temperatura cuando se aplica el campo magnético, varía linealmente con el tiempo [115] (figura I.11) y la potencia calorífica se puede expresar como, $P = CdT(t)/dt$. Sin embargo, en condiciones no-adiabáticas hay varios mecanismos de transferencia de energía al entorno: i) conducción, que aumenta con el incremento de temperatura y las propiedades térmicas y área superficial e la muestra, ii) convección, debido al

gradiente de temperatura y iii) si el incremento de temperatura es grande, el intercambio de calor por radiación puede ser importante. Estos mecanismos producen intercambio de calor que hace que la línea de calentamiento se curve al aumentar la temperatura (figura I.11). En estas condiciones, la curva de calentamiento se puede representar por la ecuación $P - P_L(T) = C dT(t)/dt$, siendo $P_L(T)$ una función no lineal que describe la pérdida de potencia calorífica en función de la temperatura. Aunque al aumentar la temperatura las pérdidas en la zona no lineal pueden dar lugar a valores del SAR subestimados en un 20% [114], los sistemas no-adiabáticos son muy utilizados y pueden dar valores adecuados del SAR si el máximo valor de ΔT está en la zona lineal de pérdidas [115].

Determinación calorimétrica del SAR. Método de la pendiente inicial [114]

La eficiencia de calentamiento se evalúa a partir de la variación de la temperatura de la muestra que resulta del balance entre el calor generado por la muestra y el calor intercambiado con su entorno. Este balance se puede expresar mediante la ecuación ya introducida,

$$C \left(\frac{dT(t)}{dt} \right) = P - P_L(T) \quad [\text{ec. I.17}]$$

La utilización de este método (figura I.1.a), se basa en dos suposiciones: i) la

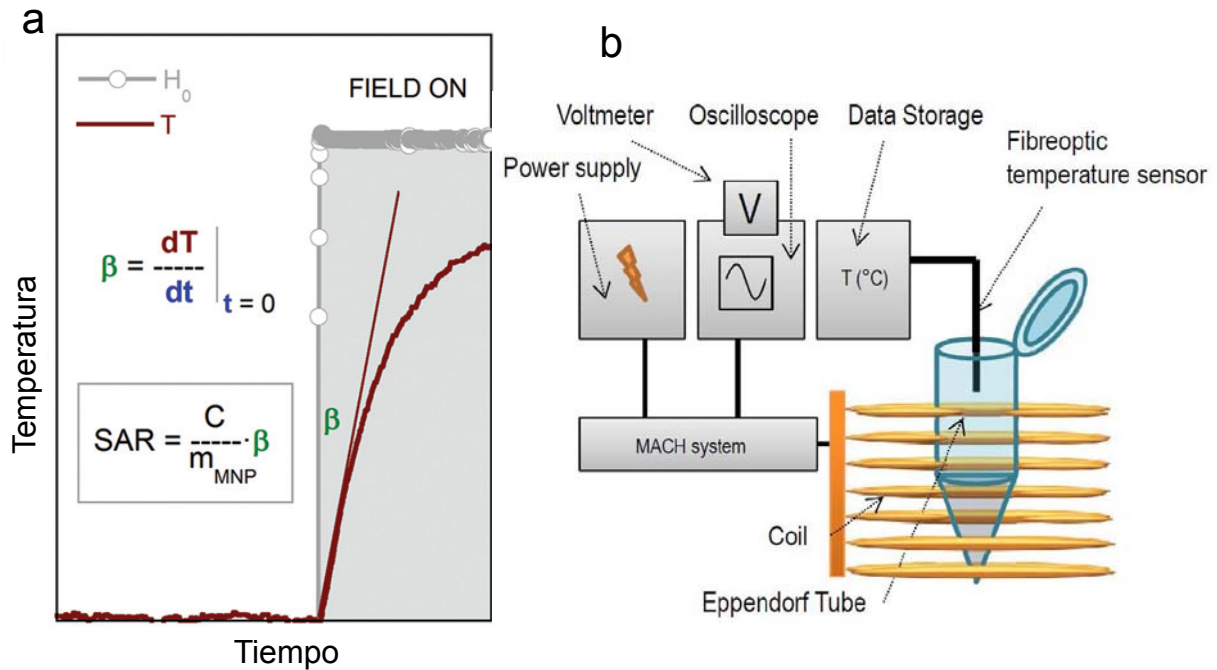


Figura I.12 . Cálculo del SAR utilizando el método de la pendiente inicial (a) y esquema del sistema experimental (b) [114].

temperatura de la muestra es homogénea durante el calentamiento producido por la aplicación del campo magnético, y ii) la pérdida de calor es despreciable durante un cierto intervalo de tiempo al principio del proceso de calentamiento. En estas condiciones, la evolución en la temperatura de la muestra al comenzar el calentamiento se puede expresar como:

$$\left(\frac{dT}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = \frac{P}{C} \quad [\text{ec. I.18}]$$

y los valores del SAR se pueden calcular mediante la ecuación:

$$SAR = \frac{P}{m_{NP}} = \frac{C}{m_{NP}} \left(\frac{dT}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = \frac{C}{m_{NP}} \beta \quad [\text{I.19}]$$

en la que β es la pendiente inicial que se calcula en el intervalo de tiempo en el que las pérdidas de calor son despreciables.

Experimentalmente, la suspensión de nanopartículas se coloca en el centro de una bobina que se expone al campo magnético alterno (figura I.12.b). Las variaciones de temperatura durante el proceso se miden mediante un sensor sumergido en el tubo que contiene la muestra. La muestra se aísla térmicamente para evitar intercambio de calor con el entorno. Al principio del calentamiento y dentro de un cierto intervalo de tiempo, la curva de temperatura frente a tiempo se usa para calcular la pendiente inicial y los valores del SAR. Después de un cierto tiempo desde el comienzo del calentamiento, se alcanza la temperatura de saturación y la temperatura de la muestra no varía al aumentar el tiempo.

I.7.2 Mecanismos de generación de calor

Se han desarrollado muchos modelos para entender el proceso de calentamiento en hipertermia magnética y generalmente se asume que la generación de calor se debe únicamente a la relajación rotacional de partículas monodominio que no

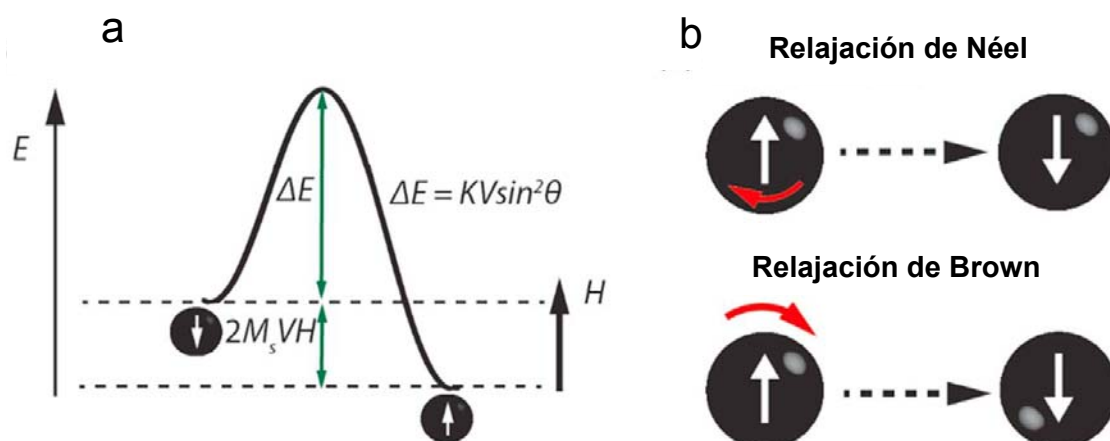


Figura I.13. Energía de anisotropía de nanopartículas superparamagnéticas (a) y mecanismos de relajación de Néel y Brown(b) [83].

interaccionan.[83][116]. Sin embargo, además de los mecanismos de relajación de Néel y Brown (figura I.13), corrientes Eddy y pérdidas por histéresis pueden producir calentamiento del material magnético [83][96]. Sin embargo, las corrientes Eddy no son significativas en materiales en la escala nanométrica. Por lo que se refiere a las pérdidas por histéresis, pueden ser significativas incluso en partículas monodominio en las que no hay movimiento de paredes, pero el campo coercitivo disminuye rápidamente con el tamaño. Para partículas de 15 nm y frecuencia del campo aplicado del orden de 200 kHz, el tiempo de relajación de la partícula es igual a la frecuencia y los mecanismos de relajación son los

que predominan [98]. En estas condiciones, el calentamiento ocurre por rotación de la magnetización venciendo la barrera de energía (mecanismo de Néel), o por rotación de la partícula (mecanismo de Brown). En ambos casos, el calor disipado por las nanopartículas se debe a la relajación de la partícula para volver al equilibrio. En el mecanismo de relajación de Néel, la constante de tiempo del campo magnético alterno es suficientemente pequeño como para que la orientación del momento cambie pero no la orientación de la partícula. El tiempo de relajación viene dado por la expresión:

$$\tau_N = \frac{\tau_0}{2} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{K_{eff} V}} \exp\left(\frac{K_{eff} V}{k_B T}\right) \quad [\text{ec. I.20}]$$

siendo K_{eff} la constante de anisotropía y V el volumen de la partícula. En el mecanismo de Brown, el tiempo de relajación viene dado por la expresión:

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad [\text{ec. I.21}]$$

y

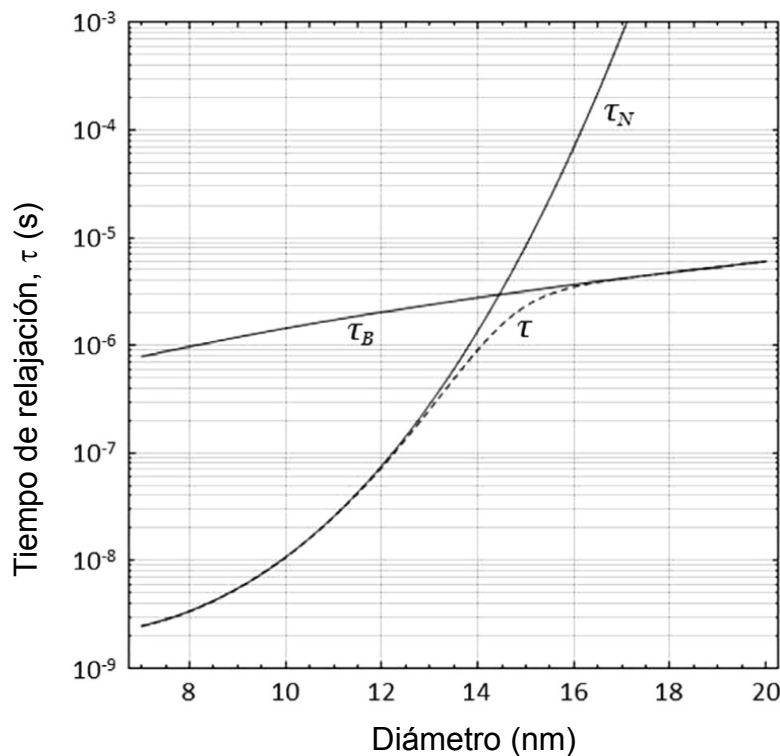


Figura I.14. Tiempo de relajación, τ , en función del diámetro de partícula. Mecanismo de Néel (τ_N) y Browniano (τ_B) [98].

depende de la viscosidad de la suspensión, η , y del volumen hidrodinámico de la partícula, V_H . Ambos mecanismos pueden actuar simultáneamente y el tiempo de relajación viene dado por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_N} + \frac{1}{\tau_B} \quad [\text{ec. I.22}]$$

Sin embargo, dependiendo del tamaño de las partículas y de la viscosidad de la suspensión, uno de los mecanismos domina. La figura I.14 muestra la contribución de ambos mecanismos al tiempo de relajación de nanopartículas esféricas de magnetita ($k = 25 \text{ kJ/m}^3$) a $T = 300 \text{ K}$ en agua ($\eta = 8.9 \times 10^{-4} \text{ Pa s}$). Se puede observar que la relajación de Brown domina cuando las partículas son de mayor tamaño (y la viscosidad de la suspensión baja) mientras que el mecanismo de Néel predomina para las partículas pequeñas ya que no pueden rotar venciendo la viscosidad del fluido, como requiere el mecanismo Browniano [98].

I.7.3 Factores que afectan al SAR

Los valores del SAR se ven afectados por diferentes factores tales como la magnetización de la muestra, la temperatura de saturación, la frecuencia y fortaleza del campo magnético y el tamaño y forma de las partículas [83][97-99][114].

La potencia calorífica disipada por unidad de masa de nanopartículas se puede expresar como:

$$P = \mu_0 \pi f \chi_0 H^2 \left[\frac{2\pi f \tau}{1 + (2\pi f \tau)^2} \right] \quad [\text{ec. I.23}]$$

siendo f y H la frecuencia y magnitud del campo magnético y χ_0 la susceptibilidad magnética de las nanopartículas. El valor máximo del SAR corresponde a $\omega\tau = 1$; para valores inferiores a la frecuencia crítica $\omega\tau < 1$ el calor generado varía con el cuadrado de la frecuencia y la intensidad del campo. Para valores superiores a la frecuencia crítica $\omega\tau > 1$, el valor del SAR es independiente de la frecuencia.

En lo que se refiere al tamaño de las partículas, aunque el poder de calentamiento aumenta con la magnetización, los valores más altos del SAR se obtienen con partículas superparamagnéticas monodominio [116][117]. Además, las distribuciones anchas de tamaños afecta negativamente a la generación de calor [118][119]. Al comportamiento magnético afecta también cualquier tipo de anisotropía (magnética, de forma, superficial) y, por tanto, la anisotropía afecta a la eficiencia de calentamiento. En nanopartículas, la anisotropía de forma es la

que predomina, pero cuando las partículas son suficientemente pequeñas y aumenta la relación superficie/volumen, la anisotropía superficial adquiere mayor importancia. En general pero no siempre, un aumento en la anisotropía hace que aumente el poder de calentamiento [99][105][106].

Por otra parte, las partículas aglomeradas y no aglomeradas disipan calor de distinta forma, pero cómo afecta la aglomeración y las interacciones entre partículas a los valores del SAR, es un aspecto no bien entendido. Las partículas individuales dan lugar a valores crecientes del SAR al aumentar la concentración hasta alcanzarse un máximo, a partir del cual la eficiencia de calentamiento disminuye. Cuando las partículas están aglomeradas, los valores del SAR son bajos si las partículas están orientadas al azar [110], pero los valores son muy altos cuando tienen una orientación preferencial. Este comportamiento se ha relacionado con el aumento de la anisotropía debido a las interacciones dipolares entre partículas [106][108][120].

1.8 Efecto magnetocalórico

En los últimos 20 años ha habido una demanda casi exponencial en la utilización de los sistemas de refrigeración en campos muy diversos como la conservación de alimentos, aire acondicionado, licuefacción de gases de bajo punto de ebullición como He, H₂, N₂ y gas natural, así como la necesidad de procesos de refrigeración de diferentes equipos utilizados en medicina. Dichos procesos utilizan el 20% de la energía total consumida en el mundo [121]. La mayoría de ellos están basados en los procesos de compresión-descompresión de gases que constituyen lo que se ha denominado procesos de refrigeración clásica. Esta tecnología presenta inconvenientes muy importantes que deben ser resueltos a medio plazo. En primer lugar es preciso resaltar que se trata de una tecnología que no es respetuosa con el medio ambiente ya que utiliza gases como los compuestos clorofluorocarbonados (CFCs) e hidrofurocarbonados (HFCs) que producen efecto invernadero y además contribuyen de una manera muy importante a la destrucción de la capa de ozono [122]. Estas sustancias están prohibidas por el Protocolo de Montreal [123] y aunque están siendo sustituidas por otras es previsible que a corto plazo su utilización se regule e incluso llegue

a prohibirse. Por ello, en las dos últimas décadas ha surgido un interés especial en el desarrollo de nuevas tecnologías de refrigeración entre las que cabe destacar las basadas en la refrigeración magnética, que no precisa la utilización de gases y, además presenta una alta eficiencia energética: posee un rendimiento del 60% del ciclo de Carnot en contraste con el 20% obtenido con los procesos clásicos de compresión-descompresión de gases [124]. En los procesos de refrigeración magnética los gases se sustituyen por un material magnético que posee un alto momento y una baja anisotropía magnética. En este sentido, cabe destacar que la investigación y desarrollo de materiales magnéticos susceptibles de ser utilizados en procesos de refrigeración magnética se enmarca dentro de los objetivos recomendados por la Unión Europea dentro del programa *Horizon 2020* que en el caso de estos materiales son respetuosos con el medio ambiente y además poseen una alta eficiencia, lo que conlleva un ahorro muy importante de energía.

I.8.1 Aspectos termodinámicos del efecto magnetocalórico

Los procesos de refrigeración magnética están basados en el denominado efecto magnetocalórico que se define como la respuesta térmica de un material magnético cuando se somete a ciclos de imanación y desimanación. Como puede observarse en la figura I.15, cuando el material tiene sus momentos desordenados en ausencia de campo, $B=0$, si se somete a la acción de un campo magnético $B \neq 0$ en condiciones isotermas los momentos se ordenan y como consecuencia de ello se produce una disminución en la entropía magnética. Cuando el campo magnético se aplica en condiciones adiabáticas la disminución de entropía magnética se compensa aumentando la entropía de la red para mantener la entropía total del sistema constante. El aumento de la entropía de la red da lugar a un aumento en la temperatura del sistema ordenado. Así pues, el efecto magnetocalórico, que es una propiedad intrínseca del material magnético, viene cuantificado por dos parámetros: la variación isoterma de la entropía ΔS y el cambio adiabático de la temperatura ΔT .

La descripción en términos termodinámicos del efecto magnetocalórico (EMC)

tiene

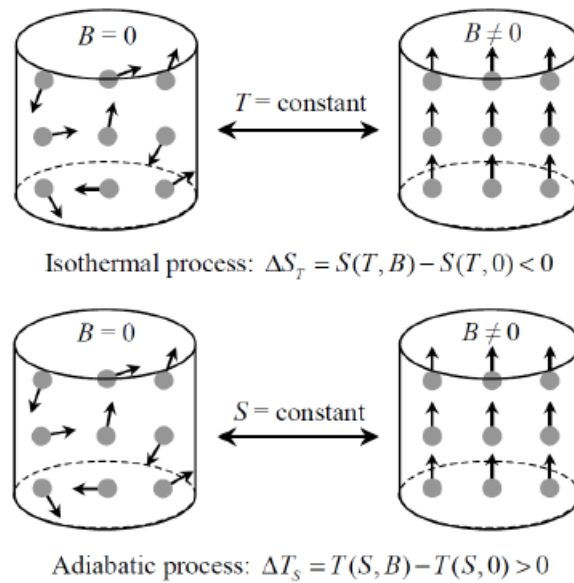


Figura I.15. Ordenamiento de los momentos magnéticos bajo la acción de un campo en un material magnético en condiciones isotérmicas y adiabáticas.

como punto de partida la energía libre de Gibbs que para el caso de un material magnético viene dada por,

$$G = U - TS + PV - MB \quad [\text{ec. I.24}]$$

donde U , S , V , M y B son la energía interna, entropía total del sistema, volumen, magnetización y campo magnético externo respectivamente. La diferencial total de G puede escribirse como,

$$dG = VdP - SdT - MdB \quad [\text{ec. I.25}]$$

Los parámetros S , V y M vienen dados por las derivadas primeras de G como,

$$S(T, B, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, B} \quad [\text{ec. I.26}]$$

$$V(T, B, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, B} \quad [\text{ec. I.27}]$$

$$M(T, B, P) = - \left(\frac{\partial G}{\partial B} \right)_{T, P} \quad [\text{ec. I.28}]$$

A partir de la segunda derivada de las ecuaciones [I.26] y [I.28] teniendo en cuenta las relaciones de Maxwell se obtiene:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,B} \quad [\text{ec. 1.29}]$$

La integración de la ecuación [1.25] conduce al valor de la variación de entropía isoterma ΔS que es uno de los parámetros característicos del efecto magnetocalórico

$$\Delta S_T = \int_{B_i}^{B_f} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,B} dB \quad [\text{ec. 1.30}]$$

Como se deduce de la ecuación [1.30] el cambio de la entropía ΔS que experimenta un material magnético bajo la influencia de un campo es proporcional a la derivada de la magnetización con respecto a la temperatura. Teniendo en cuenta que la magnetización de un material ferromagnético varía de forma muy acusada a la temperatura de transición (T_c), la variación de ΔS en función de la temperatura muestra un máximo a esa temperatura que va a indicar la magnitud del efecto magnetocalórico de un material dado

El segundo parámetro para cuantificar el EMC es el cambio de la temperatura ΔT_s en condiciones adiabáticas.

El diferencial de entropía total de un sistema magnético en función de T , B y P se puede expresar como:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,B} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_{T,P} dB + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,B} dP \quad [\text{ec. 1.31}]$$

Cuando el proceso tiene lugar en condiciones adiabáticas e isobáricas ($dP=0$, $dS=0$) la expresión resultante es:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,B} dT = - \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_{T,P} dB \quad [\text{ec. 1.32}]$$

Sustituyendo la ecuación [1.25] en la anterior da lugar a,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,B} dT = - \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,B} dB \quad [\text{ec. 1.33}]$$

Teniendo en cuenta que la capacidad calorífica a presión y campo constante viene dada por,

$$C_{P,B} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,B} \quad [\text{ec. 1.34}]$$

Sustituyendo la ecuación [1.34] en la [1.33] la derivada de la temperatura adquiere el valor,

$$dT = - \frac{T}{C_{P,B}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,B} dB \quad [\text{ec. 1.35}]$$

La integración de la ecuación [I.35] conduce a la determinación de la variación de la temperatura de un material bajo la aplicación de un campo magnético en condiciones adiabáticas,

$$\Delta T_S = - \int_{B_i}^{B_f} \frac{T}{C_{p,B}} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,B} dB \quad [\text{ec. I.36}]$$

Si se considera que C_P es constante la variación de temperatura viene dada por la aproximación,

$$\Delta T_S = - \frac{T}{C_{P,B}} \Delta S_T \quad [\text{ec. I.37}]$$

Con objeto de conocer en más detalle el mecanismo por el que tiene lugar el efecto magnetocalórico es preciso considerar las diferentes contribuciones que forman parte de la entropía total del sistema. Esta entropía total viene dada por,

$$S(T, B) = S_l(T, B) + S_m(T, B) + S_e(T, B) \quad [\text{ec. I.38}]$$

Donde S_l , S_e , S_m y S_n son las contribuciones de la red, electrónicas, magnética y nuclear respectivamente. En esta expresión se ha considerado que la presión es constante y que las contribuciones electrónica, de la red y nuclear no dependen del campo magnético. Además la contribución nuclear se puede despreciar puesto que su contribución es solo apreciable a temperaturas del orden de los mK [122]. Cuando un material paramagnético o ferromagnético se somete a la acción de un campo magnético en condiciones isothermas en el caso de este último a temperaturas próximas a la de Curie los momentos tienden a orientarse en la dirección del campo y la entropía magnética experimenta una disminución, mientras que las contribuciones debidas a la red y electrónicas no varían. Por otra parte, cuando el campo magnético se aplica en condiciones adiabáticas la variación en la entropía magnética ΔS_m se ve compensada con el incremento en las contribuciones de la red y la electrónica dando como resultado un incremento en la temperatura del sistema. Estos dos procesos constituyen el fundamento de los procesos de refrigeración magnética.

La variación de entropía isoterma ΔS se puede medir a partir de tres procesos experimentales diferentes [125].

i) A partir de las curvas de las isothermas de magnetización obtenidas a diferentes campos magnéticos utilizando la relación de Maxwell dada por la ecuación [I. 29].

ii) A partir de la medida de la capacidad calorífica a diferentes campos magnéticos en función de la temperatura.

iii) Medidas directas que permiten la determinación de la entropía absoluta a cada campo.

Recientemente se ha comprobado experimentalmente que utilizando estos tres métodos se obtienen valores de ΔS prácticamente coincidentes [125].

En la figura I.16 se representa a modo de ejemplo el denominado ciclo de Brayton muy utilizado para explicar los procesos de refrigeración magnética, si bien es preciso indicar que frecuentemente se utilizan los ciclos de Stirling,

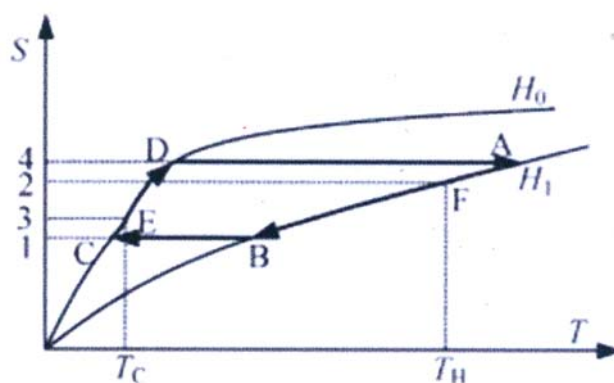


Figura I.16. Ciclo de Brayton utilizado para explicar los procesos de refrigeración magnética.

Carnot o Ericsson para explicar estos procesos [126][127]. En la figura I.16 se muestra como varía la entropía con la temperatura para dos campos magnéticos H_0 y H_1 . En este ciclo incluyen dos procesos adiabáticos y dos procesos a campo constante.

Como se puede observar en la figura I.16 la aplicación de un campo magnético en condiciones adiabáticas da lugar a un incremento en la temperatura del material magnético (DA) como ya se ha comentado anteriormente. Posteriormente, el material se enfría a campo constante (AB) utilizando para ello una corriente de agua si se están utilizando prototipos que trabajen en temperaturas próximas a la ambiente. El tercer paso consiste en el proceso de desimánación del material (BC) en el que tiene lugar el desalineamiento de los espines y ello da lugar a un enfriamiento del sistema. La etapa final (CD) el refrigerante magnético se conecta con el sistema que tiene que ser refrigerado. Como se puede observar en la figura I.16 el proceso de refrigeración magnética

opera entre dos temperaturas una caliente y otra fría, T_H y T_C respectivamente. Estas dos temperaturas definen otro parámetro característico del efecto magnetocalórico que es el denominado como capacidad de refrigeración (CR). Dicho valor se calcula integrando la curva ΔS_T entre las temperaturas T_H y T_C que se definen a partir del valor a mitad del máximo en la curva ΔS vs T y viene dado por la siguiente ecuación,

$$RC^S = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S_T(T) dT \quad [\text{ec. I.39}]$$

I.8.2 Historia de los materiales con efecto magnetocalórico

Aunque el descubrimiento del efecto magnetocalórico en el hierro se atribuye a Warburg en 1881 [128], la descripción detallada y los fundamentos científicos del mismo fue dada durante los años 1917-18 por Weiss y Picard [129]. A partir de esta fecha la investigación en la búsqueda de materiales que presenten efecto magnetocalórico importante para ser utilizados en procesos de refrigeración magnética se ha ido incrementando de una manera progresiva. El primer gran avance en este campo tiene lugar a finales de los años 20 en los que refrigeración magnética se enfoca a la consecución de bajas temperaturas. En este campo de investigación Debye [130] y Giauque [131] utilizando sales paramagnéticas mediante procesos de desmagnetización adiabática consiguen temperaturas inferiores a 1K. En 1933 Giauque [132] rompe la barrera de 1K consiguiendo temperaturas de unas decenas de mK utilizando para ello sales paramagnéticas de gadolinio y por ello recibió el premio Nobel de Química en 1949. En 1976 Brown [133] diseña el primer prototipo de refrigerador magnético para ser utilizado a la temperatura ambiente utilizando como material magnetocalórico gadolinio metálico que presenta una transición de segundo orden paramagnético-ferromagnético (TSO) a 293K y un valor de $\Delta S = -13.2 \text{ J/kgK}$ bajo la influencia de un campo magnético de 7 T. La investigación sobre refrigeración magnética presenta un hito muy importante en 1997 cuando Gschneider y Pecharsky descubren el denominado efecto magnetocalórico gigante en $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ que presenta un valor de la entropía más grande que el observado anteriormente en gadolinio puro [134]. Este material presenta una transición de primer orden (TPO), presentado un máximo estrecho en la curva ΔS vs T . A la variación de la entropía magnética se añade la de la red y la

electrónica aumentado de esta manera el efecto magnetocalórico que presenta. Por el contrario, en las curvas ΔS vs T , en el caso de los materiales TSO, presentan máximos anchos que conducen a valores de RC más elevados que en el caso de los materiales TPO.

El primer refrigerador magnético que opera a la temperatura ambiente con un imán permanente fue construido por *American Astronautic Corporation* en colaboración con el grupo de Gschneider de *Ames Laboratory* [135].

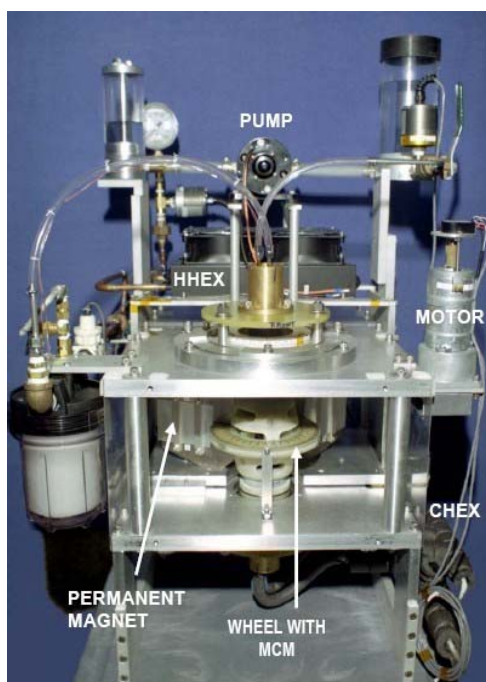


Figura I.17. Refrigerador magnético construido en 2001 por American Astronautics Corporation y el Laboratorio de Ames University.

A partir del descubrimiento del efecto magnetocalórico gigante en 1997 en el compuesto $Gd_5Si_2Ge_2$, se inició una labor muy intensa en la búsqueda de materiales que presenten efecto magnetocalóricos gigantes con composiciones variables y que no posean gadolinio ya que se trata de un elemento relativamente caro para ser utilizado en grandes cantidades. En este sentido, cabe destacar los estudios llevados a cabo en el sistema $MnFeP_{1-x}As_x$ [136] en el que se han preparado composiciones que presentan efecto magnetocalórico gigante a la temperatura ambiente pudiendo competir con el descubierto por Gschneider.

Recientemente, se han realizado estudios interesantes en manganitas con composición $La_{1-x}(Ca,Sr)_xMnO_3$ y otros óxidos que cristalizan con el tipo estructural perovskita que presentan una transición de segundo orden (TSO) a

temperaturas próximas a la ambiente con valores de ΔS similares al gadolinio, pero tienen la ventaja con respecto a este elemento que son mucho más estables y su efecto magnetocalórico se puede modular variando la composición [136-141].

Recientemente, la refrigeración magnética a baja temperatura constituye una línea de trabajo muy activa ya que el uso de bajas temperaturas es necesario para la utilización de nuevas tecnologías como la computación cuántica, espintrónica y algunas técnicas ya clásicas como la resonancia magnética nuclear, tomografía computarizada, sensores criogénicos así como diferentes parcelas de la investigación básica que requiere la utilización de temperaturas próximas al cero absoluto. Estas temperaturas se consiguen utilizando Helio líquido (^4He) para T-2K y una mezcla de ^3He y ^4He para enfriar por debajo de 20mK [142]. Sin embargo, el Helio es un subproducto obtenido a partir del gas natural y por tanto es una fuente no renovable cada vez más escaso y más caro. Esto hace necesaria la búsqueda de sistemas de refrigeración alternativos y en este sentido la refrigeración magnética resulta ser el más adecuado. Los materiales utilizados en los procesos de refrigeración a las temperatura de ebullición del He líquido deben tener altos momentos magnéticos y temperaturas de transición bajas ya que el límite de enfriamiento viene dado por la temperatura de orden. Excelentes *reviews* sobre materiales magnéticos que operan entre la temperatura ambiente y próximas al cero absoluto se recogen en la bibliografía reciente [142-145]. Entre estos materiales es preciso mencionar el granate de galio y gadolinio (GGG) que presenta frustración magnética y actualmente es uno de los materiales más usados en procesos de refrigeración magnética en el rango de temperaturas del helio líquido [146]. Más recientemente, se han estudiado diferentes materiales que potencialmente pueden ser utilizados en procesos de refrigeración a bajas temperaturas entre los que cabe destacar los compuestos inorgánicos de gadolinio. Estos compuestos presentan temperaturas de orden bajas, elevados momentos magnéticos, no poseen anisotropía magnética ($^8S_{7/2}$) y demás la mayoría de ellos presentan una alta estabilidad química. Entre estos materiales se han determinado valores elevados de ΔS en varios compuestos como por ejemplo $\text{Gd}(\text{OH})_3$ [147], GdPO_4 [148], GdCrO_4 [125], GdVO_4 [149], GdF_3 [144] y $\text{K}_3\text{Li}_3(\text{BO}_3)_9$ [150].

El estudio del efecto magnetocalórico en sistemas que presentan superparamagnetismo como es el caso de las nanopartículas magnéticas ha dado lugar a resultados en los que los valores obtenidos para ΔS son sensiblemente superiores a los obtenidos en partículas de tamaño micrométrico en el caso por ejemplo de aleaciones de GdT_b, GdY y GdZr [151]. Sin embargo, el comportamiento superparamagnético parece ser debido a la formación de nanocristales de tamaños comprendidos entre 10-20nm que segregan durante el proceso de formación de las nanopartículas a partir del material masivo. En el caso de las nanopartículas de ferritas con estructura tipo espinela presentan un gran interés ya que dependiendo de la composición, tamaño, morfología e interacciones dipolares y de intercambio presentan un amplio margen de temperaturas de bloqueo que van desde temperaturas superiores a la ambiente hasta temperaturas próximas a las de ebullición del He líquido [152]. Esto hace que dichas partículas puedan ser una alternativa con respecto a los materiales clásicos utilizados en procesos de refrigeración magnética no solo por el control de la temperatura de bloqueo sino además por su facilidad de ser incorporadas en películas delgadas. Sin embargo, los estudios realizados hasta el momento son escasos en estos sistemas de nanopartículas que presentan superparamagnetismo dando lugar a resultados complejos en los que en la mayoría de los casos los máximos encontrados en los valores de ΔS no coinciden con las temperaturas de bloqueo [153][154]. En el caso de nanopartículas de CoFe₂O₄, el valor de ΔS máximo se encuentra localizado a valores de 4 o 5 veces superiores a la temperatura de bloqueo. Dicho comportamiento diferente al que presentan los materiales magnetocalóricos clásicos ha sido atribuido en ocasiones a las distribuciones de tamaño de partícula, interacciones dipolares, formación de clusters y otros fenómenos. No obstante, el estudio del efecto magnetocalórico en estos materiales con tamaño de partícula nanométrico es sumamente complejo y requiere una caracterización previa exhaustiva de los materiales así como la consideración de las diferentes interacciones, transiciones de fase, y otros fenómenos que pueden tener lugar en estos sistemas y constituye un campo de investigación que requiere numerosos estudios. En este sentido, cabe destacar el estudio sobre el efecto

magnetocalórico que presentan las nanopartículas realizado por Tishin *et al.* [155] haciendo especial hincapié en las potenciales aplicaciones que presentan. En un estudio reciente, se ha abordado el efecto del tamaño de partícula en diferentes materiales y se han examinado los diferentes factores que determinan el diferente comportamiento que tiene lugar con respecto al efecto magnetocalórico que presentan al pasar de la escala micro a la escala nanométrica [156].

1.9 Objetivos

Las nanopartículas magnéticas son buenos candidatos en un gran número de aplicaciones, ya que sus propiedades se pueden modular en función del tamaño y la morfología.

En particular, las nanopartículas de magnetita ofrecen la ventaja de su escasa toxicidad, bajo coste y se pueden preparar en un amplio rango de tamaños. Además, se puede actuar sobre su química superficial mediante funcionalización, lo que permite modificar las propiedades y disponer de suspensiones de partículas estables en diferentes medios. En este sistema, el momento magnético es el resultado de la distribución de los cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} en la estructura espinela, pero la distribución catiónica se puede variar por sustitución de cationes Fe^{2+} por otros cationes divalentes. La sustitución de Fe^{2+} por Zn^{2+} o Mn^{2+} debe dar lugar a un aumento de la magnetización, si los cationes dopantes se incorporan a los huecos tetraédricos de la espinela. La sustitución por Co^{2+} , además de afectar al momento magnético, debe afectar a la anisotropía total del sistema debido a la alta anisotropía intrínseca del Co^{2+} . Por otra parte, además de las propiedades intrínsecas de las nanopartículas, el comportamiento magnético del material es un comportamiento colectivo cuando las partículas interactúan. Por tanto, es preciso seleccionar un método de síntesis que permita estabilizar la superficie y evitar la agregación.

En este trabajo se van a preparar y caracterizar nanopartículas de composición Fe_3O_4 y $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M: Zn, Mn, Co) estabilizadas con ácido oleico. Se van a funcionalizar nanopartículas de Fe_3O_4 con grupos ácido, amino y tiol. En la preparación de las nanopartículas se va a utilizar también el método solvotermal.

Se van a estudiar las propiedades magnéticas y, en algunas muestras, se estudiará el efecto magnetocalórico y se analizará la eficiencia de las nanopartículas como generadores de calor.

Los objetivos concretos se pueden resumir como:

- Síntesis de nanopartículas de composición Fe_3O_4 y $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M: Zn, Mn, Co) utilizando la descomposición térmica de precursores en disolventes de alto punto de ebullición como método de síntesis. La estabilización de la superficie con moléculas orgánicas debe permitir controlar el crecimiento de las partículas y modular el tamaño.
- Síntesis de nanopartículas de composición Fe_3O_4 funcionalizadas con grupos ácido, amino y tiol. La funcionalización con grupos ácido y amino se realizará mediante co-precipitación y la funcionalización con grupos tiol, mediante una reacción de intercambio de ligandos. La funcionalización debe afectar a la química superficial y por tanto a las propiedades.
- Síntesis de nanopartículas por vía solvotermal para ver la influencia de la capa superficial de estabilizante en las propiedades.
- Caracterización estructural y morfológica mediante difracción de Rayos X y Microscopía electrónica de transmisión.
- Caracterización mediante espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico de la interacción de los cationes superficiales con el estabilizante, en las muestras estabilizadas con ácido oleico.
- Estudio del comportamiento magnético de las muestras a partir de medidas de susceptibilidad y magnetización. Efecto del tamaño, funcionalización y estabilizante en el comportamiento magnético.
- Estudio de las propiedades magnetotérmicas en algunas de las muestras, seleccionadas en función de sus propiedades magnéticas previamente estudiadas.
 - Estudio de la eficiencia de las nanopartículas como generadores de calor con fines terapéuticos.
 - Estudio del efecto magnetocalórico para aplicaciones en procesos de refrigeración magnética.

I.10 Bibliografía

- [1] D. Vollat, "Nanomaterials", *Willey-VCH*, 2008.
- [2] C. K. Rao, C., Müller, A., "The Chemistry of Nanomaterials", K, 2004.
- [3] T. Valdés-Solís, P Tartaj, G Marbán, A. B. Fuertes, "Facile synthetic route to nanosized ferrites by using mesoporous silica as a hard template" *Nanotechnology*, **18**, 145603, 2007.
- [4] Xavier Batlle, Amílcar Labarta, "Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties" *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, R15-R42, 2002.
- [5] Young-wook Jun, Jung-wook Seo, Jinwoo Cheon, "Nanoscaling Laws of Magnetic Nanoparticles and Their Applicabilities in Biomedical Sciences", *Acc. Chem. Res.*, **41**, 179-189, 2008.
- [6] Pedro Tartaj, Maria P. Morales, Teresita Gonzalez-Carreño, Sabino Veintemillas-Verdaguer, Carlos J. Serna, "The iron oxides strike back: From biomedical applications to energy storage devices and photoelectrochemical water splitting", *Adv. Mater.*, **23**, 44, 5243–5249, 2011.
- [7]. Yu Ding, Yifu Yang, Huixia Shao, "High capacity $ZnFe_2O_4$ anode material for lithium ion batteries", *Electrochim. Acta*, **56**, 9433–9438, 2011.
- [8] Sergei P. Gubin, Yurii A. Koksharov, G. B. Khomutov, Gleb Yu Yurkov, "Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties", *Russian Chemical Reviews*, **74**, 6, 489-520, 2005.
- [9] C. Vázquez-Vázquez, M. A. López-Quintela, M. C. Bujan-Nunez, J. Rivas, "Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles", *J. Nanoparticle Res.*, **13**, 1663–1676, 2011.
- [10]. J.L. Lopez, H. Pfannes, R. Paniago, J.P. Sinnecker, M.A. Novak, "Investigation of the static and dynamic magnetic properties of $CoFe_2O_4$ nanoparticles", *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**, 327-330, 2008.
- [11] Elina Manova, Boris Kunev, Daniela Paneva, Ivan Mitov, Lachezar Petrov, Claude Estournès, Céline D'Orléan, Jean-Luc Rehspringer, Mohamedally Kurmoo, "Mechano-Synthesis, Characterization, and Magnetic Properties of Nanoparticles of Cobalt Ferrite, $CoFe_2O_4$ ", *Chem. Mater.*, **16**, 5689, 2004.
- [12] An-Hui, E.L. Salabas, F. Schüth, "Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1222-1244, 2007.
- [13] L. A. García Cerda, Sagrario M. Montemayor, "Synthesis of $CoFe_2O_4$ nanoparticles embedded in a silica matrix by the citrate precursor technique", *J. Magn. Magn. Mater.*, **294**, 43-46, 2005.

- [14] Maarten Bloemen, Ward Brullot, Tai Thien Luong, Nick Geukens, Ann Gils, Thierry Verbiest, “Improved functionalization of oleic acid-coated iron oxide nanoparticles for biomedical applications”, *J. Nanopart. Res.*, **14**, 1100, 2012.
- [15] Leidy Peña, Myles Ikenberry, Keith L. Hohn, Donghai Wang, “Acid-Functionalized Nanoparticles for Pretreatment of Wheat Straw”, *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, **3**, 342-352, 2012.
- [16] Neena Girish Shetake, Murali M. S. Balla, Amit Kumar, Badri Narain Pandey, “Magnetic Hyperthermia Therapy: An Emerging Modality of Cancer Treatment in Combination with Radiotherapy”, *Journal of Radiation and Cancer Research*, **7**, 1, 13-17, 2016.
- [17] Ahmed L. Elrefai, Takashi Yoshida, Keiji Enpuku, “Magnetic parameters evaluation of magnetic nanoparticles for use in biomedical applications” *J. Magn. Magn. Mater.* **474**, 522–527, 2019.
- [18] Ganeshlenin Kandasamy, Shaheen Khan, Jyotsnendu Giri, Suryasarathi Bose, Naga Suresh Veerapu, Dipak Maity, “One-pot synthesis of hydrophilic flower-shaped iron oxide nanoclusters (IONCs) based ferrofluids for magnetic fluid hyperthermia applications”, *Journal of Molecular Liquids*, **275** 699–712, 2019.
- [19] Einat Tirosh, Gabriel Shemer, Gil Markovich, “Optimizing Cobalt Ferrite Nanocrystal Synthesis Using a Magneto-optical Probe” *Chem. Mater.*, **18**, 2, 465-470, 2006.
- [20] R. Lebourgeois, C. Coillot, “Mn–Zn ferrites for magnetic sensor in space applications”, *J. Appl. Phys.*, **103**, 07E510, 2008.
- [21] Branka Viltušnik, Aljoša Košak, Yuriy L. Zub, Aleksandra Lobnik, “Removal of Pb(II) ions from aqueous systems using thiol-functionalized cobalt-ferrite magnetic nanoparticles”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **68**, 3, 365–373, 2013.
- [22] Minsung Park, Sungmin Seo, In Su Lee, Jong Hwa Jung, “Ultraefficient separation and sensing of mercury and methylmercury ions in drinking water by using aminonaphthalimide-functionalized Fe₃O₄-SiO₂ core/shell magnetic nanoparticles”, *Chem. Commun.* **46**, 4478–4480, 2010.
- [23] W.H. Bragg, “The structure of the spinel group of crystals” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **30**, 305, 1915.
- [24] Shoji Nishikawa, “Structure of Some Crystals of Spinel Group”, *Proc. Tokyo Math. Phys. Soc.*, **8**, 199, 1915.
- [25] F. W. Barth and E. Posnjak, “The spinel structure: An example of variate atom equipoints”, *J. Washingt. Acad. Sci.*, **21**, 12, 255–258, 1931.

- [26]. E.J. Verwey, E.L. Heilmann, "Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures I. Cation Arrangement in Spinel", *J. Chem. Phys.*, **15**, 174, 1947.
- [27]. W. Heisenberg, "Zur Theorie des Ferromagnetismus", *Zeitschrift Für Physik A hadrons and Nuclei*, **49**, 619, 1928.
- [28] P. A. M. Dirac, "On the Theory of Quantum Mechanics". Proc. R. Soc. A, **112**, 661, 1926.
- [29] C. Zener, "Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure", *Phys. Rev.*, **82**, 403, 1951.
- [30] P.W. Anderson, H. Hasegawa, "Considerations on Double Exchange", *Phys. Rev.*, **100**, 675, 1955.
- [31] L. Landau and E. Lifshits, "On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies," *Phys. Z. Sowjetunion*, **8**, 153, 1935.
- [32]. J. Frenkel, J. Dorfman, "Spontaneous and Induced Magnetisation in Ferromagnetic Bodies" *Nature*, **126**, 274-275, 1930.
- [33] S. Blundell, "Magnetism in condensed matter" *Oxford University Press*, 2001
- [34] Diandra L. Leslie-Pelecky, Reuben D. Rieke, "Magnetic Properties of Nanostructured Materials", *Chem. Mater.*, **8**, 1770–1783, 1996.
- [35] Shivang R. Dave, Xiaohu Gao, "Monodisperse magnetic nanoparticles for biodetection, imaging, and drug delivery: a versatile and evolving technology". *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, **1**, 583-609, 2009.
- [36] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, "A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys", *Philos. Trans. R. Soc. A*, **240**, 599-642, 1948.
- [37]. Steen Mørup, Cathrine Frandsen, Mikkel Fougth Hansen, "Uniform excitations in magnetic Nanoparticles", *J. Nanotechnol.*, **1**, 48–54, 2010.
- [38]. R. K. Zheng, Hongwei Gu, Bing Xu, X. X. Zhang "The origin of the non-monotonic field dependence of the blocking temperature in magnetic nanoparticles", *J.Phys: Condens Matter*, **18**, 5905, 2006.
- [39]. A. Virden, S. Wells, K. O'Grady, "Physical and magnetic properties of highly anisotropic cobalt ferrite particles", *J. Magn. Magn. Mater.*, **316**, 768, 2007.
- [40] L. Neel, "Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec application aux terres cuites" *Ann. Geophys.*, **5**, 99, 1949.
- [41] W. F. Brown, "Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle", *Phys. Rev.*, **130**, 1677, 1963.

- [42] Barbara Pacakova, Simona Kubickova, Alice Reznickova, Daniel Niznansky, Jana Vejpravova “Spinel Ferrite Nanoparticles : Correlation Spinel Correlation of of Structure Structure and Magnetism” doi: 10.5772/66074
- [43] C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, “Magnetic properties of cobalt ferrite-silica nanocomposites prepared by a sol-gel autocombustion technique”, *J. Chem. Phys.*, **125**, 164714, 2006
- [44] I. J. Bruvera, P. Mendoza Zélis, M. Pilar Calatayud, G. F. Goya, F. H. Sánchez “Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly”, *J. Appl. Phys.*, **118**, 184304, 2015
- [45] P. Guardia, B. Battle-Brugal, A.G. Roca, O. Iglesias, M.P. Morales, C.J. Serna, A. Labarta, X. Battle, “Surfactant effects in magnetite nanoparticles of controlled size”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **316**, 756–759, 2007
- [46].L. Néel, “Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation”, *J. Phys radium*, **15**, 4, 225-239, 1954.
- [47] D. S. Chuang, C. A. Ballentine, R. C. O’Handley, “Surface and step magnetic anisotropy”, *Phys. Rev. B*, **49**, 15084, 1994.
- [48] P. Langevin, “Magnétisme et Théorie des électrons”, *Ann. Chemie et Physique*, **5**, 70, 1905.
- [49] M. Knobel, W.C. Nunes, L.M. Socolovsky, E.D. Biasi, J.M. Vargas, J.C. Denardin, “Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 2836, 2008.
- [50] M. Virumbrales del Olmo, A. Delgado Cabello, A. Andrada Chacón, J. Sánchez Benítez, E. Urones Garrote, V. Blanco Gutiérrez, M. J. Torralvo, R. Sáez Puche, “Effect of composition and coating on the interparticle interactions and magnetic hardness of MFe_2O_4 (M=Fe, Co, Zn) nanoparticles”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 8363–8372, 2017.
- [51] M. Virumbrales R. Sáez Puche V. Blanco Gutiérrez, M. J. Torralvo Fernández “A Discussion on the Interparticle Interactions in $NiFe_2O_4$ and $ZnFe_2O_4$ Nanosized Systems Based on the Matrix Effects in the Magnetic Behavior”, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 4029–4036, 2017.
- [52]. Arati G. Kolhatkar, Andrew C. Jamison, Dmitri Litvinov, Richard C. Willson, T. Randall Lee, “Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles”, *Int. J. Mol. Sci.*, **14**, 15977-16009, 2013.
- [53] W. C. Nunes, W. S. D. Folly, J. P. Sinnecker, M. A. Novak, “Temperature dependence of the coercive field in single-domain particle systems”, *Phys. Rev. B*, **70**, 1, 1–6, 2004.

- [54] Steen Mørup, Mikkel Fougth Hansen and Cathrine Frandsen, "Magnetic interactions between nanoparticles" *Beilstein J. Nanotechnol.*, **1**, 182–190, 2010.
- [55] O. Moscoso-Londoño, P. Tancredi, D. Muraca, P. Mendoza Zélis, D. Coral, M.B. Fernández van Raap, U. Wolff, V. Neu, C. Damm, C.L.P. de Oliveira, K.R. Pirota, M. Knobel, L.M. Socolovsky, "Different approaches to analyze the dipolar interaction effects on diluted and concentrated granular superparamagnetic systems", *J. Magn. Magn. Mater.*, **428**, 105–118, 2017.
- [56] E. Lima, Jr., J. M. Vargas, H. R. Rechenberg, R. D. Zysler, "Interparticle Interactions Effects on the Magnetic Order in Surface of Fe₃O₄ Nanoparticles", *Journal of Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 5913–5920, 2008.
- [57] P. Tartaj, "Superparamagnetic composites: magnetism with no memory", *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 3, 333-343, 2009.
- [58] V. Blanco Gutiérrez, M.J. Torralvo Fernandez, R. Sáez Puche, "Superparamagnetism and interparticle interactions in ZnFe₂O₄ nanocrystals", *J. Mater. Chem.*, **22**, 7, 2992-3003, 2010.
- [59] V. Blanco Gutiérrez, J.A. Gallastegui, P. Bonville, M.J. Torralvo Fernandez, R. Sáez Puche, "MFe₂O₄ (M: Co²⁺, Ni²⁺) nanoparticles: Mössbauer and X-ray absorption spectroscopies studies and high-temperature superparamagnetic behavior", *J. Phys. Chem. C*, **116**, 45, 24331, 2012.
- [60] Takaaki Taniguchi, Kazunori Nakagawa, Tomoaki Watanabe, Nobuhiro Matsushita, Masahiro Yoshimura, "Hydrothermal Growth of Fatty Acid Stabilized Iron Oxide Nanocrystals", *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3, 839–843, 2009.
- [61]. V. Blanco Gutiérrez, M. J. Torralvo, R. Sáez Puche, P. Bonville, "Magnetic properties of solvothermally synthesized ZnFe₂O₄ nanoparticles", *J. Phys. Conf. Ser.*, **200**, 7, 72013, 2010.
- [62] Anshu Dandia, Vijay Parewa, Shyam L. Gupta, Amit Sharma, Kuldeep S. Rathore, Amit Sharma, Astha Jain, "Microwave-assisted Fe₃O₄ nanoparticles catalyzed synthesis of chromeno[1,6]naphthyridines in aqueous media" *Catalysis Communications*, **61**, 88-91, 2015.
- [63] Ling Hu, Aurelien Percheron, Denis Chaumont, Claire-Helene Brachais, "Microwave-assisted one-step hydrothermal synthesis of pure iron oxide nanoparticles: magnetite, maghemite and hematite", *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **60**, 2, 198–205, 2011
- [64] K. K. Kefeni, T. M. Msagati, B. B. Mamba, "Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles and study their removal capacity of metals from acid mine drainage", *Chem. Eng. J.*, **276**, 222–231, 2015.

- [65] Hao Dong, Shuo-Ren Du, Xiao-Yu Zheng, Guang-Ming Lyu, Ling-Dong Sun, Lin-Dong Li, Pei-Zhi Zhang, Chao Zhang, Chun-Hua Yan, “Lanthanide Nanoparticles: From Design toward Bioimaging and Therapy”, *Chem. Rev.*, **115**, 19, 10725–10815, 2015.
- [66] Hongzhang Qi, Biao Yan, Wei Lu, Chengkui Li, Yinhui Yang, “A Non-Alkoxide Sol-Gel Method for the Preparation of Magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles”, *Curr. Nanosci.*, **7**, 3, 381–388, 2011.
- [67] O.M. Lemine, K. Omri, B. Zhang, L. El Mir, M. Sajjedine, A. Alyamani, M. Bououdina, “Sol–gel synthesis of 8 nm magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles and their magnetic properties”, *Superlattices Microstruct.*, **52**, 4, 793–799, 2012.
- [68] Kelly Pemarkin, Conxita Solans, J. Alvarez-Quintana, Margarita Sánchez-Domínguez, “Synthesis of Mn–Zn ferrite nanoparticles by the oil-in-water microemulsion reaction method”, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **451**, 161–171, 2014.
- [69] Joel van Embden, Anthony S. R. Chesman, Jacek J. Jasieniak “The heat-up synthesis of colloidal nanocrystals”, *Chem. Mater.*, **27**, 7, 2246–2285, 2015.
- [70] Liheng Wu, Adriana Mendoza-Garcia, Qing Li, Shouheng Sun, “Organic Phase Syntheses of Magnetic Nanoparticles and Their Applications”, *Chem. Rev.*, **116**, 10473–10512, 2016.
- [71] Jesus M. de la Fuente, V. Grazu, “Nanobiotechnology: Inorganic Nanoparticles vs Organic Nanoparticles”, Chap. 2, *Elsevier*, 2012.
- [72] Jonghun Lee, Sen Zhang, Shouheng Sun, “High-Temperature Solution-Phase Syntheses of Metal-Oxide Nanocrystals”, *Chem. Mater.*, **25**, 8, 1293–1304, 2013.
- [73]. Seung-hyun Noh, Wonjun Na, Jung-tak Jang, Jae-Hyun Lee, Eun Jung Lee, Seung Ho Moon, Yongjun Lim, Jeon-Soo Shin, Jinwoo Cheon, “Nanoscale magnetism control via surface and exchange anisotropy for optimized ferrimagnetic hysteresis”, *Nano Lett.*, **12**, 7, 3716–3721, 2012.
- [74] Ritchie Chen, Michael G. Christiansen, Polina Anikeeva, “Maximizing hysteretic losses in magnetic ferrite nanoparticles via model-driven synthesis and materials optimization”, *ACS Nano*, **7**, 10, 8990–9000, 2013.
- [75]. Eduardo Solano, Ramón Yáñez, Susagna Ricart, Josep Ros, “New approach towards the polyol route to fabricate MFe_2O_4 magnetic nanoparticles: The use of MCl_2 and $\text{Fe}(\text{acac})_3$ as chemical precursors”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **382**, 380–385, 2015.
- [76] Haitao Zhao, Ruiping Liu, Qiang Zhang, Qiao Wang, “Effect of surfactant amount on the morphology and magnetic properties of monodisperse ZnFe_2O_4 nanoparticles”, *Mater. Res. Bull.*, **75**, 172–177, 2016.

- [77] Jiehe Sui, Cheng Zhang, Jing Li, Wei Cai, “Facile Synthesis of Multifunctional ZnFe₂O₄ Nanoparticles in Liquid Polyols”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 5, 3867–3872, 2012.
- [78]. Hamed Sharifi Dehsari, Kamal Asadi, “Impact of Stoichiometry and Size on the Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 29106–29121, 2018.
- [79] Dominique Piché, Isabella Tavernaro, Jana Fleddermann, Juan G. Lozano, Aakash Varambhia, Mahon L. Maguire, Marcus Koch, Tomofumi Ukai, Armando J. Hernández Rodríguez, Lewys Jones, Frank Dillon, Israel Reyes Molina, Mai Mitzutani, Evelio R. González Dalmau, Toru Maekawa, Peter D. Nellist, Annette Kraegeloh, Nicole Grobert, “Magnetic Resonance Imaging Contrast Enhancement with Extraordinarily Small CoFe₂O₄ Nanoparticles”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 6724–6740, 2019.
- [80] P. Appa Rao, K. Srinivasa Rao, T.R.K. Pydi Raju, Govinda Kapusetti, Mounika Choppadandi, M. Chaitanya Varma, K.H. Rao, “A systematic study of cobalt-zinc ferrite nanoparticles for self-regulated magnetic hyperthermia”, *Journal of Alloys and Compounds*, **794**, 60-67, 2019.
- [81] Feng Lu, Adriana Pop, Shiwei Zhou, Jun-Jie Zhu, Anna Cristina S. Samia, “Iron oxide-loaded hollow mesoporous silica nanocapsules for controlled drug release and hyperthermia”, *Chem. Commun.*, **49**, 11436–11438, 2013.
- [82] Yang Du, Xiaoli Liu, Qian Liang, Xing-Jie Liang, Jie Tian, “Optimization and Design of Magnetic Ferrite Nanoparticles with Uniform Tumor Distribution for Highly Sensitive MRI/MPI Performance and Improved Magnetic Hyperthermia Therapy”, *Nano Lett.*, **19**, 3618–3626, 2019.
- [83] Eric C. Abenojar, Sameera Wickramasinghe, Jesbaniris Bas-Concepcion, Anna Cristina S. Samia, “Structural effects on the magnetic hyperthermia properties of iron oxide nanoparticles”, *Progress in Natural Science: Materials International*, **26**, 440–448, 2016.
- [84] Bagher Aslibeiki, Parviz Kameli, Hadi Salamati, Giorgio Concas, Maria Salvador Fernandez, Alessandro Talone, Giuseppe Muscas, Davide Peddis, “Co-doped MnFe₂O₄ nanoparticles: magnetic anisotropy and interparticle interactions” *Beilstein J. Nanotechnol.*, **10**, 856–865, 2019.
- [85] N. Modaresi, R. Afzalzadeh, B. Aslibeiki, P. Kameli, A. Ghotbi Varzaneh, I. Orue, V.A. Chernenko, “Magnetic properties of Zn_xFe_{3-x}O₄ nanoparticles: A competition between the effects of size and Zn doping level”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **482**, 206–218, 2019.

- [86] M. Chithra, C.N. Anumol, Baidyanath Sahu, Subasa C. Sahoo, "Structural and magnetic properties of $Zn_xCo_{1-x}Fe_2O_4$ nanoparticles: Nonsaturation of magnetization", *J. Magn. Magn. Mater.*, **424**, 174–184, 2017.
- [87] Shuli He, Hongwang Zhang, Yihao Liu, Fan Sun, Xiang Yu, Xueyan Li, Li Zhang, Lichen Wang, Keya Mao, Gangshi Wang, Yunjuan Lin, Zhenchuan Han, Renat Sabirianov, Hao Zeng, "Maximizing Specific Loss Power for Magnetic Hyperthermia by Hard–Soft Mixed Ferrites", *Small*, **14**, 1800135, 2018.
- [88] Vibha H. Ojha, K. Mohan Kant, "Temperature dependent magnetic properties of superparamagnetic $CoFe_2O_4$ nanoparticles", *Physica B: Condensed Matter*, **567**, 87–94, 2019.
- [89] Sarika Singh, K.C. Barick, D. Bahadur, "Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens", *J. Hazard. Mater.*, **192**, 1539–1547, 2011.
- [90] Zhao Yong-Gang, Shen Hao-Yu, Pan Sheng-Dong, Hu Mei-Qin, "Synthesis, characterization and properties of ethylenediamine-functionalized Fe_3O_4 magnetic polymers for removal of Cr(VI) in wastewater", *J. Hazard. Mater.*, **182**, 295–302, 2010.
- [91] Maria A. G. Soler, Emilia C. D. Lima, Eloiza S. Nunes, Fabio L. R. Silva, Aderbal C. Oliveira, Ricardo B. Azevedo, and Paulo C. Morais, "Spectroscopic Study of Maghemite Nanoparticles Surface-Grafted with DMSA" *J. Phys. Chem. A*, **115**, 1003–1008, 2011.
- [92] Bronislav E. Kashevsky, Sergey B. Kashevskya, Tatyana I. Terpinskaya, Vladimir S. Ulashchik, "Magnetic hyperthermia with hard-magnetic nanoparticles: In vivo feasibility of clinically relevant chemically enhanced tumor ablation", *J. Magn. Magn. Mater.*, **475**, 216–222, 2019.
- [93] Marzieh Salimi, Saeed Sarkar, Reza Saber, Hamid Delavari, Ali Mohammad, Alizadeh, Hendrik Thijmen Mulde, "Magnetic hyperthermia of breast cancer cells and MRI relaxometry with dendrimer-coated iron-oxide nanoparticles", *Cancer Nano* **9**, 7, 2018.
- [94] Lina Kafrouni, Oumarou Savadogo, "Recent progress on magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia", *Prog Biomater.*, **5**, 147–160, 2016.
- [95] Leena Mohammed, Hassan G. Gomaa, Doaa Ragab, Jesse Zhu, "Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review", *Particuology*, **30**, 1–14, 2017.
- [96] Richard A. Revia, Miqin Zhang, "Magnetite nanoparticles for cancer diagnosis, treatment, and treatment monitoring: recent advances", *Materials Today*, **19**, 157–168, 2016.

- [97] E. A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, F. J. Teran, “Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia”, *Appl. Phys. Rev.*, **2**, 041302-35, 2015.
- [98] Alison E. Deatsch, Benjamin A. Evans, “Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **354**, 163–172, 2014.
- [99] Ziba Hedayatnasab, Faisal Abnisa, Wan Mohd Ashri Wan Daud, “Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application”, *Materials and Design*, **123**, 174–196, 2017.
- [100] R. K. Gilchrist, Richard Medal, William D. Shorey, Russell C. Hanselman, John C. Parrott, C. Bruce Taylor, “Selective inductive heating of lymph nodes”, *Ann. Surg.*, **146**, 596–606, 1957.
- [101] Beatriz Sanz, M. Pilar Calatayud, Teobaldo E. Torres, Mónica L. Fanarraga, M. Ricardo Ibarra, Gerardo F. Goya, “Magnetic hyperthermia enhances cell toxicity with respect to exogenous heating”, *Biomaterials*, **114**, 62-70, 2017.
- [102] N. A. Usov, M. S. Nesmeyanov, V. P. Tarasov, “Magnetic Vortices as Efficient Nano Heaters in Magnetic Nanoparticle Hyperthermia”, *Scientific Reports*, **8**, 1224, 2018.
- [103].Lénaïc Lartigue, Pierre Hugounenq, Damien Alloyeau, Sarah P. Clarke, Michael Lévy, Jean-Claude Bacri, Rana Bazzi, Dermot F. Brougham, Claire Wilhelm, Florence Gazeau, “Cooperative Organization in Iron Oxide Multi-Core Nanoparticles Potentiates Their Efficiency as Heating Mediators and MRI Contrast Agents”, *Acs Nano*, **6**, 10935-10949, 2012.
- [104] Sandip Sabale, Vidhya Jadhav, Vishwajeet Khot, Xiaoli Zhu, Meiling Xin, Hongxia Chen, “Superparamagnetic MFe₂O₄ (M = Ni, Co, Zn, Mn) nanoparticles: synthesis, characterization, induction heating and cell viability studies for cancer hyperthermia applications,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **26**, 127, 2015.
- [105] Ihab M. Obaidat, Bashar Issa, Yousef Haik, “Magnetic Properties of Magnetic Nanoparticles for Efficient Hyperthermia”, *Nanomaterials*, **5**, 63–89, 2015.
- [106]. Konstantinos Simeonidis, M. Puerto Morales, Marzia Marciello, Makis Angelakeris, Patricia de la Presa, Ana Lazaro-Carrillo, Andrea Tabero, Angeles Villanueva, Oksana Chubykalo-Fesenko, David Serantes, “In-situ particles reorientation during magnetic hyperthermia application: Shape matters twice”, *Sci. Rep.*, **6**, 38382, 2016.
- [107] Anca Meffre, Boubker Mehdaoui, Vinciane Kelsen, Pier Francesco Fazzini, Julian Carrey, Sebastien Lachaize, Marc Respaud, Bruno Chaudret, “A Simple Chemical Route toward Monodisperse Iron Carbide Nanoparticles Displaying Tunable Magnetic and Unprecedented Hyperthermia Properties”, *Nano Lett.*, **12**, 4722–4728, 2012.

- [108] David Serantes, Konstantinos Simeonidis, Makis Angelakeris, Oksana Chubykalo-Fesenko, Marzia Marciello, María del Puerto Morales, Daniel Baldomir, Carlos Martínez-Boubeta, “Multiplying Magnetic Hyperthermia Response by Nanoparticle Assembling”, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 5927–5934, 2014.
- [109] Ivan Conde-Leboran, Daniel Baldomir, Carlos Martínez-Boubeta, Oksana Chubykalo-Fesenko, María del Puerto Morales, Gorka Salas, David Cabrera, Julio Camarero, Francisco J. Teran, David Serantes, “A Single Picture Explains Diversity of Hyperthermia Response of Magnetic Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 15698–15706, 2015.
- [110] Diego F. Coral, Pedro Mendoza Zélis, Marzia Marciello, María del Puerto Morales, Aldo Craievich, Francisco H. Sánchez, Marcela B. Fernández van Raap, “Effect of Nanoclustering and Dipolar Interactions in Heat Generation for Magnetic Hyperthermia”, *Langmuir*, **32**, 1201-1213, 2016.
- [111] K. D. Bakoglidis, K. Simeonidis, D. Sakellari, G. Stefanou, M. Angelakeris “Size-Dependent Mechanisms in AC Magnetic Hyperthermia Response of Iron-Oxide Nanoparticles”, *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, **48**, 4, 2012.
- [112] Lijun Xie, Ruifen Jiang, Fang Zhu, Hong Liu, Gangfeng Ouyang, “Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation”, *Anal. Bioanal. Chem.*, **406**, 377–399, 2014.
- [113] Manuel Bañobre-López, Antonio Teijeiro, Jose Rivas, “Magnetic nanoparticle-based hyperthermia for cancer treatment”, *Rep. Prac. Oncol. Radiother.*, **18**, 397-400, 2013.
- [114] Irene Andreu, Eva Natividad, “Accuracy of available methods for quantifying the heat power generation of nanoparticles for magnetic hyperthermia”, *Int. J. Hyperthermia*, **29**, 739–751, 2013.
- [115] R R Wildeboer, P Southern, Q A Pankhurst, “On the reliable measurement of specific absorption rates and intrinsic loss parameters in magnetic hyperthermia materials”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47**, 495003, 2014.
- [116] R.E. Rosensweig, “Heating magnetic fluid with alternating magnetic field”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **252**, 370–374, 2002.
- [117] M.A. Gonzalez-Fernandez, T.E. Torres, M. Andrés-Vergés, R. Costo, P. de la Presa, C.J. Serna, M.P. Morales, C.Marquina, M.R. Ibarra, G.F. Goya, “Magnetic nanoparticles for power absorption: optimizing size, shape and magnetic properties”, *J. Solid State Chem.*, **182**, 10, 2779–2784, 2009.

- [118] Yunok Oh, Nohyun Lee, Hyun Wook Kang, Junghwan Oh, “In vitro study on apoptotic cell death by effective magnetic hyperthermia with chitosan-coated MnFe_2O_4 ”, *Nanotechnology*, **27**, 115101, 2016.
- [119] R. Müller, S. Dutz, A. Neeb, A.C.B. Cato, M. Zeisberger, “Magnetic heating effect of nanoparticles with different sizes and size distributions”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **328**, 80–85, 2013.
- [120] Guannan Shi, Ryoji Takeda, Suko Bagus Trisnanto, Tsutomu Yamada, Satoshi Ota, Yasushi Takemura, “Enhanced specific loss power from Resovist® achieved by aligning magnetic easy axes of nanoparticles for hyperthermia”, *J. Magn. Magn. Mater.*, **473**, 148–154, 2019.
- [121] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, “Thirty Years of Near Room Temperature Magnetic Cooling. Where we are today and future prospects”, *International journal of Refrigeration*, **31**, 945-961, 2008.
- [122] Gao Feng Wao, “Magnetic and Calorimetric Study of the Magnetocaloric Effect in Intermetallics Exhibiting First Order magnetostructural Transition”, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, 2012
- [123] United Nations Environment Programme (UNEP), “Handbook for the Montreal Protocol on substances that Deplete the Ozone Layer”, *ONU, Kenya, 2016. Guia de la Convención Marco sobre el Cambio Climático y Protocolo de Kyoto* (Edición revisada 2005), [Http://unfccc.int/](http://unfccc.int/).
- [124] V. Franco, J.S. Blázquez, B. Ingale y A. Conde, “The Magnetocaloric Effect and magnetic Refrigeration Near Room Temperature: Materials and Models”, *Materials Research*, **42**, 305-347, 2012
- [125] E. Palacios; C. Tomasi; R. Sáez Puche; F. Fernández Martínez; Antonio J. Dos Santos García; R. Burriel. “Effect of Gd polarization on the large magnetocaloric effect of GdCrO_4 in a broad temperature range”, *Phys. Rev. B*, **93**, 064420, 2016.
- [126] A.M. Tishin y Y.I. Spichkin, “The Magnetocaloric Effect and its Applications”, *Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia*, 2003.
- [127] J.Romero Gómez, R. Ferreiro García, A. de Miguel Catoira y M. Romero Gómez, “A review of the Thermodynamic cycles in magnetic refrigeration”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **17**, 74-82, 2013.
- [128] E. Warburg, “Magnetische Untersuchungen”, *Ann. Phys.*, **249**, 141-164, 1881.
- [129] A. Kitanoski, J. Tusek, U. Tomc, U. Plaznik, M. Ozbolt y A. Poredos, “Magnetocaloric Energy Conversion, From Theory to Applications”, *Springer*, 2015.

- [130] P. Debye, "Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur" *Ann. Phys.*, **81**, 1154, 1926.
- [131] W.F. Giauque, "A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below 1° absolute", *J. Amer. Chem. Soc.* **49**, 1864, 1927.
- [132] W.F. Giauque, D.P. MacDougall, "Attainment of temperatures below 1° absolute by demagnetization of $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ", *Phys. Rev.* **43**, 768, 1933.
- [133] G.V. Brown, "Magnetic heat pumping near room temperature", *J. Appl. Phys.*, **47**, 8, 3673, 1976.
- [134] K. A. Gschneider, V. K. Pecharsky, "Giant Magnetocaloric Effect in $Gd_5(Si_2Ge_2)$ ", *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4494-4497, 1997.
- [135]. C.B. Zimm, A. Sternberg, A.G. Jastrab, A. Boeder, L.M. Lawton y J.J.Chell, US Patent No. 6526759, Marzo 2003.
- [136] Manh-Huong Phan, Seong-Cho Yu, "Review of the magnetocaloric effect in manganite materials", *J. Magn. Magn. Mater.*, **308**, 325–340, 2007.
- [137]. F. Millange, V. Caignaert, B. Domengès, B. Raveau, E. Suard, "Order-Disorder Phenomena in New $LaBaMn_2O_{6-x}$ CMR Perovskites Crystal and Magnetic Structure", *Chem Mater.*, **10**, 7, 1974-1983, 1998.
- [138] S. V. Trukhanov, I. O. Troyanchuk, M. Hervieu, H. Szymezak, K. Bärner. "Magnetic and electrical properties of $LnBaMn_2O_{6-y}$ (L= Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) manganites". *Phys. Rev. B*, **66**: 184424, 2002.
- [139] K. M. Rubi, A. Midya, R. Mahendiran, D. V. Maheswar Repaka, R. V. Ramanujan, "Magnetocaloric properties of $Eu_{1-x}La_xTiO_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.2$) for cryogenic magnetic cooling", *J. Appl. Phys.*, **119**, 243901, 2016.
- [140]. M. S. Anwar, Shalendra Kumar, Faheem Ahmed, Sung Chang Hoon, Si NaeHeo and Bon Heun Koo. "Magnetic transition and magnetocaloric effect in $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ compounds", *Journal of Ceramic Processing Research*, **13**, 100-104, 2012.
- [141] F. Pobell, "Matter and Methods at Low Temperatures", *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 2007.
- [142] K. A. Gschneider, V. K. Pecharsky y A. O. Tsokol, "Recent developments in magnetocaloric materials" *Rep. Prog. Phys.*, **68**, 1479-1539, 2005.
- [143]. Patrick Wikus, Edgar Canavan, Sarah Trowbridge Heine, Koichi Matsumoto, Takenori Numazawa, "Magnetocaloric materials and the optimization of cooling power density", *Cryogenics*, **62**, 150-162, 2014.

- [144] Yan Yang, Qian-Chong Zhang, Yin-Yin Pan, La-Sheng Long, Lan-Sun Zheng, "Magnetocaloric effect and thermal conductivity of $\text{Gd}(\text{OH})_3$ and $\text{Gd}_2\text{O}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ ", *Chem. Commun.*, **51**, 7317, 2015.
- [145] P. Mukherjee, "Investigation of the magnetic and magnetocaloric properties of complex lanthanide oxides", Tesis Doctoral, Universidad de Cambridge, 2018.
- [146] E. Palacios, J.A. Rodríguez Velamazán, M. Evangelisti, G.J. McIntyre, G. Lorusso, D. Visser, L.J. de Jongh, L.A. Boatner, "Magnetic structure and magnetocalorics of GdPO_4 ", *Phys. Rev. B*, **90**, 214423, 2014.
- [147] Yan-Cong Chen, Jan Prokleška, Wei-Jian Xu, Jun-Liang Liu, Jiang Liu, Wei-Xiong Zhang, Jian-Hua Jia, Vladimír Sechovský Ming-Liang Tong, "A brilliant cryogenic magnetic coolant: magnetic and magnetocaloric study of ferromagnetically coupled GdF_3 " *J. Mater. Chem. C*, **3**, 12206-12211, 2015.
- [148] Elías Palacios; Corrado Tomasi; Regino Sáez-Puche; J. Dos Santos-García; Francisco Fernández-Martínez., "Enhanced Magnetocaloric Effect by the Rare Earth Polarization due to the Exchange with a Transition Metal -Study of GdCrO_4 ". *Solid State Phenomena*, **257**, 139, 2016.
- [149] E. Palacios, M. Evangelisti, R. Sáez-Puche, A. J. Dos Santos-García, F. Fernández-Martínez, C. Cascales, M. Castro, R. Burriel, O. Fabelo, J. A. Rodríguez-Velamazán, "Magnetic structures and magnetocaloric effect in RVO_4 (R = Gd, Nd)", *Phys. Rev. B*, **97**, 214401, 2018.
- [150] Mingjun Xia, Shipeng Shen, Jun Lu, Young Sun, R. K. Li, "K₃Li₃Gd₇(BO₃)₉: A New Gadolinium-Rich Orthoborate for Cryogenic Magnetic Cooling" *Chem. Eur. J.* 10.1002/chem.201705669
- [151] Yuanzhi Shao, Jinxiu Zhang, J. K. L. Lai, C. H. Shek, "Magnetic entropy in nanocomposite binary gadolinium alloys" *J. Appl. Phys.* **80**, 76, 1996.
- [152] Maider Virumbrales del Olmo, "Nanopartículas de ferrita estabilizadas o encapsuladas en matrices: síntesis y comportamiento magnético" Tesis Doctoral, Universidad Complutense Madrid, (2017).
- [15e] P. Poddar, J. Gass, D.J. Rebar, S. Srinath, H. Srikanth, S. A. Morisson y E. E. Carpenter, "Magneto caloric effect in ferrite nanoparticles", *J. Magn. Magn. Mater.*, **307**, 227-231, 2006.
- [154] S. Burianova, J. Poltíerova-Vejpravova, P. Holec, y J. Plocek, "Magnetocaloric phenomena in Mg-ferrite nanoparticles", *J. Phys.: Conf. Ser.*, **200**, 072015, 2010.
- [155] A. M. Tishin, Y. I. Splichkin, V. I. Zverev, P. W. Egolf, "A review and new perspectives for the magnetocaloric effect: New materials and local heating inside the human body", *Int. J. Refrig.* **68**, 177-186, 2016.

[156] João H. Belo, Ana L. Pires, João P. Araújo, André M. Pereira, “Magnetocaloric materials: From micro- to nanoscale”, *J.Mater. Res.*, **34**, 1, 134, 2019.

II. MÉTODO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

II.1 Preparación de las muestras

Se han preparado nanopartículas de composición Fe_3O_4 y $\text{Fe}_{1-x}\text{M}'_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M' : Zn, Mn, Co) estabilizadas con ácido oleico. La utilización de moléculas orgánicas coordinadas a la superficie de las nanopartículas permite un control del tamaño en la síntesis y evita la agregación. Nanopartículas de Fe_3O_4 se han funcionalizado con grupos ácido, amino y tiol para investigar como la presencia de grupos funcionales activos en la superficie de las nanopartículas puede modificar sus propiedades fisicoquímicas. Se han preparado también nanopartículas de composición Fe_3O_4 y MnFe_2O_4 utilizando un procedimiento solvotermal.

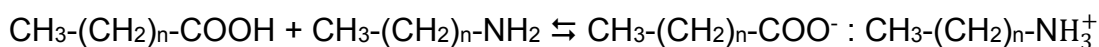
II.1.1 Síntesis de nanopartículas estabilizadas con ácido oleico

La síntesis de nanopartículas de ferrita estabilizadas con ácido oleico se realiza mediante la descomposición térmica de precursores inorgánicos y organometálicos en disolventes de alto punto de ebullición [1][2]. La utilización de estabilizantes permite un control de la nucleación y el crecimiento de las nanopartículas. Este método de síntesis permite obtener nanopartículas en un rango de tamaños desde los 3 hasta los 30 nm. Las nanopartículas obtenidas por este método presentan una distribución de tamaños estrecha y buena cristalinidad.

El precursor de Fe (III) utilizado en las diferentes síntesis ha sido el acetilacetato de Fe (III), $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y como precursores del catión divalente (M^{2+} : Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) han sido utilizados los cloruros y acetilacetatos metálicos, MCl_2 y $\text{M}(\text{acac})_2$.

Para la estabilización de las nanopartículas en el medio de reacción se ha usado ácido oleico (AO, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) y oleilamina ($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_2$). El ácido oleico es un ácido carboxílico monoinsaturado en el carbono 9, mientras que la oleilamina presenta la misma estructura que el ácido oleico sustituyéndose el grupo ácido ($-\text{COOH}$) por un grupo amino (NH_2).

Para que el ácido oleico pueda coordinarse a la superficie de las nanopartículas necesita desprotonarse y formar el oleato en el medio de reacción, papel que hace la oleilamina [3] [4]:



Una vez se han formado los grupos oleato, se coordinan a las nanopartículas de forma que éstas permanecen aisladas unas de otras minimizándose las interacciones entre partículas.

En la síntesis se añade 1,2-hexadecanodiol (HDD) como agente reductor y su función es reducir parte del Fe^{3+} para formar la magnetita, Fe_3O_4 , y en los casos en los que se añade un precursor de M^{2+} , para evitar que este se oxide a M^{3+} .

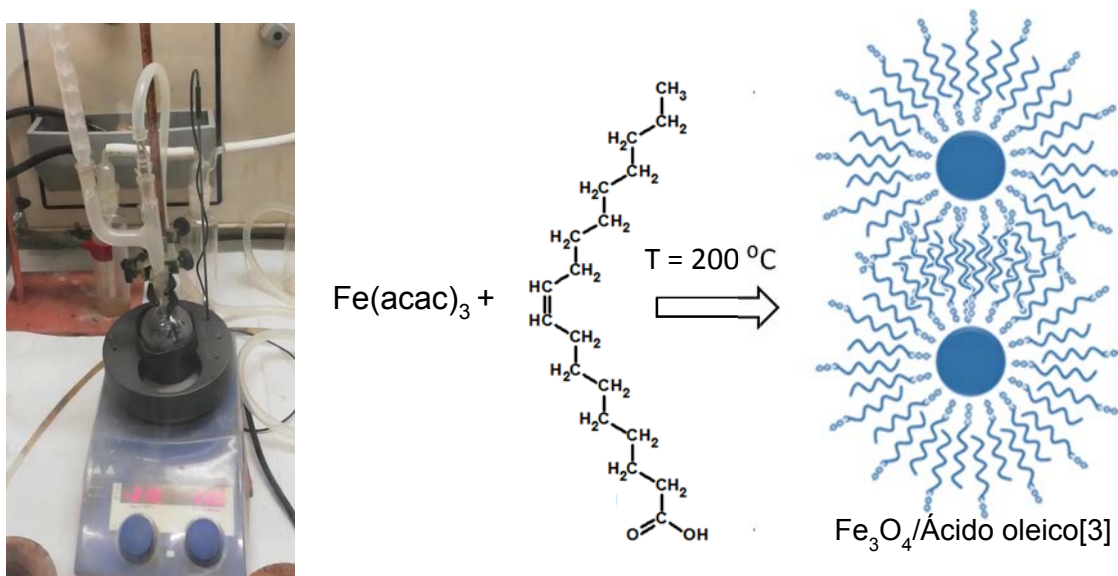


Figura II.1. Montaje experimental para la síntesis de nanopartículas estabilizadas con ácido oleico.

En la figura II.1 se muestra el montaje experimental para una síntesis estándar de nanopartículas. Los reactivos se añaden a un matraz de 100 mL de fondo redondo provisto de una columna de reflujo tipo *vitreux* y una entrada de argón. Se añaden los precursores, ácido oleico y oleilamina en relación 1:1, hexadecanodiol y aproximadamente 20 mL de disolvente (feniléter, P. Eb. 265 °C o benciléter, p.eb. 298 °C). La síntesis se realiza en una placa calefactora con agitación magnética. Antes de calentar el medio de reacción, la mezcla se agita y se deja pasar una corriente de argón durante 10 minutos para eliminar el oxígeno del medio.

II. MÉTODO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La síntesis consta de dos etapas diferenciadas, en la primera la mezcla se calienta hasta los 200 °C y se mantiene un tiempo determinado. En la segunda, se sube la temperatura hasta el reflujo del disolvente y se mantiene otro periodo de tiempo.

Tabla II.1. Concentraciones de reactivos, estabilizantes y reductor (HDD), tiempos de reacción a 200 °C y a reflujo.

Muestra	Precursor M ²⁺ /M	[Fe(acac) ₃] /M	[oleico] /M	Disolvente	t 200°C /min	t reflujo /min
Fe ₃ O ₄ -3.7	-----	0.1	0.3	FE	30	30
Fe ₃ O ₄ -4.5	-----	0.1	0.3	FE	60	60
Fe ₃ O ₄ -4.9	-----	0.1	0.3	FE	120	60
Fe ₃ O ₄ -5.1	-----	0.1	0.3	FE	180	
Fe ₃ O ₄ -5.5	-----	0.1	0.3	FE	120	60
Fe ₃ O ₄ -7.4	-----	0.1	0.3	FE	180	90
Fe ₃ O ₄ -11*	-----	0.1	0.3*	FE	30	180
Fe ₃ O ₄ -27*	-----	0.1	0.3*	FE	60	180
Fe ₃ O ₄ -4.3	-----	0.08	0.24	FE	180	60
Fe ₃ O ₄ -6.5-S	-----	0.1 pasos 1 y 2	0.3 paso 1 0.6 paso 2	FE	30 paso 1 -----	60, paso 1 120, paso 2
Fe ₃ O ₄ -7.2S	-----	0.1 pasos 1 y 2	0.3 paso 1 0.6 paso 2	FE	30, paso 1 -----	30, paso 1 60, paso 2
Fe ₃ O ₄ -10-Cl	FeCl ₂ 0.04	0.08	0.24	BE	30	15
Fe ₃ O ₄ -12-Cl	FeCl ₂ 0.04	0.08	0.24	BE	15	30
Fe ₃ O ₄ -15-Cl	FeCl ₂ , 0.04	0.08	0.24	BE	15	30
Zn _{0.017} Fe _{2.983} O ₄ -15	FeCl ₂ , 0.035 ZnCl ₂ , 0.005	0.08	0.24	BE	15	30
Zn _{0.06} Fe _{2.94} O ₄ -15	ZnCl ₂ , 0.005	0.116	0.24	BE	15	30
Co _{0.06} Fe _{2.94} O ₄ -14	FeCl ₂ 0.035 Co(acac) ₂ , 0.005	0.08	0.24	BE	15	30
Co _{0.093} Fe _{2.907} O ₄ -13	CoCl ₂ , 0.005	0.116	0.24	BE	15	30
Zn _{0.056} Co _{0.094} Fe _{2.85} O ₄ -11	ZnCl ₂ , 0.005 CoCl ₂ , 0.005	0.116	0.24	BE	15	30
Mn _{0.16} Fe _{2.84} O ₄ -18	MnCl ₂ , 0.04	0.08	0.24	BE	15	30
Mn _{0.42} Fe _{2.58} O ₄ -9	Mn(acac) ₂ , 0.04	0.08	0.24	BE	15	30
Mn _{0.23} Fe _{2.77} O ₄ -11**	MnCl ₂ ·4H ₂ O, 0.04	0.08	0.24	BE	15	30

*Los estabilizantes se añadieron al final de la etapa a 200 °C

*No se utilizó 1,2-hexadecanodiol

En la tabla II.1 se recogen las diferentes muestras sintetizadas mediante este método, los precursores utilizados y su concentración. La concentración del HDD es 0.5 M y los disolventes utilizados se representan como FE para el difenil éter y BE para el dibencil éter.

La nomenclatura de las muestras consiste en su composición química y el diámetro medio de partícula (o dimensión mayor). Se incluye una S al final para las muestras sintetizadas vía semilla y el símbolo Cl para indicar las muestras de Fe₃O₄ en las que se ha utilizado FeCl₂ como precursor en la síntesis.

La síntesis vía semilla consiste en utilizar las nanopartículas que se forman en una síntesis (paso 1: calentamiento a 200 °C y etapa de reflujo) como núcleos de crecimiento de nanopartículas más grandes [6]. Para el crecimiento (paso 2), se añaden al mismo matraz de reacción cantidades equivalentes de precursores, estabilizantes y reductor pero sin añadir disolvente. En este segundo paso la temperatura se eleva directamente hasta el reflujo del disolvente ya que es en esta etapa cuando se favorece el crecimiento de las nanopartículas [7] [8].

Una vez finalizada la síntesis, las nanopartículas obtenidas se aíslan del medio de reacción mediante centrifugación. Para ello se añade al matraz de reacción etanol. Esto produce un cambio en la tonalidad de la mezcla debido al cambio de polaridad del disolvente y la consecuente aglomeración de las nanopartículas. Después se centrifuga (6000 rpm, 10 min) y se deshecha el líquido sobrenadante mientras que el sólido se redispersa en n-Hexano. En este proceso es muy importante eliminar el oleico libre y el disolvente por lo que es necesario repetir varias veces este proceso. Por espectroscopía infrarroja se puede comprobar si se han eliminado tanto el disolvente como el oleico libre observando la desaparición de bandas características de estos compuestos.

Las muestras de magnetita dopada fueron analizadas mediante ICP-MS para obtener la composición. Para el análisis, se realizó la digestión de las muestras en agua regia a 90 °C. Se registraron tres valores de concentración para cada catión analizado. En la tabla II.2 se recogen los valores de concentración con su correspondiente incertidumbre. A partir de los resultados, se obtuvo la composición centesimal de cada muestra.

Tabla II.2. Resultados obtenidos del análisis por ICP

Muestra	[Fe] /mg/mL	[Zn] /mg/mL	[Co] /mg/mL	[Mn] /mg/mL
Zn _{0.017} Fe _{2.983} O ₄ -15	5,1±0.1	0,033±0.001	----	----
Zn _{0.06} Fe _{2.94} O ₄ -15	5,3±0.1	0,126±0.001	----	----
Co _{0.06} Fe _{2.94} O ₄ -14	4,8±0.1	----	0,101±0.001	----
Co _{0.093} Fe _{2.907} O ₄ -13	6,2±0.1	----	0,207±0.005	----
Zn _{0.056} Co _{0.094} Fe ₂ O ₄ -11	7,2±0.2	0,162±0.001	0,245±0.005	----
Mn _{0.16} Fe _{2.84} O ₄ -18	1,6±0.1	----	----	0,086±0.001

II.1.2 Síntesis de nanopartículas funcionalizadas con grupos ácido y amino

La síntesis de nanopartículas de magnetita, Fe₃O₄, funcionalizadas con grupos ácido y amino se ha realizado siguiendo un método de co-precipitación [9]. En ambos casos se han usado los cloruros de hierro (III) (FeCl₃·6H₂O) y hierro (II) (FeCl₂) como precursores. No obstante, ya que los métodos de síntesis varían

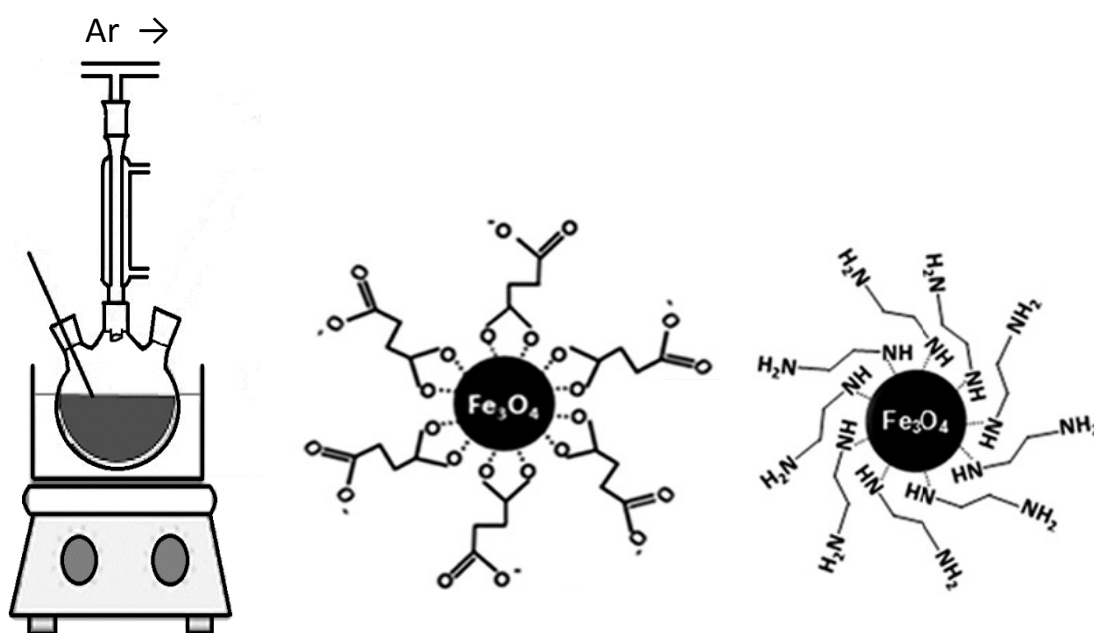
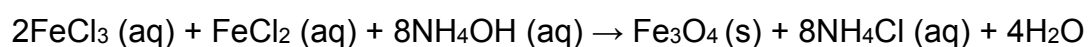


Figura II.2. Montaje experimental para la síntesis de nanopartículas funcionalizadas con grupos ácido y amino [9]

en varios aspectos fundamentales, se van a describir detalladamente por separado.

II.1.2.1 Funcionalización con grupos ácido

La síntesis se realiza en un matraz de fondo redondo de 100 mL acoplado a un refrigerante tipo *vitreux* y una entrada de argón. La síntesis parte del método *Massart* [10] y consiste en precipitar la magnetita a partir de los cloruros de Fe (II) y Fe (III) disueltos en agua, mediante una disolución de hidróxido de amonio (NH₄OH) al 25 %:

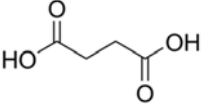
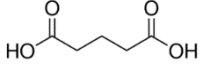
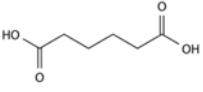
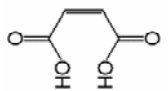
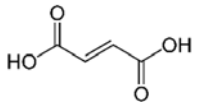


Los cloruros se disuelven en de agua destilada a 70 °C y pasados 30 min se añaden de NH₄OH observándose la precipitación de la magnetita adquiriendo la disolución color negro. La temperatura se mantiene durante 30 min y a continuación se aumenta la temperatura a 90 °C y se añade una disolución saturada de un ácido orgánico bifuncional (HOOC-(CH₂)_n-COOH) manteniéndose la temperatura durante 1 h. Una vez terminada la reacción, las nanopartículas se separan por decantación magnética y posteriormente se secan en una estufa. En la nomenclatura de las muestras se incluye la composición, el diámetro medio de las partículas y el ácido utilizado. En las tablas II.3 y II.4 se muestran las concentraciones de precursores usadas y los ácidos orgánicos usados para la funcionalización.

Tabla II.3. Muestras sintetizadas y concentración de los precursores utilizados

Muestra	[FeCl ₂] / M	[FeCl ₃ ·6H ₂ O] / M
Fe ₃ O ₄ -9/succínico	0.125	0.25
Fe ₃ O ₄ -15/glutárico	0.125	0.25
Fe ₃ O ₄ -15/adípico	0.125	0.25
Fe ₃ O ₄ -9/maleico	0.625	0.125
Fe ₃ O ₄ -10/fumárico	0.625	0.125

Tabla II.4. Diferentes ácidos usados en la funcionalización, nombre IUPAC y estructura atómica

Nombre comercial	Nombre IUPAC	Estructura atómica	Solubilidad (g/L) a 25 °C [11]
Ácido Succínico	Ácido Butanodioico		83
Ácido Glutárico	Ácido Pentanodioico		1400
Ácido Adípico	Ácido Hexanodioico		15
Ácido Maleico	Ácido 2- <i>cis</i> -butenodioico		789
Ácido Fumárico	Ácido 2- <i>trans</i> -butenodioico		7

II.1.2.2 Funcionalización con grupos amino

La funcionalización con grupos amino se realiza en una única etapa de síntesis [12]. Los reactivos empleados son los cloruros de hierro, acetato de sodio (CH_3COONa) para precipitar las nanopartículas, etilendiamina (EDA, $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) como fuente de grupos amino y etilenglicol (EG, P. Eb: 197 °C) como disolvente.

En la síntesis, los precursores en relación molar 2:1, acetato sódico y etilendiamina se disuelven a 70 °C en corriente de argón hasta obtener una disolución homogénea de color amarillo. La temperatura se eleva lentamente hasta el reflujo de disolvente y se mantiene 6 h. Una vez terminada la reacción, los cristales se aíslan por decantación magnética y posterior secado en la estufa. La muestra se ha denominado $\text{Fe}_3\text{O}_4-6-\text{NH}_2$.

II.1.3 Funcionalización con DMSA

La funcionalización con ácido 2,3-dimercaptosuccínico, DMSA, se realiza a partir de nanopartículas estabilizadas con ácido oleico mediante una reacción de intercambio de ligandos entre el ácido oleico y el ácido 2,3-dimercaptosuccínico (DMSA, HOOC-CHSH-CHSH-COOH) [13] (figura II.3).

Para funcionalizar las nanopartículas se las dispersa en tolueno y se mezclan con una disolución de DMSA en dimetilsulfóxido (DMSO). La mezcla se mantiene con agitación mecánica durante 24 h a temperatura ambiente y posteriormente las nanopartículas se aíslan por centrifugación (6000 rpm, 10 min). El líquido sobrenadante se desecha y las partículas se redispersan en etanol. Esta suspensión se centrifuga de nuevo y las partículas se redispersan en agua destilada.

En la tabla II.5 se muestran las concentraciones de la suspensión de nanopartículas o de Fe y la concentración de DMSA para cada muestra funcionalizada.

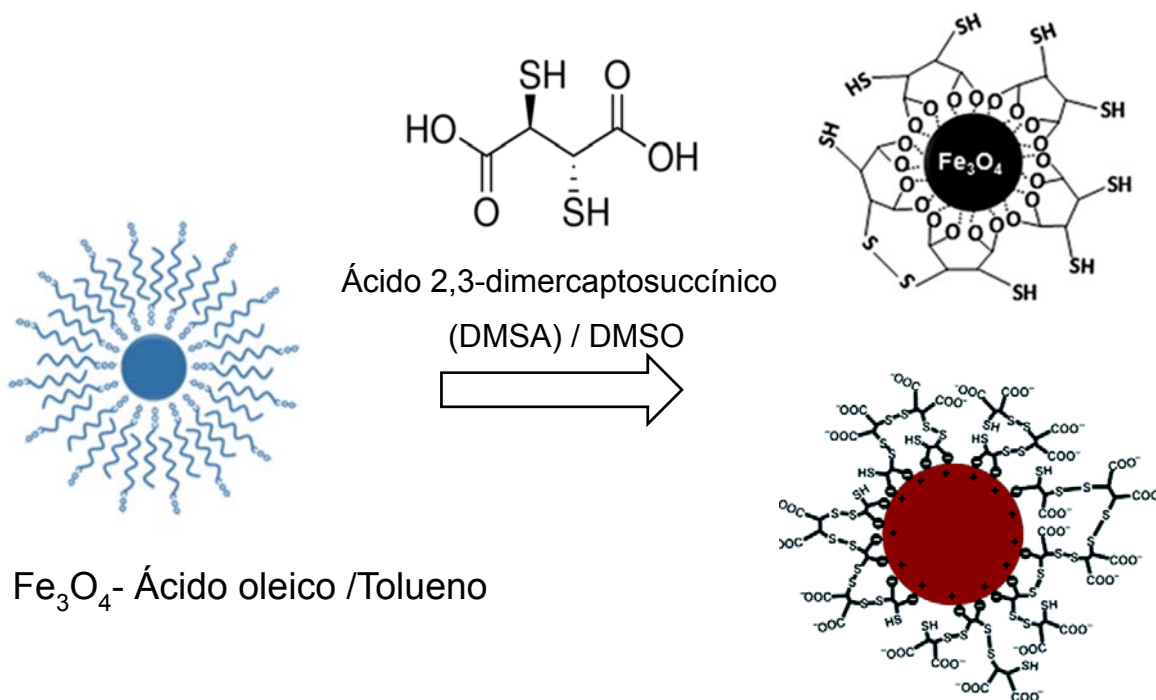


Figura II.3. Esquema de la reacción de intercambio de ligandos

La funcionalización de las muestras Fe_3O_4 -10-CI-DMSA y Fe_3O_4 -12-CI-DMSA se realizó en colaboración con la Doctora Puerto Morales Herrero en el Instituto de

Ciencia de Materiales de Madrid del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICMM-CSIC). La suspensión de nanopartículas se mezcla con la disolución de DMSA y se deja en agitación mecánica durante dos días. Transcurrido este tiempo, se retira el sobrenadante y se lava con etanol. Se centrifuga la disolución resultante durante 15 minutos a 6000 rpm.

Esta disolución se introduce en una cápsula cilíndrica que se sella con una membrana de ósmosis. La cápsula se introduce en un recipiente con agua que contiene un imán y se mantiene sumergida y en agitación durante dos días.

Para la funcionalización de la muestra Fe₃O₄-26-SOL-DMSA se partió de la muestra Fe₃O₄-26-SOL (ver sección II.1.4) en polvo y se dispersó en agua. La suspensión se llevó a pH=3 y se añadió DMSA en relación [DMSA]/[Fe] = 0.05 según describen *Fauconnier et al.* [15]. Mediante decantación magnética, se obtuvieron las nanopartículas funcionalizadas con DMSA.

Tabla II.5. Muestras funcionalizadas con DMSA y concentraciones de nanopartículas o de Fe y de DMSA utilizadas en la funcionalización.

Muestra	[DMSA] (g/ml)	[Nps]	[Fe]
Fe ₃ O ₄ -5.1-DMSA	10 mg/ml	10 mg/ml	-
Fe ₃ O ₄ -5.5 -DMSA	10 mg/ml	10 mg/ml	-
Fe ₃ O ₄ -7.4-DMSA	10 mg/ml	10 mg/ml	-
Fe ₃ O ₄ -6.5-S-DMSA	10 mg/ml	10 mg/ml	-
Fe ₃ O ₄ -10-CI-DMSA	9 mg/ml	-	4.5 g/L
Fe ₃ O ₄ -12-CI-DMSA	9 mg/ml	-	8.5 g/L
Fe ₃ O ₄ -26-SOL-DMSA	0.13 mg/mL	-	1.26 mg/mL

II.1.4 Síntesis de nanopartículas por vía solvotermal

Se han preparado nanopartículas de Fe₃O₄ y MnFe₂O₄ por vía solvotermal. Mediante este método de síntesis se consigue un mayor rendimiento pero se pierde en gran medida el control sobre el tamaño y la morfología de las nanopartículas, obteniéndose nanopartículas con distribución de tamaños más ancha ya que no se añade ningún agente estabilizante al medio de reacción. La síntesis solvotermal consiste en una síntesis química a temperatura superior a la

temperatura de ebullición del disolvente y presión superior a la atmosférica. Los precursores se introducen en un autoclave de teflón junto con una base y un disolvente determinado (H_2O , etilenglicol, etc.) produciéndose la precipitación del óxido. Este método de síntesis presenta una gran versatilidad en lo que se refiere a los precursores y al disolvente que se pueden utilizar. En función del disolvente elegido, se puede trabajar en un determinado rango de temperatura de reacción lo que afectará a la nucleación y crecimiento de las nanopartículas. [16] [17]

En la síntesis de las muestras Fe_3O_4 -9-H y $MnFe_2O_4$ -40-H se disolvieron los precursores en agua destilada previamente desgasificada (burbujeo de Ar durante 10 min) y a continuación se añade KOH en relación molar 40 veces superior a la del precursor de Fe^{3+} . Posteriormente, se realizó el tratamiento térmico en un autoclave de teflón sellado en una cámara de acero. El tratamiento térmico para la muestra Fe_3O_4 -9-H fue de 1 h a 180 °C y para la muestra $MnFe_2O_4$ -40-H de 12 h a 180 °C [17][18].

Para la síntesis de la muestra Fe_3O_4 -26-SOL, el precursor utilizado se disolvió en etilenglicol y se añadió acetato sódico en proporción 4:1 con respecto al precursor de Fe^{3+} . El tratamiento térmico se realizó en un autoclave de teflón durante 10 h a 200 °C [19].

En la tabla II.6 se recogen las muestras preparadas y las concentraciones de reactivos utilizados.

Tabla II.6. Condiciones experimentales para las muestras sintetizadas por vía solvotermal

Muestra	Precursor M^{2+}	$[M^{2+}] / M$	Precursor Fe^{3+}	$[Fe^{3+}] / M$
Fe_3O_4 -9	$FeCl_2$	0.001	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0.002
$MnFe_2O_4$ -40-H	$Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	0.001	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	0.002
Fe_3O_4 -26-SOL	no	---	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0.125

II.2 Técnicas de caracterización

II.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La caracterización de las nanopartículas por difracción de rayos X se ha realizado en un difractómetro *Siemens D5000* y en un difractómetro *Panalytical*

X'pert Powder PRO MPD. Los difractogramas se registraron usando radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$) en el rango 2θ entre 10° y 70° .

Todos los difractogramas se realizaron en la Unidad de Difracción de Rayos X del CAI de Técnicas Físicas y Químicas de la UCM.

II.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para la caracterización estructural y morfológica de las muestras por microscopía electrónica de transmisión se ha utilizado un microscopio JEOL JEM 2100 que opera a un voltaje de aceleración de 200 kV y está equipado con un detector XEDS (*X-ray Energy Dispersive Spectroscopy*) que permite el análisis composicional semicuantitativo de las nanopartículas.

Las muestras para TEM se preparan depositando una gota de suspensión en una rejilla de cobre en la que se ha depositado una capa agujereada de carbón. En las muestras estabilizadas con ácido oleico se depositó una gota de la suspensión de nanopartículas en n-hexano mientras que en el resto de las muestras se depositó una gota de una suspensión de nanopartículas en agua o etanol previamente preparada.

Estos equipos se encuentran en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica, CNME, de la UCM.

II.2.3 Espectroscopía infrarroja (IR)

La caracterización de las muestras mediante IR ha servido para el seguimiento de las reacciones de funcionalización, para confirmar la presencia de especies químicas en las muestras y para el estudio de la interacción entre las moléculas quimisorbidas y la superficie de las nanopartículas.

Los espectros infrarrojos se han registrado en un espectrómetro *MIDAC Prospect-IR* en un rango de frecuencias entre $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$, a partir de pastillas de KBr que contienen una pequeña cantidad de muestra.

También se ha usado un espectrómetro FTIR *Perkin-Elmer* en un rango de frecuencias de $650\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Este espectrómetro no necesita la preparación de una pastilla de KBr. Ambos equipos pertenecen al Departamento de Química Inorgánica de la UCM.

II.2.4 Análisis termogravimétrico (ATG)

Para determinar el porcentaje de ferrita y la cantidad de moléculas coordinadas a la superficie de las nanopartículas se han realizado análisis termogravimétricos de las muestras en un equipo *Q-6000* de *TA Instruments*. Los termogramas se han realizado en flujo de oxígeno y de aire comprimido comercial a 100 mL/min y velocidad de calentamiento de 5 °C/min desde temperatura ambiente hasta 180 °C, 2° C/min de 180 °C hasta 600 °C y 10 °C/min hasta 1000 °C. El cambio en la velocidad de calentamiento se hace para poder diferenciar etapas de la descomposición térmica que ocurren a temperaturas muy próximas.

Este equipo se encuentra en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de la UCM.

II.2.5 Medidas magnéticas

El equipo utilizado para realizar las medidas magnéticas es un magnetómetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) *Quantum Design XL*. Las medidas de susceptibilidad ZFC (*Zero Field Cooling*) se llevaron a cabo enfriando la muestra a 2 K en ausencia de campo magnético. Seguidamente se conecta el campo magnético y se comienza a medir la magnetización hasta temperaturas de 300 K. Las medidas FC (*Field Cooling*) se llevaron a cabo enfriando la muestra con campo magnético hasta 2 K y seguidamente se procede a la medida de la magnetización al ir aumentando la temperatura hasta 300 K. En todos los casos el campo magnético aplicado fue de 500 Oe. Los ciclos de magnetización se realizaron a 5 y 250 K con campos comprendidos entre -5 y 5 Teslas.

Para el estudio del efecto magnetocalórico se realizaron medidas de magnetización a diferentes temperaturas y campos.

El magnetómetro SQUID se encuentra en el CAI de Técnicas Físicas y Químicas de la UCM.

II.2.6 Medidas de hipertermia

Las medidas de hipertermia consisten en medir el calor generado por una suspensión de nanopartículas de concentración conocida al someterlas a un campo magnético alterno en un tiempo determinado.

Se utilizó un equipo FIVES CELES MP 6kW que puede operar en un rango de campos magnéticos entre 10 y 60 mT y distintas frecuencias entre 90 y 280 kHz. Las medidas de hipertermia se realizaron en colaboración con la Doctora Puerto Morales Herrero en el Departamento de Energía, Medio Ambiente y Salud del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, ICMM, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC.

II.2.7 Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP)

El análisis composicional de las muestras de magnetita dopada se realizó por ICP en la Unidad de Apoyo de Análisis Químico del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICMM-CSIC). El equipo utilizado es un espectrómetro de emisión por plasma *ICP Perkin Elmer mod. Optima 2100 DV* con un analizador elemental *CNHS Perkin Elmer 2400*. Para preparar las muestras, se tomó una alícuota de 1 mL que se digiere con agua regia ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$) La muestra se enrasa a un volumen final de 25 mL.

II.3 Bibliografía

- [1] Shouheng Sun and Hao Zeng, "Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 28, 8204-8205, 2002.
- [2] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S.X. Wang and G. Li, "Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1, 273-279, 2004.
- [3] Hongwei Zhang, Lihong Jing, Jianfeng Zeng, Yi Hou, Zhen Li and Mingyuan Gao, "Revisiting the coordination chemistry for preparing manganese oxide nanocrystals in the presence of oleylamine and oleic acid", *Nanoscale*, **6**, 5918, 2014.
- [4] Richard Anthony Harris, Poslet Morgan Shumbula and Hendriëtte van der Walt, "Analysis of the Interaction of Surfactants Oleic Acid and Oleylamine with Iron Oxide Nanoparticles through Molecular Mechanics Modeling", *Langmuir*, **31**, (13), 3934-3943, 2015.
- [5] Paula I.P. Soares, César A.T. Laia, Alexandra Carvalho, Laura C.J. Pereira, Joana T Coutinho, Isabel M. M. Ferreira, Carlos M. M. Novo, João Paulo Borges, "Iron oxide nanoparticles stabilized with a bilayer of oleic acid for magnetic hyperthermia and MRI applications", *Applied Surface Science*, **383**, 240-247, 2016.
- [6] Idoia Castellanos-Rubio, Maite Insausti, Eneko Garaio, Izaskun Gil de Muro, Fernando Plazaola, Teófilo Rojo and Luis Lezama, "Fe₃O₄ nanoparticles prepared by the seeded growth route for hyperthermia: electron magnetic resonance as a key tool to evaluate size distribution in magnetic nanoparticles", *Nanoscale*, **6**, 7542-7552, 2014.
- [7] G. Schmidt. "Nanoparticles: From Theory to Application". Wiley-VCH, 2004.
- [8] Xun Wang and Yadong Li, "Monodisperse nanocrystals: general synthesis, assembly, and their applications", *Chem. Commun.*, **28**, 2901-2910, 2007.
- [9] Sarika Singh, K.C. Barick, D. Bahadur. "Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens", *J. Hazard. Mater.*, **192**, 1539–1547, 2011.
- [10] R. Massart, "Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media", *IEEE Transactions on Magnetics*, Volume: **17**, (2), 1247-1248, 1981.
- [11] W. M. Haynes, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", Editor-in-Chief, 97th Edition 2016-2017, 5-22.
- [12] K.C. Barick, M. Aslam, P.V. Prasad, V.P. Dravid, D. Bahadur, "Nanoscale assembly of amine functionalized colloidal iron oxide", *J. Magn. Magn. Mater.*, **321**, 1529–1532, 2009.

- [13] O. F. Odio, L. Lartundo-Rojas, P. Santiago-Jacinto, R. Martínez, and E. Reguera, "Sorption of Gold by Naked and Thiol-Capped Magnetite Nanoparticles: An XPS Approach", *J. Phys. Chem. C*, **118**, 2776-2791, 2014.
- [14] Ya-Qi Zhang, Ralf Dringen, Charlotte Petters, Wiebke Rastedt, Jan Köser, Juliane Filser, Stefan Stolte, "Toxicity of dimercaptosuccinate-coated and unfunctionalized magnetic iron oxide nanoparticles towards aquatic organisms", *Environ. Sci.: Nano*, **3**, 754-767, 2016.
- [15] N. Fauconnier, J. N. Pons, J. Roger, and A. Bee, "Thiolation of Maghemite Nanoparticles by Dimercaptosuccinic Acid", *Journal of Colloid and Interface Science*, **194**, 2, 427-433, 1997.
- [16] M. Rafienia, A. Bigham, and S. Hassanzadeh-Tabrizi, "Solvothermal Synthesis of Magnetic Spinel Ferrites", *J. Med. Signals Sens.*, **8**, 2, 108–118, 2018.
- [17] S. Cho, J. Noh, S. Park, D. Lim, S. Choi. "Morphological control of Fe₃O₄ particles via glycothermal process", *J. Mater. Sci.*, **42**, 4877–4886, 2007.
- [18] Shideh Ahmadi, Chin-Hua Chia, Sarani Zakaria, Kasra Saeedfar, Nilofar Asim. "Synthesis of Fe₃O₄ nanocrystals using hydrothermal approach", *J. Magn. Magn. Mater.*, **324**, 4147-4150, 2012.
- [19] Quanguo He, Jun Liu, Jing Liang, Xiaopeng Liu, Ziyu Ding, Du Tuo and Wen Li. "Sodium Acetate Orientated Hollow/Mesoporous Magnetite Nanoparticles: Facile Synthesis, Characterization and Formation Mechanism", *Appl. Sci.*, **8**, 292, 2018

III. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS

III.1 Caracterización mediante difracción de Rayos X

En la figura III.1 se muestra el diagrama de difracción de rayos X de la muestra funcionalizada con grupos amino, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-6-NH}_2$. El diagrama de difracción muestra máximos estrechos y bien definidos que se pueden asignar a la estructura tipo espinela (G.E. nº 227, $Fd-3m$).

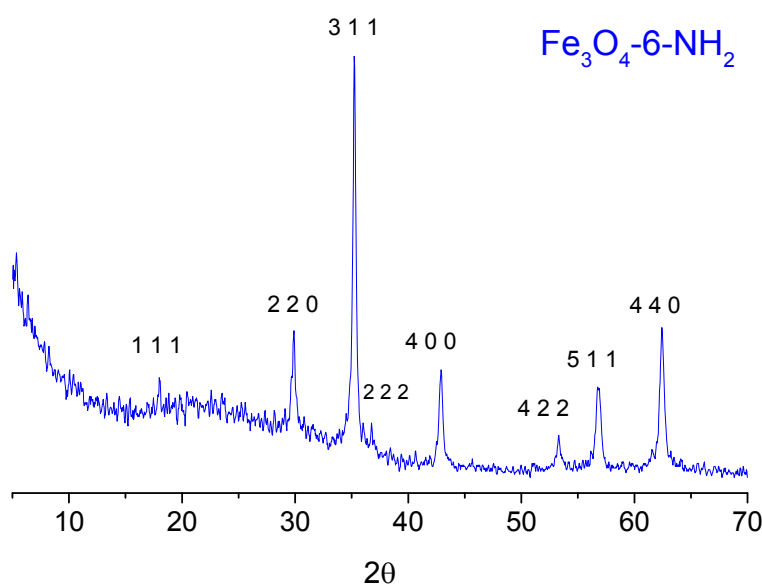


Figura III.1. Diagrama de difracción de la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-6-NH}_2$

En la figura III.2 se recogen los diagramas de difracción correspondientes a las muestras estabilizadas con ácido oleico. Se observan máximos característicos de la estructura espinela, que en general son anchos debido al tamaño nanométrico de las partículas. Además, los máximos de difracción no están bien definidos, sobre todo en las muestras con menor diámetro medio de partícula. En algunos casos se observa un máximo ancho en torno a $2\theta = 20$ que corresponde a la envoltura orgánica que rodea las nanopartículas y que solapa con la reflexión 111 de la espinela. En la figura III.3 aparecen los diagramas de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas por vía solvotermal y en la figura III.4 los correspondientes a las muestras funcionalizadas con grupos ácido y con DMSA.

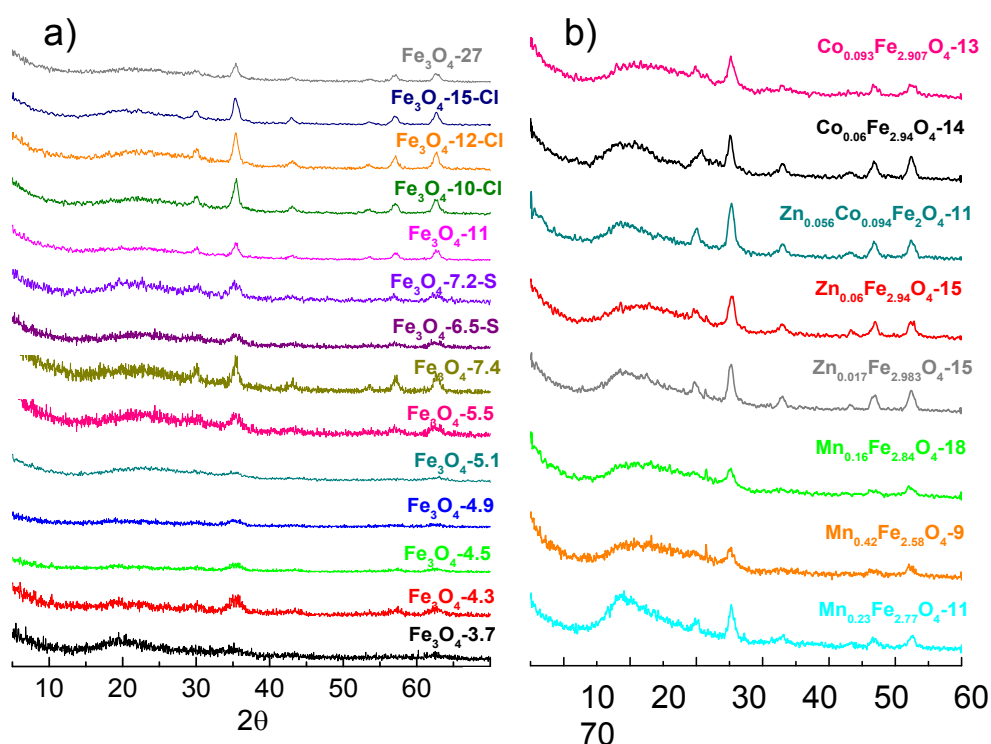


Figura III.2. Diagramas de difracción de las muestras estabilizadas con ácido oleico.

Muestras de magnetita (a) muestras de magnetita dopada (b).

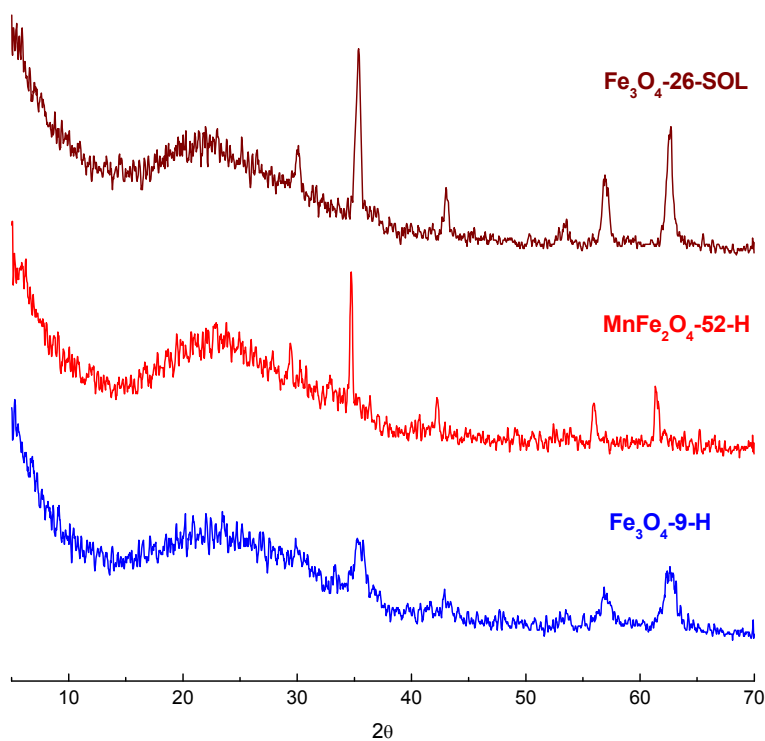


Figura III.3. Diagramas de difracción de las muestras sintetizadas por vía solvotermal.

En las muestras sintetizadas por vía solvotermal y funcionalizadas con grupos ácido y grupos amino se observan máximos más estrechos y mejor definidos que en las muestras estabilizadas con ácido oleico y funcionalizadas con DMSA. Esto se puede deber en algunos casos (por ejemplo en las muestras Fe_3O_4 -26-SOL, MnFe_2O_4 -52-H o en las funcionalizadas con grupos ácido) al mayor tamaño de las partículas en estas muestras. Sin embargo, en la muestra Fe_3O_4 -6- NH_2 (figura III.1) el tamaño de las partículas es semejante al de muestras de partículas estabilizadas con ácido oleico (figura III.2a) y en algunas muestras funcionalizadas con DMSA (Fe_3O_4 -10-CI-DMSA o Fe_3O_4 -12-CI-DMSA, figura III.4a) el tamaño de las partículas es mayor que en muestras funcionalizadas con grupos ácido que presentan máximos más estrechos (figura III.4b).

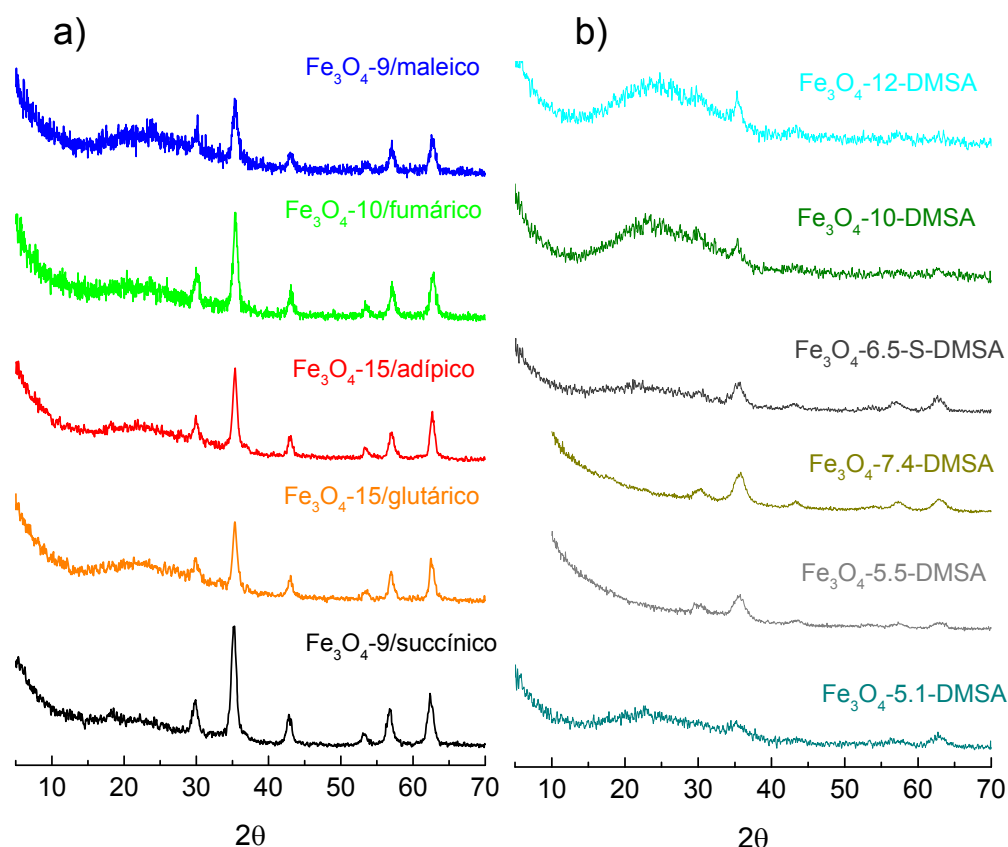


Figura III.4. Diagramas de difracción de rayos X de las muestras funcionalizadas con grupos ácido (a) y con DMSA (b).

En las muestras funcionalizadas con DMSA los diagramas de difracción observados son semejantes a los de las muestras estabilizadas con ácido oleico,

Tabla III.1. Diámetro medio de partícula (D_{TEM}), desviación estándar (σ), coeficiente de dispersión (CD) y distancia entre partículas (D_{p-p}) de las muestras.

Muestra	D_{TEM} /nm	σ / nm	CD (%)	D_{p-p} / nm
Fe ₃ O ₄ -3.7	3.7	0.7	19	3.02
Fe ₃ O ₄ -4.3	4.3	0.6	15	3.79
Fe ₃ O ₄ -4.5	4.5	0.6	13	3.71
Fe ₃ O ₄ -4.9	4.9	0.7	15	3.37
Fe ₃ O ₄ -5,1	5.1	0.9	18	3.45
Fe ₃ O ₄ -5.5	5.5	0.6	12	3.17
Fe ₃ O ₄ -7.4	7.4	0.9	12	2.37
Fe ₃ O ₄ -11	10.7	2.3	22	2.24
Fe ₃ O ₄ -27	27	3.9	14	2.33
Fe ₃ O ₄ -6.5-S	6.5	1.0	16	3.69
Fe ₃ O ₄ -7.2-S	7.2	3.2	38	3.61
Fe ₃ O ₄ -10-Cl	10.4	2.0	19	3.04
Fe ₃ O ₄ -12-Cl	12.4	2.0	16	2.50
Fe ₃ O ₄ -15-Cl	15.3	2.1	14	2.64
Zn _{0.017} Fe _{2.983} O ₄ -15	14.8	3.4	23	2.45
Zn _{0.06} Fe _{2.94} O ₄ -15	15.4	3.1	20	2.77
Co _{0.06} Fe _{2.94} O ₄ -14	13.5	3.2	24	1.95
Co _{0.093} Fe _{2.907} O ₄ -13	12.6	2.3	18	2.41
Zn _{0.056} Co _{0.094} Fe ₂ O ₄ -11	11.4	2.4	21	2.42
Mn _{0.16} Fe _{2.84} O ₄ -18	17.9	2.2	12	2.77
Mn _{0.42} Fe _{2.58} O ₄ -9	8.9	2.2	25	-----
Mn _{0.23} Fe _{2.77} O ₄ -11	10.9	1.8	16	2.33

Tabla III.1. (continuación) Diámetro medio de partícula (D_{TEM}), desviación estándar (σ), coeficiente de dispersión (CD) y distancia entre partículas (D_{p-p}) de las muestras.

Muestra	D_{TEM} /nm	σ / nm	CD (%)	D_{p-p} / nm
Fe ₃ O ₄ -9/succínico	9.0	1.7	19	-----
Fe ₃ O ₄ -9/maleico	9.4	2.0	21	-----
Fe ₃ O ₄ -10/fumárico	10.5	1.7	16	-----
Fe ₃ O ₄ -15/glutárico	14.5	3.8	26	-----
Fe ₃ O ₄ -15/adípico	14.8	4.3	30	-----
Fe ₃ O ₄ -5.1-DMSA	-----	-----	-----	-----
Fe ₃ O ₄ -5.5-DMSA	-----	-----	-----	1.63
Fe ₃ O ₄ -7.4-DMSA	-----	-----	-----	1.37
Fe ₃ O ₄ -6.5-S-DMSA	-----	-----	-----	1.38
Fe ₃ O ₄ -10-DMSA	-----	-----	-----	1.61
Fe ₃ O ₄ -12-DMSA	-----	-----	-----	1.39
Fe ₃ O ₄ -9-H	8.9	1.9	22	-----
MnFe ₂ O ₄ -52-H	54.4	16.4	30	-----
Fe ₃ O ₄ -26-SOL	26.1	6.7	26	-----

lo que se debe probablemente a que las muestras funcionalizadas con DMSA se han obtenido a partir de las partículas estabilizadas con ácido oleico (ver sección II.1.3). Ya que se trata de una reacción de intercambio de ligandos, las nanopartículas no se deben modificar de forma significativa durante el proceso. Por otra parte, cuando las nanopartículas se encuentran aglomeradas puede haber coherencia de los dominios cristalográficos, lo que produciría un estrechamiento en los máximos de difracción aunque el tamaño medio de partícula sea pequeño [1] Esto es lo que parece ocurrir en la muestra Fe₃O₄-6-NH₂ como se indica más adelante.

III.2 Caracterización mediante microscopía electrónica de transmisión

La caracterización estructural y morfológica de las muestras sintetizadas mediante microscopía electrónica de transmisión, ha permitido estimar el

diámetro medio de partícula (D_{TEM}), observar la morfología predominante y la microestructura de las nanopartículas y el grado de agregación en función del método de síntesis. Además, para cada valor de D_{TEM} , se ha calculado la desviación estándar (σ) y el coeficiente de dispersión, CD, ($CD = (\sigma/D_{TEM}) \cdot 100$). Los resultados obtenidos se recogen en la tabla III.1, junto con las distancias entre partículas, D_{p-p} . En las partículas con morfología no esférica, (D_{TEM}) hace referencia a la dimensión mayor.

En todas las muestras, se realizaron análisis mediante XEDS (*Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X*) obteniéndose en todos los casos una relación Fe^{2+} (o M^{2+}) / Fe^{3+} de 1:2, como corresponde a la estequiometría de la espinela.

III.2.1 Muestras estabilizadas con ácido oleico

En las figuras III.5-III.9 se recogen micrografías TEM correspondientes a las nanopartículas de magnetita estabilizadas con ácido oleico. En las muestras de nanopartículas de menor tamaño (figuras III.5-III.7), se observan nanopartículas de forma predominantemente redondeada, sin aglomerar y con una estrecha distribución de tamaños como se observa en los *inset* de las imágenes (figuras III.5.a.c.e, III.6.a.c.e y III.7.a.c.e).

En algunas muestras se observan ordenamientos 2D hexagonales (figura III.5.e, III.6.f, III.7.f) y 3D (figura III.5.d, III.6.e). Estos ordenamientos se producen cuando las partículas son muy parecidas en tamaño y forma [2]. En estas condiciones y con partículas esféricas, el impedimento estérico que impide que las partículas se agreguen es semejante en todas las partículas y en todas direcciones, de forma que cuando las partículas se aproximan, a la distancia de equilibrio las partículas resultan ordenadas. A altos aumentos se puede observar la cristalinidad de las nanopartículas observándose distintos espacios interplanares que se pueden asignar a los planos 311 (figura III.5.f) y 111 (figura III.6.b) de la espinela.

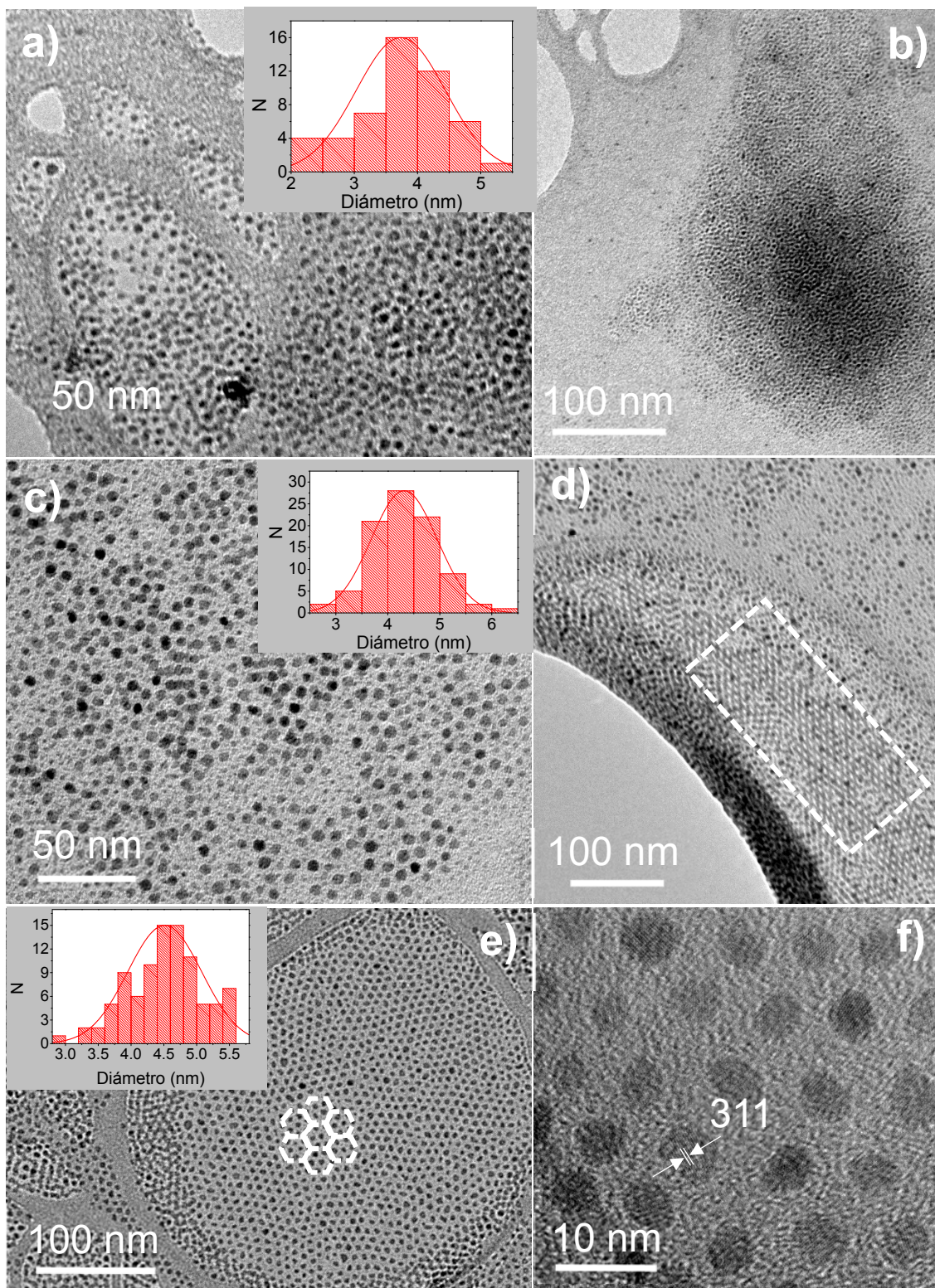


Figura III.5. Micrografías TEM correspondientes a las muestras de Fe_3O_4 -3.7 (a y b), Fe_3O_4 -4.3 (c y d) y Fe_3O_4 -4.5 (e y f).

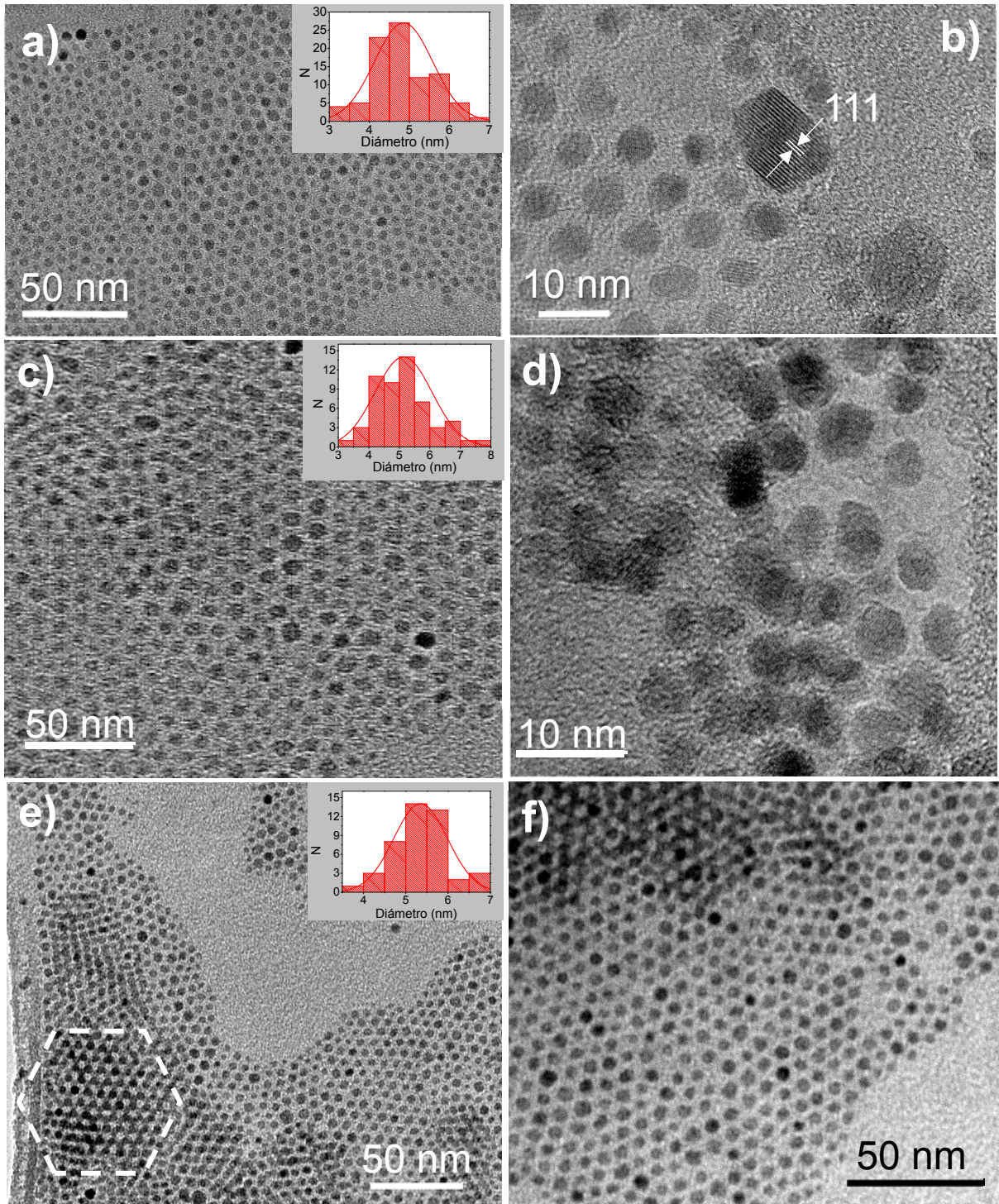


Figura III. 6. Micrografías TEM correspondientes a las muestras Fe_3O_4 -4,9 (a y b), Fe_3O_4 -5,1 (c y d) y Fe_3O_4 -5,5 (e y f).

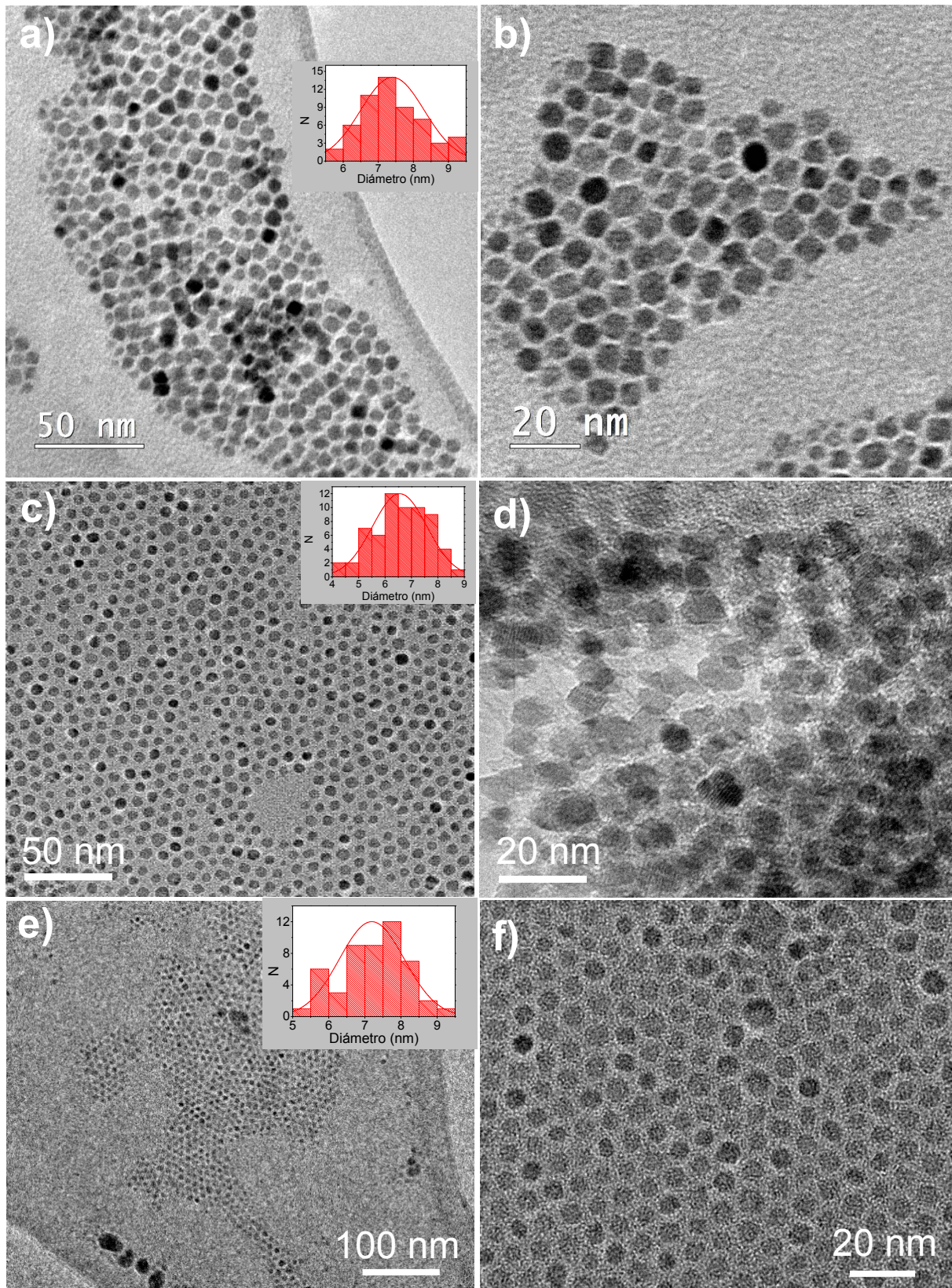


Figura III.7. Micrografías TEM de las muestras $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-7.4}$ (a y b), $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-6.5-S}$ (c y d) y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-7.2-S}$ (e y f).

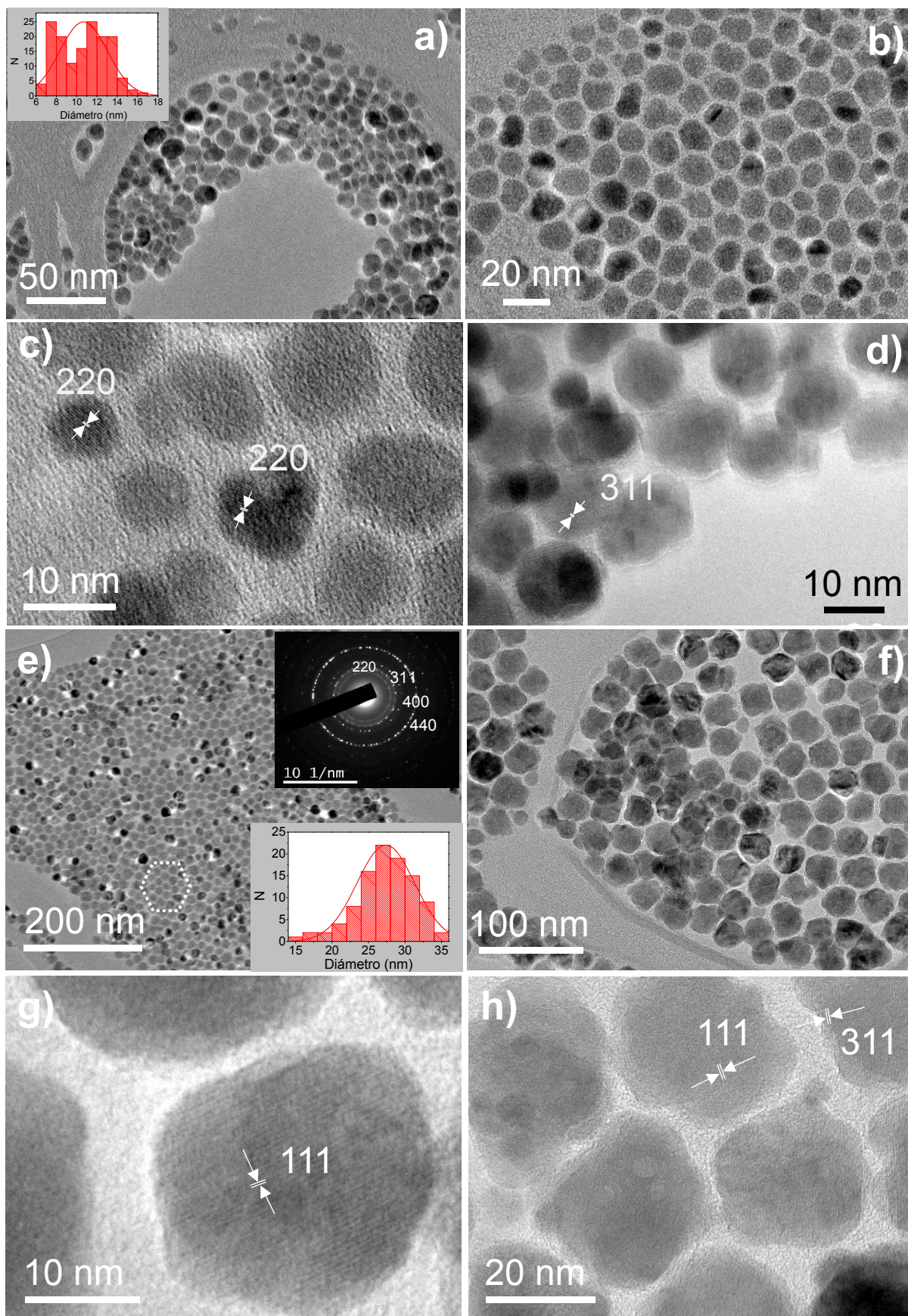


Figura III.8. Micrografías TEM de la muestra Fe_3O_4 -11 (a-d) y Fe_3O_4 -27 (e-h) .

En la figura III.7 se muestran imágenes de nanopartículas de las muestras Fe_3O_4 -7.4, Fe_3O_4 -6.5-S y Fe_3O_4 -7.2-S. Las dos primeras presentan una distribución estrecha de tamaños (*inset* imágenes III. 7. a y c) y aunque se observan nanopartículas con forma redondeada, en la muestra Fe_3O_4 -7.4 la mayor parte presentan formas poligonales (figura III.7 b). En las micrografías que corresponden a la muestra Fe_3O_4 -7.2-S se observa una distribución estrecha de tamaños con diámetro medio de 7.2 nm (*inset* figura III.7.e) y partículas de mayor tamaño pero en mucha menor proporción. Las partículas de 7.2 nm son bastante redondeadas y forman un ordenamiento 2D hexagonal (figura III.7.f). Si se comparan las muestras Fe_3O_4 -7.4, Fe_3O_4 -6.5-S y Fe_3O_4 -7.2-S, en los tres casos se ha utilizado el mismo método de síntesis pero en diferentes condiciones (Tabla II. 1). En la muestra Fe_3O_4 -7.4 se han utilizado largos tiempos en las etapas a 200 °C y a reflujo, mientras que en las muestras Fe_3O_4 -6.5-S y Fe_3O_4 -7.2-S se ha obtenido un tamaño de partícula semejante haciendo la síntesis vía semilla en un proceso en dos pasos. Las partículas obtenidas en un primer paso, en las condiciones empleadas en la síntesis de partículas de menos de 4 nm (Tabla II. 1), se han utilizado como semilla para hacerlas crecer en el segundo paso que consiste en un calentamiento a reflujo. En la muestra Fe_3O_4 -7.2-S, las partículas de 7.2 nm son más homogéneas en tamaño y forma que en la muestra Fe_3O_4 -6.5-S, probablemente porque en esta última muestra el tiempo a reflujo es demasiado largo y las partículas se pueden empezar a disolver con lo que se ensancha la distribución de tamaños.

Al aumentar el tamaño de las partículas, aumenta la anisotropía de forma y es más difícil que las partículas formen ordenamientos. No obstante, la capa orgánica que rodea las nanopartículas las mantiene aisladas unas de otras, aunque al aumentar el tamaño, las interacciones entre partículas favorecen la aglomeración como se observa en las siguientes figuras. En las figuras III.8 y III.9, se muestran imágenes de nanopartículas de Fe_3O_4 de 10, 11, 12, 15 y 27 nm de diámetro medio. Se observan nanopartículas redondeadas (figuras III.8d, III.9f-h) que forman ordenamientos 2D (figuras III.8b,e y III.9.e-g) y con morfología poligonal que en general no forman ordenamientos. A altos aumentos se puede observar la cristalinidad de las nanopartículas; se han medido diferentes espaciados interplanares característicos de la estructura tipo espinela

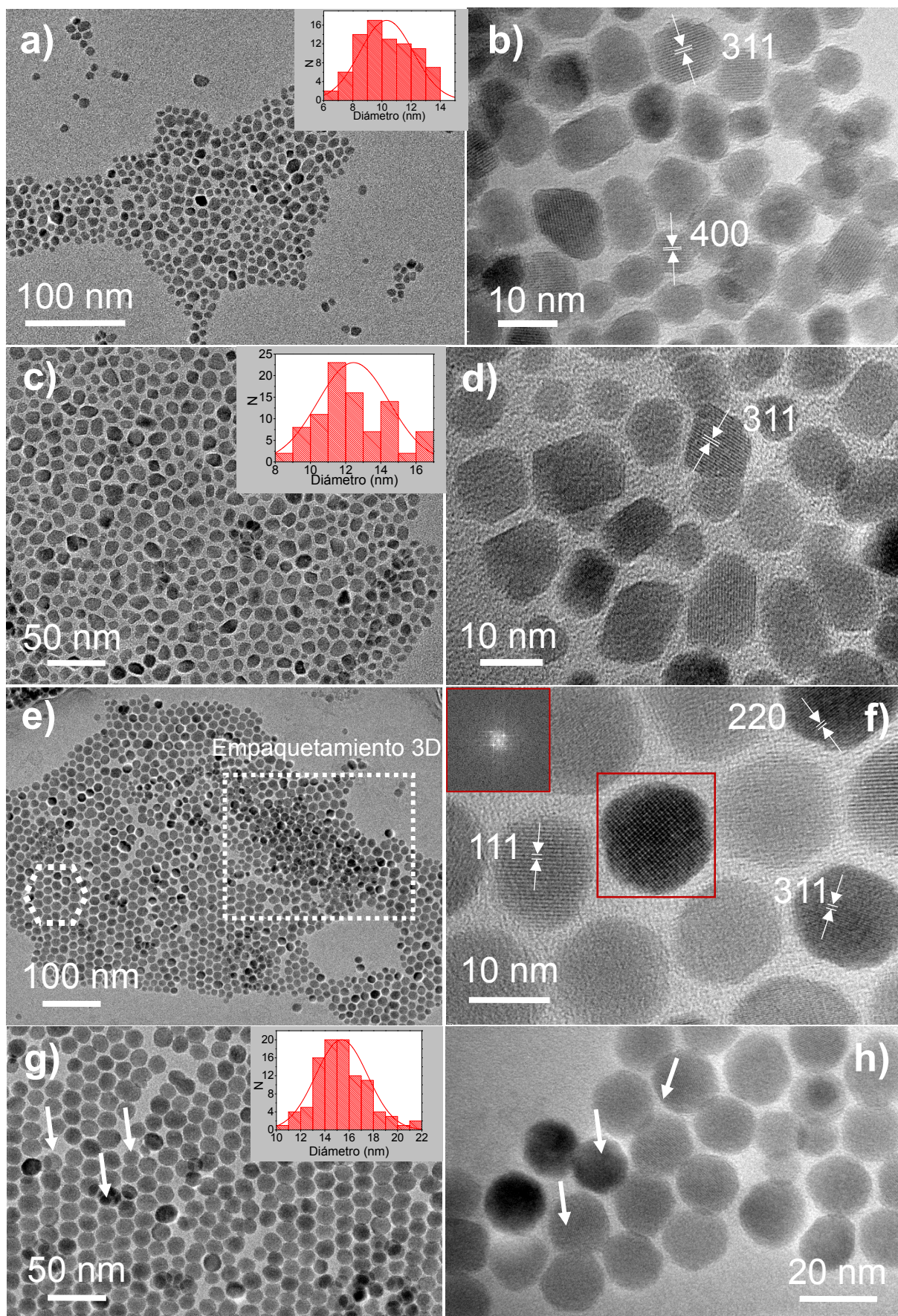


Figura III.9. Micrografías TEM de las muestras Fe₃O₄-10-Cl (a y b), Fe₃O₄-12-Cl (c y d) y Fe₃O₄-15-Cl (e -h).

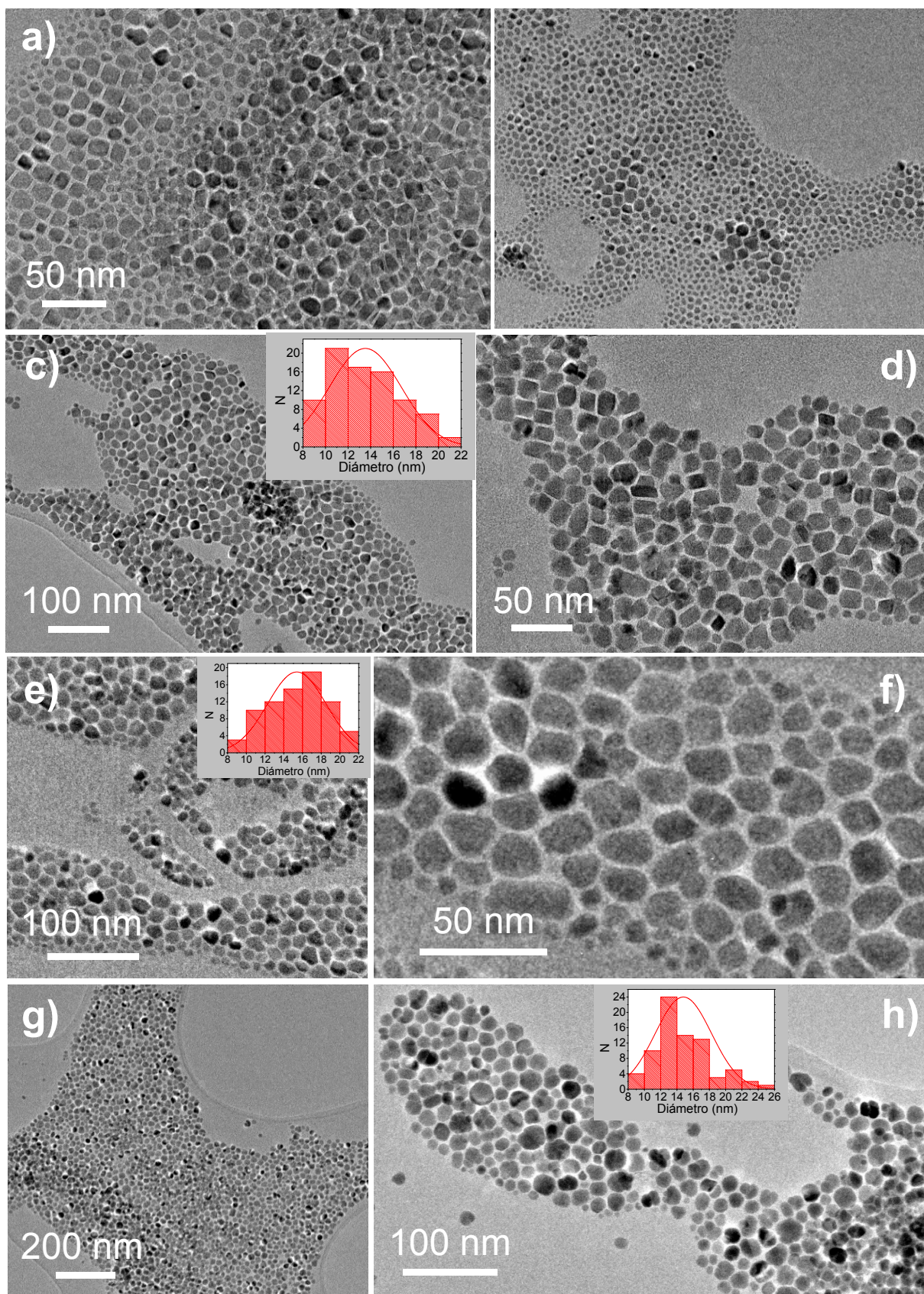


Figura III.10. Micrografías correspondientes a las muestras de ferrita dopadas. $\text{Co}_{0,093}\text{Fe}_{2,907}\text{O}_4$ -13 (a y b), $\text{Co}_{0,06}\text{Fe}_{2,94}\text{O}_4$ -14 (c y d), $\text{Zn}_{0,06}\text{Fe}_{2,94}\text{O}_4$ -15 (e y f) y $\text{Zn}_{0,017}\text{Fe}_{2,983}\text{O}_4$ -15 (g y h).

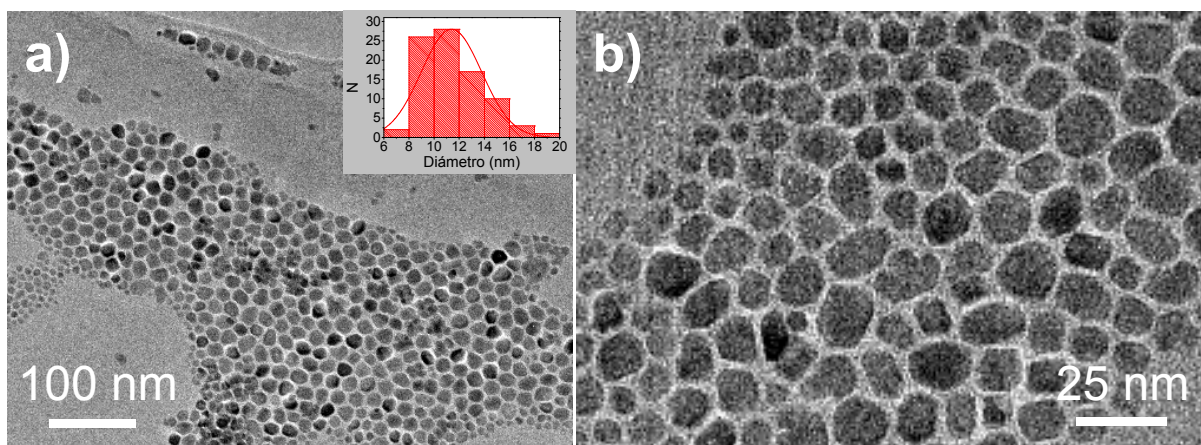


Figura III.11. Micrografías TEM de la muestra $\text{Zn}_{0,056}\text{Co}_{0,094}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$ -11.

(figuras III.8.c,d,g,h y III.9.b,d,f). Se observa también en muchas zonas de estas muestras que la capa orgánica no mantiene separadas las nanopartículas, siendo esto más frecuente en las partículas de mayor tamaño (figuras III.8.f y III.9.b,d,f, marcadas con flechas).

De acuerdo con esto, las distancias entre partículas (tabla III.1) son menores en las partículas de mayor tamaño. En este caso, los valores de D_{p-p} son del orden de la longitud de la cadena de ácido oleico [3]-[5] (figura III.29, tabla III.4), lo que indica que cuando las partículas se aproximan las moléculas coordinadas a diferentes partículas se deben intercalar como se indica de forma esquemática en la figura II.1. Sin embargo, en las partículas de menor tamaño, como la atracción entre las partículas es menor, las cadenas de moléculas coordinadas a partículas distintas no se deben intercalar completamente, de forma que la distancia entre las partículas es mayor que la longitud de una cadena.

Además, al aumentar el tamaño de las partículas se ensancha la distribución de tamaños como se observa al comparar los *insets* de las figuras III.8.e y III.9.g con los correspondientes a partículas de menor tamaño (figuras III.5-III.7)

En la figura III.10 y III.11 se recogen imágenes TEM de muestras de magnetita dopada con Zn, Co, y Zn y Co donde se observan nanopartículas de forma heterogénea y distribuciones anchas de tamaños. De forma análoga a lo que ocurre con las nanopartículas de Fe_3O_4 , las partículas más pequeñas presentan forma redondeada y a medida que crece el diámetro, la morfología se va haciendo más irregular y las distancias entre partículas es el orden de la longitud de una cadena de ácido oleico, lo que sugiere interacciones entre partículas.

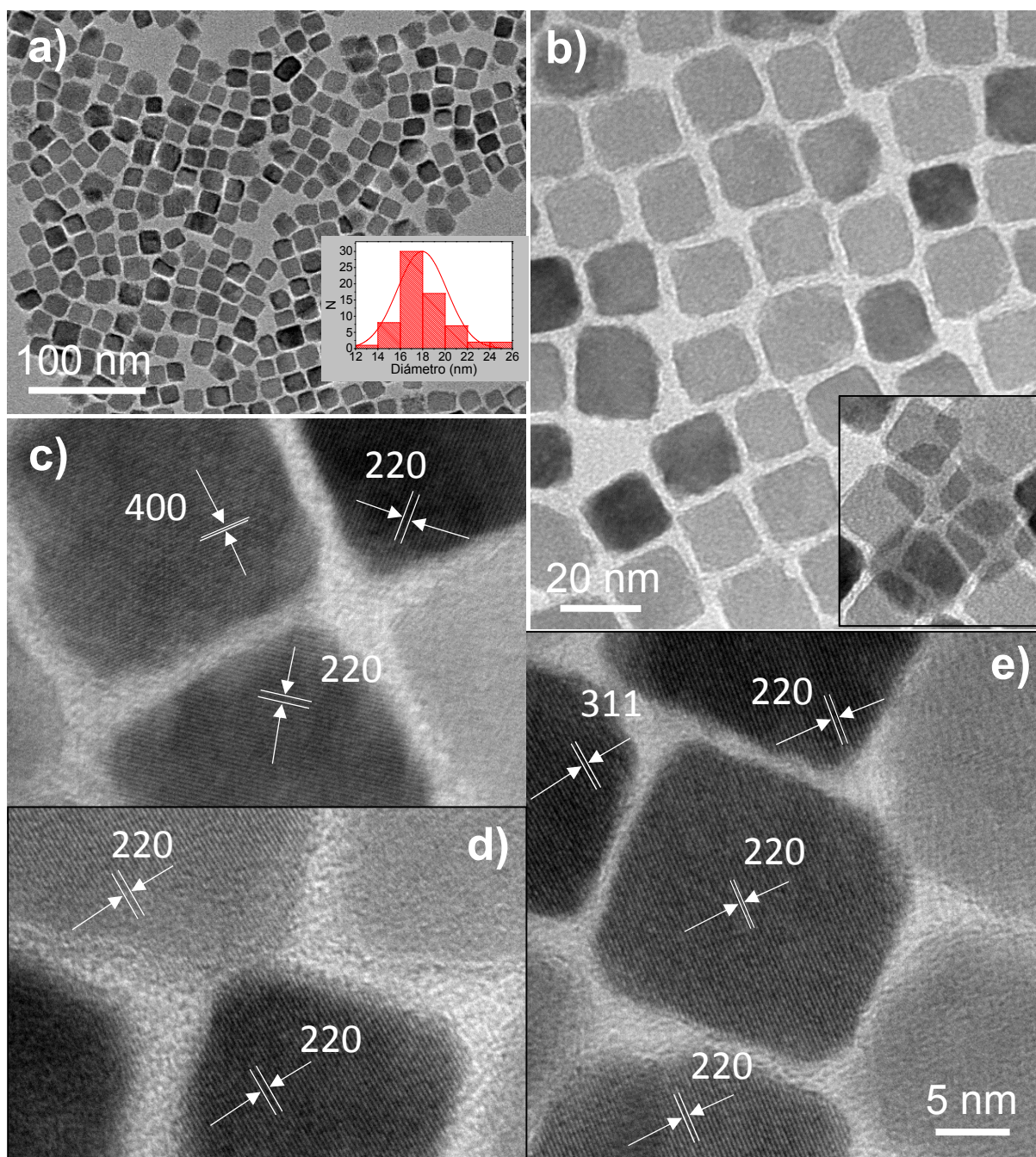


Figura III.12. Micrografías TEM de la muestra $Mn_{0,16}Fe_{2,84}O_4-18$.

Las micrografías que se recogen en las figuras III.12-III.14 corresponden a muestras de magnetita dopada con Mn, en las que se pueden distinguir diferentes microestructuras. En la muestra $Mn_{0,16}Fe_{2,84}O_4-18$ (figura III.12), las nanopartículas tienen sección cuadrada con una estrecha distribución de tamaños (*inset* en la imagen a). La geometría puede ser cúbica, aunque los “nanocubos” que muestran poca diferencia de contraste parecen ser de pequeño espesor, como se observa en el *inset* de la imagen (b) que muestra varias partículas formando una segunda capa. En muchas zonas de la muestra los

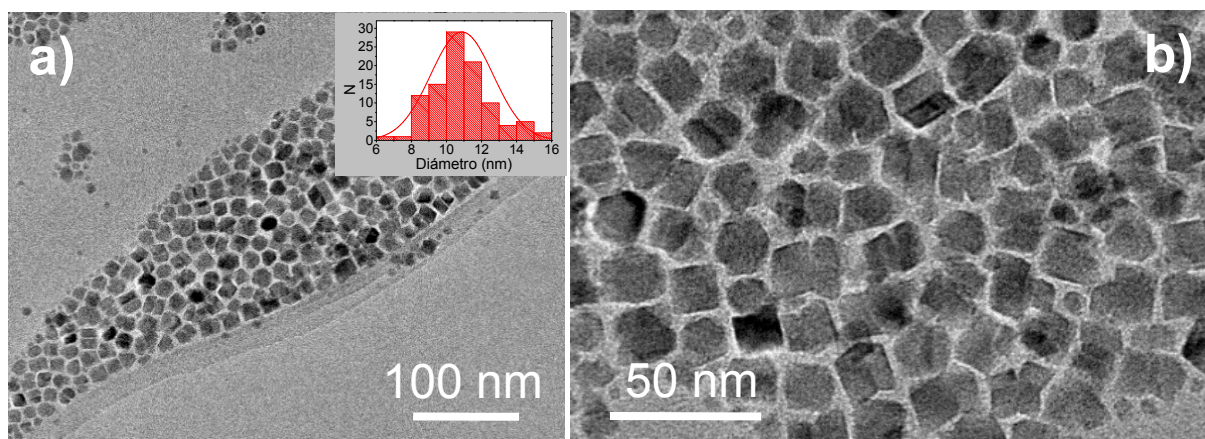


Figura III.13. Micrografías TEM de la muestra $\text{Mn}_{0.23}\text{Fe}_{2.77}\text{O}_4$ -11.

nanocubos están ordenados formando un mosaico y se encuentran separados una distancia entre 2 y 3 nm que es aproximadamente la longitud de la moléculas de ácido oleico. Sin embargo, en algunas zonas de la muestra los nanocubos están muy próximos, incluso en contacto (figura III.12.d,e). Aunque el ordenamiento de las partículas no parece estar relacionado con la orientación cristalográfica (figura III.12.c), en muchas zonas de la muestra se observa coherencia en los planos cristalográficos de diferentes partículas, independientemente de que estén o no en contacto (figura III.12.d,e).

La muestra $\text{Mn}_{0.23}\text{Fe}_{2.77}\text{O}_4$ -11 presenta una microestructura muy diferente a la de la muestra anterior. La muestra está formada por nanopartículas redondeadas de tamaño bastante menor que el tamaño medio, y nanopartículas de mayor tamaño con morfología irregular como muestran las micrografías (figura III.13.e,f). La figura III.14, recoge micrografías de la muestra $\text{Mn}_{0.42}\text{Fe}_{2.58}\text{O}_4$ -9, que presenta una microestructura también diferente a las otras dos muestras de magnetita dopada con Mn. En este caso se observan nanopartículas de unos 9 nm (figura III.14.e) que forman agregados de entre 50 y 100 nm de dimensión mayor (figura III.14.b,c). El contorno de los agregados está formado por nanopartículas que parecen ensambladas formando anillos. Las partículas dentro de los anillos se encuentran aglomeradas mientras que los anillos son distinguibles unos de otros. En algunos casos, se observa coherencia en los planos cristalográficos de las partículas que forman los anillos (figura III.14.f. g).

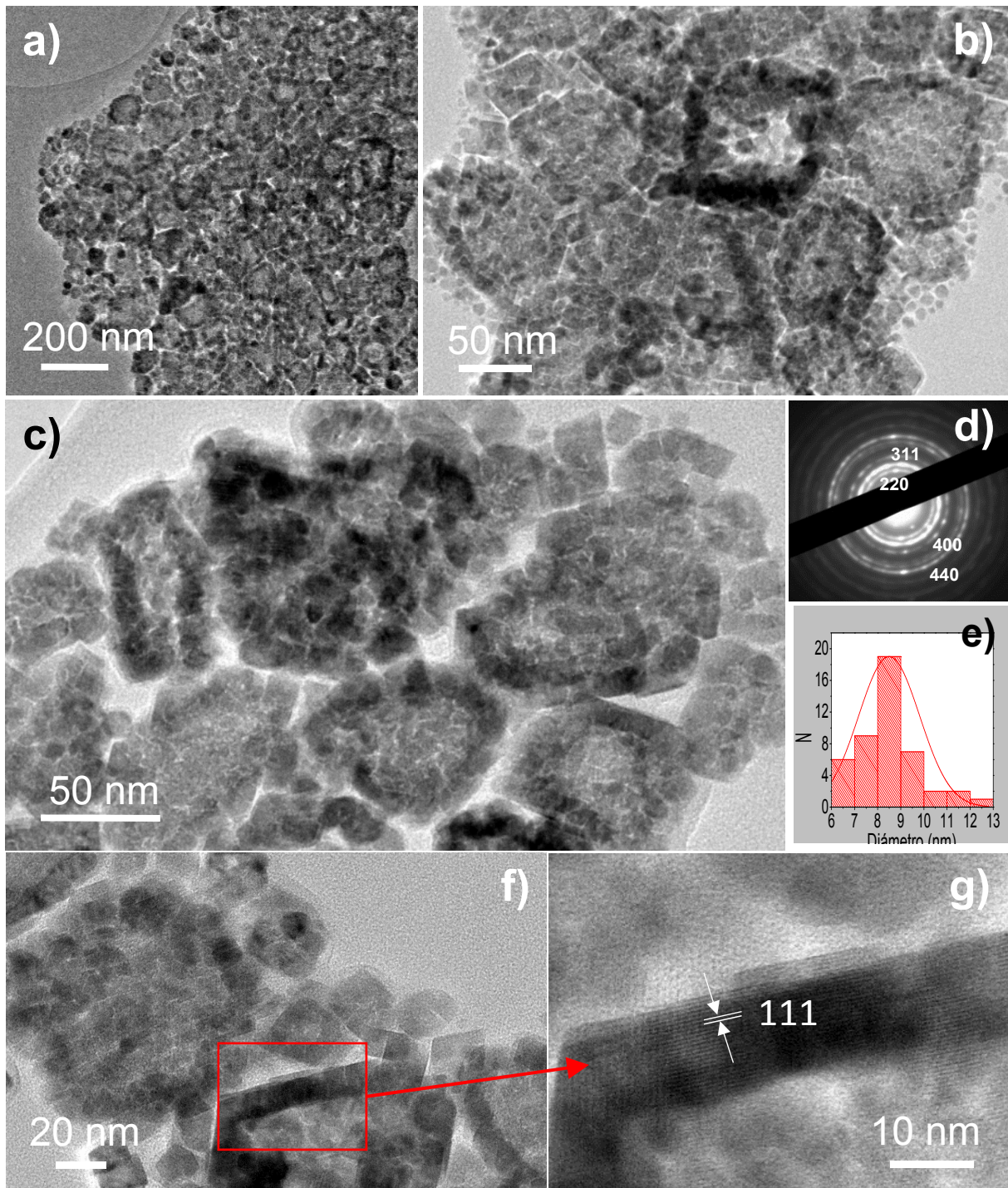


Figura III.14. Micrografías TEM de la muestra Mn_{0.42}Fe_{2.58}O₄₋₉.

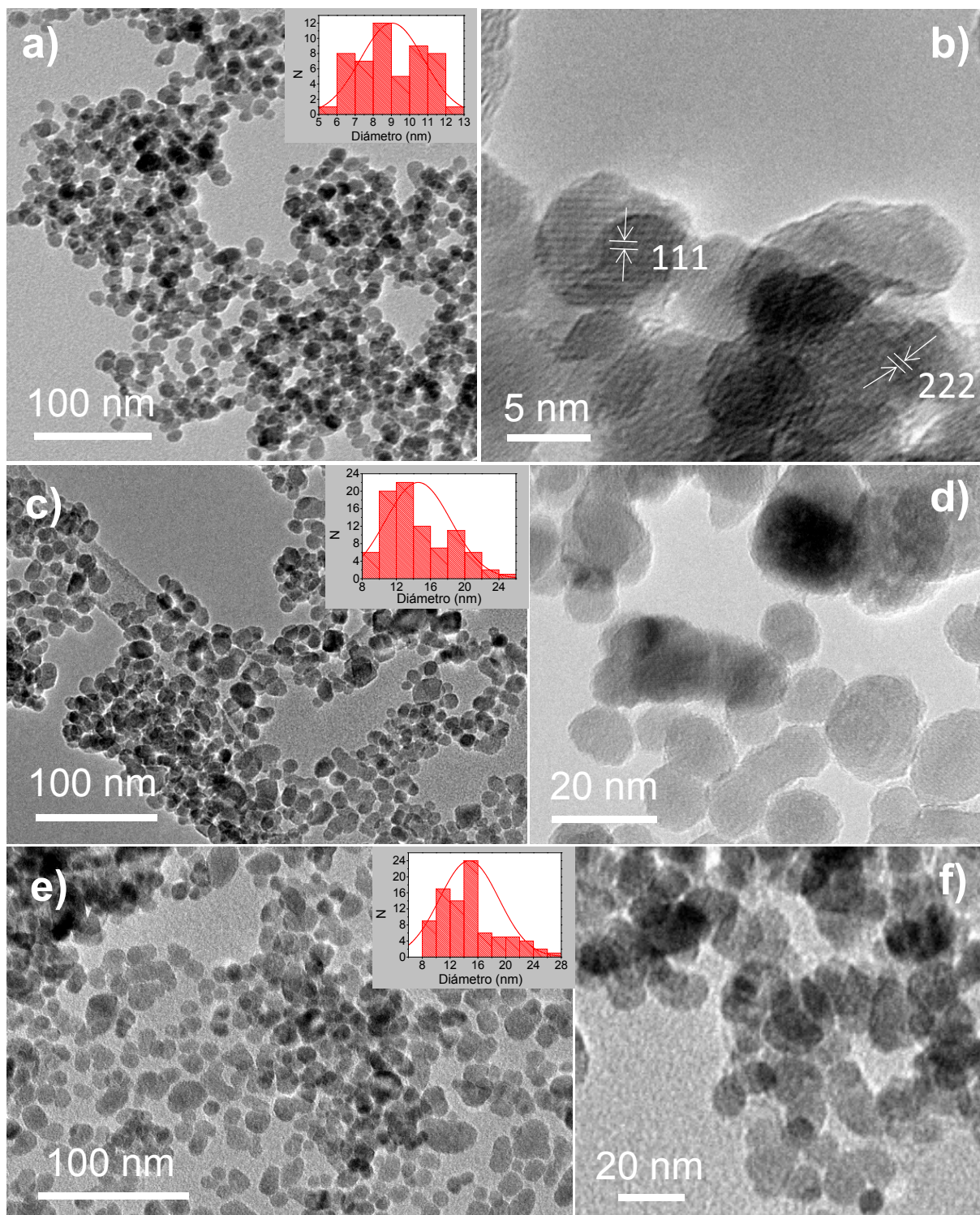


Figura III.15. Micrografías TEM de las muestras Fe₃O₄-9/succínico (a y b), Fe₃O₄-15/glutárico (c y d) y Fe₃O₄-15/adípico (e y f).

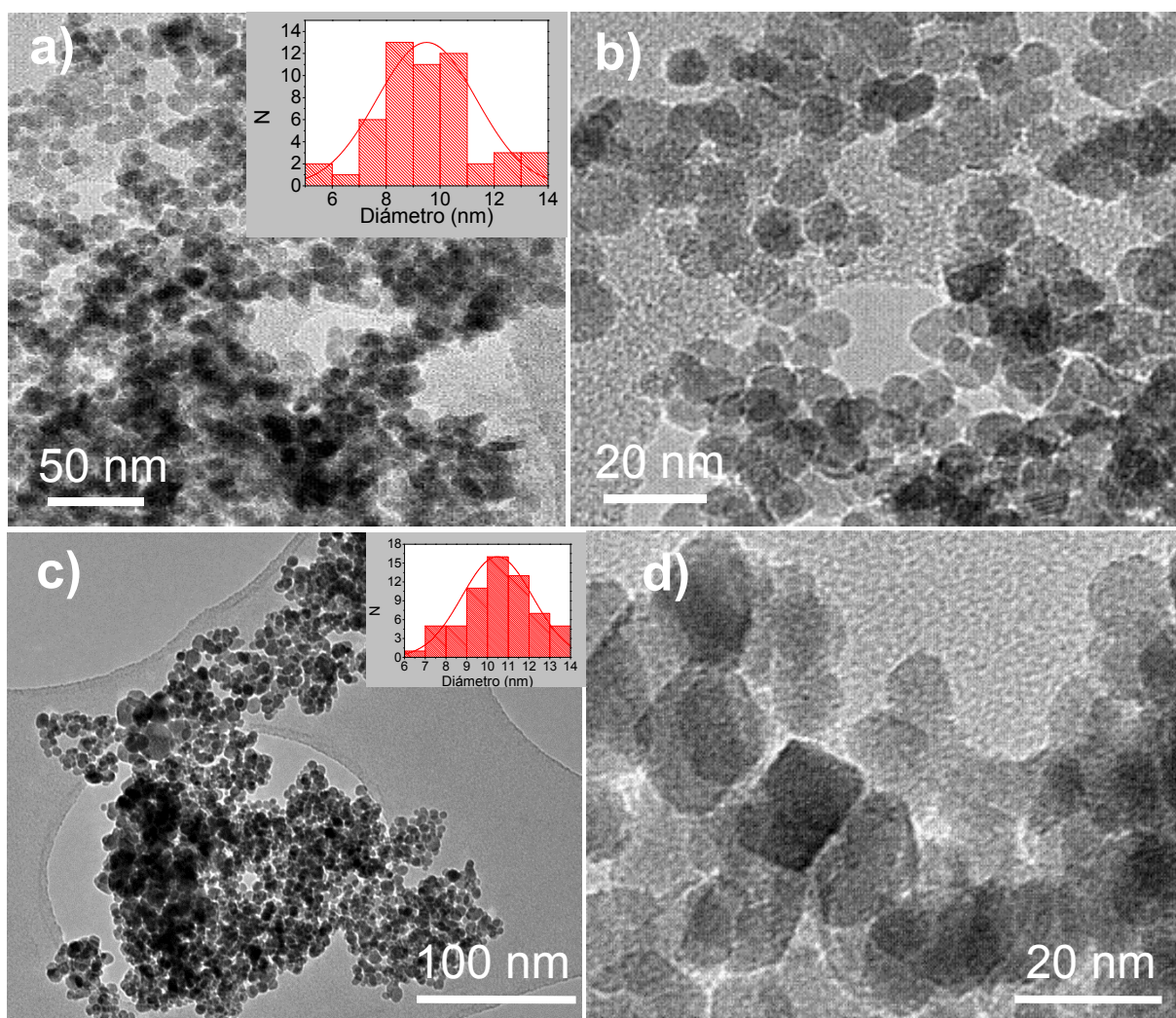


Figura III. 16. Micrografías TEM de las muestras Fe_3O_4 -9/maleico (a y b) y Fe_3O_4 -10/fumárico (c y d).

III.2.2 Nanopartículas funcionalizadas con grupos ácido

En las figuras III. 15 y III.16 se muestran imágenes TEM de las muestras funcionalizadas con grupos ácido. Se observan nanopartículas de forma redondeada con distribuciones de tamaños bastante anchas aunque en algunas muestras se observan otras morfologías (figura III.16.d). En todos los casos, las partículas se encuentran bastante aglomeradas lo que indica que el impedimento estérico debido a las moléculas coordinadas a la superficie no contrarresta la atracción entre las partículas. Como las moléculas de los ácidos utilizados en la funcionalización poseen dos grupos carboxilato en los extremos de la cadena, pueden coordinarse a dos nanopartículas diferentes. En comparación con la molécula de oleico, la longitud de la cadena en las moléculas de los ácidos

bifuncionales es menor (figura III.29, tabla III.4) [6], de forma que la funcionalización con estos ácidos no solo no estabiliza la superficie de las partículas, si no que favorece su agregación. En las micrografías a altos aumentos se han podido medir espaciados interplanares (figura III.15.b), lo que indica la buena cristalinidad de las nanopartículas.

III.2.3 Nanopartículas funcionalizadas con grupos amino

En la figura III.17 se recogen micrografías de la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-6-NH}_2$, que presenta una microestructura en forma de aglomerados de diámetro medio de 70 nm (*inset* figura III.17.a), formados por nanopartículas de diámetro medio entre 5 y 6 nm. El tamaño medio de nanopartícula se ha obtenido mediante un perfil de contraste con la herramienta digital *Digital Micrograph®* como se observa en el *inset* de la figura III.17.b. Se observan máximos de contraste separados unos de otros una distancia de aproximadamente 6 nm. Los agregados de partículas son esféricos (figura III.17.b) pero se agregan entre sí y forman otras geometrías. Esto sugiere importantes interacciones entre partículas que producen agregación, probablemente favorecida por el hecho de que la molécula de etilendiamina posee dos grupos funcionales y puede unirse a dos partículas distintas. En las imágenes a altos aumentos (figura III.17.e,f) se puede observar coherencia en los planos cristalográficos de las partículas que forman los agregados. Por tanto, los máximos estrechos que se observan en el diagrama de difracción de rayos X (figura III.1) y los máximos intensos sobre los anillos en el diagrama de difracción de electrones (figura III.17.d) son reflejo del tamaño de los agregados. De acuerdo con esto, la transformada de Fourier de la imagen de un agregado (*inset* figura III.17.e) es un diagrama de puntos como corresponde a un monocristal.

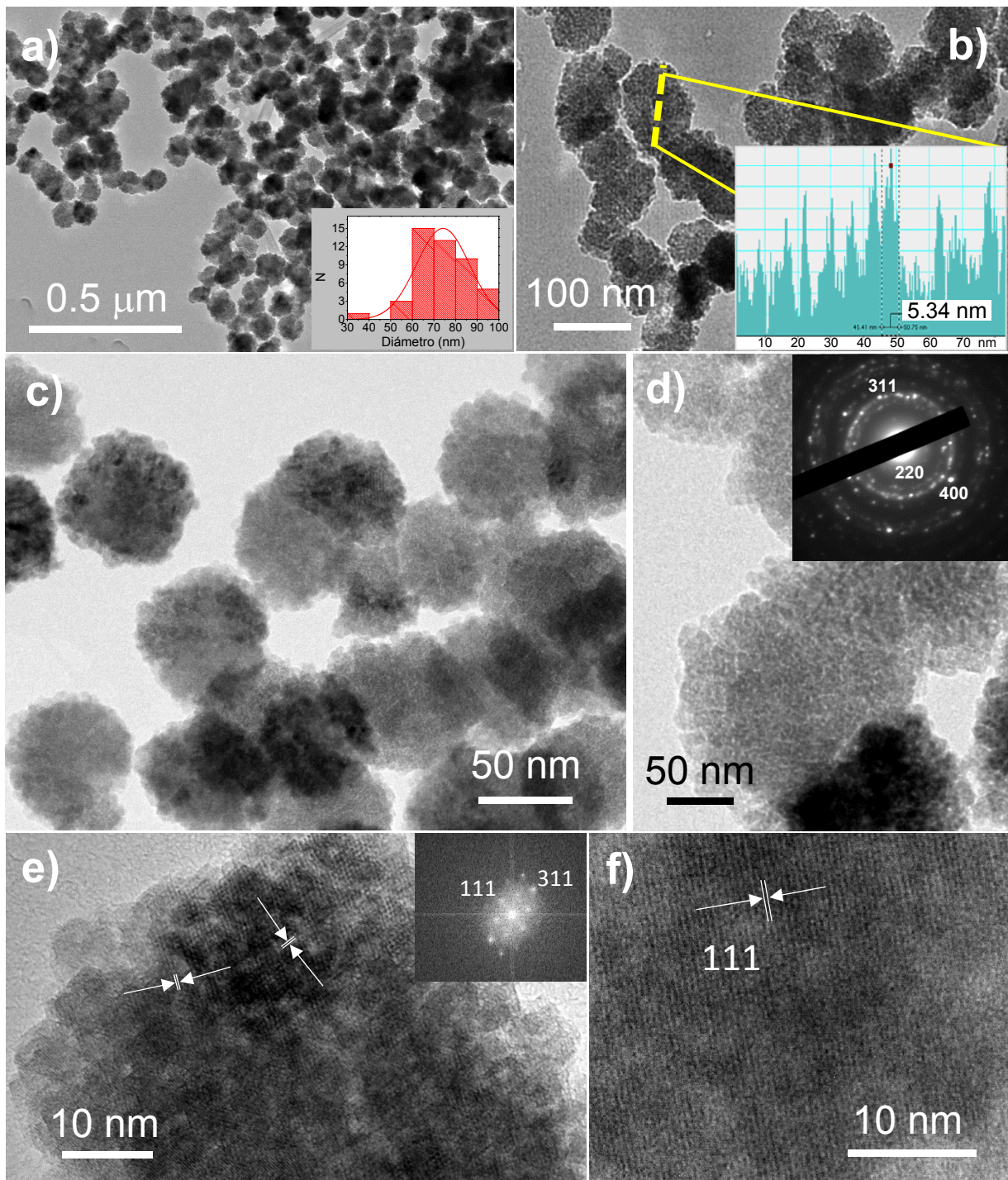


Figura III.17. Micrografías TEM de la muestra funcionalizada con grupos amino Fe_3O_4 -6- NH_2 .

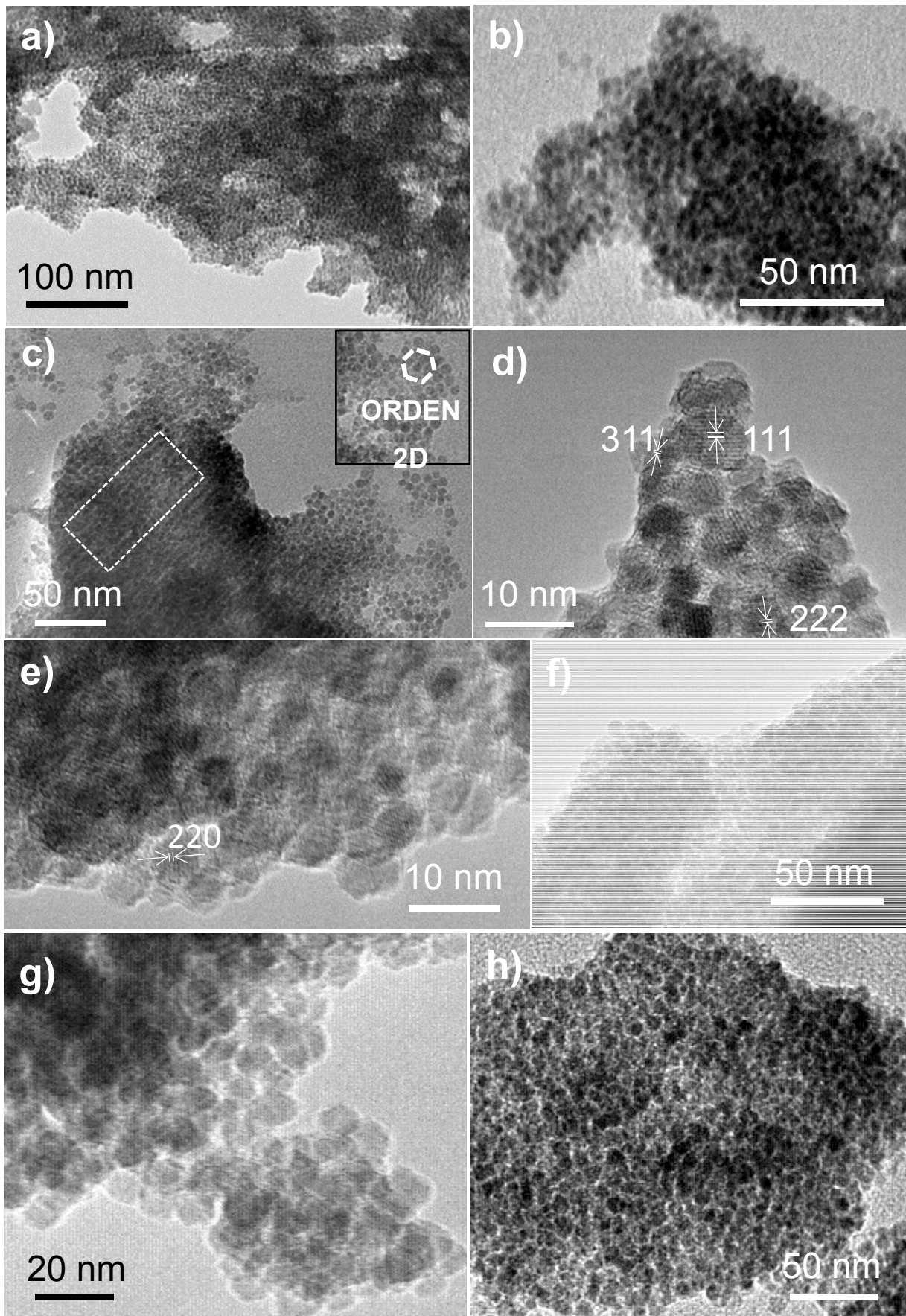


Figura III.18. Micrografías TEM de las muestras funcionalizadas con DMSA. Fe_3O_4 -5.1-DMSA (a y b), Fe_3O_4 -5.5-DMSA (c y d), Fe_3O_4 -7.4-DMSA (e y f) y Fe_3O_4 -6.5S-DMSA (g y h).

III.2.4 Nanopartículas funcionalizadas con DMSA

Las micrografías correspondientes a las muestras funcionalizadas con DMSA se muestran en las figuras III.18 y III.19.

Dado que estas muestras se obtienen a partir de una reacción de intercambio de ligandos a partir de muestras estabilizadas con ácido oleico, la microestructura y la distribución de tamaños no cambian con respecto a las muestras estabilizadas. Sí se observa, en cambio, que las nanopartículas se encuentran más aglomeradas que las muestras estabilizadas de las que proceden. A pesar de la aglomeración, la homogeneidad en el tamaño de las partículas favorece que se ordenen, como se observa en algunas zonas de las muestras funcionalizadas con DMSA (figura III.18.c)

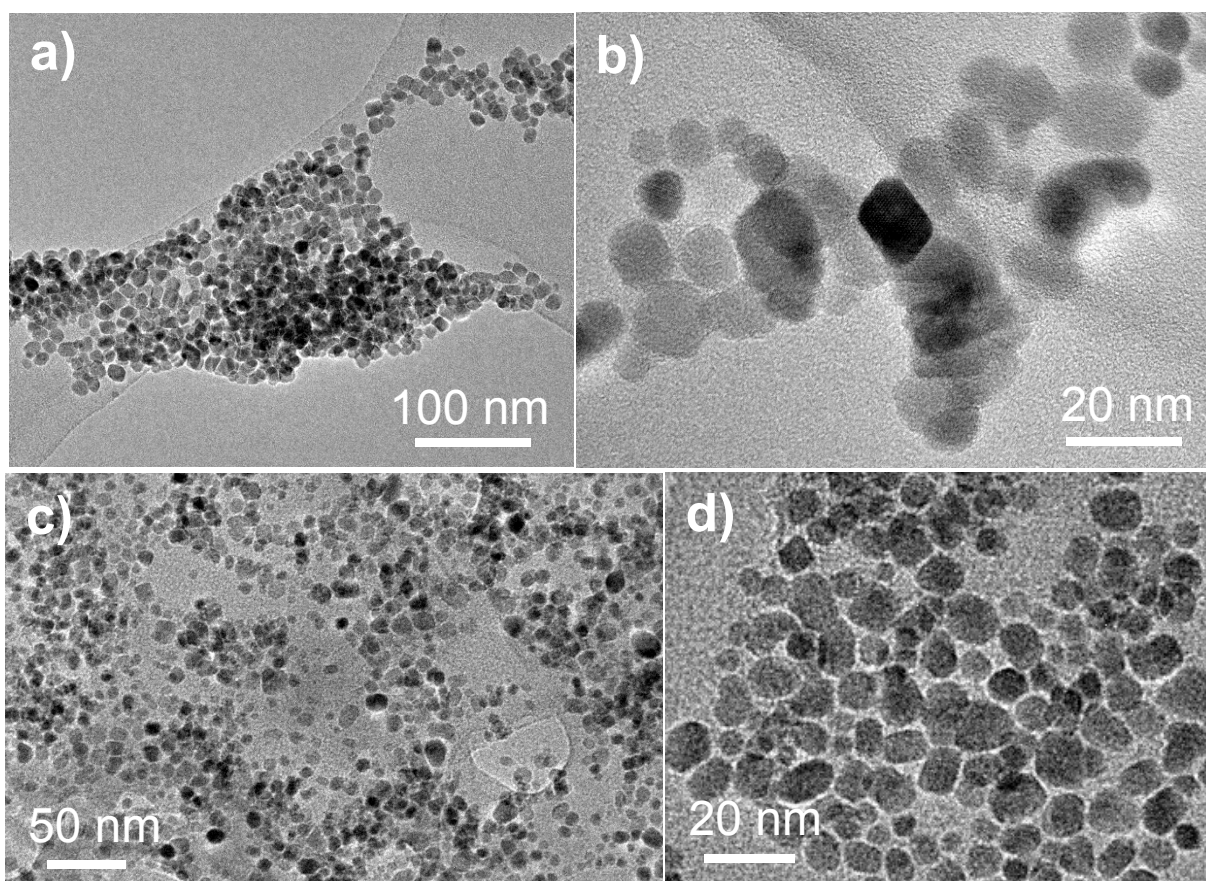


Figura III.19. Micrografías TEM de las muestras Fe_3O_4 -10-CI-DMSA (a y b) y Fe_3O_4 -12-CI-DMSA (c y d).

En las nanopartículas funcionalizadas con DMSA, una molécula puede estar coordinada a diferentes partículas por grupos carboxilato y grupos tiol o bien los grupos tiol pueden formar puentes di-sulfuro, uniéndose a otras moléculas de

DMSA y éstas a su vez a otras partículas [8]. Teniendo en cuenta las dimensiones de la molécula de DMSA (figura III.29., Tabla III.4), aunque se formen puentes di-sulfuro entre moléculas y en la superficie de las partículas se forme más de una monocapa de moléculas, las distancias entre partículas pueden ser menores que en las muestras estabilizadas y la interacción entre partículas puede producir la agregación. En la tabla III.1 se puede ver que los valores de D_{p-p} son considerablemente menores que en las muestras estabilizadas con ácido oleico y corresponden a la formación de al menos dos capas de moléculas quimisorbidas.

III.2.5 Nanopartículas sintetizadas por vía solvotermal

En las figuras III.20-III.22 se recogen micrografías TEM de las muestras sintetizadas por vía solvotermal.

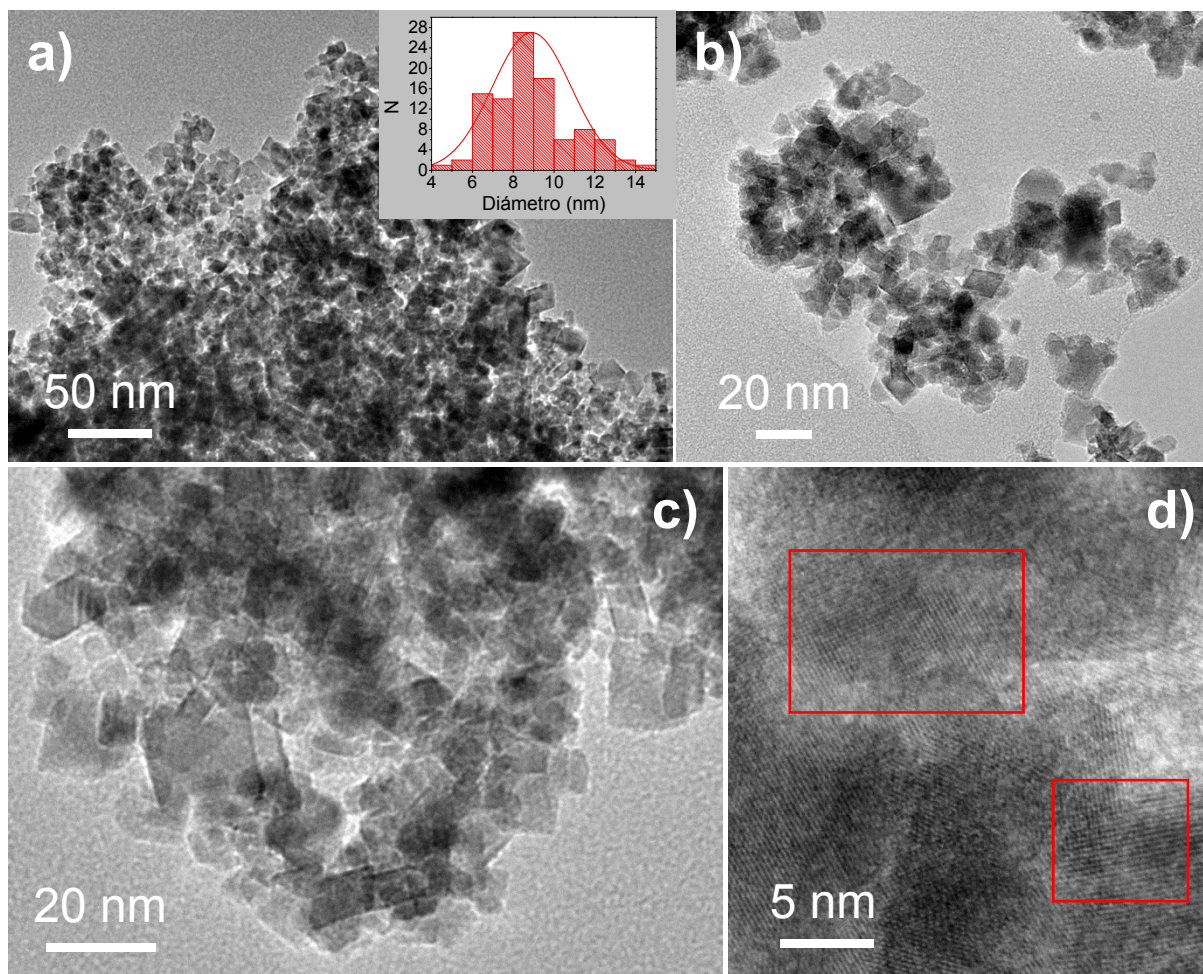


Figura III. 20. Micrografías TEM correspondientes a la muestra Fe₃O₄-9-H.

La muestra de magnetita Fe_3O_4 -9-H (figura III.20) aunque presenta una distribución de tamaños relativamente ancha, la mayor parte de las partículas tienen diámetros entre 6 y 10 nm (figura III.20.a). Las partículas tienen forma irregular y están bastante aglomeradas (figura III.20.b,c). En las micrografías a altos aumentos se pueden distinguir la coherencia cristalográfica entre las partículas (figura III.20.d).

La muestra MnFe_2O_4 -54-H (figura III.21) presenta una distribución muy ancha de tamaños y partículas muy aglomeradas. Se observan partículas con tamaño medio de 54 nm junto con partículas mucho más pequeñas (figura III.21.b-d). A altos aumentos se observan secuencias de planos con espaciados característicos de la ferrita MnFe_2O_4 (figura III.21.d). El carácter cristalino de las partículas se observa también en las de pequeño tamaño (figura III.21.d).

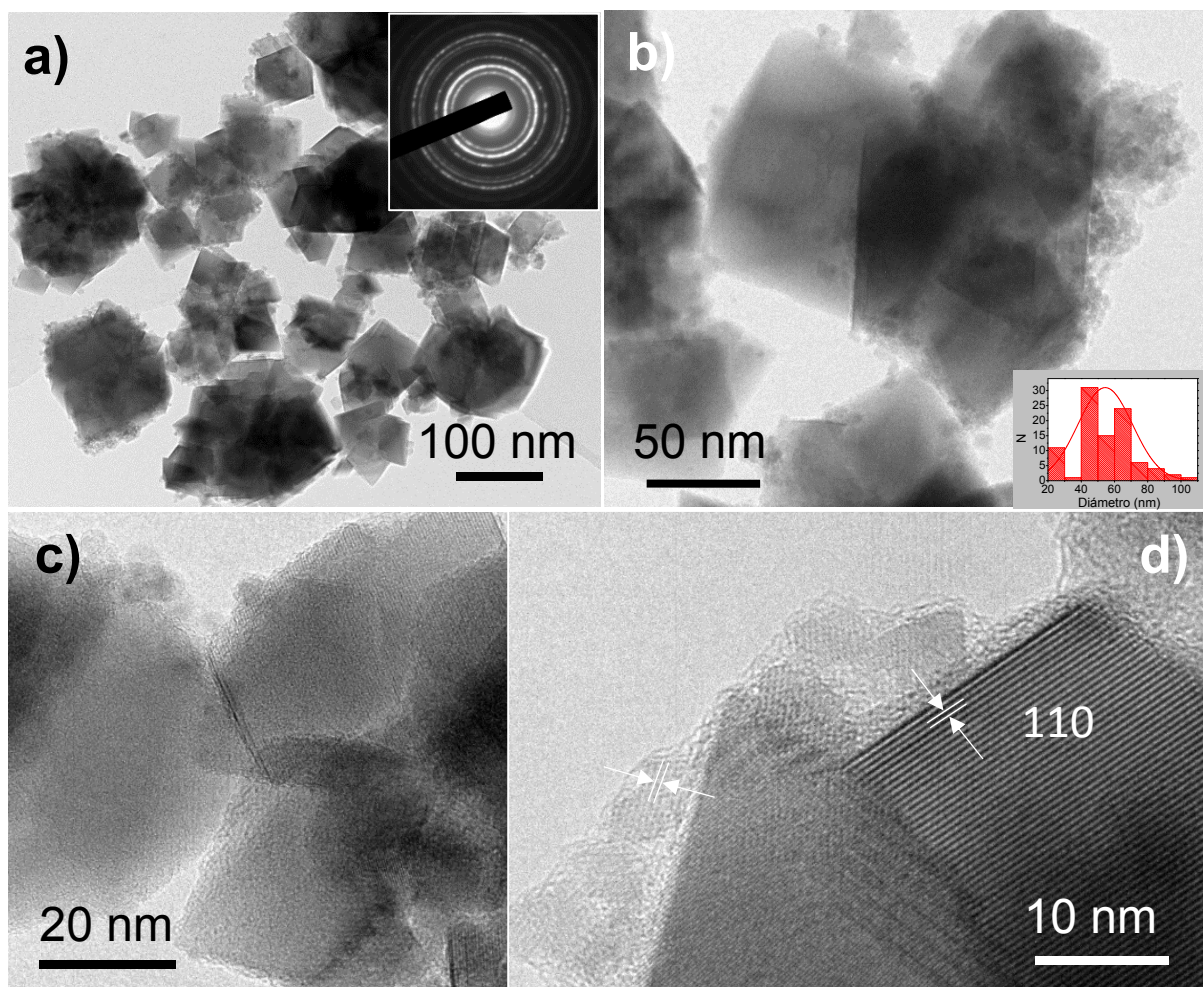


Figura III. 21. Micrografías TEM correspondientes a la muestra MnFe_2O_4 -54-H.

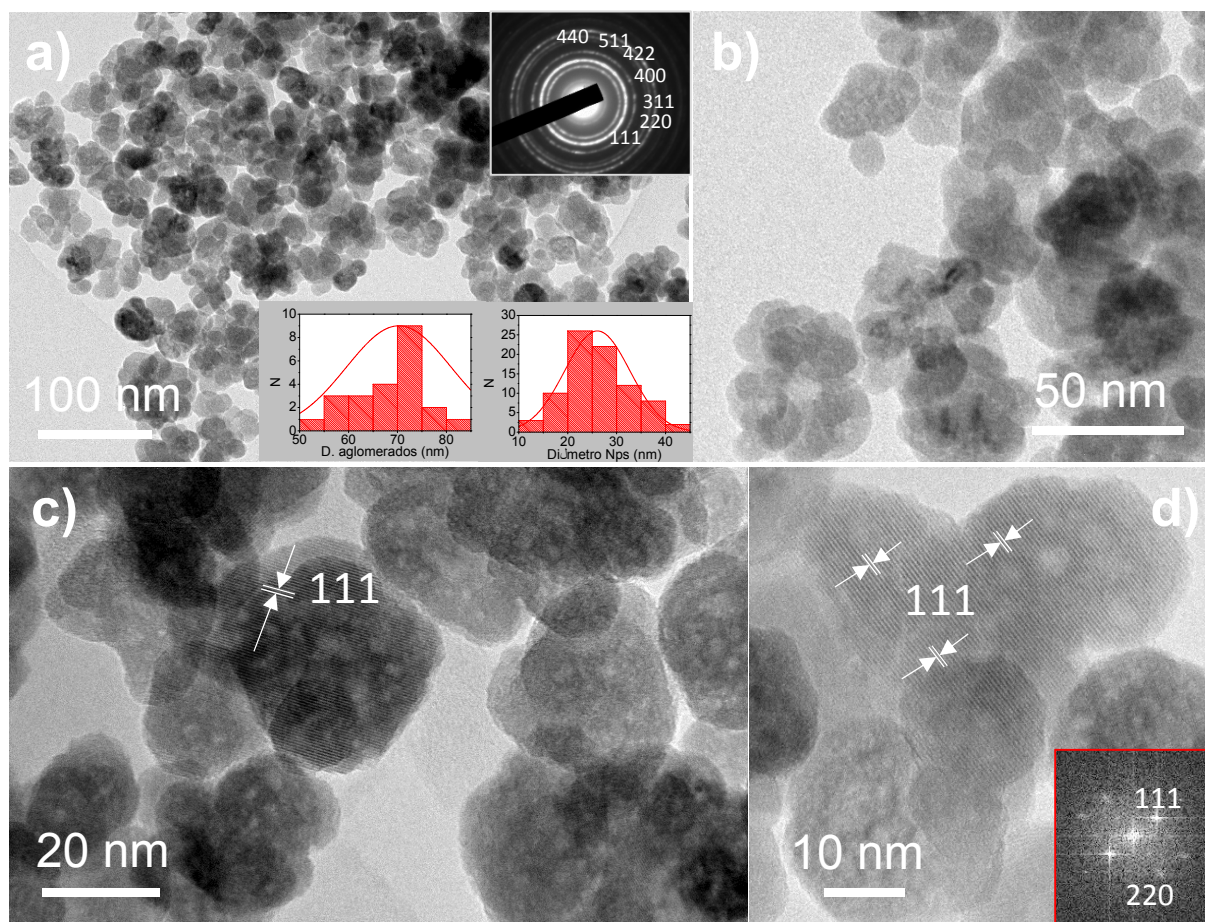


Figura III. 22. Micrografías TEM correspondientes a la muestra Fe_3O_4 -26-SOL.

La muestra Fe_3O_4 -26-SOL (figura III.22) presenta una microestructura en forma de aglomerados de tamaño más frecuente 70 nm formados por nanopartículas de 26 nm de tamaño medio (*inset* figura III.22.a). En la micrografía (b) se puede ver en más detalle la forma de los aglomerados. En algunas zonas de la muestra, se ha observado que la superficie de las partículas se modifica al incidir el haz de electrones (figura III.22.c). El diagrama de difracción de rayos X de esta muestra presenta máximos estrechos y bien definidos (figura III.3) y el diagrama de difracción de electrones (*inset* figura III.22.a) muestra máximos de intensidad sobre los anillos de difracción. Esto se debe a la coherencia de dominios cristalográficos en las nanopartículas que forman los aglomerados, como se observa en la imagen III.22.d. Aunque las nanopartículas son de 26 nm de diámetro, el tamaño de cada dominio cristalográfico es mucho mayor, probablemente del tamaño de los agregados.

III.3 Caracterización por espectroscopía infrarroja

III.3.1 Ferritas estabilizadas con ácido oleico

En la figura III.23 se ha representado el espectro Ir del ácido oleico junto con el de una muestra de magnetita, Fe_3O_4 -4.3, y en la figura III.24 se muestran los espectros de las muestras de magnetita (figura III.23.a) y de las de magnetita dopada (figura III.24.b). En la figura III.23 se han asignado las bandas características de los grupos funcionales del ácido oleico y de la ferrita estabilizada. El ácido oleico es un ácido carboxílico que presenta bandas características de estos compuestos.

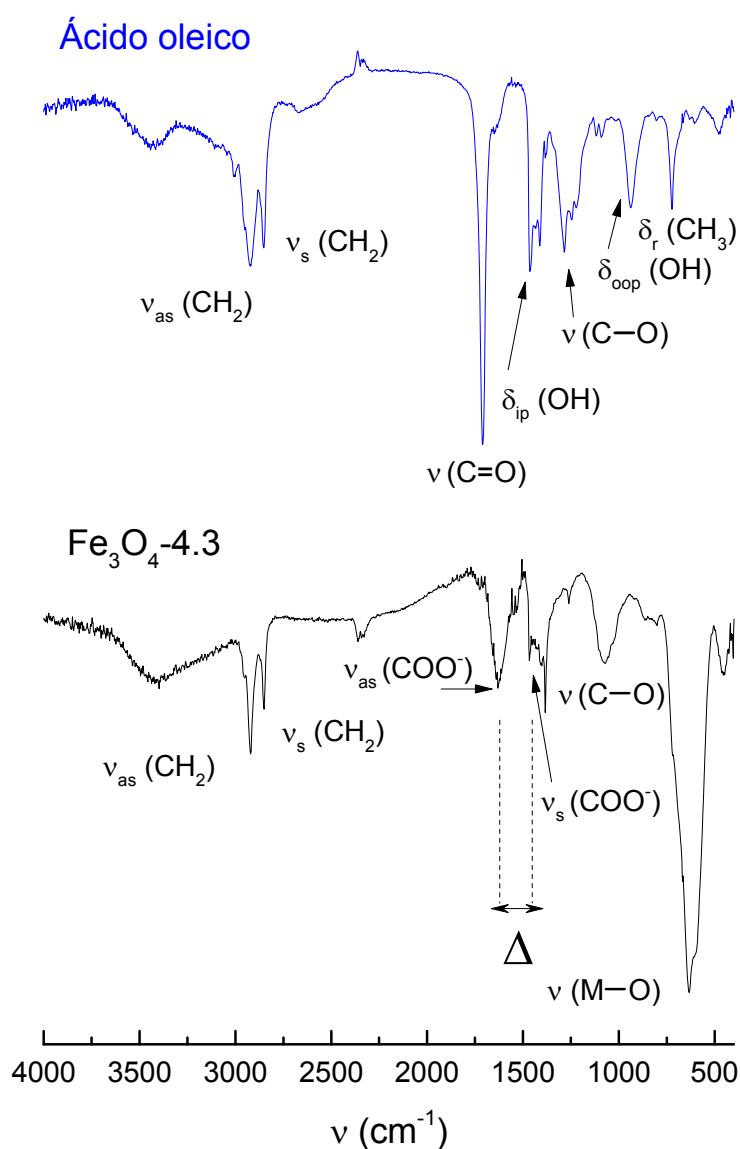


Figura III. 23. Espectros IR del ácido oleico y de la muestra Fe_3O_4 -4.3.

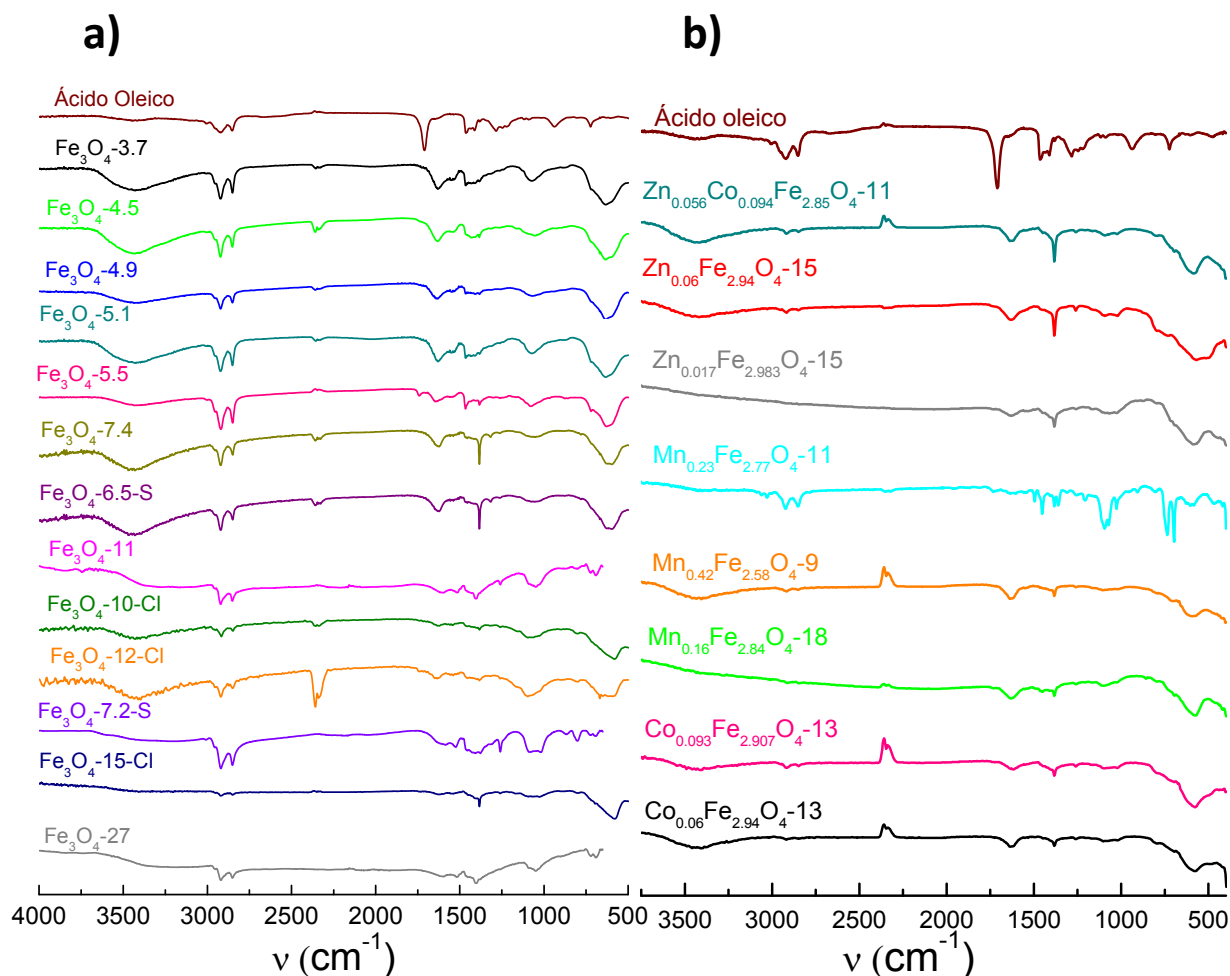


Figura III.24. Espectros IR de las muestras estabilizadas con ácido oleico.

Las bandas que se observan a 2900 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} corresponden a las tensiones asimétrica ($\nu_{as}\text{ CH}_2$) y simétrica ($\nu_s\text{ CH}_2$) de la cadena hidrocarbonada. La banda que se observa a 1700 cm^{-1} corresponde a la tensión del doble enlace $\text{C}=\text{O}$ del grupo carbonilo y a 1200 cm^{-1} aparece la tensión del enlace sencillo $\text{C}-\text{O}$. A 1460 cm^{-1} y 930 cm^{-1} se observan las deformaciones del grupo OH del ácido carboxílico dentro del plano ($\delta_{ip}\text{ OH}$) y fuera del plano ($\delta_{oop}\text{ OH}$). También se observa a 720 la deformación en el plano (δ_{ip}) de los grupos CH_2 de la cadena del ácido.

Cuando el ácido oleico se coordina a la superficie de las nanopartículas, éste lo hace en forma de oleato ($\text{R}-\text{COO}^-$) de forma que las bandas características del grupo ácido deben desaparecer y en su lugar deberían verse las bandas características del grupo carboxilato (ν_{as} y ν_s) [9] [10]. Además, el hecho de que aparezca la banda del carbonilo como la del carboxilato puede significar que

queda ácido oleico libre en la muestra. En el espectro de la muestra Fe₃O₄-4.3, se observan las bandas características del grupo carboxilato, la tensión asimétrica y simétrica, ν_{as} y ν_s a 1600 y 1400 cm⁻¹ respectivamente. En los espectros de todas las muestras de nanopartículas estabilizadas se observan las bandas características de los grupos carboxilato (figura III.24), lo que indica que los grupos carboxilato están coordinados a la superficie de las partículas. En los espectros de todas las muestras aparece la banda correspondientes al enlace metal-oxígeno característico de la magnetita a aproximadamente 600 cm⁻¹ [11] [12] (solo se muestra para algunas muestras). En los espectros de las muestras Fe₃O₄-4.3 y Fe₃O₄-5.5, se observa además una banda de pequeña intensidad en torno a 1700 cm⁻¹, lo que indica la presencia de ácido libre en estas muestras.

III.3.2 Nanopartículas funcionalizadas con grupos ácido y amino

En la figura III.25 se recogen los espectros de las muestras funcionalizadas con grupos ácido y amino. En la figura III.25.a se representan los espectros IR del ácido succínico y de la magnetita funcionalizada, en los que se han asignado las bandas características. Dado que todos los ácidos que se han utilizado presentan dos grupos ácido y una cadena hidrocarbonada, la asignación de bandas en la figura III.25.a es extensible a los espectros de las figuras III.25.b.c.d.e. En el espectro del ácido succínico aparece la banda del grupo carbonilo (ν C=O) a 1707 cm⁻¹. A 1420 se observa la deformación fuera del plano *scissoring* (δ_s) y a 1201 cm⁻¹ aparece la banda del enlace sencillo C-O. En el espectro de la ferrita funcionalizada, aparecen las bandas características del grupo carboxilato (ν_{as} y ν_s) a 1632 y 1405 cm⁻¹ respectivamente [13].

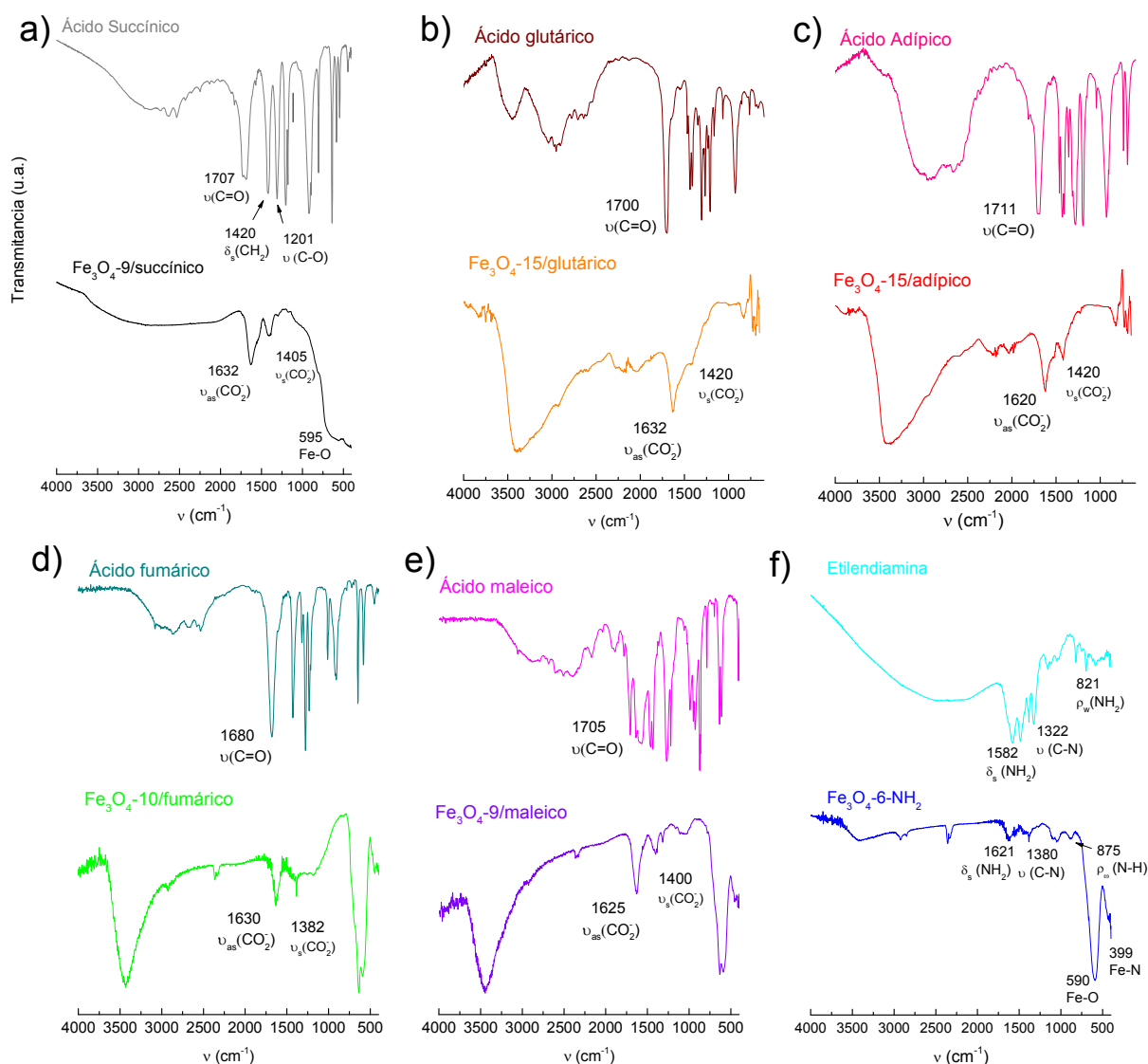


Figura III.25. Espectros infrarrojos de las muestras funcionalizadas con grupos ácido (a, b, c, d, e) y amino (f).

En la figura III.25.f se muestra el espectro de la etilendiamina y de la magnetita funcionalizada. Las bandas características de la etilendiamina aparecen a 1582 cm^{-1} (δ_s , deformación fuera del plano), a 1380 cm^{-1} (ν C-N) y a 821 cm^{-1} (δ_w , deformación fuera del plano, *wagging*). En el espectro de la magnetita, aparecen estas mismas bandas y además se observan las bandas correspondientes al enlace metal-oxígeno, M-O, característico de la magnetita, y metal-nitrógeno, M-N, a 590 y 399 cm^{-1} respectivamente [14]. La banda M-N confirma que la etilendiamina se encuentra coordinada a la superficie de las nanopartículas ya que se ha formado un enlace entre los cationes superficiales de las nanopartículas y los átomos de nitrógeno de la etilendiamina.

III.3.3 Nanopartículas funcionalizadas con DMSA

En la figura III.26 se ha representado el espectro del DMSA junto con el de la muestra Fe_3O_4 -5.5-DMSA y en la figura III.27 los espectros del resto de las muestras funcionalizadas. El DMSA es un ácido carboxílico y al coordinarse a la superficie de las nanopartículas, no aparece la banda del grupo carbonilo (ν C=O) y se observan las bandas correspondientes al grupo carboxilato (ν_{as} y ν_{s} COO^-). Además, en el espectro del DMSA aparece una banda débil a 2530 cm^{-1} que corresponde a la tensión azufre-hidrógeno del grupo tiol [15] (ν S-H) y a 1520 y 1300 cm^{-1} aparecen las bandas correspondientes a la deformación δ_{ip} O-H y la tensión del enlace simple ν C-O respectivamente. En el espectro de la magnetita funcionalizada se observa una banda muy ancha a 3400 cm^{-1} que corresponde a la tensión del enlace Oxígeno-Hidrógeno (ν O-H) y que puede deberse a la presencia de humedad en la muestra. A 2924 y 2850 cm^{-1} aparecen dos bandas que se han asignado a los grupos CH_2 (ver sección III.3.1) y es posible que puedan corresponder a moléculas de ácido oleico que aún queden quimisorbidas en la superficie de las nanopartículas debido a que la reacción de intercambio de ligandos no se haya completado.

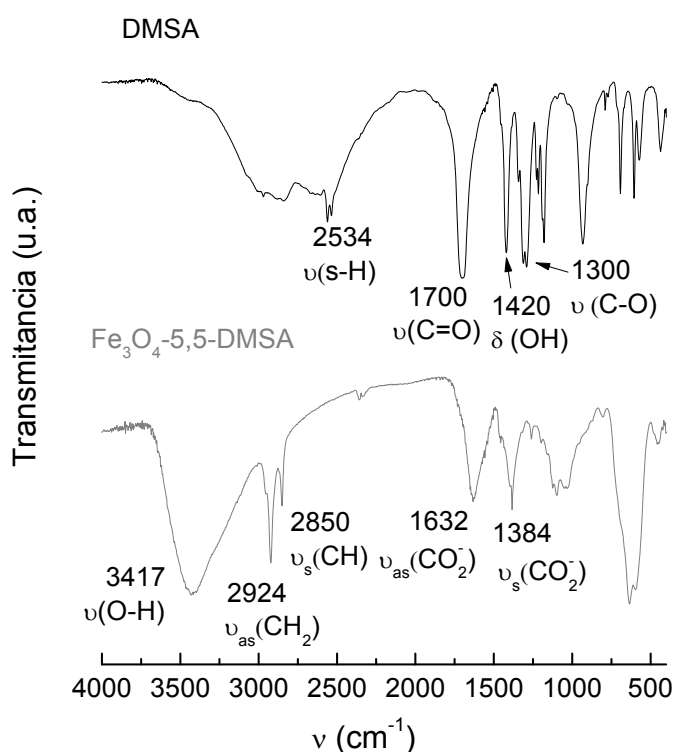


Figura III.26. Espectros infrarrojos del DMSA y de la muestra Fe_3O_4 -5.5-DMSA.

Además, estas bandas solo aparecen en los espectros de las muestras Fe_3O_4 -5.5 y Fe_3O_4 -7.4. Las bandas características del grupo carboxilato aparecen a 1632 cm^{-1} , ν_{as} , y a 1384 cm^{-1} , ν_{s} [17].

III.3.4 Interacción de los grupos funcionales con la superficie de las nanopartículas

La interacción de los grupos carboxilato del ácido oleico, los ácidos dicarboxílicos y el DMSA con la superficie de las nanopartículas puede estimarse a partir de la separación de las bandas (Δ) de los grupos carboxilato (ν_{as} y ν_{s} CO_2^-). Si $\Delta < 110\text{ cm}^{-1}$, el ligando se comporta como quelato, si $\Delta \approx 140\text{ cm}^{-1}$, el ligando se comporta como bidentado puente y si $\Delta \approx 200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, el ligando es monodentado [10] [12] [17]. En las tablas III.2 y III.3 se recogen los valores, en cm^{-1} , de Δ obtenidos para todas las muestras.

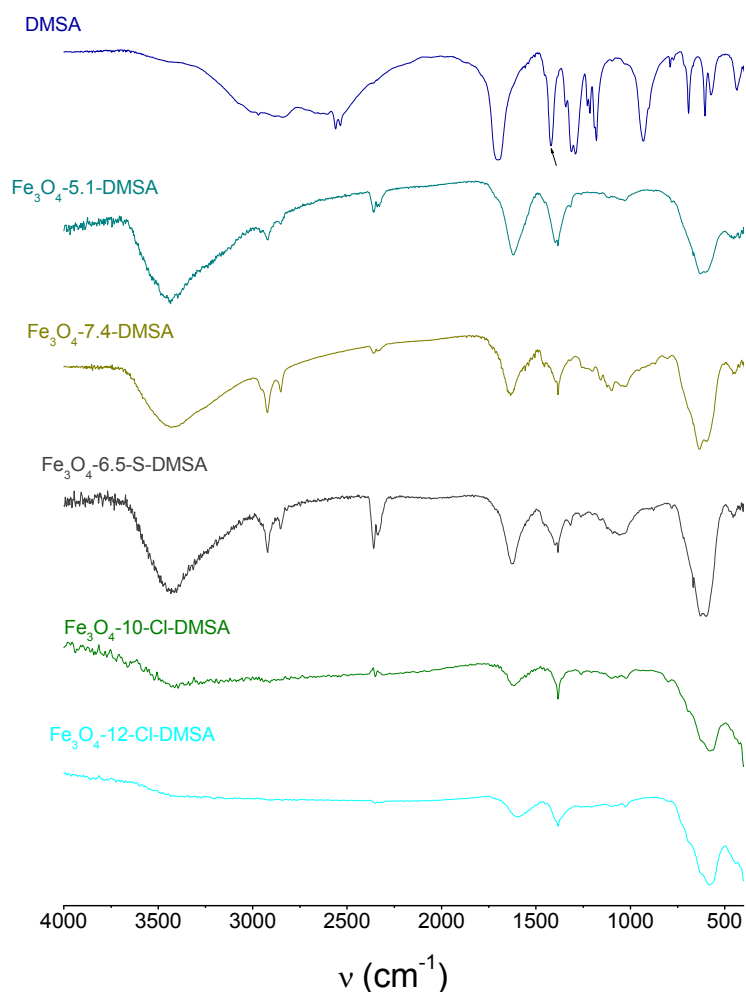


Figura III.27. Espectros infrarrojos de las muestras funcionalizadas con DMSA.

Para las muestras de Fe_3O_4 estabilizadas con oleico, el ligando oleato parece actuar como quelante aunque el valor de Δ es más alto, al aumentar el tamaño de las partículas, lo que puede indicar que al disminuir la relación superficie/volumen, una cierta proporción de grupos carboxilato actúa como bidentado puente. Para las ferritas dopadas, el valor de Δ es mayor (entre 173 y 239 cm^{-1}) y en este caso la mayor parte de los ligandos carboxilato se deben comportar como ligandos monodentados.

En el caso de las muestras funcionalizadas con grupos ácido y con DMSA, la separación de las bandas siempre corresponde a una interacción tipo ligando monodentado ($\Delta > 200 \text{ cm}^{-1}$).

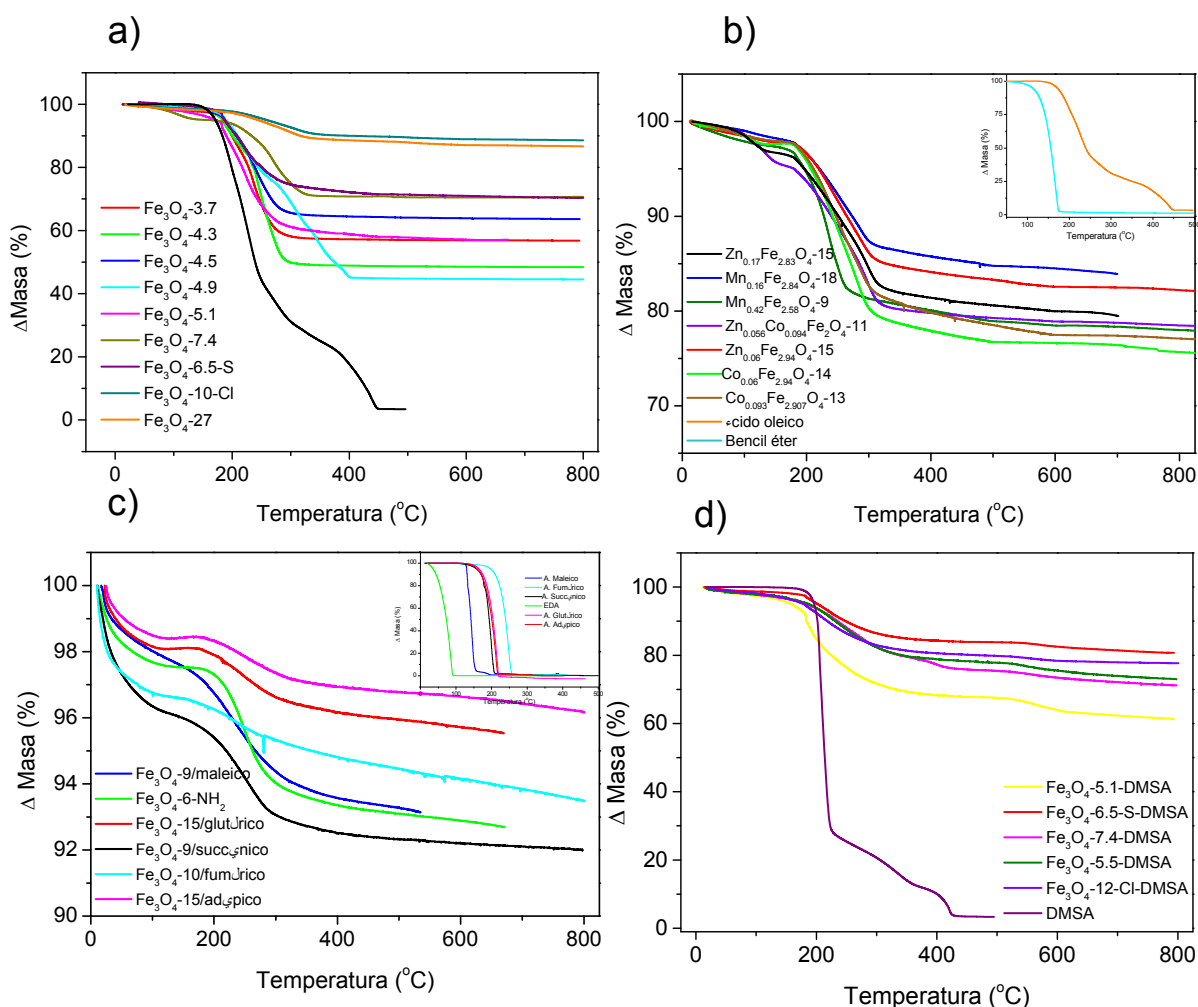


Figura III.28. Curvas de análisis termogravimétrico de las muestras de magnetita estabilizadas (a), magnetita dopada (b), funcionalizadas con grupos ácido y amino (c) y funcionalizadas con DMSA (d).

III.4 Comportamiento térmico de las muestras

El comportamiento térmico de las nanopartículas se ha estudiado mediante análisis termogravimétrico y se ha obtenido el porcentaje en peso de ferrita y de los ligandos coordinados a la superficie de las nanopartículas.

En la figura III.28 se han representado las curvas de análisis termogravimétrico de las diferentes muestras. Junto con las curvas de ATG de las muestras, se han representado las correspondientes a los ligandos libres y en el caso de las muestras de magnetita dopada, también se ha representado la curva correspondiente al disolvente. En las tablas III.2 y III.3 se recogen, junto con los valores de Δ , la pérdida de masa total, pérdida de ligando y porcentaje de ferrita para cada una de las muestras.

En la figura III.29 se muestran los ligandos utilizados con las dimensiones estimadas. Así mismo, en la tabla III.4 se recogen los valores de longitud y área estimada que ocuparía una molécula quimisorbida junto con el número de moléculas que se pueden coordinar en 1 nm^2 . El área que ocupan las moléculas se ha calculado teniendo en cuenta que el parámetro a es el diámetro de la sección que ocupa una molécula adsorbida.

III.4.1 Nanopartículas estabilizadas

La descomposición térmica del ácido oleico libre (figura III. 28.a,b) tiene lugar entre 180 y $450 \text{ }^\circ\text{C}$ en tres etapas [18-20]. Durante el calentamiento, el grupo ácido se puede degradar para formar CO_2 . Además, la cadena alquílica es susceptible de oxidarse en el doble enlace y los carbonos adyacentes [21]. Cuando el ácido oleico está quimisorbido en la superficie de las nanopartículas, la descomposición térmica tiene lugar entre 190 y $300\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$ en las muestras de magnetita (figura III. 28.a) y entre 190 y $450\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ en las muestras dopadas (figura III. 28.b). En algunas muestras, se observa una pequeña pérdida a temperaturas menores de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ que se debe probablemente a la pérdida de disolvente.

Tabla III.2. Valor de Δ , porcentaje de pérdida de masa, porcentaje de ferrita en la muestra, número de moléculas coordinadas por partícula y por nm^2 para las ferritas estabilizadas con ácido oleico.

Muestra	Δ/cm^{-1}	% pérdida total	% pérdida de ligando	% ferrita	N/part	N/ nm^2
Fe_3O_4 -3.7	88	43.3	41.0	56.9	213	5
Fe_3O_4 -4.3	87	51.3	50.0	48.7	477	8
Fe_3O_4 -4.5	123	36.3	34.5	63.7	288	4-5
Fe_3O_4 -4.9	86	32.23	32.23	67.77	327	4-5
Fe_3O_4 -5.1	70	43	38.9	57.0	529	6
Fe_3O_4 -7.4		29.5	26.5	70.5	890	5
Fe_3O_4 -6.5-S	162	30.0	29.2	70.0	669	5
Fe_3O_4 -11	108	56.8	24.8	43.2	4110	11
Fe_3O_4 -10-Cl	115	11.7	9.8	88.3	730	2
Fe_3O_4 -27	112	11.3	9.3	88.7	12466	5-6
$\text{Zn}_{0.017}\text{Fe}_{2.983}\text{O}_4$ -15	220	20.1	16.7	79.9	3959	5-6
$\text{Zn}_{0.06}\text{Fe}_{2.94}\text{O}_4$ -15	185	17.7	15.7	82.3	4071	5-6
$\text{Co}_{0.06}\text{Fe}_{2.94}\text{O}_4$ -14	239	24.3	20.4	76.7	3824	6-7
$\text{Co}_{0.093}\text{Fe}_{2.907}\text{O}_4$ -13	231	22.8	20.8	77.2	3150	6-7
$\text{Zn}_{0.056}\text{Co}_{0.094}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ -11	173	21.5	17.0	78.5	1875	4-5
$\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4$ -18	166	15.7	14.3	84.3	5685	5-6
$\text{Mn}_{0.42}\text{Fe}_{2.58}\text{O}_4$ -9	235	21.2	18.2	78.8	952	3-4

Notas: 1. En la muestra $\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4$ -18, al tener morfología cúbica, se ha tenido en cuenta la medida de la arista para calcular N/part

En general, el porcentaje de pérdida de masa es mayor en las muestras con menor tamaño de partícula, ya que en este sentido aumenta la relación superficie/volumen y es mayor la cantidad de moléculas de estabilizante para formar una monocapa completa [11].

III.4.2 Nanopartículas funcionalizadas con grupos ácido, amino y DMSA

En la figura III.28.c se representan las curvas ATG de las muestras funcionalizadas con grupos ácido y amino y en la figura III.28.d las correspondientes a las muestras funcionalizadas con DMSA. En las muestras funcionalizadas con grupos ácido y amino, se observan pérdidas de masa a temperaturas $T < 100$ °C que se debe a la pérdida de disolvente y una pérdida a partir de 150-200 °C que, de acuerdo con las curvas representadas en el inset de la figura III.28.c, se debe a la eliminación de los grupos funcionales. En las muestras funcionalizadas con DMSA (figura III.28.d), la pérdida de los grupos funcionales ocurre a partir de 190 °C aproximadamente. En todas las muestras funcionalizadas, aunque la mayor parte de la pérdida ocurre a temperaturas inferiores a 400 °C, la masa de la muestra no se estabiliza hasta temperaturas más altas.

Tabla III.3. Valor de Δ , porcentaje de pérdida de masa, porcentaje de ferrita en la muestra, número de moléculas coordinadas por partícula y por nm² para las muestras funcionalizadas

Muestra	Δ/cm^{-1}	% pérdida total	% pérdida de ligando	% ferrita	N/part	N/nm ²
Fe ₃ O ₄ -9/succínico	227	8	4	92	443	1-2
Fe ₃ O ₄ -15/glutárico	224	6	4.4	93.7	1790	2-3
Fe ₃ O ₄ -15/adípico	202	3.8	2.2	96.2	838	1-2
Fe ₃ O ₄ -9/maleico	224	8.7	6.2	91.3	803	3
Fe ₃ O ₄ -10/fumárico	244	6.5	3.1	93.5	546	1-2
Fe ₃ O ₄ -6-NH ₂	-	8	5.5	92	355	3
Fe ₃ O ₄ -5.1-DMSA	239	38.6	35.2	61.4	689	8-9
Fe ₃ O ₄ -5.5-DMSA	248	26.6	23.3	73.4	479	5
Fe ₃ O ₄ -7.4-DMSA	250	27	23.7	73	1192	6-7
Fe ₃ O ₄ -6.5-S-DMSA	250	19.3	19	80.7	586	4-5
Fe ₃ O ₄ -12-Cl-DMSA	216	22.5	19.5	77.5	4347	9

Cálculo del número de moléculas coordinadas a la superficie de las nanopartículas

A partir de las curvas de ATG, se ha calculado el número de moléculas por partícula (N/part) y el número de moléculas por unidad de superficie (N/nm²) según la ecuación [8] [22]:

$$N = \frac{W \cdot N_A \cdot \rho \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot R^3}{(\% \text{ ferrita}) \cdot M_m}$$

donde W es el porcentaje de pérdida de peso, N_A el número de Avogadro, ρ la densidad cristalográfica de la magnetita (ρ=5.24·10⁶ kgcm⁻³) [23], R el radio medio de las nanopartículas y M_m la masa molecular del ligando. Los resultados obtenidos para las diferentes muestras se recogen en las Tablas III.2 y III.3.

El ácido oleico, (C₁₈H₃₄O₂, ácido 9-cis-octadecenoico) es una molécula monoinsaturada en el carbono 9 cuyo doble enlace está en posición *cis*. El ángulo de enlace entre los carbonos 8, 9 y 10 es de 123° (figura 29) lo que le confiere a la molécula cierta rigidez longitudinal. El área que ocupa una molécula de ácido oleico coordinada formando una monocapa completa es de 0.2-0.3 nm² [11] [3], por lo que en 1 nm² podrá haber entre 3 y 5 moléculas de ácido oleico coordinadas. En la tabla III.2 se observa que la mayoría de las muestras tienen entre 3 y 6 moléculas por nm². Sin embargo hay casos en que se observa exceso o defecto de oleico. En las muestras Fe₃O₄-10-Cl (2 moléculas/nm²) la cantidad de moléculas quimisorbidas es menor a lo que cabe esperar para una monocapa completa. Esto puede deberse a sucesivos lavados de la muestra que han arrastrado parte del oleico coordinado. En cuanto a las muestras Fe₃O₄-4.3, Fe₃O₄-11, Co_{0.06}Fe_{2.94}O₄-14 y Co_{0.093}Fe_{2.907}O₄-13, presentan un exceso importante de oleico lo que se puede deber a que haya ácido oleico libre en la muestra. Este debe ser el caso de la muestra Fe₃O₄-4.3, ya que el espectro IR (figura III. 23), muestra la banda a 1700 cm⁻¹ característica del ácido libre, aunque con muy baja intensidad. Por otra parte, el número de moléculas coordinadas por nm² aumenta ligeramente en las partículas de mayor tamaño y de acuerdo

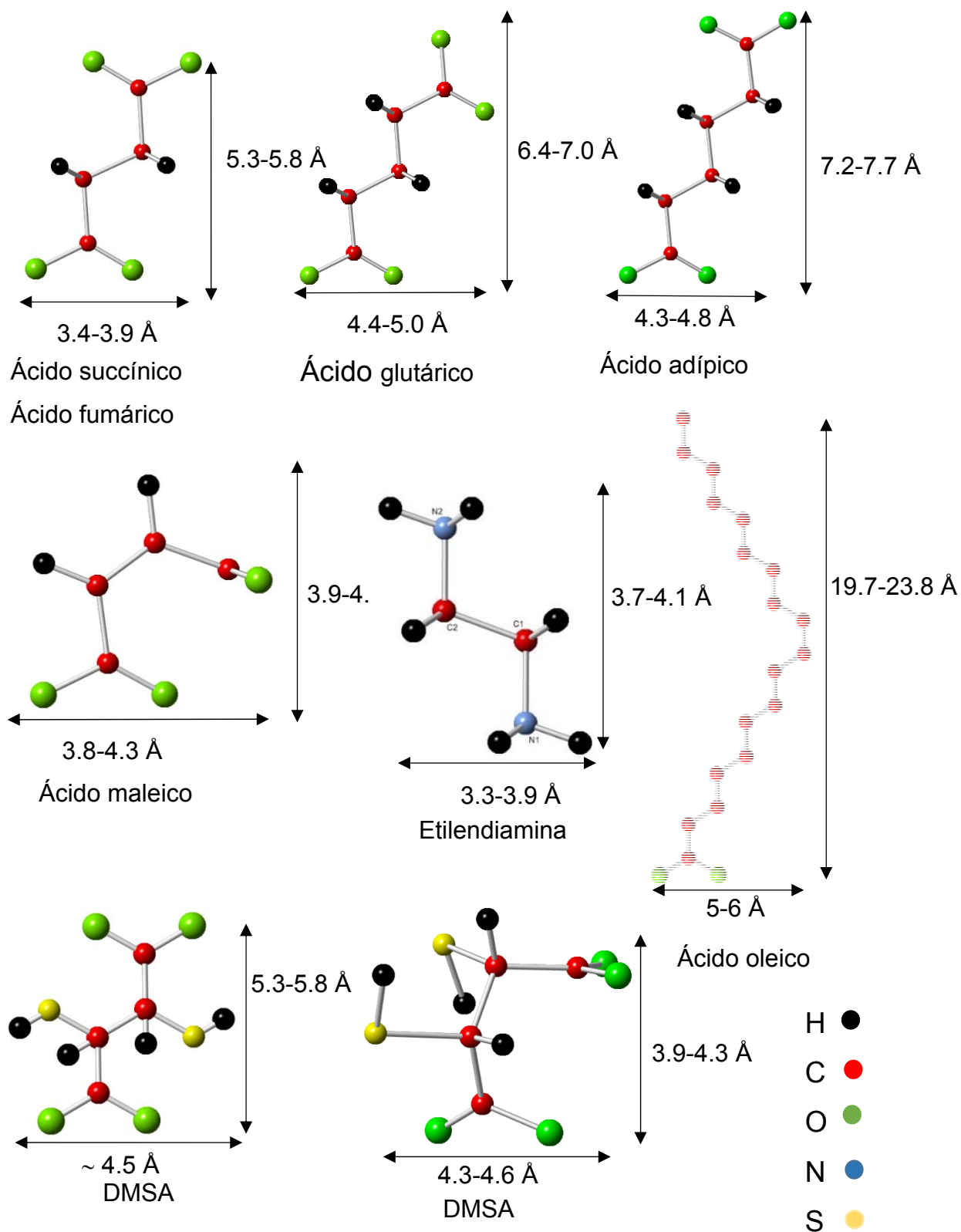


Figura III.29. Dimensiones moleculares estimadas de los ligandos utilizados en la funcionalización.

con los resultados de TEM, al aumentar el tamaño de partícula se ensancha la distribución de tamaños y aumenta la anisotropía de forma. Por tanto, el área superficial de las partículas calculada puede estar subestimada, ya que el área de las nanopartículas se ha calculado suponiendo una forma esférica (a excepción de la muestra $Mn_{0.16}Fe_{2.84}O_4-18$ que tiene clara forma cúbica). En las imágenes TEM de las muestras Fe_3O_4-11 , $Co_{0.06}Fe_{2.94}O_4-14$ y $Co_{0.093}Fe_{2.907}O_4-13$ (figuras III.8.a-d y III.10.a-d), se observa tanto dispersión en los tamaños, como anisotropía de forma, por lo que el exceso de moléculas de oleico puede ser solo aparente por el error asociado al área superficial de las partículas.

En las muestras funcionalizadas con grupos ácido y amino, el número de moléculas coordinadas es menor que en las muestras estabilizadas, entre 1 y 3 moléculas. Esto se puede deber a que por el carácter bifuncional de las moléculas, se pueden coordinar a dos partículas diferentes, lo que está de acuerdo con la aglomeración de las partículas por la corta longitud de la cadena (figura III.29, Tabla III.4).

En las muestras funcionalizadas con DMSA, el número de moléculas coordinadas debe ser el resultado de dos factores. La molécula de DMSA también puede coordinarse a dos partículas diferentes, lo que hace disminuir el número de moléculas coordinadas. Sin embargo, también se pueden formar enlaces disulfuro entre moléculas, lo que aumenta el número de moléculas coordinadas formando una multicapa [16] [24].

Tabla III.4. Dimensiones (a y b) de los ligandos, área que ocupan en Å^2 y nm^2 y número de moléculas que cabrían en 1 nm^2 .

Ligando	a (Å)	b (Å)	Área (Å ²)	Área (nm ²)	Moléculas/nm ²
Succínico	5.3	5.1	88.25	0.88	1.13
Glutárico	5	6.6	78.54	0.79	1.27
Adípico	5.3	7.1	88.25	0.88	1.13
Maleico	4.7	4.2	69.40	0.69	1.44
Fumárico	5.3	5.1	88.25	0.88	1.13
EDA	3.5	4.2	38.48	0.38	2.60

III.5 Influencia del método y condiciones de síntesis

El método de descomposición térmica de precursores en disolventes de alto punto de ebullición, ha permitido obtener nanopartículas con diámetros entre 4 y 27 nm y distribuciones de tamaños estrechas. El tamaño de las partículas se puede modular en función de las condiciones de síntesis, como se describe a continuación.

Las nanopartículas funcionalizadas con grupos ácido y amino se han obtenido mediante co-precipitación. En este método de síntesis, las moléculas de ácido o la etilendiamina coordinadas a los cationes superficiales, pueden actuar como estabilizantes de la superficie. Sin embargo, se han obtenido, en todos los casos, partículas aglomeradas. Estos resultados se pueden relacionar con el carácter bifuncional de las moléculas, que les permiten coordinarse a partículas distintas, de forma que no estabilizan la superficie de las partículas y favorecen su agregación.

La reacción de intercambio de ligandos que se ha utilizado para preparar las nanopartículas funcionalizadas con DMSA, no parece modificar ni el tamaño ni la forma de las partículas estabilizadas con ácido oleico. Sin embargo, el DMSA coordinado a las partículas de menor tamaño (5.1 nm) forma enlaces disulfuro interparticulares, lo que da lugar a la agregación de las partículas. Con las partículas de mayor tamaño, la relación superficie/volumen es menor y esto favorece que se formen enlaces S-S entre moléculas de DMSA coordinadas a la misma partícula. Se forma más de una capa de moléculas coordinadas que separa las partículas, evitando la agregación.

Algunas nanopartículas se han preparado mediante síntesis solvotermal, sin incorporar ningún agente estabilizante, por lo que en las muestras obtenidas por este método, las partículas son heterogéneas en tamaño y forma y están aglomeradas.

III.5.1 Descomposición térmica de precursores en disolventes de alto punto de ebullición. Efecto de las condiciones de síntesis

Mediante la descomposición de precursores en disolventes de alto punto de ebullición se han sintetizado las muestras de magnetita y magnetita dopada estabilizadas con ácido oleico.

Los parámetros que se han modificado han sido el tiempo de reacción, tanto en la etapa a 200 °C como el tiempo a reflujo, la introducción de un precursor de Fe^{2+} y el disolvente utilizado. Otros parámetros como la concentración del precursor de Fe^{3+} y la concentración de ácido oleico y oleilamina, apenas han sufrido modificaciones y su variación no influye significativamente en el tamaño y forma de las nanopartículas obtenidas (tabla II.1).

En las magnetitas estabilizadas que presentan un menor diámetro medio de partícula (muestras Fe_3O_4 -3.7, 4.3, 4.5, 4.9, 5.1 y 5.5) se observa una pequeña influencia del tiempo de reacción; al aumentar el tiempo a 200 °C y a reflujo parece que se observa un aumento del tamaño de las nanopartículas. La muestra con menor tamaño de partícula, Fe_3O_4 -3.7, se ha sintetizado en tiempos cortos para cada etapa (30 min a 200 °C y 30 min a reflujo) mientras que la muestra con diámetro medio de 7.4 nm se ha sintetizado manteniendo la reacción a 200 °C durante 3 h. Las muestras con tamaños de partícula intermedios entre estas dos muestras, presentan un incremento paulatino del diámetro de partícula según se aumenta la duración de la etapa a 200 °C. Así, en las muestras Fe_3O_4 -4.5, Fe_3O_4 -4.9 y Fe_3O_4 -5.5 se ha mantenido a 200 °C durante 1 h para la muestra Fe_3O_4 -4.5 y 2 horas para las muestras Fe_3O_4 -4.9 y Fe_3O_4 -5.5. Respecto a las muestras Fe_3O_4 -4.3 y Fe_3O_4 -5.1, se han mantenido durante 3 h a 200 °C y presentan un diámetro medio de partícula menor del esperado. La etapa a reflujo oscila entre 30 y 90 min para este grupo de muestras y en la síntesis de la muestra Fe_3O_4 -5.1 no se realizó esta etapa. Puede observarse que las muestras Fe_3O_4 -7.4, Fe_3O_4 -4.3 y Fe_3O_4 -5.1 se han mantenido el mismo tiempo a 200 °C y que el tiempo de reflujo es mayor para la muestra Fe_3O_4 -7.4 por lo que un mayor tiempo a reflujo puede favorecer también un mayor tamaño de partícula.

En la síntesis de las muestras Fe_3O_4 -11 y Fe_3O_4 -27 se modificó el procedimiento utilizado en el resto de las muestras estabilizadas con ácido oleico. En la síntesis

de estas muestras, se añadió el ácido oleico y la oleilamina después de la etapa a 200 °C por lo que en la etapa de crecimiento, los núcleos pueden crecer libremente al no haber en el medio de reacción moléculas que puedan coordinarse a la superficie de las nanopartículas y frenar el crecimiento. Además, la diferencia significativa en el tamaño medio de las nanopartículas, de 10 y 27 nm respectivamente, se explica por la diferencia de tiempo de la etapa de reacción a 200 °C, que es de 30 min para la muestra Fe₃O₄-11 y de 60 min para la muestra Fe₃O₄-27.

Cuando se sustituye el disolvente por uno de más alto punto de ebullición, en este caso benciléter por feniléter, debería aumentar el tamaño de partícula según está descrito en la bibliografía [25] donde se observó un incremento de 2 nm en el diámetro medio de partícula en muestras de magnetita. Al haber una mayor temperatura de reflujo en el medio de reacción, se favorece la difusión superficial y es posible obtener un mayor tamaño de partícula, ya que el crecimiento de las nanopartículas ocurre mediante la difusión de especies en disolución en la superficie de las nanopartículas [26]. En este sentido, se observa que en las síntesis en las que se utilizó feniléter, se mantuvo la temperatura a reflujo durante periodos mínimos de 1 hora para conseguir un tamaño medio de partícula próximo a los 5 nm, mientras que al usar benciléter, se han mantenido a reflujo durante media hora y se han obtenido nanopartículas de mayor tamaño. Esto ya ha sido observado en estudios previos en nanopartículas de magnetita y ferritas de Co, Ni y Zn [27] en los que se observó un aumento de tamaño al realizar las síntesis en benciléter en lugar de feniléter.

En lo que se refiere a los precursores utilizados, en todas las síntesis se utilizó acetilacetonato de Fe (III), pero en algunos casos, se utilizaron los correspondientes cloruros como precursores del catión divalente. Cuando se introducen cloruros como precursores, el diámetro medio de partícula aumenta como se observa en las muestras Fe₃O₄-10-Cl, Fe₃O₄-12-Cl y Fe₃O₄-15-Cl, en las que los tiempos de reacción fueron más cortos que en las síntesis en las que no se utilizó el precursor de Fe²⁺. Aunque el mayor tamaño de partícula se debe en parte al disolvente, se refleja también el efecto del precursor. Es generalmente aceptado que en las reacciones de síntesis de nanopartículas, la formación tiene lugar en una primera etapa de nucleación seguida de una etapa de crecimiento

de los núcleos. Según el modelo propuesto por LaMer y Dinegar [28], en una reacción de precipitación, la nucleación tiene lugar cuando la disolución alcanza la sobresaturación, que es un grado de concentración de las especies precursoras mayor que la concentración crítica para la formación de núcleos. A continuación, el crecimiento tiene lugar por difusión de especies disueltas hasta la superficie de la nanopartícula hasta alcanzar el tamaño final. Como el objetivo de la síntesis por descomposición de precursores en disolventes del alto punto de ebullición, es la obtención de nanopartículas con una estrecha distribución de tamaños y con forma homogénea, se debe controlar la nucleación y el crecimiento mediante la separación temporal de estas etapas de reacción [29][30].

Cuando se emplea acetilacetonato de hierro (III) como precursor único, una vez que descompone y tiene lugar la reducción de parte del Fe (III) a Fe (II) por el hexadecanodiol, se debe formar una especie intermedia de Fe (II) que no descompone hasta la temperatura de reflujo según se describe en la bibliografía [31]. Se ha seguido la reacción de descomposición del acetilacetonato de Fe (III) por espectrometría de masas [32] y se ha observado que la descomposición empieza a ser apreciable a una temperatura próxima a la del punto de fusión (P_f [Fe(acac)₃] = 180-182 °C) por lo que mantener la reacción largos periodos a 200 °C puede favorecer la descomposición lenta del precursor y la formación de especies intermedias de Fe (II) que favorezcan el crecimiento de las nanopartículas, una vez ha tenido lugar la nucleación. En este sentido, puede ser difícil hacer una separación de las etapas de nucleación y crecimiento y es probable que la velocidad de calentamiento hasta llegar a los 200 °C influya en el tamaño de las nanopartículas.

Cuando se introducen cloruros como precursores del catión divalente, el diámetro medio de partícula aumenta ya que el cloruro de hierro (II) es soluble en el medio de reacción y cuando descompone el acetilacetonato de Fe (III) [32] (temperatura de descomposición ~ 100 °C), hay cationes de ambas especies en el medio de reacción y los primeros núcleos que se forman pueden crecer.

Las magnetitas dopadas se han sintetizado utilizando como precursor de Fe³⁺ acetilacetonato de Fe (III) y los correspondientes cloruros como precursores del catión divalente M²⁺. En todas las síntesis se ha usado benciléter como

disolvente y los tiempos de reacción son cortos comparados con otras muestras de magnetita. Los diámetros medios de partícula de las diferentes muestras dopadas son mayores de 10 nm que es un tamaño de partícula alto en comparación con el conjunto de muestras sintetizadas por este método.

III.6 Interacción de los cationes superficiales con las moléculas coordinadas

En las muestras de Fe_3O_4 estabilizadas con oleico, el ligando oleato parece actuar como quelante en las nanopartículas más pequeñas pero al aumentar el tamaño de las partículas, una proporción creciente de grupos carboxilato actúa como bidentado puente. Para las ferritas dopadas, la mayor parte de los ligandos carboxilato se deben comportar como ligandos monodentados. En todos los casos, las distancias entre partículas indican que los ligandos oleato forman una monocapa de moléculas coordinadas.

En el caso de las muestras funcionalizadas con grupos ácido, la interacción de los grupos carboxilato con la superficie es del tipo ligando monodentado. El número de moléculas coordinadas es menor que el que corresponde a una monocapa. Esto se puede deber a que por el carácter bifuncional de las moléculas, se pueden coordinar a dos partículas diferentes. Esto está de acuerdo con la aglomeración observada por la corta longitud de la cadena en las moléculas de ácido.

En las muestras funcionalizadas con DMSA, el número de moléculas coordinadas debe ser el resultado de dos factores: i) La molécula de DMSA puede coordinarse a dos partículas diferentes, lo que hace disminuir el número de moléculas coordinadas. ii) Se pueden formar enlaces disulfuro entre moléculas, lo que aumenta el número de moléculas coordinadas formando una multicapa.

III.7 Bibliografía

- [1] Qing Li, Christina W. Kartikowati, Shinji Horie, Takashi Ogi, Toru Iwaki, Kikuo Okuyama, "Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe₃O₄ nanoparticles", *Scientific Reports*, **7**, 9894, 2017.
- [2] M. Virumbrales-del Olmo, A. Delgado-Cabello, A. Andrada-Chacón, J. Sánchez-Benítez, E. Urones-Garrote, V. Blanco-Gutiérrez, M. J. Torralvo, R. Sáez-Puche, "Effect of composition and coating on the interparticle interactions and magnetic hardness of MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Zn) nanoparticles", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 8363-8372, 2017.
- [3] Davide Peddis, Federica Orrù, Andrea Ardu, Carla Cannas, Anna Musinu, Giorgio Piccaluga, "Interparticle Interactions and Magnetic Anisotropy in Cobalt Ferrite Nanoparticles: Influence of Molecular Coating", *Chem. Mater.*, **246**, 1062-1071, 2012.
- [4] Eva R. Garland, Elias P. Rosen, Laura I. Clarke, Tomas Baer, "Structure of submonolayer oleic acid coverages on inorganic aerosol particles: evidence of island formation", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 3156-3161, 2008.
- [5] Makio Iwahashi, Yasutoshi Kasahara, Hideyo Matsuzawa, Kenichiro Yagi, Kenji Nomura, Hikaru Terauchi, Yukihiro Ozaki, Masao Suzuki, "Self-Diffusion, Dynamical Molecular Conformation, and Liquid Structures of n-Saturated and Unsaturated Fatty Acids", *J. Phys. Chem. B*, **104**, 26, 6186-6194, 2000.
- [6] Kohana D Leuba, Naside Gozde Durmus, Erik N Taylor, Thomas J Webster, "Short communication: carboxylate functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPION) for the reduction of *S. aureus* growth post biofilm formation", *International Journal of Nanomedicine*, **8**, 2013.
- [7] Urszula Klekotka, Ewelina Wińska, Elżbieta Zambrzycka-Szelewa, Dariusz Satuła, Beata Kalska-Szostko, "Heavy-metal detectors based on modified ferrite nanoparticles", *Beilstein J. Nanotechnol.*, **9**, 762-770, 2018.
- [8] Gogoi, M.; Deb, P.; Vasan, G.; Keil, P.; Kostka, A.; Erbe, A. M. Gogoia, P. Deba, G. Vasanb, P. Keil, A. Kostkab, A. Erbeb, "Direct Monophasic Replacement of Fatty Acid by DMSA on Spion Surface", *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 9685-9691, 2012
- [9] Sonja Jovanovic, Matjaž Spreitzer, Melita Tramsek, Zvonko Trontelj, Danilo Suvorov, "Effect of Oleic Acid Concentration on the Physicochemical Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles", *J. Phys. Chem. C*, **118**, (25), 13844-13856, 2014.
- [10] Nianqiang Wu, Lei Fu, Ming Su, Mohammed Aslam, Ka Chun Wong, Vinayak P. Dravid, "Interaction of Fatty Acid Monolayers with Cobalt Nanoparticles", *Nano Lett.*, **4**, (2), 383-386, 2004.

- [11] A. G. Roca, M. P. Morales, K. O'Grady, C. J. Serna, "Structural and magnetic properties of uniform magnetite nanoparticles prepared by high temperature decomposition of organic precursors", *Nanotechnology*, **17**, 2783–2788, 2006.
- [12] Mukta V. Limaye, Shashi B. Singh, Sadgopal K. Date, Deepti Kothari, V. Raghavendra Reddy, Ajay Gupta, Vasant Sathe, Ram Jane Choudhary, Sulabha K. Kulkarni, "High Coercivity of Oleic Acid Capped CoFe_2O_4 Nanoparticles at Room Temperature", *J. Phys. Chem. B.* **113**, 9070–9076, 2009.
- [13] Sarika Singh, K.C. Barick, D. Bahadur, "Surface engineered magnetic nanoparticles for removal of toxic metal ions and bacterial pathogens", *J. Hazard. Mater.*, **192**, 1539–1547, 2011.
- [14] K.C. Barick, M. Aslam, P.V. Prasad, V.P. Dravid, D. Bahadur, "Nanoscale assembly of amine functionalized colloidal iron oxide", *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 1529–1532, 2009.
- [15] Z.P. Chena, Y. Zhang, S. Zhang, J.G. Xia, J.W. Liu, K. Xuac, N. Gua, "Preparation and characterization of water-soluble monodisperse magnetic iron oxide nanoparticles via surface double-exchange with DMSA", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **316** 210–216 (2008).
- [16] O. F. Odio, L. Lartundo-Rojas, P. Santiago-Jacinto, R. Martínez, E. Reguera, "Sorption of Gold by Naked and Thiol-Capped Magnetite Nanoparticles: An XPS Approach", *J. Phys. Chem. C.* **118**, 2776-2791, 2014
- [17] K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: applications in Coordinating, Organometallic and Bioinorganic Chemistry", 6th Edition; John Wiley: Hoboken, NJ, 2009.
- [18] F. Sahidi, in: "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", Vol 1, 6th Edition, John Willey & Sons, Inc, Hoboken, 2005.
- [19] Véronique Fournier, Frédéric Destaillets, Pierre Juanéda, Fabiola Dionisi, Pierre Lambelet, Jean-Louis Sébédio, Olivier Berdeaux, "Thermal degradation of long-chain polyunsaturated fatty acids during deodorization of fish oil", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **108**, 33–42, 2006.
- [20] Wassef W. Nawar, "Thermal Degradation of Lipids", *J. Agric. Food Chem.*, **17**, (1), 18-21, 1969
- [21] Gerhard Knothe, Robert O. Dunn, "Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compoundson Their Structure and Concentration and Presence of Metals", *J. Amer. Oil. Chem. Soc.*, **80**, 1021, 2003
- [22] Randy De Palma, Sara Peeters, Margriet J. Van Bael, Heidi Van den Rul, Kristien Bonroy, Wim Laureyn, Jules Mullens, Gustaaf Borghs, Guido Maes, "Silane Ligand

- Exchange to Make Hydrophobic Superparamagnetic Nanoparticles Water-Dispersible", *Chem. Mater.*, **19**, 1821-1831, 2007.
- [23] International Union of Crystallography, *International Tables for Crystallography*, 2016.
- [24] Maria A. G. Soler, Emilia C. D. Lima, Eloiza S. Nunes, Fabio L. R. Silva, Aderbal C. Oliveira, Ricardo B. Azevedo, Paulo C. Morais, "Spectroscopic Study of Maghemite Nanoparticles Surface-Grafted with DMSA", *J. Phys. Chem. A*, **115**, 1003–1008, 2011.
- [25] S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S.X. Wang and G. Li, "Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1, 273-279, 2004.
- [26] C. Brinker, George Scherer. "Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", *Academic Press*, 1990
- [27] M. Virumbrales del Olmo, "Nanopartículas de ferrita estabilizadas o encapsuladas: síntesis y comportamiento magnético", Tesis Doctoral, UCM, 2017.
- [28] Victor K. LaMer, Robert H. Dinegar, "Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols", *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 11, 4847-4854, 1950.
- [29] Jongnam Park, Jin Joo, Soon Gu Kwon, Youngjin Jang, Taeghwan Hyeon, "Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4630–4660, 2007.
- [30] Nguyen T. K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, "Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution", *Chem. Rev.*, **114**, 15, 7610-7630, 2014.
- [31] Walid Baaziz, Benoit P. Pichon, Solenne Fleutot, Yu Liu, Christophe Lefevre, Jean-Marc Greneche, Mohamed Toumi, Tahar Mhiri, Sylvie Begin-Colin, "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Reproducible Tuning of the Size and Nanosized-Dependent Composition, Defects, and Spin Canting", *J. Phys. Chem. C*, **118**, 7, 3795-3810, 2014
- [32] Joan Von Hoene, Robert G. Charles, William M. Hickam, "Thermal Decomposition of Metal Acetylacetonates: Mass Spectrometer Studies", *J. Phys. Chem.*, **62**, 9, 1098-1101, 1958.

IV. COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO DE LAS NANOPARTÍCULAS

El estudio del comportamiento magnético de las nanopartículas sintetizadas se ha llevado a cabo mediante medidas de susceptibilidad magnética y magnetización. Las medidas de susceptibilidad magnética ZFC (*zero-field cooling*) y FC (*field cooling*) se han registrado en un intervalo de temperaturas de entre 5 y 300 K a un campo magnético de 500 Oe. Las medidas de magnetización se han llevado a cabo a 5 y 250 K y a un campo magnético aplicado entre -5 y 5 T. para interpretar los resultados obtenidos se ha tenido en cuenta la masa total de ferrita presente en las muestras deducida de los datos del análisis termogravimétrico (ver capítulo III, sección 4) y de los datos de pérdida de masa en la calcinación de las muestras a 550 °C, una vez realizadas las medidas magnéticas. Mediante las medidas de susceptibilidad y magnetización, se ha podido estudiar los efectos del tamaño, composición, funcionalización e interacciones entre partículas en el comportamiento magnético.

IV.1 Comportamiento magnético de las nanopartículas de Fe₃O₄ estabilizadas con ácido oleico

En la figura IV.1 se muestran las curvas de susceptibilidad magnética y de magnetización de las muestras de Fe₃O₄ estabilizadas con oleico.

De manera general, se observa que la susceptibilidad magnética aumenta al aumentar el diámetro medio de partícula (figura IV.1.a,b), ya que en este sentido aumenta el número de portadores de momento acoplados porque al disminuir la relación superficie/volumen disminuye el número de espines cantedos en la superficie de las partículas [1][2]. Sin embargo, no se pueden considerar significativas las diferencias de susceptibilidad que se observan en muestras próximas en tamaño, teniendo en cuenta el grado de dispersión (tabla III.1). Aunque el tamaño de partícula afecta a la distribución catiónica en la estructura espinela, en las nanopartículas de magnetita, el grado de inversión es próximo a 1, por lo que la variación de la susceptibilidad con el tamaño hay que atribuirlo a la capa superficial de espines cantedos. En todas las muestras, los valores de susceptibilidad son más altos que los de la magnetita en *bulk*, de acuerdo con el carácter superparamagnético de las partículas [3].

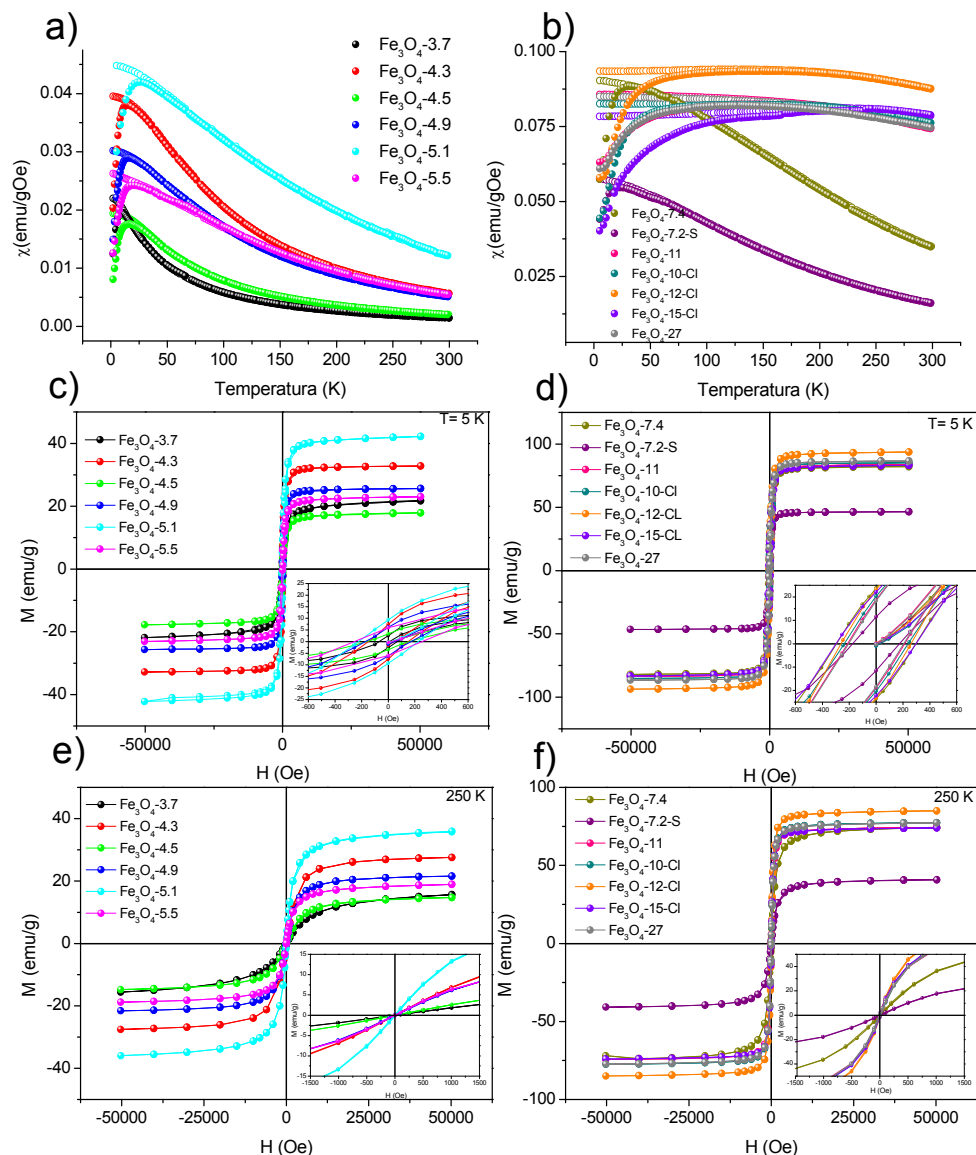


Figura IV.1. Curvas de susceptibilidad magnética ZFC (●) y FC (○) (a, b) y ciclos de magnetización vs H a 5 K (c, d) y 250 K (e, f).

En la figura IV.1.a,b se observa también que la forma de las curvas ZFC y FC es distinta dependiendo del tamaño de las partículas. Para tamaños de partícula menores de 7 nm, las curvas ZFC muestran un máximo relativamente estrecho a baja temperatura y una disminución rápida de la susceptibilidad para temperaturas superiores. Sin embargo, para las partículas de mayor tamaño (figura IV.1.b), los máximos son anchos de forma que la susceptibilidad sólo disminuye ligeramente hasta 300 K. La temperatura de bloqueo, T_B , se ha estimado a partir del máximo de las curvas ZFC y en las muestras con tamaño de partícula superior a 10 nm, que presentan máximos anchos (figura IV.b), la temperatura de bloqueo se ha estimado en un rango de temperaturas en torno

al máximo que se observa en la curva ZFC. Para la muestra Fe₃O₄-15-Cl, el máximo de la curva ZFC se extiende hasta temperaturas fuera del rango medido y su temperatura de bloqueo se ha estimado entre 246 y 300 K. Los valores de T_B se recogen en la tabla IV.1.

En general, la temperatura de bloqueo aumenta al aumentar el tamaño de partícula a excepción de la muestra Fe₃O₄-5.5 y Fe₃O₄-7.2-S. En las muestras en las que se ha estimado un rango de temperaturas de bloqueo, el rango de temperaturas es semejante en muestras de similar tamaño (Fe₃O₄-11, Fe₃O₄-10-Cl y Fe₃O₄-12 Cl).

La temperatura de bloqueo es la temperatura a la que la energía térmica es capaz de superar la energía de anisotropía y, de acuerdo con la ecuación [1.3], depende del volumen de la partícula y de la constante de anisotropía [4][5]. Teniendo en cuenta que todas estas muestras tienen la misma composición, la anisotropía magnetocristalina debe ser semejante, y los términos que pueden hacer variar la constante de anisotropía son la anisotropía de forma que es más importante en las partículas de mayor tamaño de acuerdo con los resultados de TEM (figuras III.8 y III.9), y la anisotropía superficial que aumenta al aumentar la relación superficie/volumen. Por tanto, las variaciones que se observan en T_B deben ser el resultado de las diferencias en el tamaño. En las partículas con diámetro menor de 10 nm, los máximos estrechos en las curvas ZFC indican una distribución estrecha de temperaturas de bloqueo [6][7] que reflejan la distribución estrecha de tamaños de partícula (figuras III.5-III.7), ya que al aumentar la temperatura, las partículas que se incorporan al régimen superparamagnético en función de su tamaño, lo hacen en un rango estrecho de temperaturas. Sin embargo, los máximos anchos en las curvas ZFC indican anchas distribuciones de temperaturas de bloqueo que pueden ser el resultado de distribuciones anchas de tamaño y/o interacciones entre partículas [8][9]. De acuerdo con estos resultados, en las figuras III.8.d,h y III.9.b,d,h) se observan partículas muy próximas o en contacto, lo que indica que las interacciones entre partículas son importantes en estas muestras.

En este sentido, en las muestras Fe₃O₄-15-Cl y Fe₃O₄-27 y en menor medida en las muestras Fe₃O₄-11, Fe₃O₄-10-Cl y Fe₃O₄-12-Cl, se observa que las curvas

ZFC y FC (figura IV. 1.b) empiezan a converger a temperaturas superiores a la que corresponde al máximo en la curva ZFC. La temperatura a partir de la cual las curvas ZFC y FC convergen (generalmente T_B) se denomina temperatura de irreversibilidad (T_{irr}).[6][10][11]. La diferencia entre T_{irr} y la temperatura del máximo, al igual que la anchura del máximo y su forma, están relacionadas con la distribución de tamaños y las interacciones dipolares entre partículas.

Las interacciones dipolares entre partículas deben ser también responsables de la forma de las curvas FC a temperaturas inferiores a la de bloqueo [5][11][12], que es distinta dependiendo del tamaño de las partículas. En las partículas más pequeñas (figura IV.1.a), la susceptibilidad aumenta al bajar la temperatura mientras que en las partículas de mayor tamaño (figura IV.1.b), se mantiene prácticamente constante. Las partículas de menor tamaño, en las que las interacciones dipolares son débiles, están magnetizadas a baja temperatura ya que se han enfriado en presencia de campo y al aumentar la temperatura, la agitación térmica se opone al orden que impone el campo, dando lugar a la disminución de susceptibilidad FC que se observa en la figura IV.1.a. Por el contrario, en las partículas de mayor tamaño (figura IV.1.b), las interacciones dipolares entre partículas, requieren temperaturas más altas para que la agitación térmica consiga romper la orientación que impone el campo. Por tanto, la susceptibilidad no disminuye hasta que la energía térmica no supera estas interacciones.

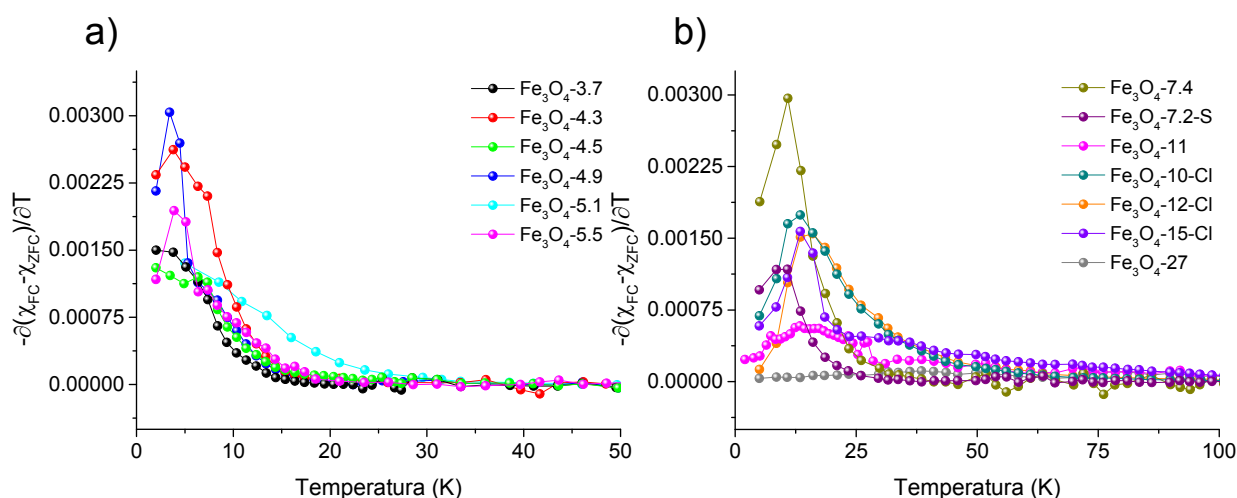


Figura IV.2. Curvas $-\partial(\chi_{FC} - \chi_{ZFC})/\partial T$ de las muestras de Fe₃O₄ estabilizadas con ácido oleico.

En la figura IV.2 se muestran las curvas $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ que representan, en cada caso, la distribución de barreras de energía que las nanopartículas deben superar para invertir la magnetización y entrar en el régimen superparamagnético [7]. Si se asume que se trata de un conjunto de nanopartículas de diferentes tamaños que no interactúan entre sí, la distribución de barreras de energía, que representa la distribución de temperaturas de bloqueo, debe reflejar la distribución de tamaños [13]. Como puede observarse en la figura IV.2.a, las curvas de distribución muestran máximos relativamente estrechos a temperaturas inferiores a la de bloqueo (tabla IV.1), lo que indica que a esa temperatura se han superado todas las barreras de energía. Para las muestras con tamaño de partícula superiores a 10 nm, los máximos en las curvas de distribución son más anchos, menos intensos y aparecen a temperaturas muy inferiores a T_B (figura IV.2.a, tabla IV.1). Además, $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ no es cero hasta temperaturas por encima de los 100 K. Por lo tanto, en estas muestras, las partículas se incorporan al régimen superparamagnético en un rango de temperaturas mayor que las partículas más pequeñas, como indica la forma de las curvas ZFC, dando lugar a máximos anchos. Además, por la dispersión de tamaños y, sobre todo, por las interacciones entre partículas, las barreras de energía para invertir la magnetización no se superan del todo hasta temperaturas superiores a los 100 K, lo que está de acuerdo con los máximos anchos que se observaban en las curvas de susceptibilidad (figura IV.1).

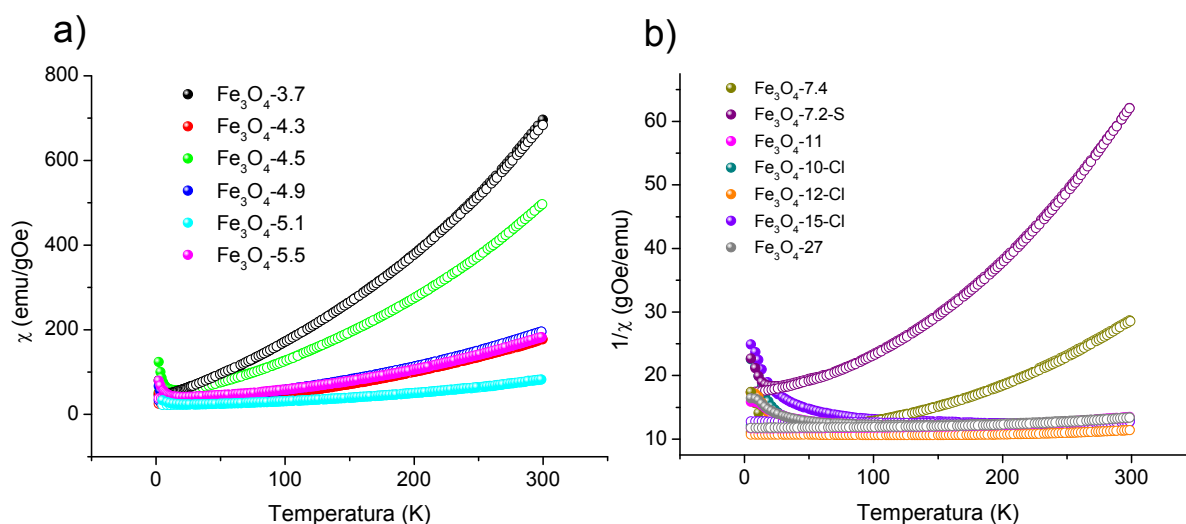


Figura IV.3. Curvas de la inversa de la susceptibilidad de las muestras de Fe_3O_4 estabilizadas con ácido oleico

En la figura IV. 4 se ha representado la variación del momento superparamagnético, μ_{SP} , calculado a partir de las curvas de la inversa de la susceptibilidad (figura IV.3) mediante la ecuación [14-16]:

$$\mu_{SP} = \frac{3 k_B}{M_S} \left[\frac{\partial \left(\frac{1}{\chi} \right)}{\partial T} \right]^{-1}$$

en la que k_B , es la constante de Boltzmann, μ_B es el magnetón de Bohr y M_S es la magnetización a la saturación en $\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$ medida a 5 K (figuras IV.1.c, IV.1.d y tabla IV.1). En la tabla IV.1 se recogen los valores de momento superparamagnético que, en cada caso, corresponde al máximo. En la figura IV.4 se puede observar que el momento superparamagnético es máximo a la temperatura de bloqueo (tabla IV.1), cuando se han superado las barreras de energía que impiden la inversión de la magnetización (figura IV.2). Para partículas con diámetro mayor de 7 nm, el máximo en la variación del momento superparamagnético es más ancho al aumentar el tamaño y ocurre en el rango de temperatura que corresponde a T_B . Además, μ_{SP} aumenta en general al aumentar el tamaño de partícula, ya que en este sentido aumenta el número de portadores de momento acoplados, que a su vez depende del tamaño de las partículas y del número de partículas que están en el régimen superparamagnético a la temperatura del máximo [15][17].

Las curvas de magnetización medidas a 5 y 250 K se recogen en las figuras IV.1.c-f. A 5 K, se observa un comportamiento ferrimagnético característico de las ferritas tipo espinela. Todas las muestras presentan histéresis como se muestra en las figuras (*insets* en la figura IV.1.c y d). Los valores del campo coercitivo, H_C , se recogen en la tabla IV.1. El campo coercitivo aumenta con el tamaño de partícula hasta las muestras de tamaño medio de 7 nm. Para las partículas de mayor tamaño no se observa una relación directa entre el tamaño y campo coercitivo, ya que al aumentar el tamaño las interacciones dipolares que hacen disminuir el campo coercitivo son más intensas.

En las curvas de magnetización a 5 K se observa también que en las correspondientes a las nanopartículas de mayor tamaño (figura IV.1.d) la saturación se alcanza a valores bajos del campo aplicado. Sin embargo, en las partículas más pequeñas (figura IV.1.c), la saturación no se alcanza incluso a los

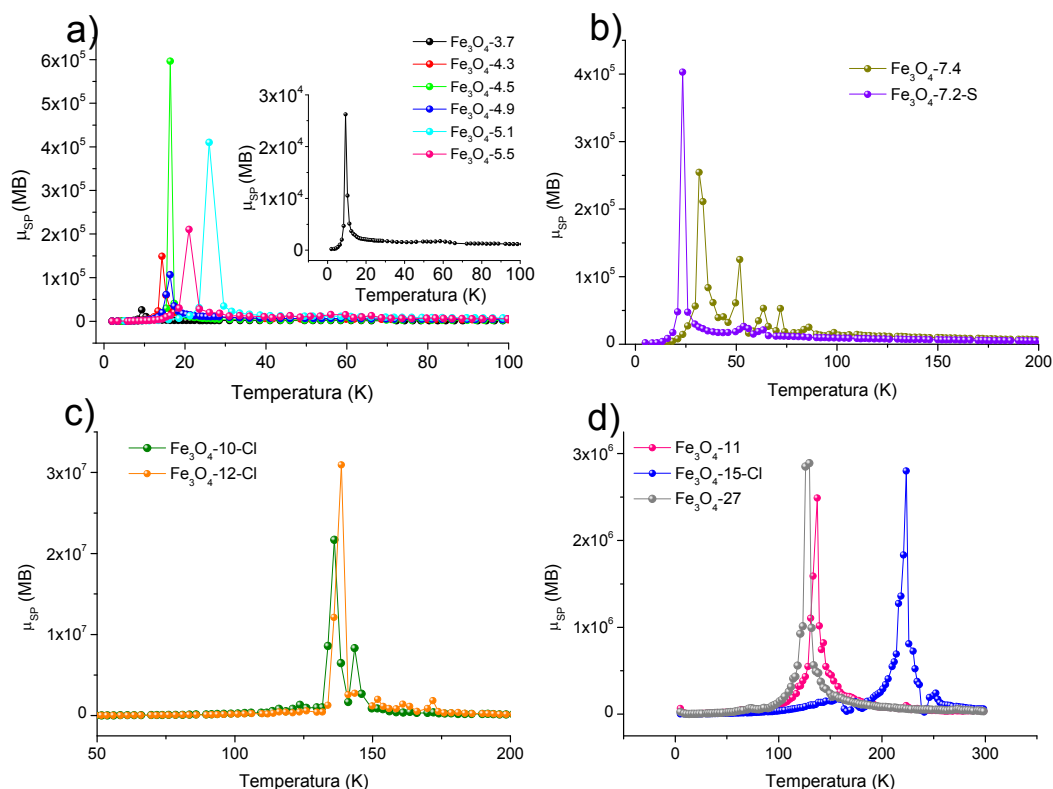


Figura IV.4. Curvas de distribución del momento superparamagnético en función de la temperatura de las muestras de Fe_3O_4 estabilizadas con ácido oleico.

valores más altos de campo, debido a la capa de espines cantedos que es más importante al disminuir el tamaño de las partículas y aumentar la relación superficie/volumen [1].

A 250 K, las curvas de magnetización frente al campo (figuras IV.1.e y f) no presentan histéresis (*insets* de las figuras IV.1.e y f.) como es característico del comportamiento superparamagnético de las nanopartículas. En la muestra Fe_3O_4 -15-Cl, en la que la temperaturas de bloqueo se ha estimado en el rango 246-298 K tampoco se observa histéresis, lo que indica que la mayor parte de las nanopartículas se encuentran a 250 K en el régimen superparamagnético. A esta temperatura, en las muestras con mayor tamaño de partícula los valores de magnetización están próximos a la saturación aunque no la alcanzan debido al comportamiento superparamagnético. En las partículas más pequeñas (figuras IV.1. e), el que no se alcance la saturación a esta temperatura es el resultado del comportamiento superparamagnético y de la capa superficial de espines cantedos. De acuerdo con esto, en todos los casos los valores de

magnetización más bajos a 250 K en comparación con los correspondientes a 5 K, se deben al carácter superparamagnético de las nanopartículas.

Los valores de magnetización a la saturación se recogen en la tabla IV.1, en la que se observa que los valores de M_s , como los de susceptibilidad, aumentan al aumentar el tamaño de las partículas y en ningún caso se alcanza el correspondiente a la magnetita en *bulk* (4 MB) [18]. Los valores más bajos de magnetización en las muestras de menor tamaño de partícula se deben a la capa de espines cantedos, asumiendo que el grado de inversión es el mismo en todas las muestras y próximo a 1.

Tabla IV.1. Parámetros magnéticos de las muestras de magnetita estabilizadas con ácido oleico.

Muestra	T_B (K)	H_c (Oe)	M_{s,5K} (emu/g)	M_{s,5K} (MB)	μ_{SP, MAX} (MB)·10⁵
Fe ₃ O ₄ -3.7	10	66	21.671	0.90	0.3
Fe ₃ O ₄ -4.3	15	148	32.78	1.36	1.5
Fe ₃ O ₄ -4.5	18	161	17.94	0.74	6.0
Fe ₃ O ₄ -4.9	16	171	25.62	1.06	1.0
Fe ₃ O ₄ -5.1	26	222	42.21	1.75	4.1
Fe ₃ O ₄ -5.5	18	254	23.04	0.96	2.1
Fe ₃ O ₄ -7.4	33	294	82.39	3.42	2.5
Fe ₃ O ₄ -7.2-S	25	174	46.45	1.93	4.0
Fe ₃ O ₄ -11	106-166	212	83.74	3.47	25
Fe ₃ O ₄ -10-Cl	105-175	238	85.17	3.53	216
Fe ₃ O ₄ -12-Cl	120-175	262	93.6	3.88	765
Fe ₃ O ₄ -15-Cl	246-298	300	83.17	3.45	28
Fe ₃ O ₄ -27	109-134	204	86.57	3.59	29

IV.2 Comportamiento magnético de las muestras de magnetita dopada con Zn y Co y estabilizadas con ácido oleico

En la figura IV.5 se recogen las curvas de susceptibilidad, inversa de la susceptibilidad y las curvas de magnetización a 5 y 250 K de las muestras dopadas y de una muestra de magnetita no dopada de tamaño de partícula semejante. En la tabla IV.2 se recogen los valores de T_B , H_c , y M_s (experimental y calculado) de estas muestras. En comparación con la magnetita, en la curva ZFC de la muestra $Zn_{0.06}Fe_{2.94}O_4$ -15 se observa un aumento más rápido de la susceptibilidad a baja temperatura y un máximo en el rango 30-80 K que corresponde a la temperatura de bloqueo (figura IV.5.a, tabla IV.2). A temperaturas superiores a T_B , la susceptibilidad disminuye lentamente y la temperatura de reversibilidad es mucho más alta que la del máximo. La forma de

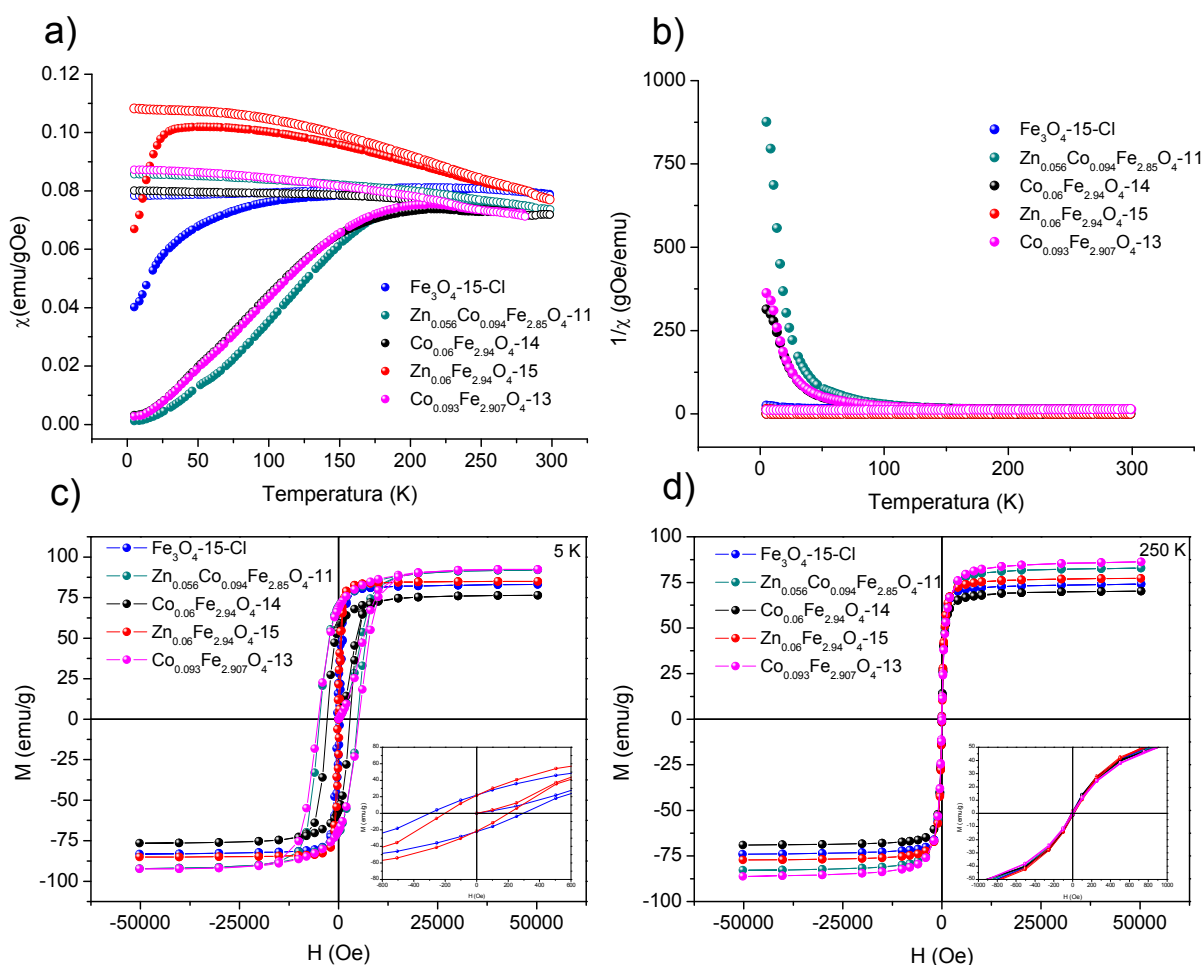


Figura IV.5. Curvas de susceptibilidad magnética ZFC (●) y FC (○)(a), inversa de la susceptibilidad (b), magnetización a 5 K (c) y a 250 K (d) de las muestras dopadas con Zn y Co y la muestra Fe_3O_4 -15-Cl

las curvas ZFC /FC y la alta temperatura de irreversibilidad, no se puede atribuir a distribuciones anchas de tamaño de partícula (figura III.10 y III.11). Probablemente, las interacciones dipolares entre partículas impiden una disminución más rápida de la susceptibilidad al aumentar la temperatura, como es característico del régimen superparamagnético. En las muestras dopadas con Co, las curvas ZFC son casi coincidentes y muestran un máximo ancho que se extiende hasta la temperatura más alta de medida. Además, el aumento de la susceptibilidad hasta el máximo, indica que las partículas entran en la zona superparamagnética en un rango amplio de temperaturas. El desplazamiento del máximo hasta temperaturas superiores a las muestras de magnetita y a la muestra $\text{Zn}_{0.06}\text{Fe}_{2.94}\text{O}_4$ -15, se debe probablemente a la anisotropía del Co^{2+} , mayor que para otros cationes divalentes [19] y revela que aunque la cantidad de Co^{2+} es pequeña, el catión dopante modifica el comportamiento magnético de las nanopartículas.

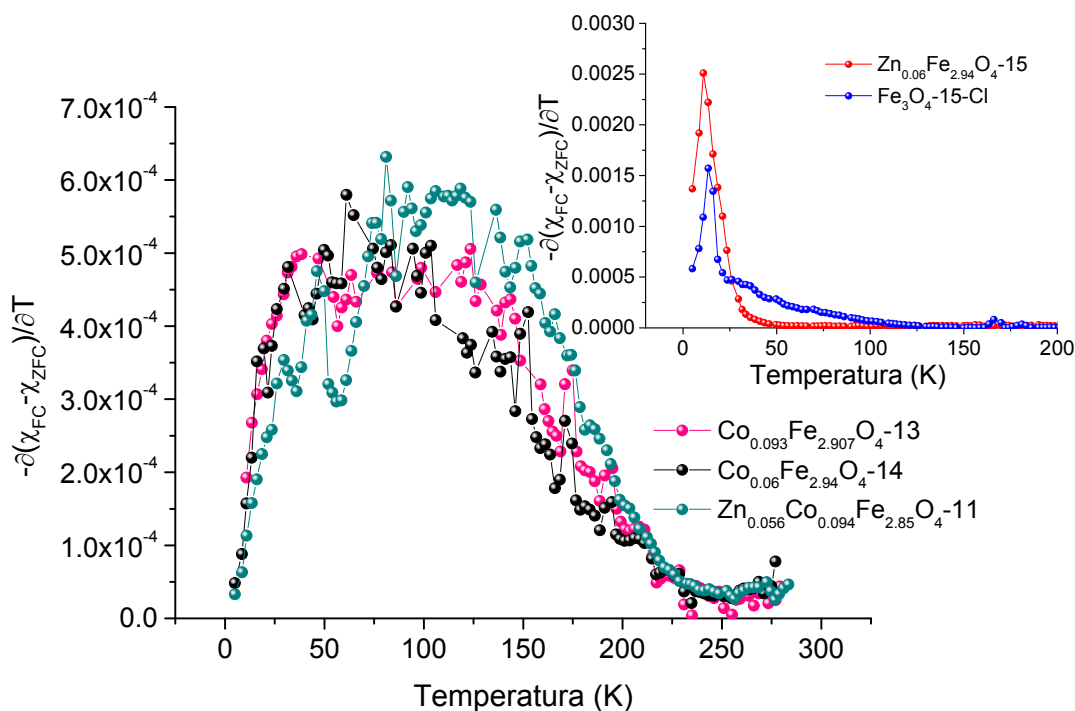


Figura IV.6. Curvas $-\partial(\chi_{\text{FC}} - \chi_{\text{ZFC}})/\partial T$ de las muestras dopadas con Zn y Co y la muestra Fe_3O_4 -15-Cl.

La muestra que presenta mayores valores de susceptibilidad es la muestra dopada con Zn, lo que está de acuerdo con el hecho de que los cationes Zn^{2+} se sitúe en los huecos tetraédricos de la espinela, como se explicará más adelante.

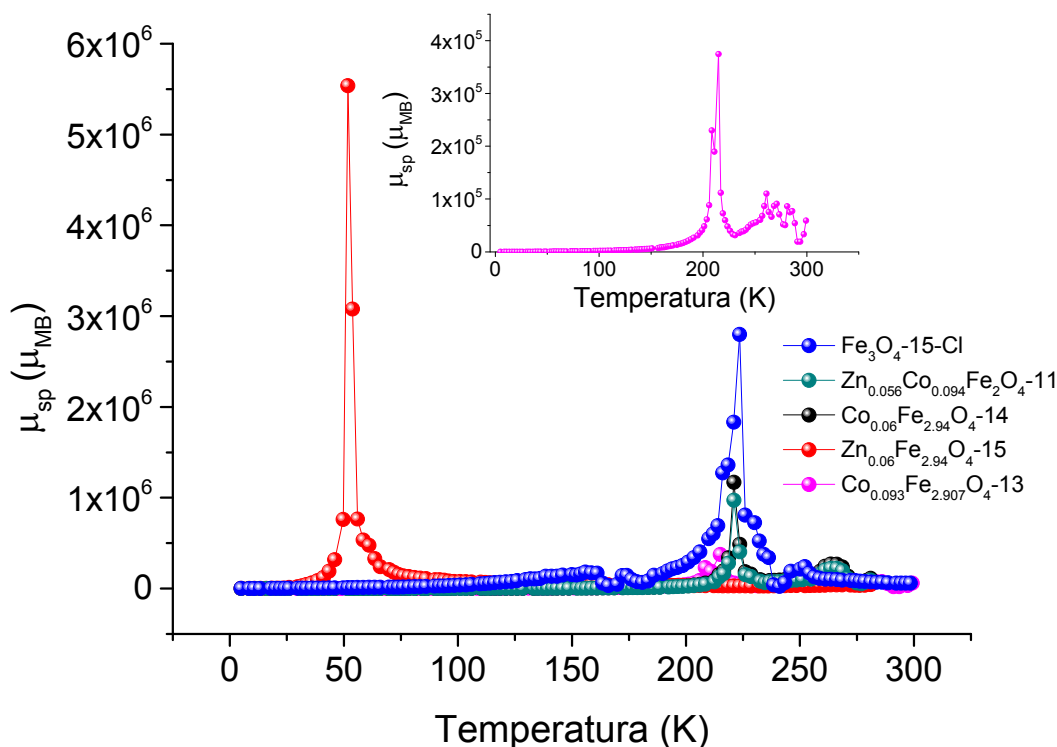


Figura IV.7. Curvas de distribución del momento superparamagnético en función de la temperatura de las muestras de Fe_3O_4 dopadas con Zn y Co y de la muestra Fe_3O_4 -15-Cl.

En la figura IV.6 se recogen las curvas $-\partial(\chi_{FC} - \chi_{ZFC})/\partial T$ de distribución de barreras de energía. La muestra $\text{Zn}_{0.06}\text{Fe}_{2.94}\text{O}_4$ -15 (figura IV.6.b) presenta un máximo a 10 K, que indica que a la temperatura de bloqueo se han superado todas las barreras de energía. Las muestras que contienen Co, $\text{Co}_{0.06}\text{Fe}_{2.94}\text{O}_4$ -14, $\text{Co}_{0.093}\text{Fe}_{2.907}\text{O}_4$ -13 y $\text{Zn}_{0.056}\text{Co}_{0.094}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ -11 presentan curvas anchas que corresponden a una distribución ancha de barreras de energía [20]. De acuerdo con esto, las curvas de distribución del momento superparamagnético (figura IV.7), muestran un máximo relativamente estrecho para la muestra $\text{Zn}_{0.06}\text{Fe}_{2.94}\text{O}_4$ -15 y máximos que se extienden en un rango amplio de temperaturas en torno a la T_B en el caso de las muestras dopadas con Co. Las curvas de magnetización a 5 K (figura IV.5.c) muestran un comportamiento ferrimagnético con altos valores del campo coercitivo para las muestras que contienen Co, un orden de magnitud mayor que el valor que corresponde a la magnetita y a la muestra $\text{Zn}_{0.06}\text{Fe}_{2.94}\text{O}_4$ -15 (tabla IV.2). Por encima de la temperatura de bloqueo, todas las muestras presentan un comportamiento

Tabla IV.2. Parámetros magnéticos de las muestras de magnetita dopadas con Zn y Co y estabilizadas con ácido oleico.

Muestra	T_B (K)	H_c (Oe)	$M_{s,5K}$ (emu/g)	T_{irr} (K)	$M_{s,5K}$ (MB)		$\mu_{SP, MAX}$ (MB)·10 ⁵
					Exp	Cal	
Zn _{0.056} Co _{0.094} Fe _{2.85} O ₄ -11	180- 220	4807	92.12	258	3.82	4.24	9.7
Co _{0.06} Fe _{2.94} O ₄ -14	150- 250	2887	76.46	250	3.17	3.94	12
Zn _{0.06} Fe _{2.94} O ₄ -15	30- 80	200	85.04	234	3.53	4.36	55
Co _{0.093} Fe _{2.907} O ₄ -13	200- 225	5155	92.39	235	3.83	4.28	3.7
Fe ₃ O ₄ -15-Cl	246- 298	300	83.17	200	3.45	4.0	28

superparamagnético no observándose histéresis en los ciclos de magnetización a 250 K (figura IV.5.d).

Los valores de magnetización a la saturación deducidos de los ciclos a 5K (M_s , Exp), se recogen en la tabla IV.2 junto con los calculados (M_s , Cal) teniendo en cuenta la composición de cada muestra. En todos los casos, los valores experimentales son más bajos que los calculados, que corresponden al *bulk*, debido a la capa de espines canteados en la superficie de las partículas. Como la magnetita presenta una distribución catiónica de espinela inversa, la sustitución de Fe²⁺ por Zn²⁺ en la subred octaédrica hace disminuir la magnetización, pero si los cationes Zn²⁺ se incorporan a los huecos tetraédricos, un cierto número de cationes Fe³⁺ deben pasar a ocupar huecos octaédricos aumentando la magnetización [21][22]. Por tanto, en la muestra dopada con Zn, muestra Zn_{0.06}Fe_{2.94}O₄-15, el valor de M_s más alto que el que corresponde a la magnetita indica que los cationes Zn²⁺ se incorporan a los huecos tetraédricos de la espinela. Sin embargo, la sustitución de Fe²⁺ por Co²⁺ puede dar lugar a un aumento de la magnetización con respecto a la magnetita si los cationes Co²⁺ entran en la subred octaédrica, o a una disminución si entran en tetraedros. Por

tanto de los datos de la tabla IV.2 indican que en la muestra $\text{Co}_{0.093}\text{Fe}_{2.907}\text{O}_{4-13}$ los cationes Co^{2+} ocupan huecos tetraédricos aumentando la magnetización mientras que en la muestra $\text{Co}_{0.06}\text{Fe}_{2.94}\text{O}_{4-14}$ y $\text{Zn}_{0.056}\text{Co}_{0.094}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_{4-11}$ ocupan huecos octaédricos.

IV.3 Comportamiento magnético de las muestras de magnetita dopada con Mn y estabilizadas con ácido oleico

En la figura IV.8 se recogen las curvas de susceptibilidad, inversa de la susceptibilidad y las curvas de magnetización a 5 y 250 K de las muestras de magnetita dopada con Mn, que se han comparado con una muestra de magnetita, muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4-9\text{-H}$, y una muestra de ferrita de manganeso, muestra $\text{MnFe}_2\text{O}_4-52\text{-H}$, ambas sintetizadas por vía hidrotermal (ver sección siguiente).

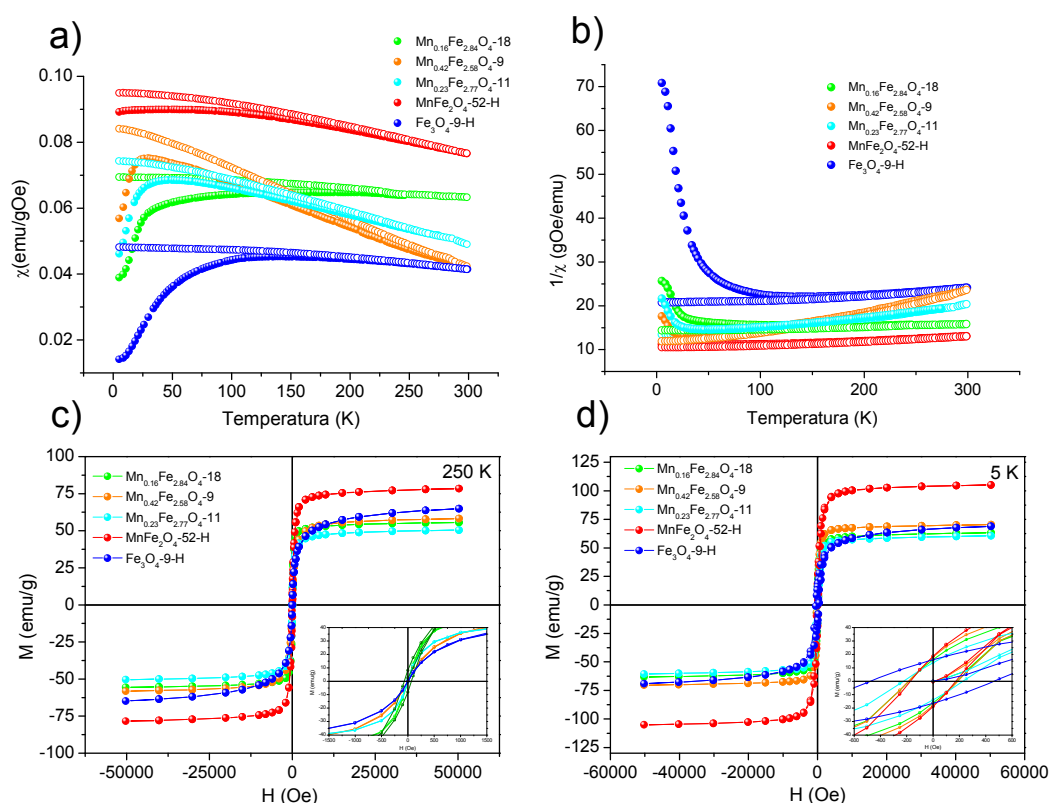


Figura IV.8. Curvas de susceptibilidad magnética ZFC (●) y FC (○) (a), inversa de la susceptibilidad (b) y curvas de magnetización a 5 K (c) y 250 K (d) de las muestras de Fe_3O_4 dopadas con Mn y las muestras de Fe_3O_4 y MnFe_2O_4 sintetizadas por vía solvotermal.

En la tabla IV.3 se han recogido los parámetros magnéticos correspondientes a estas muestras. Los valores de susceptibilidad ZFC y FC de las muestras dopadas, son intermedios a los que corresponden a la magnetita y a la ferrita de Mn [23]. La forma de la curva ZFC de la muestra $Mn_{0.16}Fe_{2.84}O_4$ -18, la de menor contenido en Mn, es semejante a la de la magnetita, aunque a baja temperatura la susceptibilidad aumenta más rápidamente indicando que las partículas entran en el régimen superparamagnético en un rango estrecho de temperatura. Sin embargo, el máximo es muy ancho y la susceptibilidad apenas decrece en todo el rango de temperatura medido. Además, la temperatura de irreversibilidad es mucho más alta que la temperatura de bloqueo (tabla IV.3). En esta muestra la distribución de tamaño de partícula es estrecha (figura III.12), por lo que el máximo ancho en la curva ZFC y la alta temperatura de irreversibilidad deben estar relacionados con intensas interacciones entre partículas [7][9][11]. Como en la muestra $Zn_{0.06}Fe_{2.94}O_4$ -15, es probable que las interacciones dipolares entre partículas impidan una disminución rápida de la susceptibilidad al aumentar la temperatura como ocurre en el régimen superparamagnético cuando las partículas no interaccionan. En las muestras con mayor contenido en Mn, los máximos en las curvas ZFC son más estrechos, presentando más bajas temperaturas de bloqueo y en un rango más estrecho (tabla IV.3). Esto se puede deber a que estas muestras presenten más estrechas distribuciones de tamaño y/o a que las interacciones entre partículas son menos importantes. De acuerdo con las imágenes TEM (figuras III.13 y III.14) las distribuciones de tamaños de las muestras $Mn_{0.23}Fe_{2.77}O_4$ -11 y $Mn_{0.42}Fe_{2.58}O_4$ -9 son solo algo más estrechas, por lo que probablemente en estas muestras son menos importantes las interacciones entre partículas, a pesar de que la temperatura de irreversibilidad es mucho más alta que la temperatura de bloqueo (tabla IV.3). En la figura IV.9 se recogen las curvas $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ de distribución de barreras de energía para estas muestras. Las distribuciones correspondientes a las muestras dopadas son más estrechas que la correspondiente a la magnetita, de acuerdo con las curvas ZFC, indicando que en las muestras dopadas las partículas se incorporan al régimen superparamagnético en un margen más estrecho de temperatura. Sin embargo, la variación de momento superparamagnético con la temperatura para la muestra $Mn_{0.16}Fe_{2.84}O_4$ -18 (figura IV.10.a) presenta un máximo ancho en torno

a la temperatura de bloqueo, lo que indica que un gran número de partículas contribuye al momento en un rango amplio de temperaturas, como consecuencia probablemente de las interacciones entre partículas. En la muestra $\text{Mn}_{0.42}\text{Fe}_{2.58}\text{O}_4$ -9 (figura IV.10.b), el máximo en la variación del momento superparamagnético también es ancho, aunque menos que en la muestra $\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4$ -18, y el valor de μ_{SP} no se anula a las temperaturas más altas de medida. En la magnetita, aunque la distribución de barreras de energía es ancha (figura IV.9), lo que indica que las partículas se incorporan al régimen superparamagnético en amplio rango de temperatura, el número de partículas que contribuye al momento superparamagnético disminuye rápidamente a partir de T_B , dando un máximo estrecho en la distribución del momento (figura IV.10.a). Por tanto, las interacciones entre partículas deben ser menos importantes en esta muestra que en las muestras $\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4$ -18 y $\text{Mn}_{0.42}\text{Fe}_{2.58}\text{O}_4$ -9.

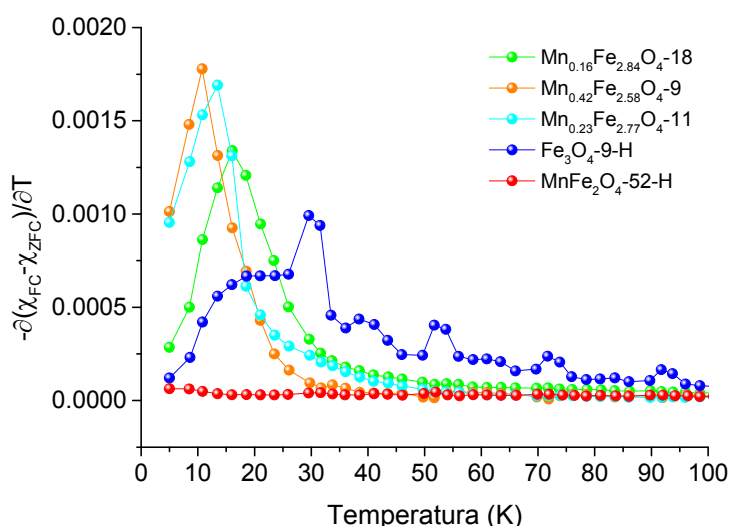


Figura IV.9. Curvas $-\partial(\chi_{\text{FC}} - \chi_{\text{ZFC}})/\partial T$ de las muestras de Fe_3O_4 dopadas con Mn y las muestras de Fe_3O_4 y MnFe_2O_4 sintetizadas por vía solvotermal.

En las curvas de magnetización a 5 y 250 K (figura IV.8) se observa que en la muestra de magnetita la saturación no se alcanza a los campos más altos aplicados. A 5 K esto se debe a la capa superficial de espines cantedos por el relativamente pequeño tamaño de partícula, y a 200 K es el resultado además del comportamiento superparamagnético de las nanopartículas.

En la tabla IV.3 se recogen los valores de M_s experimentales, deducidos de los ciclos a 5 K, y calculados teniendo en cuenta la composición de las muestras.

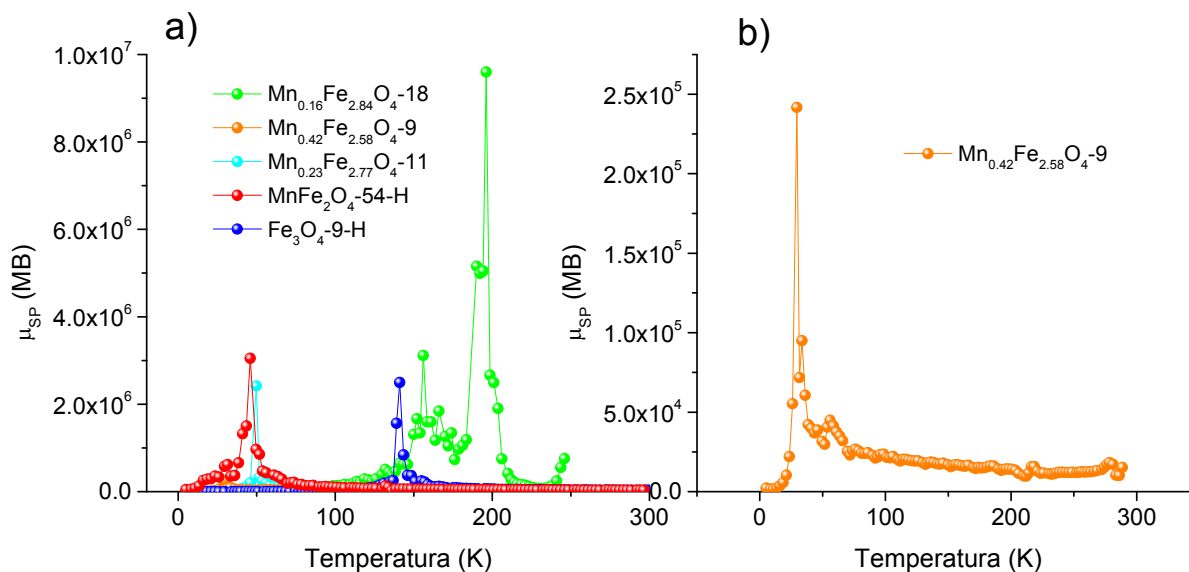


Figura IV.10. Curvas de distribución del momento superparamagnético en función de la temperatura de las muestras de Fe_3O_4 dopadas con Mn y las muestras de Fe_3O_4 y MnFe_2O_4 sintetizadas por vía solvotermal.

La sustitución de Fe^{2+} por Mn^{2+} , independientemente de que los cationes Mn^{2+} ocupen posiciones octaédricas o tetraédricas, debe haber un aumento en la magnetización con respecto a la magnetita [23]. Sin embargo, solo en el caso de la muestra con mayor contenido en Mn, muestra $\text{Mn}_{0.42}\text{Fe}_{2.58}\text{O}_4-9$, el valor de M_s es más alto al que corresponde a la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4-9-H$. Considerando las muestras $\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4-18$ y $\text{Mn}_{0.23}\text{Fe}_{2.77}\text{O}_4-11$, en los dos casos los valores experimentales de M_s son inferiores al de la magnetita, pero es superior el correspondiente a la muestra $\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4-18$ probablemente debido al mayor tamaño de partícula, lo que está de acuerdo con la más alta temperatura de bloqueo.

Tabla IV.3. Parámetros magnéticos de las muestras de magnetita dopadas con Mn y las muestras de Fe_3O_4 y MnFe_2O_4 sintetizadas por vía solvotermal

Muestra	T_B (K)	T_{irr} (K)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_s (MB)		μ_{SP} (MB)·10 ⁵
					Exp	Cal	
$\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4-18$	100-220	220	184	63.16	2.62	4.16	95
$\text{Mn}_{0.42}\text{Fe}_{2.58}\text{O}_4-9$	25-50	226	187	70.32	2.92	4.42	2.4
$\text{Mn}_{0.23}\text{Fe}_{2.77}\text{O}_4-11$	30-60	250	227	60.48	2.51	4.23	24
$\text{MnFe}_2\text{O}_4-54-H$	30-80	230	172	105.04	4.36	5	30
$\text{Fe}_3\text{O}_4-9-H$	100-150	180	479	68.87	2.86	4	25

IV.4 Comportamiento magnético de las muestras preparadas por vía solvotermal

En la figura IV.11 se recogen las curvas de susceptibilidad y las curvas de magnetización a 5 y 250 K de las muestras preparadas por vía solvotermal. Los valores de susceptibilidad son considerablemente más bajos para la muestra Fe_3O_4 -9-H, lo que está de acuerdo con el menor tamaño de partícula respecto a las otras dos otras muestras sintetizadas por vía solvotermal. En la muestra Fe_3O_4 -26-SOL, a temperaturas superiores a 30 K el valor de la susceptibilidad es mayor incluso que en la ferrita de Mn que presenta mayor tamaño de partícula.

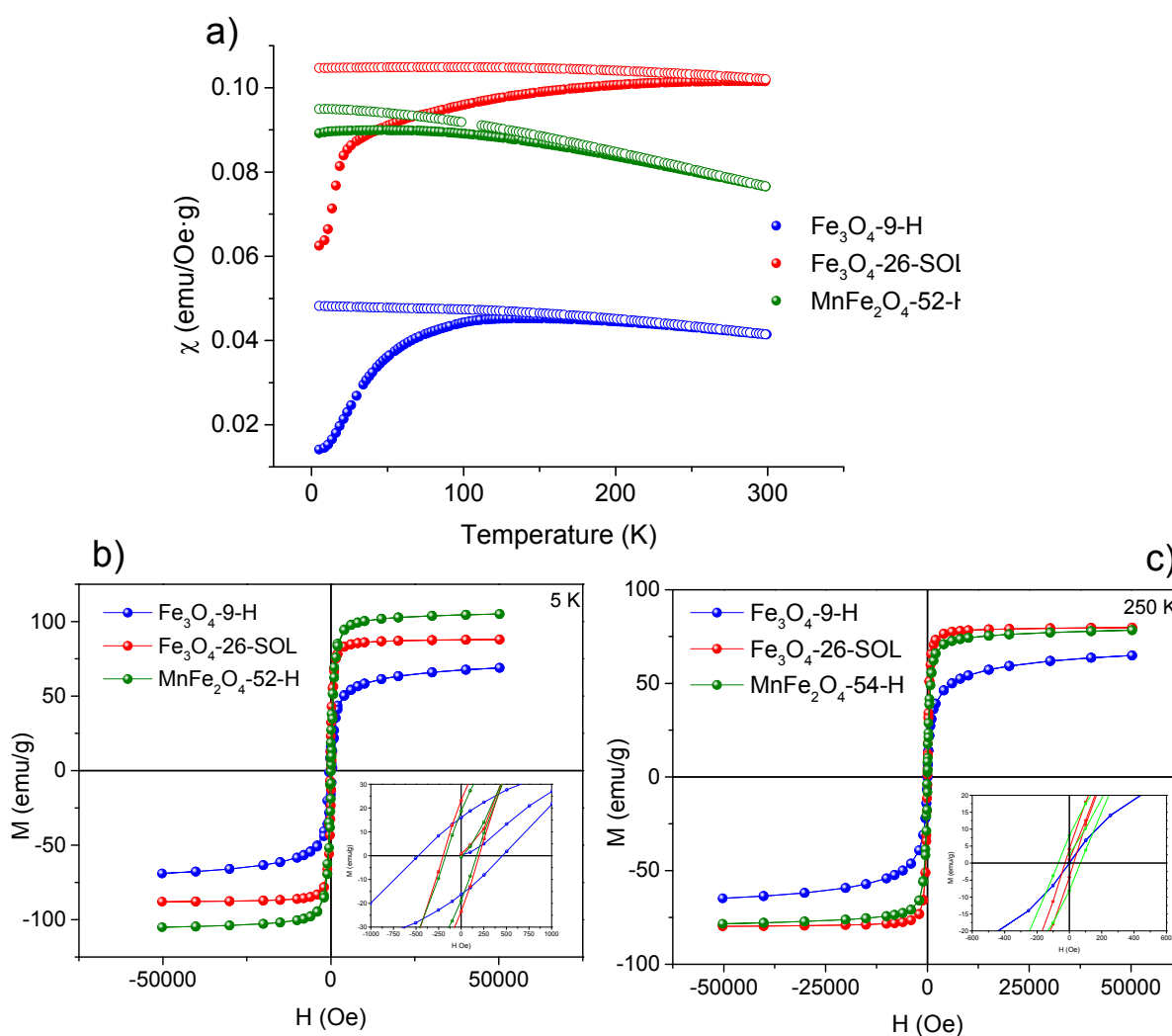


Figura IV.11. Curvas de susceptibilidad magnética ZFC (●) y FC (○) (a) y curvas de magnetización a 5 K (b) y 250 K (c) de las muestras sintetizadas por vía solvotermal.

Además, las dos muestras de magnetita sintetizadas por vía solvotermal presentan diferente forma en la curva ZFC. En la muestra Fe_3O_4 -26-SOL, se puede observar que a baja temperatura la susceptibilidad aumenta más rápidamente que en la muestra Fe_3O_4 -9-H, lo que indica una más estrecha distribución de barreras de energía de acuerdo con la figura IV.12. Sin embargo a temperaturas superiores a los 100 K, en la muestra Fe_3O_4 -9-H la susceptibilidad disminuye al aumentar la temperatura, mientras que en la muestra Fe_3O_4 -26-SOL la susceptibilidad no disminuye y tanto la temperatura de bloqueo como la temperatura de irreversibilidad son considerablemente más altas. Esto está de acuerdo con la variación del momento superparamagnético en función de la temperatura (figura IV.13). En la muestra Fe_3O_4 -9-H, aunque la distribución de barreras e energía es más ancha que en la muestra Fe_3O_4 -26-SOL (figura IV.13), una vez que las partículas están en el régimen superparamagnético el número de partículas que contribuyen al momento disminuye rápidamente con la temperatura, ya que al orden que impone el campo se opone la energía térmica que permite el giro de la magnetización. Por tanto la variación del momento superparamagnético presenta un máximo estrecho en torno a la temperatura de bloqueo (figura IV.13, tabla IV.4).

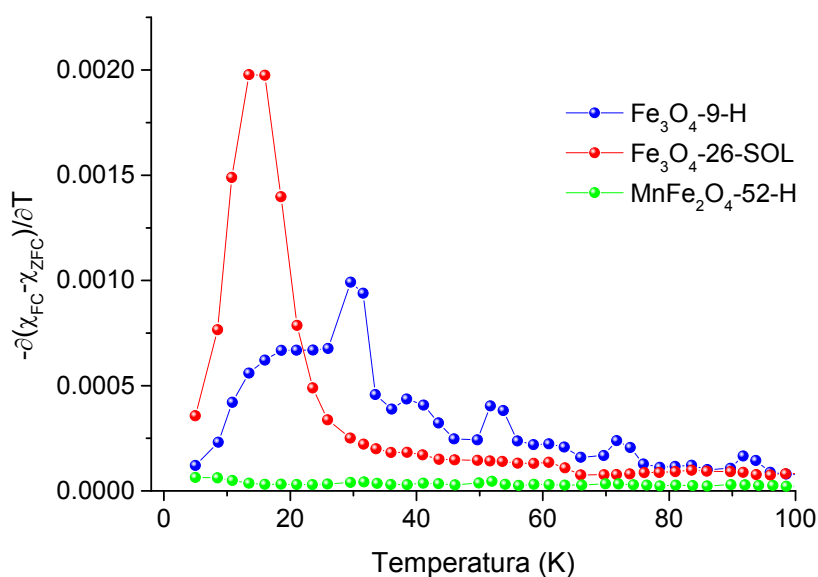


Figura IV.12. Curvas $-\partial(\chi_{FC} - \chi_{ZFC})/\partial T$ de las muestras sintetizadas por vía solvotermal.

En la muestra Fe₃O₄-26-SOL, las barreras de energía que impiden el giro de la magnetización se superan a temperaturas mucho más bajas que la temperatura

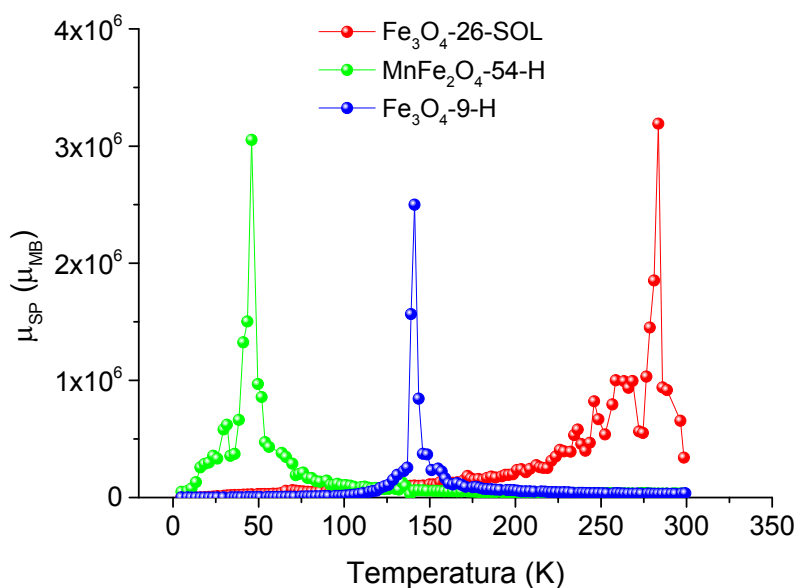


Figura IV.13. Curvas de distribución del momento superparamagnético en función de la temperatura de las muestras sintetizadas por vía solvotermal.

de bloqueo, pero cuando las partículas están en el régimen superparamagnético un gran número de partículas contribuye al momento en un amplio rango de temperaturas, como indica el máximo ancho que se observa en la figura IV.13. Teniendo en cuenta la microestructura de la muestra (figura III.22), las interacciones entre partículas pueden ser responsables de que la susceptibilidad y la magnetización a 5 K (figura IV.11.a,b) sean más altas de lo que corresponde al régimen superparamagnético si las partículas no interactúan.

La muestra MnFe₂O₄-54-H es la que presenta valores más altos de susceptibilidad a temperaturas inferiores a 30 K y magnetización a 5 K. En esta muestra, tanto la diferencia entre la temperatura de bloqueo y la de irreversibilidad (tabla IV.4), como el máximo ancho en la variación del momento

Tabla IV.4. Parámetros magnéticos de las muestras sintetizadas por vía solvotermal.

Muestra	T _B (K)	T _{irr} (K)	H _c (Oe)	M _{s,5K} (emu/g)	M _{s,5K} (MB)	μ _{SP} (MB)·10 ⁵
Fe ₃ O ₄ -9-H	100-150	180	479	68.87	2.86	25
Fe ₃ O ₄ -26-SOL	>250	300	200	88	3.65	32
MnFe ₂ O ₄ -54-H	30-80	230	172	105.04	4.36	31

superparamagnético (figura IV.13) se puede deber a la dispersión en el tamaño de las partículas, aunque las interacciones entre partículas pueden contribuir en alguna medida. En las imágenes de TEM (figuras III.21.a) se observan nanopartículas aglomeradas de muy diferente tamaño.

En la figura IV.14 se comparan las curvas de susceptibilidad y magnetización de las muestras Fe_3O_4 -26-SOL, Fe_3O_4 -6-NH₂, $\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4$ -18 y $\text{Mn}_{0.42}\text{Fe}_{2.58}\text{O}_4$ -9, en las que las interacciones entre partículas parecen ser más importantes que en otras muestras.

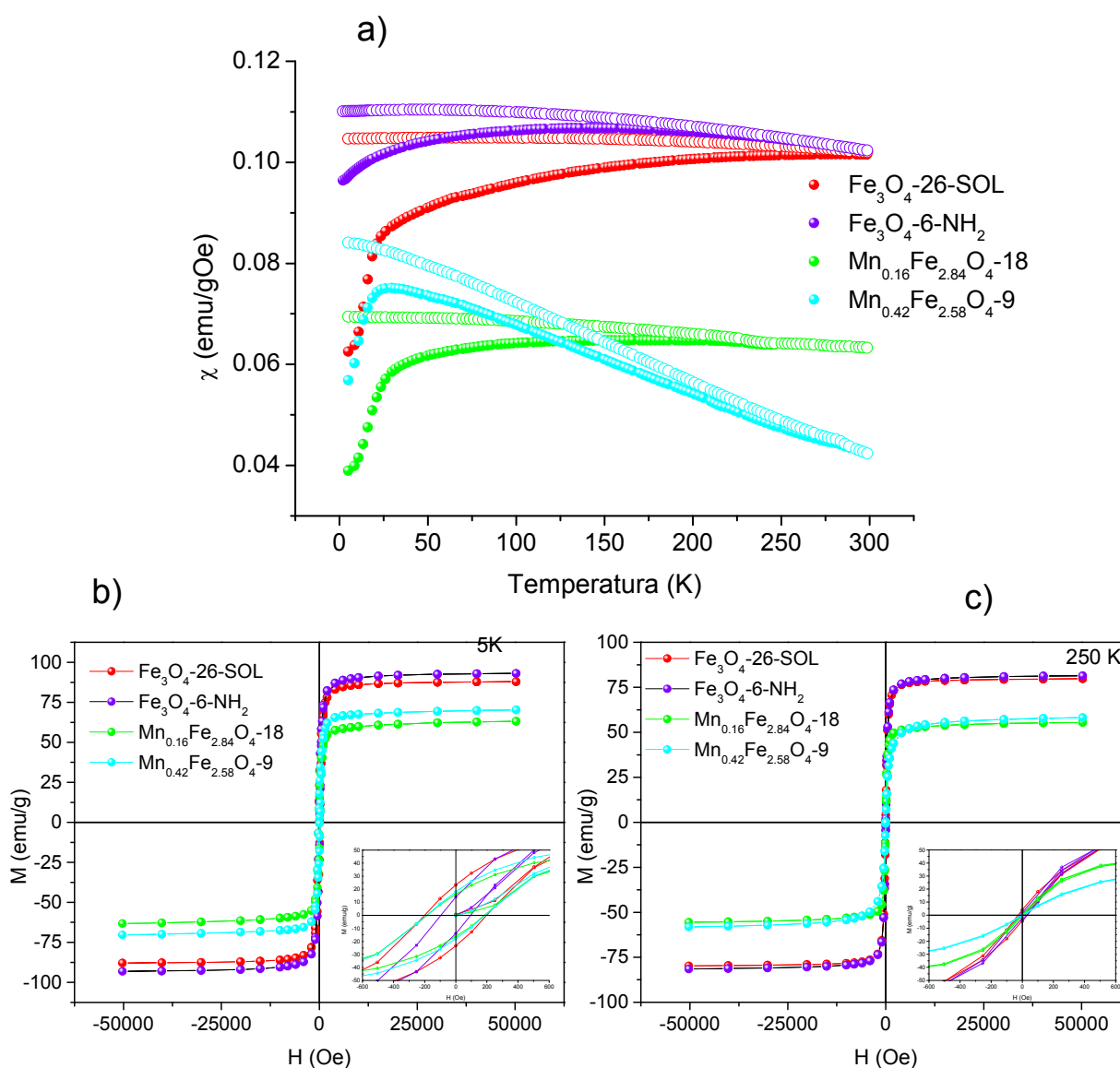


Figura IV.14. Curvas de susceptibilidad magnética ZFC (●) y FC (○) (a) y curvas de magnetización a 5 K (b) y 250 K (c) de las muestras Fe_3O_4 -26-SOL, Fe_3O_4 -6-NH₂, $\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4$ -18 y $\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4$ -9.

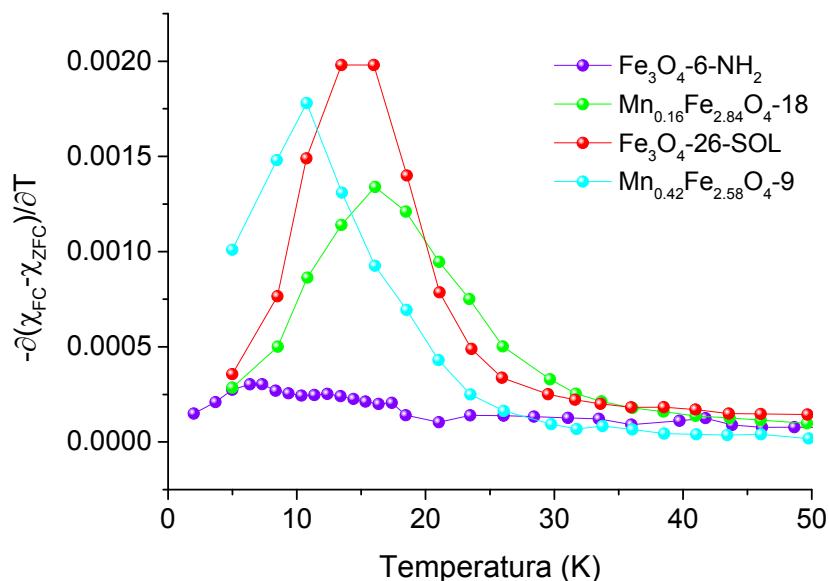


Figura IV.15. Curvas $-\partial(\chi_{FC} - \chi_{ZFC})/\partial T$ de las muestras $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-26-SOL}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-6-NH}_2$, $\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4\text{-18}$ y $\text{Mn}_{0.42}\text{Fe}_{2.58}\text{O}_4\text{-9}$.

Las muestras $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-26-SOL}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-6-NH}_2$ presentan los valores de susceptibilidad y magnetización más altos a pesar de tener tamaño de partícula muy diferente. Además, las curvas ZFC de las muestras $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-26-SOL}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-6-NH}_2$, $\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4\text{-18}$, muestran máximos muy anchos de forma que

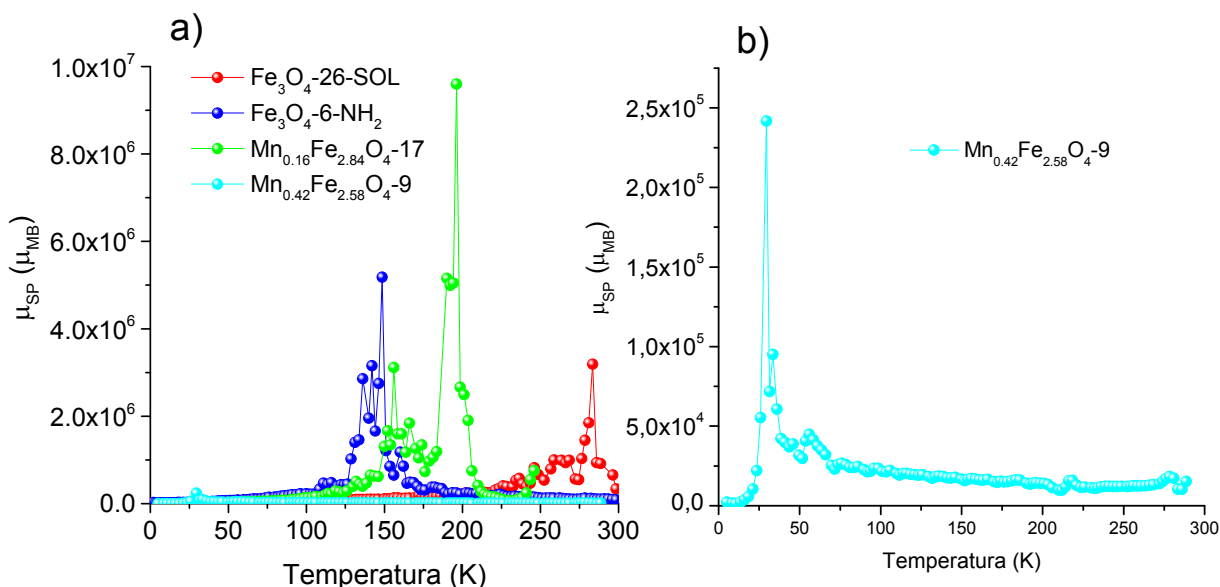


Figura IV.16. Curvas de distribución del momento superparamagnético en función de la temperatura de las muestras $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-26-SOL}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-6-NH}_2$, $\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4\text{-18}$ y $\text{Mn}_{0.42}\text{Fe}_{2.58}\text{O}_4\text{-9}$.

la susceptibilidad no disminuye o lo hace solo ligeramente hasta la temperatura más alta de medida (figura IV.14.a). Esto está de acuerdo con los máximos

Tabla IV.5. Parámetros magnéticos de las muestras sintetizadas por vía solvotermal

Muestra	T _B (K)	T _{irr} (K)	H _c (Oe)	M _s (emu/g)	M _s (MB)	μ ^{SP} (MB)·10 ⁵
Fe ₃ O ₄ -26-SOL	>250	300	200	88	3.65	32
Fe ₃ O ₄ -6-NH ₂	100-180	250	100	94	3.90	52
Mn _{0.16} Fe _{2.84} O ₄ -18	100-220	220	184	63.16	2.62	96
Mn _{0.42} Fe _{2.58} O ₄ -9	25-50	226	187	70.32	2.92	2.4

anchos que se observan en la distribución de momento superparamagnético en torno a la temperatura de bloqueo (figura IV.16.a, tabla IV.5). Esto indica que al momento superparamagnético contribuyen un número alto de partículas en un amplio rango de temperaturas. Las barreras de energía que permiten el comportamiento superparamagnético se superan en un rango estrecho de temperaturas (figura IV.15), lo que está de acuerdo con el aumento rápido de la susceptibilidad en las curvas ZFC. En la muestra Mn_{0.42}Fe_{2.58}O₄-9, el máximo en la curva ZFC es más estrecho y la temperatura de bloqueo mucho más baja que en las otras muestras (tabla IV.5). De acuerdo con esto, el máximo en la distribución de barreras de energía se observa a temperaturas bajas, 10 K aproximadamente y el máximo en la distribución del momento superparamagnético en torno a la temperatura de bloqueo, es más estrecho que en las demás muestras y al menos un orden de magnitud menor.

Estos resultados indican que la microestructura afecta en gran medida al comportamiento magnético [24]. En las muestras Fe₃O₄-26-SOL y Fe₃O₄-6-NH₂ las partículas forman agregados de morfología definida y tamaño del orden de 70 nm (figura III.17 y III.22). Aunque están formados por partículas de muy diferente tamaño a (26 y 6 nm respectivamente) el comportamiento magnético se debe al conjunto de nanopartículas que forman un agregado. Sin embargo, en la muestra Mn_{0.16}Fe_{2.84}O₄-18, el comportamiento magnético depende del tamaño de las partículas, por lo que la magnetización es menor que en el caso de las muestras Fe₃O₄-26-SOL y Fe₃O₄-6-NH₂. Sin embargo, en los tres casos, las interacciones entre partículas son importantes. En la muestra Mn_{0.42}Fe_{2.58}O₄-9, a pesar de formar agregados, las interacciones parecen ser menos

importantes como indica la forma de la curva ZFC. El comportamiento magnético en esta muestra parece que se debe a las partículas y no a los aglomerados, lo que podría estar relacionado con la menor coherencia cristalográfica observada en esta muestra [25] (figura III.14).

IV.5 Comportamiento magnético de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con grupos ácido

En la figura IV.17 se recogen las curvas de susceptibilidad, inversa de la susceptibilidad y las curvas de magnetización a 5 y 250 K de las muestras de magnetita funcionalizadas con grupos ácido. En la figura IV.17.a se observan curvas con altos valores de susceptibilidad y máximos anchos en las curvas ZFC

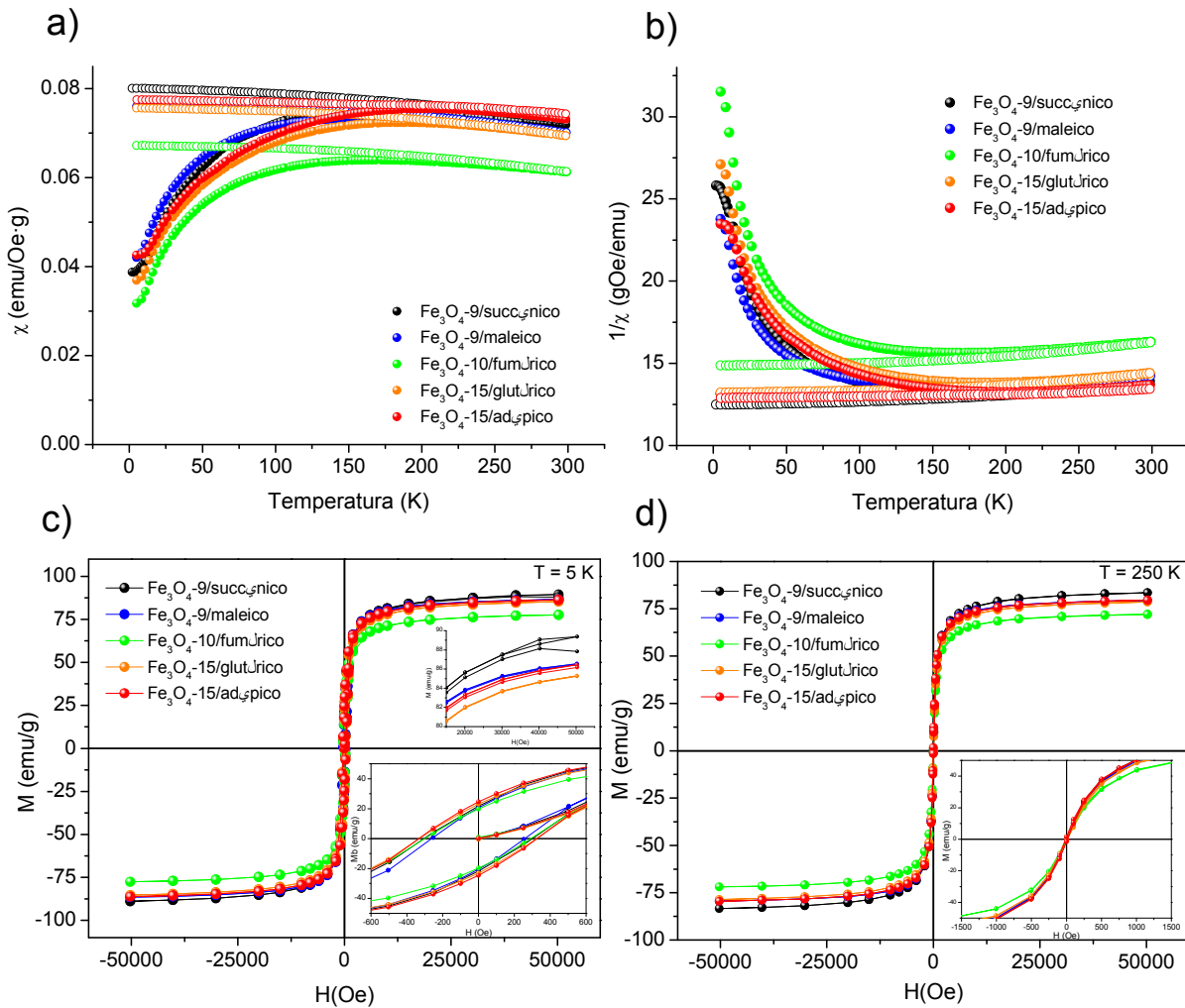


Figura IV.17. Curvas de susceptibilidad magnética ZFC (●) y FC (○) (a), inversa de la susceptibilidad (b) y curvas de magnetización a 5 K (c) y 250 K (d).

que pueden ser debidos a partículas con una distribución ancha de tamaños o a un elevado número de interacciones dipolares entre partículas.

Las muestras presentan valores muy próximos de susceptibilidad y magnetización (figura 17.c,d), excepto la funcionalizada con ácido fumárico que presenta valores menores.

En la tabla IV.6 se recogen los parámetro magnéticos de las muestras funcionalizadas con grupos ácido. Como todas las muestras presentan una curva ZFC ancha, se ha establecido un rango de temperaturas de bloqueo que se encuentra entre los 150 y los 250 K.

En la figura IV.18 se muestran las curvas $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ de distribución de temperaturas de bloqueo. En las muestras funcionalizadas con ácido fumárico, maleico, glutárico y adípico el máximo se sitúa en torno a 15 -18 K y en la muestra funcionalizada con ácido succínico en torno a 30 K. Los máximos anchos indican que las partículas se incorporan al régimen superparamagnético en un rango amplio de temperaturas en función de su tamaño y de las interacciones entre partículas. Como se observa en las micrografías de TEM (figuras III.15 y III.16) las muestras presentan una distribución ancha de tamaños, pero no se observaron partículas mayores de 13 y 14 nm en las muestras funcionalizadas con succínico, maleico y fumárico y de 24 y 28 nm en el caso de las muestras con ácido glutárico y adípico respectivamente. El diámetro mínimo medido de

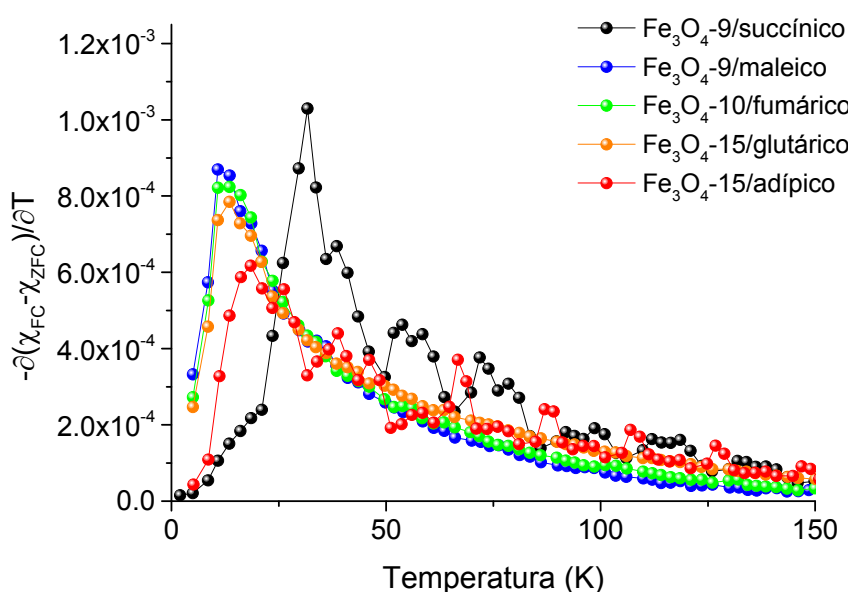


Figura IV.18. Curvas $-\partial(\chi_{FC}-\chi_{ZFC})/\partial T$ de las muestras funcionalizadas con grupos ácido.

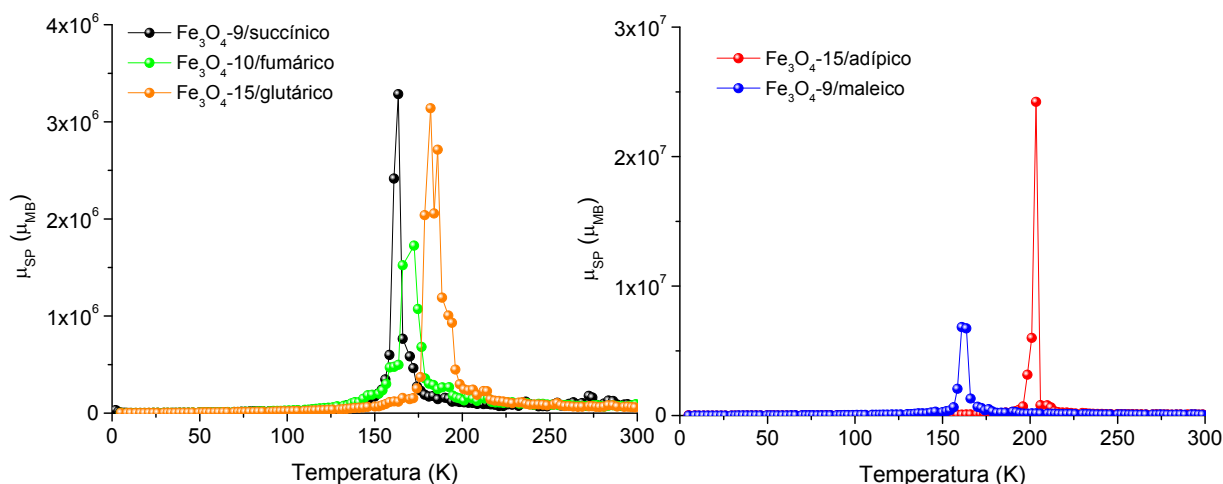


Figura IV.19. Curvas de distribución del momento superparamagnético en función de la temperatura de las muestras funcionalizadas con grupos ácido

partícula está entre los 5 y 8 nm por lo que aunque la distribución de tamaños sea ancha, no se trata de partículas muy grandes por lo que el hecho de observen máximos anchos en las curvas de susceptibilidad debe estar relacionado con un elevado número de interacciones entre partículas.

Las curvas de magnetización (figura IV.17.c) a 5 K muestran un comportamiento ferrimagnético con altos valores de magnetización aunque lejos del valor de la magnetita en bulk (M_0 (Fe_3O_4) = $4.1 \mu_B$). Los campos coercitivos medidos (tabla IV.6) son altos y están de acuerdo con el diámetro medio de partícula, siendo el de la muestra Fe_3O_4 -9.4/maleico más bajo del que le correspondería. Las curvas de magnetización a 250 K (figura IV.17.d) muestran un comportamiento superparamagnético de las nanopartículas, no observándose histéresis y valores de magnetización son próximos a los medidos a 5 K.

Tabla IV.6. Parámetros magnéticos de las muestras de magnetita funcionalizadas con grupos ácido.

Muestra	T_B (K)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_s (MB)	μ_{SP} (MB)
Fe_3O_4 -9/succínico	160-220	303	89.38	3.71	33
Fe_3O_4 -9/maleico	150-180	260	86.55	3.59	67
Fe_3O_4 -10/fumárico	150-200	300	77.53	3.21	17
Fe_3O_4 -15/glutárico	150-220	330	85.29	3.54	31
Fe_3O_4 -15/adípico	200-250	330	86.44	3.58	242

IV.6 Comportamiento magnético de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con DMSA

En la figura IV.20 se recogen las curvas de susceptibilidad, inversa de la susceptibilidad y las curvas de magnetización a 5 K y 250 K de las muestras funcionalizadas con DMSA y las muestras estabilizadas con oleico a partir de las cuales se funcionalizaron dichas muestras. Las curvas de susceptibilidad presentan diferentes formas en función del tamaño de partícula. Mientras que las muestras de menor diámetro medio de partícula (Fe_3O_4 -5.1-DMSA, Fe_3O_4 -7.4-DMSA y Fe_3O_4 - Fe_3O_4 -6.5-S-DMSA) presentan máximos estrechos en las curvas ZFC, las muestras de mayor tamaño de partícula (Fe_3O_4 -10-Cl-DMSA y

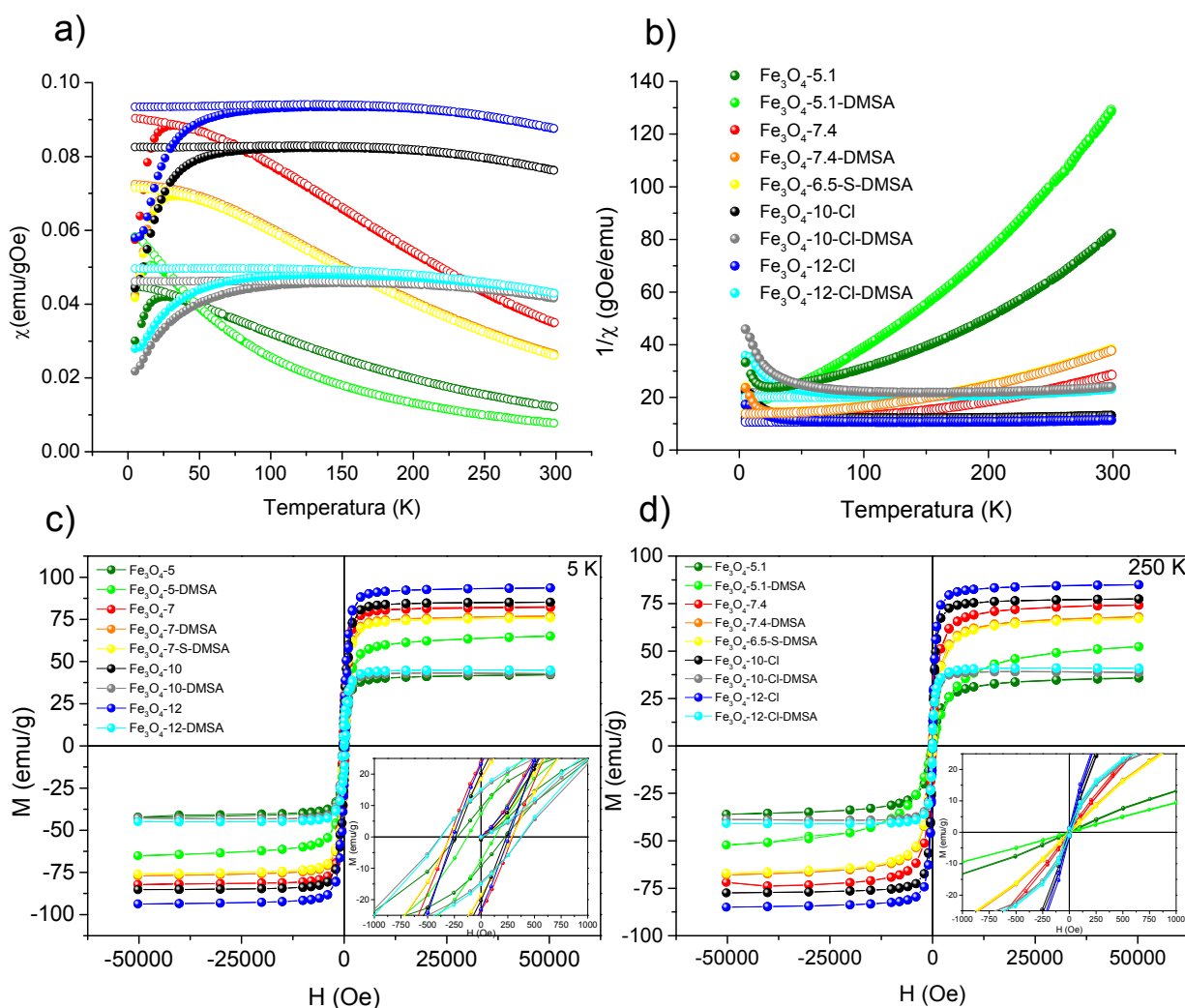


Figura IV.20. Curvas de susceptibilidad magnética ZFC (●) y FC (○) (a), inversa de la susceptibilidad (b) y curvas de magnetización a 5 K (c) y a 250 K (d) de muestras estabilizadas con ácido oleico y funcionalizadas con DMSA.

Fe₃O₄-12-CI-DMSA) presentan máximos anchos. La forma de las curvas es semejante a las de las correspondientes muestras estabilizadas con ácido oleico. Los valores de susceptibilidad son próximos en la muestra de 5.1 nm de diámetro medio mientras que en las demás muestras, los valores de susceptibilidad son inferiores cuando se funcionaliza con DMSA y las diferencias son mayores al aumentar el tamaño de las partículas. En la tabla IV.7 se recogen los parámetros magnéticos de las muestras funcionalizadas con DMSA y los correspondientes a las muestras estabilizadas con ácido oleico. Los valores de T_B no varían de considerablemente al intercambiar los ligandos oleato por ligandos DMSA, debido a que no varía el tamaño de la partículas. En la figura IV.21 se recogen las curvas $-\partial(\chi_{FC} - \chi_{ZFC})/\partial T$ de distribución de barreras de energía de las muestras funcionalizadas con DMSA. Se observa que todas las muestras presentan un máximo a baja temperatura. Esto está de acuerdo con la forma de las curvas ZFC de las muestras Fe₃O₄-5.1-DMSA, Fe₃O₄-7.4-DMSA y Fe₃O₄-6.5-DMSA (figura IV.20.a) en las que a 30 K aproximadamente se han superado las barreras de energía (figura IV.21). En cambio las muestras Fe₃O₄-10-CI-DMSA y Fe₃O₄-12-CI-DMSA presentan máximos más anchos y las barreras de energía no se anulan hasta temperaturas superiores a unos 80 K, de acuerdo con las temperaturas de bloqueo más altas (tabla IV.7) y las curvas ZFC más anchas. Esta diferencia se observó en las correspondientes muestras estabilizadas con oleico (figura IV.1 y IV.2). Por lo tanto, en las muestras Fe₃O₄-10-CI-DMSA y Fe₃O₄-12-CI-DMSA deben existir también interacciones entre partículas que provocan el cambio en las curvas de susceptibilidad.

En la figura IV.22 se han comparado las distribuciones del momento superparamagnético de las muestras funcionalizadas con DMSA y estabilizadas con ácido oleico con tamaño de partícula semejante. En todos los casos el valor que corresponde al máximo es más alto para las partículas estabilizadas, lo que indica que en este caso las partículas que contribuyen al momento lo hacen en un rango más estrecho de temperatura. Esto sugiere que las interacciones entre partículas son más importantes en las muestras funcionalizadas en comparación con las estabilizadas.

Los valores del campo coercitivo de las muestras funcionalizadas, como en las estabilizadas con ácido oleico, (figura IV.20.c, tabla IV.7) aumentan con el tamaño de las partículas para las partículas menores de aproximadamente 10 nm, mientras que en las partículas de mayor tamaño las interacciones dipolares provocan la disminución del campo coercitivo.

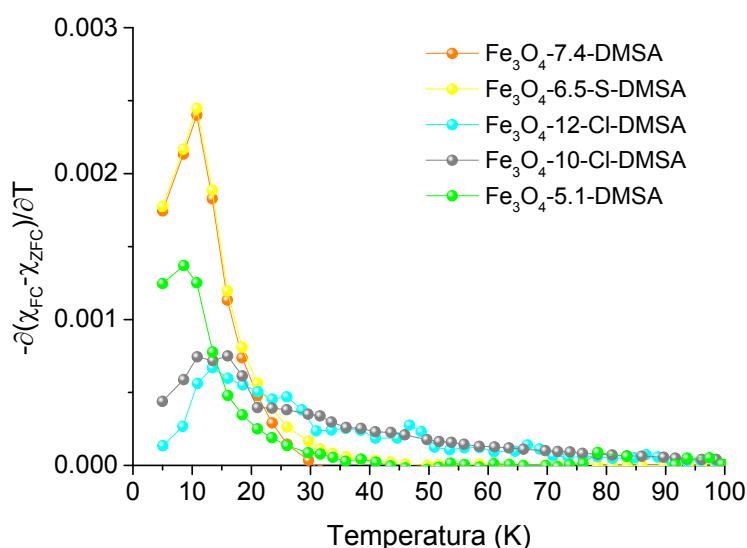


Figura IV.21. Curvas $-\partial(\chi_{FC} - \chi_{ZFC})/\partial T$ de las muestras funcionalizadas con DMSA.

Los valores de magnetización deducidos de los ciclos a 5 K (figura IV.20.c) aumentan con el tamaño de las partículas en las muestras estabilizadas pero en las funcionalizadas, para partículas con diámetro mayor de 10 nm se observa una disminución de la magnetización. Si se comparan los valores de M_s de las muestras funcionalizadas y estabilizadas con el mismo tamaño de partícula, se observa un aumento de M_s en las partículas de 5.1 nm cuando se funcionalizan con DMSA, mientras que en las partículas de mayor tamaño M_s disminuye con la funcionalización y la disminución es mayor al aumentar el tamaño de las partículas. El aumento de la magnetización en las partículas de menor tamaño sugiere que la capa superficial de espines cantedos es menos importante en estas muestras. Se ha descrito la formación de agregados en nanopartículas funcionalizadas con DMSA [26][27], como resultado de la formación de puentes S-S interparticulares entre moléculas de DMSA coordinadas a partículas distintas cuando la concentración de DMSA es baja. Con concentraciones altas de DMSA, está favorecida la formación de puentes S-S intraparticulares entre

moléculas de DMSA coordinadas a la misma partícula, lo que evita su agregación. En las partículas de menor tamaño, como la relación superficie/volumen es alta, se debe favorecer la formación de puentes S-S interparticulares que provoca la aglomeración de las partículas de acuerdo con los resultados de TEM (figura III.18). Si la formación de los agregados estabiliza en cierta medida la superficie y hace disminuir la anisotropía superficial se puede producir el aumento de magnetización observado respecto de las partículas estabilizadas. En las partículas de mayor tamaño, la concentración de DMSA debe ser suficiente para la formación de enlaces S-S intraparticulares que evitan la aglomeración, como se observa en las imágenes de TEM (figura III.19). Resultados de dispersión de luz en estas partículas indican que los valores del radio hidrodinámico para las partículas de las muestras Fe_3O_4 -10-CI-DMSA y Fe_3O_4 -12-CI-DMSA, son solo un 13% mayores que los obtenidos a partir de las

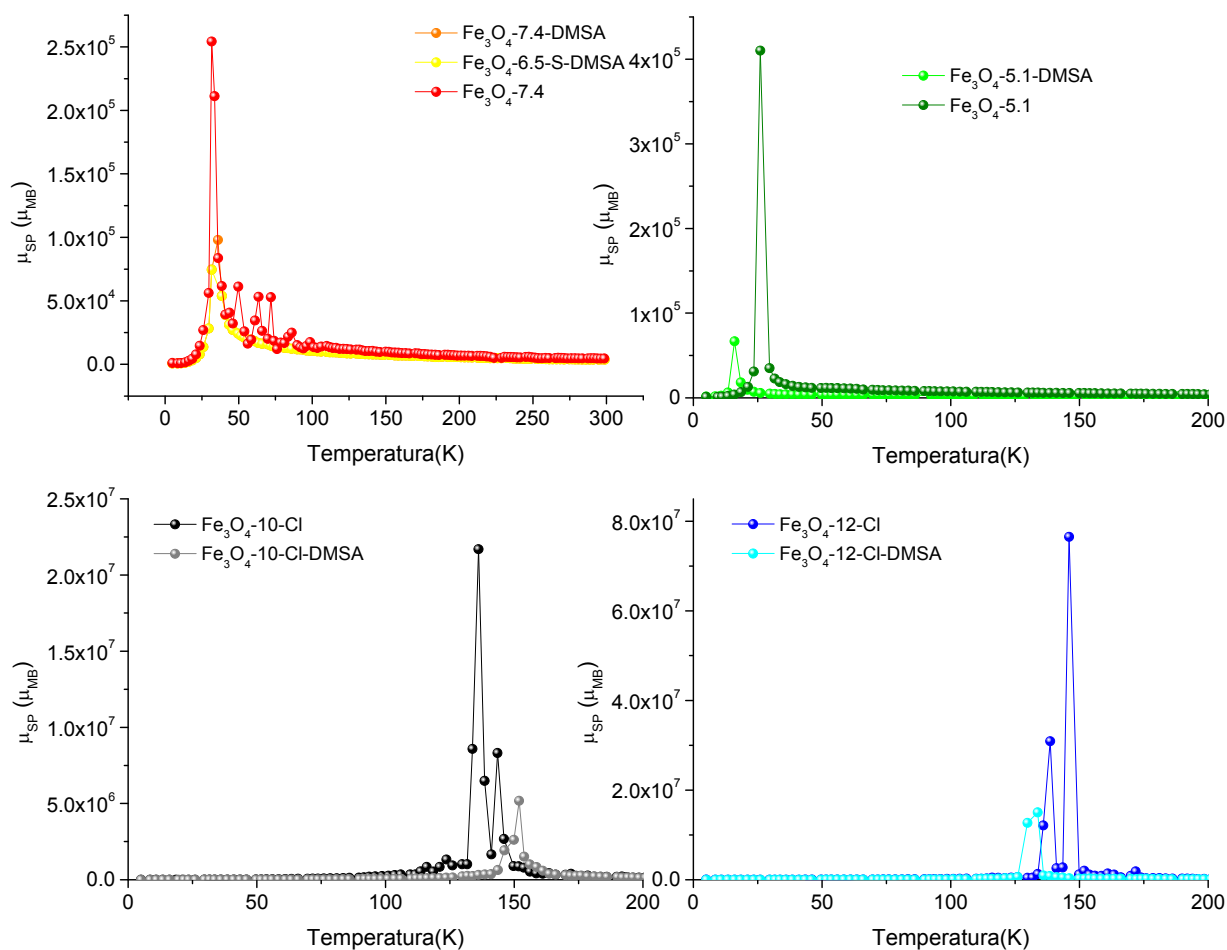


Figura IV.22. Curvas de distribución del momento superparamagnético en función de la temperatura de las muestras funcionalizadas con DMSA y estabilizadas con ácido oleico.

imágenes TEM, lo que indica que no se forman agregados. Los resultados de análisis térmico indican que en estas muestras se coordinan al menos dos capas de moléculas de DMSA. La formación de estos enlaces podría afectar a la capa de espines cantedos aumentando su espesor, lo que justificaría la disminución en la magnetización con respecto a las muestras estabilizadas.

Tabla IV.7. Parámetros magnéticos de las muestras de magnetita funcionalizadas con DMSA y estabilizadas con ácido oleico

Muestra	T _B (K)	H _c (Oe)	M _s (emu/g)	M _s (MB)	μ _{SP} (MB)·10 ⁵
Fe ₃ O ₄ -5.1	26	222	42.21	1.75	41
Fe ₃ O ₄ -5.1-DMSA	16	127	65.09	2.70	6.7
Fe ₃ O ₄ -7.4	33	294	82.39	3.42	2.5
Fe ₃ O ₄ -7.4-DMSA	33	290	77.02	3.19	2.5
Fe ₃ O ₄ -6.5-S-DMSA	33	287	75.92	3.15	0.7
Fe ₃ O ₄ -10-Cl	105-175	238	85.17	3.53	216
Fe ₃ O ₄ -10-Cl-DMSA	120-215	380	42.8	1.77	52
Fe ₃ O ₄ -12-Cl	120-175	262	93.6	3.88	765
Fe ₃ O ₄ -12-DMSA	120-170	371	44.91	1.86	150

IV.7 Factores que afectan al comportamiento magnético

De los resultados obtenidos en la caracterización magnética se deduce que el comportamiento magnético depende del tamaño de las nanopartículas. En las nanopartículas de magnetita estabilizadas con ácido oleico, tanto la susceptibilidad magnética y la magnetización como la temperatura de bloqueo y el campo coercitivo aumentan al aumentar el tamaño, ya que en este sentido aumenta el número de portadores de momento acoplados y disminuye el número de espines cantedos en la superficie de las partículas. También aumentan en este sentido el momento superparamagnético. Sin embargo, para tamaños de partícula superiores a 10 nm la capa superficial de moléculas coordinadas que estabiliza la superficie en las partículas de menor tamaño, es insuficiente y las interacciones entre partículas afectan al comportamiento magnético. Las

interacciones dipolares reducen la anisotropía y, por tanto, el campo coercitivo. Además, si las partículas interactúan se incorporan al régimen superparamagnético en un rango más amplio de temperatura, ensanchando la distribución de temperaturas de bloqueo.

La distribución catiónica es un factor que afecta tanto como el tamaño al comportamiento magnético, dependiendo del catión dopante y de su concentración. Con respecto a la magnetita, la sustitución de Fe^{2+} por Zn^{2+} o Mn^{2+} en la subred de tetraedros, obliga a que un cierto número de cationes Fe^{3+} pasen a ocupar huecos octaédricos aumentando la magnetización. Sin embargo, la sustitución de Fe^{2+} por Co^{2+} da lugar a un aumento o a una disminución de la magnetización, dependiendo de que los cationes Co^{2+} entren en la subred octaédrica o en los tetraedros.

Además, las interacciones entre partículas y la formación de agregados con una determinada microestructura afectan fuertemente al comportamiento magnético. En las muestras $\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4$ -18, $\text{Mn}_{0.42}\text{Fe}_{2.58}\text{O}_4$ -9, Fe_3O_4 -26-SOL y Fe_3O_4 -6-NH₂ las interacciones entre partículas parecen ser importantes. Probablemente, las interacciones dipolares magnéticas son las responsables de que en la muestra $\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4$ -18, aunque no se forman agregados como en las otras tres muestras, se encuentran muchas zonas en las que las partículas están ordenadas. En las muestras $\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4$ -18, $\text{Mn}_{0.42}\text{Fe}_{2.58}\text{O}_4$ -9, el comportamiento magnético se debe a las partículas individuales si se tienen en cuenta las interacciones entre partículas. Sin embargo, en las muestras Fe_3O_4 -26-SOL y Fe_3O_4 -6-NH₂, que son las que presentan valores más altos de la magnetización, el comportamiento magnético se debe al conjunto de nanopartículas que forman un agregado. El comportamiento colectivo de las partículas parece estar relacionado con la coherencia cristalográfica observada en mayor extensión en estas muestras.

Por otra parte, la funcionalización de las partículas con grupos ácido favorece la agregación de las partículas debido al carácter bifuncional de las moléculas de ligando. La funcionalización con DMSA, favorece la agregación en las partículas de menor tamaño, ya que al ser mayor la relación superficie/volumen, los enlaces S-S se forman preferentemente entre dos moléculas de DMSA unidas a partículas distintas. Con las partículas de mayor tamaño, los enlaces S-S se

forman entre moléculas de DMSA unidas a la misma partícula, lo que da lugar a una mayor concentración de moléculas coordinadas y a una mayor estabilidad superficial, evitándose la agregación.

IV.8 Bibliografía

- [1] C. Vázquez-Vázquez, M. A. López-Quintela, M. C. Bujan-Nunez, J. Rivas, "Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles", *J. Nanoparticle Res.*, **13**, 1663–1676, 2011.
- [2]. Xavier Batlle, Amílcar Labarta, "Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties" *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **35**, R15-R42, 2002.
- [3]3. Idoia Castellanos-Rubio, Maite Insausti, Eneko Garaio, Izaskun Gil de Muro, Fernando Plazaola, Teófilo Rojo, Luis Lezama, "Fe₃O₄ nanoparticles prepared by the seeded growth route for hyperthermia: electron magnetic resonance as a key tool to evaluate size distribution in magnetic nanoparticles", *Nanoscale*, **6**, 7542–7552, 2014.
- [4] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, J. C. Denardin, "Superparamagnetism and Other Magnetic Features in Granular Materials: A Review on Ideal and Real Systems", *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 6, 2008.
- [5] B. Pacakova, *et.al*, "Spinel Ferrite Nanoparticles : Correlation Spinel Correlation of Structure and Mgnetism" doi: 10.5772/66074
- [6] C. Cannas, A. Musinu, G. Piccaluga, "Magnetic properties of cobalt ferrite-silica nanocomposites prepared by a sol-gel autocombustion technique", *J. Chem. Phys.*, **125**, 164714, 2006
- [7] I. J. Bruvera, P. Mendoza Zélis, M. Pilar Calatayud, G. F. Goya, F. H. Sánchez "Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly", *J. Appl. Phys.*, **118**, 184304, 2015
- [8] E. Lima, Jr., J. M. Vargas, H. R. Rechenberg, R. D. Zysler, "Interparticle Interactions Effects on the Magnetic Order in Surface of Fe₃O₄ Nanoparticles", *Journal of Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 5913–5920, 2008.
- [9] V. Blanco Gutiérrez, M.J. Torralvo Fernandez, R. Sáez Puche, "Superparamagnetism and interparticle interactions in ZnFe₂O₄ nanocrystals", *J. Mater. Chem.*, **22**, 7, 2992-3003, 2012.
- [10] Steen Mørup, Mikkel Fougth Hansen and Cathrine Frandsen, "Magnetic interactions between nanoparticles" *Beilstein J. Nanotechnol.*, **1**, 182–190, 2010.
- [11] Davide Peddis, Federica Orrú, Andrea Ardu, Carla Cannas, Anna Musinu, Giorgio Piccaluga, "Interparticle Interactions and Magnetic Anisotropy in Cobalt Ferrite Nanoparticles: Influence of Molecular Coating", *Chem. Mater.*, **24**, 1062–1071, 2012.
- [12] Carlos Moya, Óscar Iglesias, Xavier Batlle, Amílcar Labarta, "Quantification of Dipolar Interactions in Fe_{3-x}O₄ Nanoparticles", *J. Phys. Chem. C*, **119**, 24142–24148, 2015.

- [13] J. C. Denardin, A. L. Brandl, M. Knobel, P. Panissod, A. B. Pakhomov, H. Liu, X. X. Zhang, "Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ granular films", *Phys. Rev. B*, **65**, 064422, 2002.
- [14] M. Virumbrales del Olmo, A. Delgado Cabello, A. Andrada Chacón, J. Sánchez Benítez, E. Urones Garrote, V. Blanco Gutiérrez, M. J. Torralvo, R. Sáez Puche, "Effect of composition and coating on the interparticle interactions and magnetic hardness of MFe_2O_4 (M=Fe, Co, Zn) nanoparticles", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 8363–8372, 2017.
- [15] M. Virumbrales R. Sáez Puche V. Blanco Gutiérrez, M. J. Torralvo Fernández "A Discussion on the Interparticle Interactions in NiFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 Nanosized Systems Based on the Matrix Effects in the Magnetic Behavior", *J. Phys. Chem. C*, **121**, 4029–4036, 2017.
- [16] Arati G. Kolhatkar, Andrew C. Jamison, Dmitri Litvinov, Richard C. Willson, T. Randall Lee, "Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles", *Int. J. Mol. Sci.*, **14**, 15977-16009, 2013.
- [17] Ç. E. Demirci, P. K. Manna, Y. Wroczynskij, S. Aktürk J. van Lierop, "A comparison of the magnetism of cobalt-, manganese-, and nickel-ferrite nanoparticles", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51**, 025003, 2018.
- [18] Cullity, B. D.; Graham, C. D. "Introduction to Magnetic Materials"; Addison-Wesley: MA, capítulo 6, pp 188–190, 1972
- [19] D. M. Paige, B. Szpunar, B. K. Tanner, "The magnetocrystalline anisotropy of cobalt," *J. Magn. Magn. Mater.*, **44**, 3, 239–248, 1984.
- [20] Hamed Sharifi Dehsari, Kamal Asadi, "Impact of Stoichiometry and Size on the Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nanoparticles", *J. Phys. Chem. C*, **122**, 29106–29121, 2018.
- [21]. N. Modaresi, R. Afzalzadeh, B. Aslibeiki, P. Kameli, A. Ghotbi Varzaneh, I. Orue, V.A. Chernenko, "Magnetic properties of $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles: A competition between the effects of size and Zn doping level", *J. Magn. Magn. Mater.*, **482**, 206–218, 2019.
- [22] M. Chithra, C.N. Anumol, Baidyanath Sahu, Subasa C. Sahoo, "Structural and magnetic properties of $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles: Nonsaturation of magnetization", *J. Magn. Magn. Mater.*, **424**, 174–184, 2017.
- [23] Eric C. Abenojar, Sameera Wickramasinghe, Jesbaniris Bas-Concepcion, Anna Cristina S. Samia, "Structural effects on the magnetic hyperthermia properties of iron oxide nanoparticles", *Progress in Natural Science: Materials International*, **26**, 440–448, 2016.

- [24] Ganeshlenin Kandasamy, Shaheen Khan, Jyotsnendu Giri, Suryasarathi Bose, Naga Suresh Veerapu, Dipak Maity, “One-pot synthesis of hydrophilic flower-shaped iron oxide nanoclusters (IONCs) based ferrofluids for magnetic fluid hyperthermia applications”, *Journal of Molecular Liquids*, **275** 699–712, 2019.
- [25] Lénaïc Lartigue, Pierre Hugouenq, Damien Alloyeau, Sarah P. Clarke, Michael Lévy, Jean-Claude Bacri, Rana Bazzi, Dermot F. Brougham, Claire Wilhelm, Florence Gazeau, “Cooperative Organization in Iron Oxide Multi-Core Nanoparticles Potentiates Their Efficiency as Heating Mediators and MRI Contrast Agents”, *Acs Nano*, **6**, 10935-10949, 2012.
- [26] O. F. Odio, L. Lartundo-Rojas, P. Santiago-Jacinto, R. Martínez, E. Reguera, “Sorption of Gold by Naked and Thiol-Capped Magnetite Nanoparticles: An XPS Approach”, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 2776–2791, 2014.
- [27] Maria A. G. Soler, Emilia C. D. Lima, Eloiza S. Nunes, Fabio L. R. Silva, Aderbal C. Oliveira, Ricardo B. Azevedo, and Paulo C. Morais, “Spectroscopic Study of Maghemite Nanoparticles Surface-Grafted with DMSA” *J. Phys. Chem. A*, **115**, 1003–1008, 2011.

V. PROPIEDADES MAGNETOTÉRMICAS

V.1 Hipertermia magnética

La eficiencia de las nanopartículas como generadoras de calor, se ha estudiado mediante medidas de hipertermia. La utilidad de la hipertermia magnética en aplicaciones biomédicas se ha demostrado en investigaciones realizadas en la última década [1][2]. Las nanopartículas magnéticas y, en concreto, nanopartículas de óxidos de hierro son adecuadas para su utilización en hipertermia por su biocompatibilidad y bajo coste [3]. Además, las nanopartículas se pueden funcionalizar para modificar su química superficial, lo que permite disponer de suspensiones de partículas estables en diferentes medios [4].

Por otra parte, es conocido que propiedades intrínsecas de las nanopartículas como la composición, el tamaño, la forma, la capacidad de autoordenamiento, así como las interacciones entre partículas, afectan a la eficiencia de calentamiento [5-8]. Por tanto, el uso de las nanopartículas como generadoras de calor, requiere que las propiedades sean optimizadas para conseguir altos valores de magnetización y una química superficial adecuada que les permita actuar de forma selectiva [9].

En este trabajo se han seleccionado muestras con tamaño de partícula igual o superior a 10 nm, ya que al aumentar el tamaño aumenta la magnetización y debe aumentar la generación de calor. Teniendo en cuenta que la distribución catiónica y la funcionalización afecta a las propiedades magnéticas, se han incluido en este estudio algunas muestras dopadas y funcionalizadas. Se han considerado también nanopartículas que forman agregados para estudiar cómo afectan las interacciones entre partículas al poder de calentamiento.

V.1.1 Medidas experimentales

El calor generado por las nanopartículas al aplicar un campo magnético alterno, se ha medido introduciendo 1 mL de suspensión conteniendo las nanopartículas en un vial, que se coloca en la bobina que genera el campo magnético. La temperatura generada por la muestra se registra mediante una sonda que está en contacto con la suspensión de nanopartículas.

Las muestras de magnetita y magnetita dopada se midieron en una suspensión orgánica usando hexano como disolvente. Las muestras funcionalizadas con DMSA se midieron en suspensión acuosa. Los valores de concentración de las muestras determinados por ICP se recogen en la tabla V.1

El equipo utilizado puede operar en un rango de frecuencias y campos magnéticos que se recogen en la tabla V.2.

Tabla V.1. Valores de campo magnético para las distintas frecuencias

Frecuencia (kHz)	Campo (mT)
100	20-60
202	20-30
282	10-20

Cada medida consta de tres intervalos de tiempo. Primero se registra la temperatura de la muestra durante 30 segundos sin aplicar el campo magnético alterno. A continuación, se conecta el campo magnético y se registra el aumento de temperatura durante 5 minutos y finalmente se registra el descenso de temperatura durante 1 minuto después de desconectar el campo magnético.

Los valores del SAR se han expresado por unidad de masa de Fe en la muestra para comparar los valores obtenidos en las muestras de magnetita con las muestras de magnetita dopada.

V.1.2 Resultados de las medidas de hipertermia

En las figuras V.1-V.3 se recogen las curvas de incremento de la temperatura frente al tiempo, registradas a diferentes campos y frecuencias para las muestras de magnetita, magnetita dopada y magnetita funcionalizada con DMSA. En todos los casos, se observa un aumento de temperatura durante el tiempo en el que se aplica el campo magnético, sin que se alcance un *plateau* que indique la temperatura de saturación. Una vez retirado el campo, la temperatura de la muestra disminuye.

Se observa que al aumentar la intensidad del campo magnético alterno, H_{AC} , aumenta el incremento de temperatura, ΔT , en todas las muestras (comparar las

figuras V.1.a y V.1.c, V.1.b y V.1.d, figuras V.2.a y V.2.c, V.2.b y V.2.d y figuras V.3.a y V.3.b. El incremento de temperatura también aumenta al aumentar la frecuencia, como se observa al comparar las curvas de calentamiento de las figuras V.2.a y V.3.b.

De las muestras estabilizadas con ácido oleico, la que presenta un mayor incremento de temperatura, independientemente del campo y la frecuencia, es la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-12-Cl}$. Los valores más altos de ΔT se han registrado a 282 kHz y 20 mT y a 202 kHz y 30 mT. La muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-27}$ da lugar a incrementos de temperatura bajos con campos magnéticos de 10 y 20 mT, pero para 60 mT y 100 kHz los valores de ΔT son próximos a los de la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-12-Cl}$.

En comparación con las muestras estabilizadas, las muestras funcionalizadas con DMSA con el mismo tamaño de partícula (muestras $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-10-Cl-DMSA}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-12-Cl-DMSA}$) presentan valores de ΔT mucho más bajos (figuras V.1.a,c, V.2.a,c y V.3.a,b), debido a la mayor capacidad calorífica del agua en comparación con la del hexano. De las muestras funcionalizadas con DMSA, la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-26-SOL-DMSA}$ es la que presenta valores de incremento de temperatura más altos (figuras V.1.a,c). En las muestras funcionalizadas, aunque se observa la influencia del campo y de la frecuencia, los valores de ΔT son bajos. Para la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-26-SOL}$, sin funcionalizar, el valor más alto de ΔT se ha obtenido a 202 kHz y 30 mT y corresponde a la temperatura de saturación como se observa en la figura V.2.c.

En las muestras dopadas (figuras V.1.b,d y V.2.b,d), los valores más altos de ΔT corresponden a las dopadas con Co, y de ellas, a las muestras $\text{Co}_{0.06}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4\text{-14}$ y $\text{Zn}_{0.056}\text{Co}_{0.094}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4\text{-11}$, que presentan curvas de calentamiento casi idénticas a 100 kHz y 40 mT (figura V.1.b). Si se comparan las curvas de calentamiento de las muestras $\text{Co}_{0.06}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4\text{-14}$ y $\text{Zn}_{0.056}\text{Co}_{0.094}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4\text{-11}$ con las correspondientes a muestras de magnetita sin dopar de tamaño de partícula próximo (muestras $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-10-Cl}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-5-Cl}$), se observan valores de ΔT mucho más altos (comparar figura V.1.a y c con b y d y figura V.2.a y c con b y d) en las muestras dopadas. Los valores de ΔT son también más altos que los correspondientes a la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-27}$, de mayor tamaño de partícula. Sin embargo, en las muestras de magnetita dopada con Zn (muestras $\text{Zn}_{0.06}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4\text{-15}$ y $\text{Zn}_{0.017}\text{Fe}_{2.983}\text{O}_4\text{-15}$), los valores de incremento de temperatura son

semejantes a los de la magnetita sin dopar con el mismo tamaño de partícula (muestra Fe₃O₄-15-Cl) (comparar las figuras V.1.a,c con b,d y las figuras V.2.a,c con b,d).

V.1.3 Cálculo del SAR y evaluación de los resultados

Los valores del SAR, *Specific Absorption Rate*, se han calculado para todas las muestras según el método de la pendiente inicial (sección I.7.1) mediante la ecuación,

$$SAR = \frac{C_V}{m_{Fe}} \cdot \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)$$

donde C_v es la capacidad calorífica total que incluye además de la de la muestra y la del disolvente, la del contenedor y cualquier sustancia que pueda contribuir a la adsorción de calor. Sin embargo, la contribución del contenedor y de la

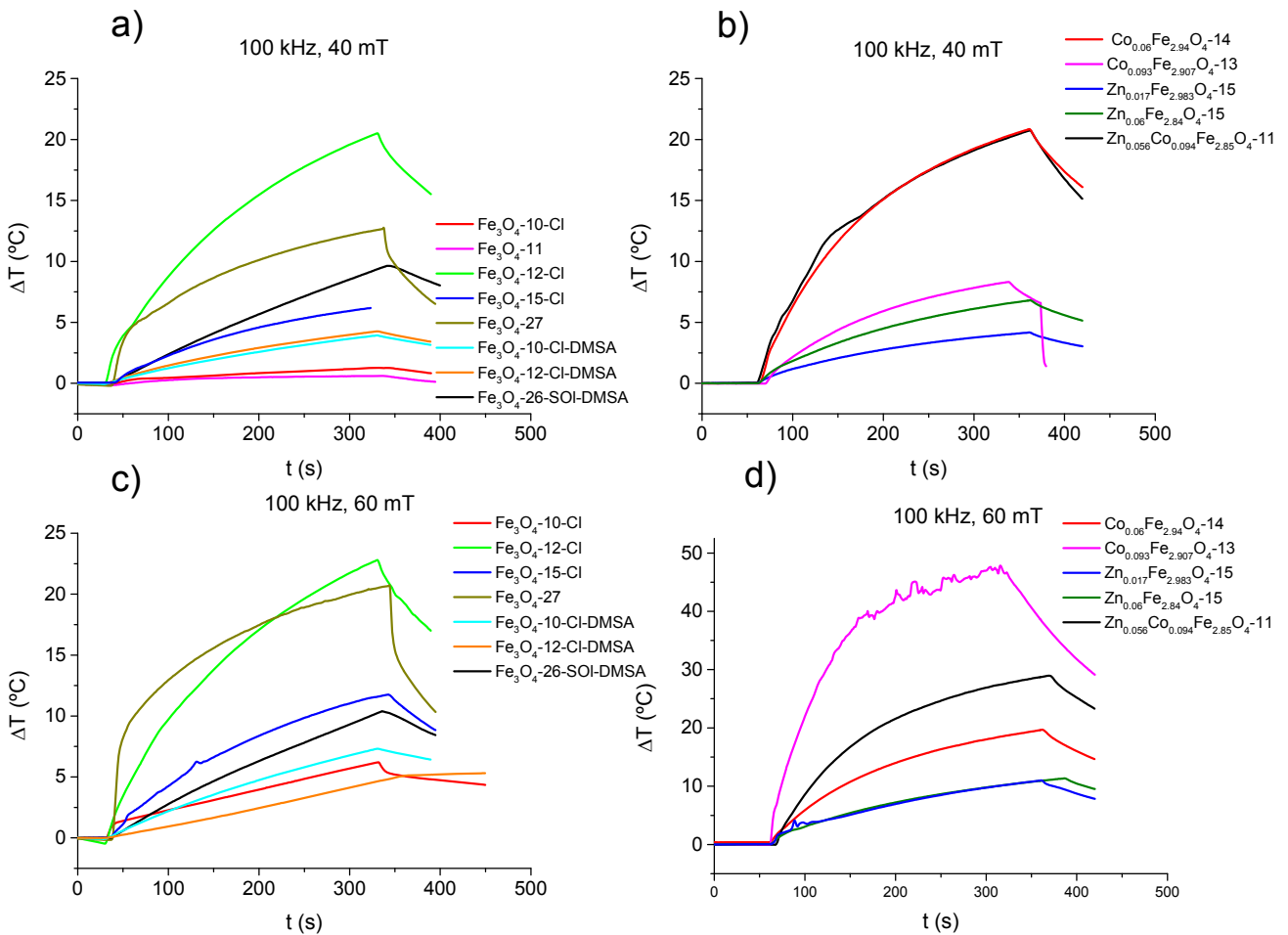


Figura V.1. Curvas de ΔT frente en función del tiempo a 100 kHz y 40 mT (a y b) y 60 mT (c y d).

muestra es despreciable frente a la capacidad calorífica del disolvente [10], que es la que se considera habitualmente.

Los valores de la capacidad calorífica para los disolventes utilizados son 4.186 J/gK para el agua y de 2.27 J/gK para el hexano [11]. m_{Fe} es la masa de hierro calculada a partir de la concentración de las muestras obtenidas por ICP (tabla V.2).

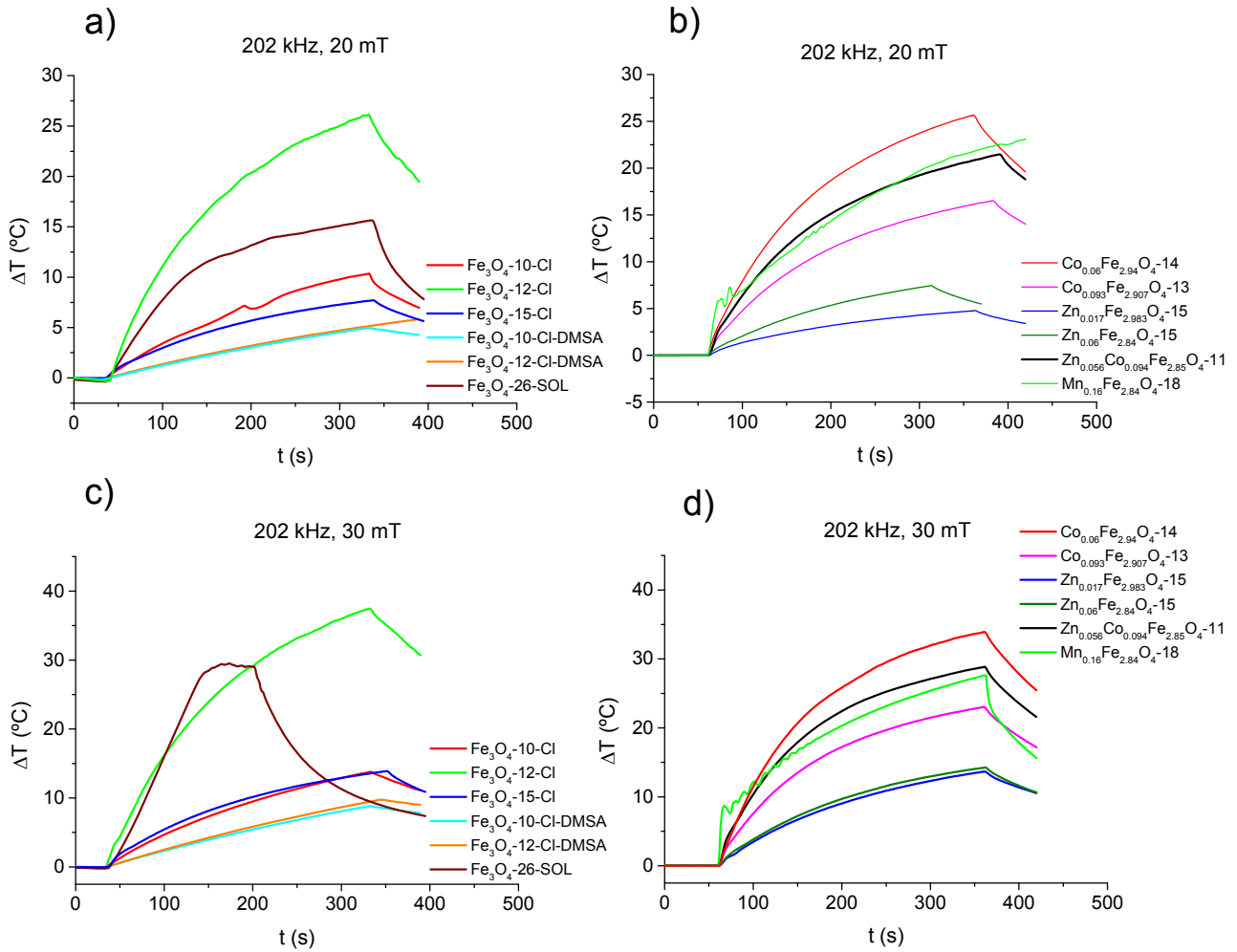


Figura V.2. Curvas de ΔT frente en función del tiempo a 202 kHz y 20 mT (a y b) y 30 mT (c y d).

La variación de la temperatura con respecto al tiempo se obtiene a partir de la pendiente de un ajuste lineal en la parte inicial de las curvas ΔT VS t donde la relación entre la temperatura y el tiempo es aproximadamente lineal. Se asume que la temperatura de la muestra es homogénea durante la aplicación del campo magnético y que el intervalo de tiempo Δt es suficientemente pequeño como para que las pérdidas de calor sean despreciables [12]. En la tabla V.2 se recogen los

valores del SAR calculados para todas las muestras medidas a diferentes frecuencias y campos.

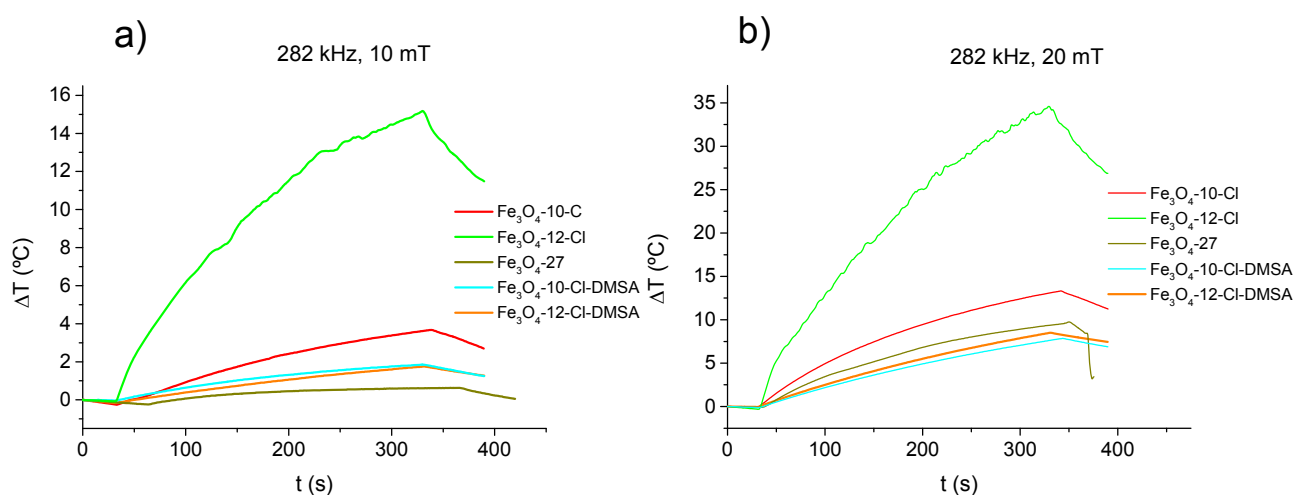


Figura V.3. Curvas de ΔT frente en función del tiempo a 282 kHz y 10 mT (a) y 20 mT (b).

En las figuras V.4-V.6 se representan los valores del SAR para todas las muestras, calculados a partir de las medidas de incremento de temperatura a diferentes frecuencias y campos.

Se observa en todos los casos un incremento del SAR al aumentar la intensidad del campo magnético alterno aplicado y la frecuencia, aunque estos factores no afectan de la misma forma a todas las muestras. Por ejemplo, las muestras $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-10-Cl}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-12-Cl}$ y $\text{Co}_{0.06}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4\text{-14}$ presentan los valores más altos para las frecuencias más altas, 202 kHz (figura V.2) y 282 kHz (figura V.3), mientras que las muestras $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-27}$ y $\text{Co}_{0.093}\text{Fe}_{2.907}\text{O}_4\text{-13}$ presentan valores más altos del SAR para los campos más altos, 40mT y 60 mT (figura V.1). En la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-12-Cl}$, se alcanzan valores próximos o superiores a 100 W/g para todas las frecuencias y en el mayor campo aplicado para esa frecuencia. Para esta muestra, la frecuencia del campo magnético alterno parece tener más influencia en el valor del SAR que la intensidad del campo. El diferente comportamiento de las muestras $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-10-Cl}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-12-Cl}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-27}$ se puede relacionar con el tamaño de las partículas, aunque en la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-12-Cl}$ a los valores más altos a cualquier campo y frecuencia deben contribuir también otros factores. Aunque en el rango de tamaños de partícula estudiados los

mecanismos de relajación de Néel y de Brown deben contribuir a la generación de calor (sección I.7.2), dependiendo del tamaño uno de ellos debe predominar. En partículas de magnetita, la relajación de Brown puede predominar para diámetros de 14-15 nm, aunque este rango puede ser más amplio (12-20 nm) dependiendo de la constante de anisotropía [13]. En las partículas más pequeñas, el mecanismo que predomina es la relajación de Néel, ya que las partículas no pueden girar por la resistencia que ofrece el disolvente, que es mayor al aumentar la viscosidad. El tiempo de relajación de las partículas pequeñas es corto, por lo que el máximo valor del SAR se debe obtener con altas frecuencias y campos bajos ($\omega\tau=1$). Como la magnetización disminuye al disminuir el tamaño de las partículas, en las partículas pequeñas el máximo valor del SAR debe ser bajo excepto en partículas con alta anisotropía. Sin embargo, en partículas de mayor tamaño y/o con disolventes de baja viscosidad, está favorecido el mecanismo de relajación de Brown con tiempos de relajación más largos. El valor máximo del SAR se debe obtener con frecuencias más bajas y campos altos, ya que las partículas de mayor tamaño tienen mayor magnetización y mayor momento [14][15].

En las muestras Fe_3O_4 -10-Cl, Fe_3O_4 -15-Cl y Fe_3O_4 -27, los valores de magnetización a 250 K son próximos (figura IV.1), y están de acuerdo con los valores del SAR. En la muestra Fe_3O_4 -12-Cl, la mayor eficiencia de calentamiento se puede atribuir a la mayor anisotropía de tamaño y forma (figura III.9.c,d), que da lugar a una mayor magnetización. En las muestras Fe_3O_4 -10-Cl y Fe_3O_4 -27, también se ha observado una cierta anisotropía de forma (figuras III.9.a,b y III.8.e-h), lo que puede justificar los valores altos del SAR de la muestra Fe_3O_4 -27, y más altos en la muestra Fe_3O_4 -10-Cl que en la muestra Fe_3O_4 -15-Cl.

De las muestras dopadas, las dopadas con Co presentan valores del SAR más altos que muestras sin dopar de tamaño de partícula semejante, cuando se utilizan los campos más altos. Esto se puede observar al comparar la muestra $\text{Co}_{0.06}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4$ -14 con las muestras Fe_3O_4 -10-Cl y Fe_3O_4 -15-Cl a 202 kHz (figura V.2) o las muestras $\text{Zn}_{0.056}\text{Co}_{0.094}\text{Fe}_{2.85}\text{O}_4$ -11 y $\text{Co}_{0.093}\text{Fe}_{2.907}\text{O}_4$ -13 con las muestras Fe_3O_4 -10-Cl y Fe_3O_4 -15-Cl a 100 kHz (figura V.1). Sin embargo, las

Tabla V.2. Muestras medidas, frecuencia, campo magnético alterno, masa de Fe y valor del SAR calculado.

Muestra	f (kHz)	H _{Ac} (mT)	[Fe] (mg/mL)	SAR (W/g)		
Fe ₃ O ₄ -10-Cl	100	20	4.5	6.6		
		40		29.6		
		60		23.8		
	202	20		29.3		
		30		40.8		
		10		7.7		
	282	20		42.0		
		20		27.8		
	Fe ₃ O ₄ -12-Cl	100		40	4.5	75.4
60			90.7			
20			115			
202		30	130			
		10	57.6			
		20	131			
Fe ₃ O ₄ -15-Cl		100	40	4.936		13.0
			60			25.4
		202	20			17.0
	30		33.1			
	40		3.1			
Fe ₃ O ₄ -27	100	40	4.13	150		
		60		446		
		10		4.1		
	282	20		29.5		
		20		231		
Fe ₃ O ₄ -26-SOL	202	30	1.276	877		
		20		6.8		
Fe ₃ O ₄ -10-Cl-DMSA	100	40	4.5	19.8		
		60		32.9		
		20		20.5		
	202	30		35.5		
		10		10.3		
		20		34.3		

Tabla V.2. Muestras medidas, frecuencia, campo magnético alterno, masa de Fe y valor del SAR calculado.

Muestra	f (kHz)	H _{Ac} (mT)	[Fe] (mg/mL)	SAR (W/g)		
Fe ₃ O ₄ -10-Cl	100	20	4.5	6.6		
		40		29.6		
		60		23.8		
	202	20		29.3		
		30		40.8		
		10		7.7		
	282	20		42.0		
		20		27.8		
	Fe ₃ O ₄ -12-Cl	100		40	4.5	75.4
60			90.7			
20			115			
202		30	130			
		10	57.6			
		20	131			
Fe ₃ O ₄ -15-Cl		100	40	4.936		13.0
			60			25.4
		202	20			17.0
	30		33.1			
	40		3.1			
Fe ₃ O ₄ -27	100	40	4.13	150		
		60		446		
		10		4.1		
	282	20		29.5		
		20		231		
Fe ₃ O ₄ -26-SOL	202	30	1.276	877		
		20		6.8		
Fe ₃ O ₄ -10-Cl-DMSA	100	40	4.5	19.8		
		60		32.9		
		20		20.5		
	202	30		35.5		
		10		10.3		
		20		34.3		

muestras dopadas con Zn, muestras $\text{Zn}_{0.06}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4$ -15 y $\text{Zn}_{0.017}\text{Fe}_{2.983}\text{O}_4$ -15, presentan valores semejantes a la muestra Fe_3O_4 -15-Cl.

El intercambio de Fe^{2+} por Zn^{2+} o Co^{2+} da lugar a un aumento en la magnetización con respecto a la magnetita, excepto en la muestra $\text{Co}_{0.06}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4$ -14 (figura IV.5) y este aumento de la magnetización debe dar lugar a valores más altos del SAR. Sin embargo, en las muestras dopadas con Zn los valores son próximos a los obtenidos con la magnetita. Probablemente, el bajo nivel de dopante es insuficiente para que el aumento de magnetización se refleje en los valores del SAR. En las muestras dopadas con Co, los valores más altos del SAR con

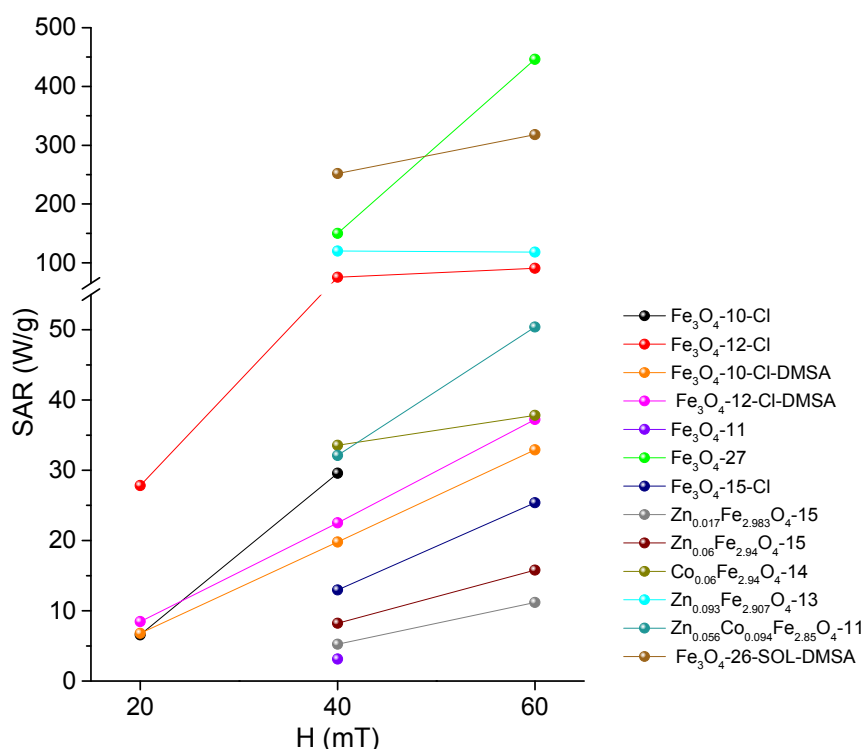


Figura V.4. Representación de los valores del SAR obtenidos a 100 kHz.

respecto a la magnetita de tamaño de partícula semejante, a 100 kHz (figura V.4) y a 202 kHz (figura V.4), se puede relacionar con la mayor anisotropía magnetocristalina asociada a la anisotropía del Co^{2+} [16,17].

Los valores del SAR calculados para las muestras funcionalizadas con DMSA, Fe_3O_4 -10-Cl-DMSA y Fe_3O_4 -12-Cl-DMSA, son ligeramente menores a cualquier frecuencia que los valores obtenidos para las correspondientes muestras estabilizadas con oleico, Fe_3O_4 -10-Cl y Fe_3O_4 -12-Cl. Las nanopartículas funcionalizadas con DMSA y las estabilizadas con oleico, están suspendidas en

agua y en hexano, respectivamente, por lo que los valores del SAR deben estar afectados por la viscosidad del disolvente [13], 0.890 mPa·s para el agua y 0.300 mPa·s para el hexano, a 25 °C. Además, los valores del diámetro hidrodinámico de las nanopartículas funcionalizadas con DMSA es menor que el de las partículas estabilizadas con oleico. Los valores del diámetro hidrodinámico se han obtenido mediante Dispersión Dinámica de LUZ, DLS (*Dynamic Light Scattering*), y se recogen en la tabla V.2, D_{DLS} , junto con los diámetros medidos por TEM, D_{TEM} (tabla III.1). Los diámetros obtenidos por DLS y la diferencia entre D_{DLS} y D_{TEM} , son menores para las muestras funcionalizadas con DMSA que para las estabilizadas con oleico, ya que la longitud de la cadena de ácido oleico es mayor que la dimensión mayor de la molécula de DMSA.

Tabla V.3. Diámetro medido por TEM, D_{TEM} , Diámetro obtenido por DLS, D_{DLS} y diferencia en porcentaje entre ambos valores.

Muestra	D_{TEM} (nm)	D_{DLS} (nm)	% Diferencia
Fe ₃ O ₄ -10-Cl	10.4	15.7	58
Fe ₃ O ₄ -12-Cl	12.4	18.2	54
Fe ₃ O ₄ -10-Cl-DMSA	10.4	11.2	13
Fe ₃ O ₄ -12-Cl-DMSA	12.4	13.5	14

Tanto por lo que se refiere a la viscosidad del disolvente, como por el menor diámetro hidrodinámico [13], en las muestras funcionalizadas con DMSA debe estar más favorecido el mecanismo de relajación de Néel con respecto a las muestras estabilizadas con oleico. Por tanto, en las muestras funcionalizadas, el máximo valor del SAR se debe obtener para altas frecuencias (tiempos de relajación cortos) y bajos campos. Sin embargo, como los valores de magnetización son más bajos que en las muestras estabilizadas (figura IV.20, tabla IV.6), los valores del SAR también son bajos.

Las muestras que presentan una mayor eficiencia de calentamiento son, Fe₃O₄-26-SOL, Fe₃O₄-26-SOL-DMSA, Fe₃O₄-27, Fe₃O₄-12-Cl, Mn_{0.16}Fe_{2.84}O₄-18 y Co_{0.093}Fe_{2.907}O₄-13.

Como ya se ha mencionado, los valores altos del SAR en las muestras Fe₃O₄-27, Fe₃O₄-12-Cl y Co_{0.093}Fe_{2.907}O₄-13, se pueden relacionar con la anisotropía

de forma de acuerdo con las imágenes de TEM (figuras III.8.e-h, III.9.c y d, III.10.a y b respectivamente). En algunas zonas de las muestras Fe_3O_4 -27 (figura III.8.f) y $\text{Co}_{0.093}\text{Fe}_{2.907}\text{O}_4$ -13 (figura III.10.a) se observan partículas aglomeradas, por lo que las interacciones entre partículas pueden afectar también a los valores del SAR.

La anisotropía de forma puede afectar de forma muy importante a la capacidad de calentamiento. Se ha encontrado que los valores del SAR de nanopartículas de magnetita de diferente morfología es más alta que en partículas esféricas de volumen semejante [14][18]. En partículas monodominio en las que el mecanismo de generación de calor predominante es la relajación de Néel, un aumento de la constante de anisotropía aunque sea pequeño, hace que aumente el tiempo de relajación. Como el valor máximo del SAR corresponde a las condiciones en las que $\omega\tau=1$, el aumento de τ permite que se consigan condiciones óptimas para el SAR utilizando más bajas frecuencias del campo aplicado, entre 100 y 300 kHz [13][17]. Además, el aumento de la anisotropía puede hacer que el tiempo de relajación se aproxime al que corresponde a la relajación Browniana, y si el mecanismo de Brown llega a ser predominante, la

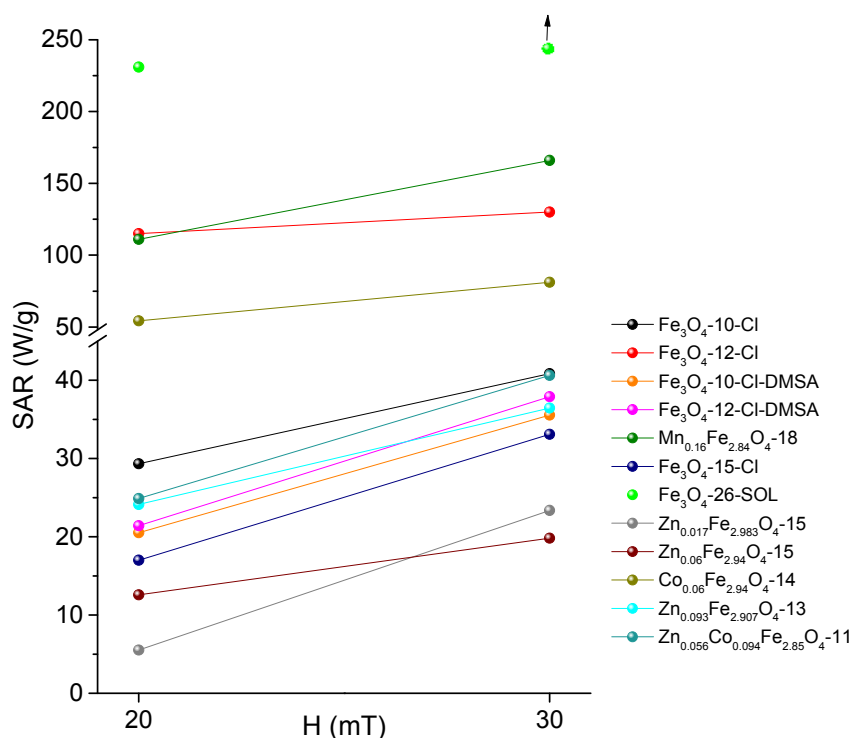


Figura V.5. Representación de los valores del SAR obtenidos a 202 kHz.

generación de calor por la rotación de la partícula en el fluido puede dar lugar a valores altos del SAR [17].

En las muestras Fe_3O_4 -26-SOL, Fe_3O_4 -26-SOL-DMSA y $\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4$ -18, además de la anisotropía de forma, deben afectar las interacciones entre partículas. Como se observa en las imágenes TEM, en la muestra Fe_3O_4 -26-SOL las partículas forman aglomerados con una morfología muy característica (figura III.22) y en la muestra $\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4$ -18 (figura III.12) aunque las partículas no están aglomeradas, el orden que se observa en muchas zonas sugiere interacciones dipolares magnéticas entre partículas.

Las interacciones dipolares entre partículas pueden afectar al poder de calentamiento positiva o negativamente, dependiendo de la orientación relativa de los momentos de las partículas individuales. Si la energía de la interacción dipolo-dipolo es superior a la energía térmica, la interacción puede dar lugar al ordenamiento de los momentos de las partículas en una dirección, pero si la interacción es débil, los momentos de las partículas que interactúan están desordenados [19]. Si las partículas se ordenan formando una cadena con los momentos orientados en la dirección de la cadena, la anisotropía uniaxial hace que aumente considerablemente la eficiencia de calentamiento [15]. Sin embargo, si los momentos de las partículas que forman un agregado están

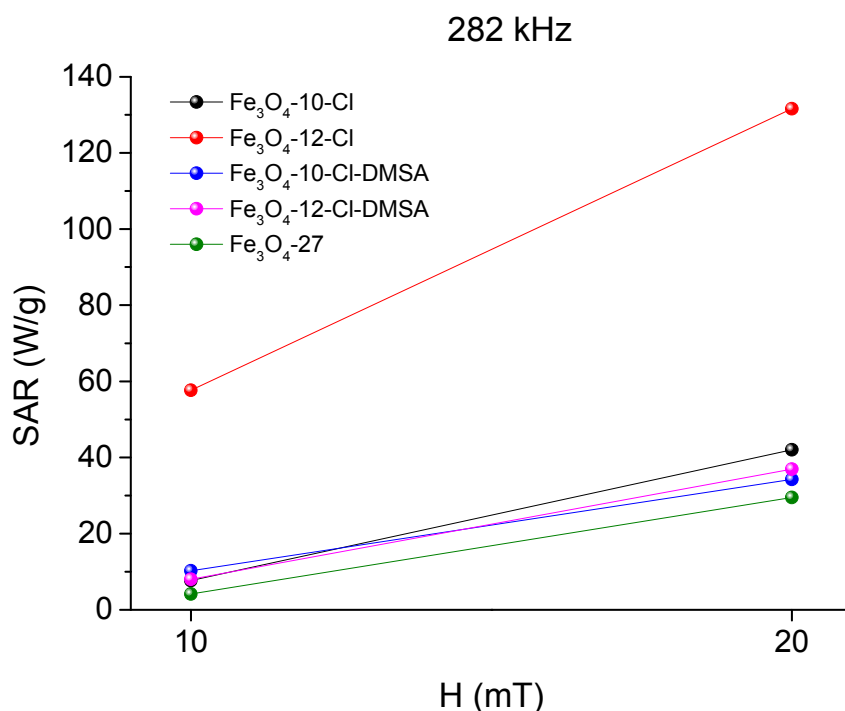


Figura V.6. Representación de los valores del SAR obtenidos a 282 kHz.

orientados al azar, la anisotropía se reduce y la eficiencia de calentamiento disminuye al aumentar el tamaño del agregado [20].

Se ha descrito la formación de cadenas de partículas de magnetita con sus momentos orientados en la dirección de la cadena [21], que dan lugar a valores del SAR varias veces superiores a los que se obtienen con las partículas independientes. El aumento en la eficiencia de calentamiento se ha relacionado con la orientación preferencial dentro de las cadenas, lo que produce anisotropía uniaxial, debido a las interacciones dipolares entre las cadenas.

El aumento de anisotropía parece ser también la causa del aumento en la capacidad de calentamiento de nanopartículas con forma elipsoidal [22]. Estas nanopartículas además de presentar alta anisotropía de forma, se reorientan en presencia del campo magnético, aumentando la anisotropía total del sistema y los valores del SAR.

Se ha encontrado también que el poder de calentamiento de nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ aumenta considerablemente cuando se forman agregados de partículas en forma de *nanoflowers* [19]. Estas *nanoflowers*, son monocristales *multicore* formados por partículas con la misma orientación cristalográfica y sus ejes de anisotropía alineados. El comportamiento colectivo de los *cores* parece ser responsable del aumento de la eficiencia de calentamiento respecto a las partículas individuales. En este caso se ha sugerido que el comportamiento colectivo de las partículas se debe no a interacciones dipolares, si no a interacciones de intercambio entre cationes superficiales de los *cores* en contacto.

La microestructura de la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-26-SOL}$, es muy parecida a la descrita para la muestra de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y también se ha observado continuidad de los planos cristalográficos dentro de los agregados (figura III.22), lo que indica interacciones entre partículas. Por el tamaño de las partículas, las interacciones dipolares deben ser importantes en esta muestra, como en la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-27}$. De acuerdo con el tamaño, los valores de magnetización son muy parecidos en ambas muestras, en la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-26-SOL}$ son solo ligeramente superiores. Sin embargo, la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-26-SOL}$ se ha preparado por síntesis hidrotermal, por lo que la superficie de las partículas no está estabilizada y se pueden dar interacciones superficiales de intercambio entre partículas en

contacto. Si la interacción entre las partículas da lugar al ordenamiento de los momentos de las partículas individuales, podría aumentar la anisotropía el sistema y, de acuerdo con trabajos previos, aumentaría los valores del SAR.

En la muestra $Mn_{0.16}Fe_{2.84}O_4$ -18, la superficie está estabilizada con los grupos oleato coordinados, por lo que las partículas no están en contacto (figura III.12) y las interacciones superficiales no deben ser importantes. De acuerdo con esto, aunque se ha observado coherencia en los planos cristalográficos de partículas próximas, esto ocurre en menor extensión que en la muestra Fe_3O_4 -26-SOL. En la muestra $Mn_{0.16}Fe_{2.84}O_4$ -18 las interacciones dipolares deben predominar y probablemente son responsables del ordenamiento de las partículas que se observa en muchas zonas de la muestra. En esta muestra, la anisotropía asociada a la forma de las partículas debe ser responsable de los valores del SAR observados, más altos que en otras muestras con tamaño de partícula semejante.

En ambas muestras, Fe_3O_4 -26-SOL y $Mn_{0.16}Fe_{2.84}O_4$ -18, la eficiencia de calentamiento se debe al comportamiento colectivo de las nanopartículas, que se puede relacionar con las interacciones entre partículas.

V.2 Efecto magnetocalórico

Las ferritas que cristalizan con el tipo estructural espinela con tamaño de partícula nanométrico presentan una transición de fase de segundo orden y poseen asociado un efecto magnetocalórico de intensidad variable a temperaturas superiores a la bloqueo [23]. El efecto magnetocalórico (EMC) que presentan estas ferritas ha sido objeto de estudios recientes y se han descritos varias composiciones que presentan EMC en un amplio rango de temperaturas que van desde 23 hasta 300K [24,25]. En el caso de Fe_3O_4 , $CoFe_2O_4$ y ferritas de zinc dopadas del tipo $Zn_{1-x}M_xFe_2O_4$ (Mn, Ni, Co) se ha observado que presentan un máximo de DS en torno a 300K [26-28]. En el caso de $ZnFe_2O_4$ con tamaños de partícula de 14 y 13,4 nm muestran valores de EMC de 0,3 y 0,2 J/KgK a 130 y 140 K respectivamente [29,30]. En el caso de nanopartículas de $ZnFe_2O_4$ obtenidas por molienda en un molino de bolas y métodos de co-precipitación se han observado valores de ΔS positivos que corresponden al

denominado efecto magnetocalórico inverso y ha sido atribuido a una transición metamagnética del tipo antiferromagnética-ferromagnética [31][32].

V.2.1 Determinación del efecto magnetocalórico

La determinación del efecto magnetocalórico (EMC) en diferentes muestras de ferrita con diferentes morfologías y tamaños de partícula, se ha llevado a cabo a partir de la obtención de la variación de entropía (ΔS) calculada de las curvas de magnetización en función del campo magnético y la temperatura utilizando las relaciones de Maxwell dadas en el capítulo I. Se ha medido el efecto magnetocalórico de muestras de magnetita con diferente tamaño de partícula y magnetita dopada con manganeso para evaluar la influencia de estos factores en el efecto magnetocalórico.

Se ha medido el efecto magnetocalórico de las muestras de Fe_3O_4 con diferente tamaño de partícula estabilizadas con ácido oleico y funcionalizadas con grupo amina y DMSA. En el caso de Fe_3O_4 -5.1-DMSA que presenta el tamaño de partícula más pequeño, pero posee una microestructura en forma de esferas que se encuentran agregadas por efecto del DMSA (figura III.18.a-b). La muestra Fe_3O_4 -6- NH_2 , cuya microestructura presenta nanopartículas agregadas que forman aglomerados con coherencia de los dominios cristalográficos (figura III.17) y cuyo diagrama de difracción de rayos X presenta máximos de difracción bien definidos (figura III.1). En el caso de la muestra Fe_3O_4 -9-H las partículas presentan forma irregular con diferentes morfologías y una distribución ancha de tamaños aglomeración entre partículas (figura III.20). En la muestra Fe_3O_4 -26-SOL, las nanopartículas, de 26 nm de diámetro medio y forma redondeada se encuentran aglomerados formando agregados de diferente tamaño. Las muestras de magnetita dopada con Mn en las que se ha estudiado el efecto magnetocalórico son las muestras $\text{Mn}_{0.42}\text{Fe}_{2.58}\text{O}_4$ -18 y MnFe_2O_4 -54-H. En las micrografías correspondientes a la muestra $\text{Mn}_{0.42}\text{Fe}_{2.58}\text{O}_4$ -18 (figura III.12) se observan nanopartículas con forma irregular que se encuentran aglomeradas formando anillos y la muestra MnFe_2O_4 -54-H (figura III.21) presenta nanopartículas con el tamaño medio más grande, una distribución ancha de tamaños y formas presentado además un cierto grado de aglomeración de nanopartículas.

V.2.2 Isotermas de magnetización

En la figura V.7 se recogen las curvas de magnetización frente al campo a diferentes temperaturas en las que se observa que la saturación se alcanza para las muestras Fe_3O_4 -26-SOL, $\text{Mn}_{0.42}\text{Fe}_{2.58}\text{O}_4$ -18, MnFe_2O_4 -54-H y Fe_3O_4 -6-NH₂ a las temperaturas más bajas a las que se han realizado las medidas y a campos magnéticos de 5 T. En el caso de las muestras Fe_3O_4 -9-H y Fe_3O_4 -5-DMSA no

se alcanza la saturación debido probablemente al tener los menores tamaños de partícula los espines cantedos en la superficie no se orientan en la dirección del campo aplicado y ello justificaría que el proceso de saturación no tenga lugar. Además estas dos muestras son las que presentan los valores más bajos de magnetización a 5 K y 5T que son de 69 y 65 emu/g para Fe_3O_4 -9-H y Fe_3O_4 -5-DMSA respectivamente. Los valores más altos de magnetización a la saturación que resulta ser de 105 emu/g, los presenta la muestra MnFe_2O_4 -54-H que supera el valor que presentan el Fe_3O_4 de tamaño micrométrico. El valor obtenido del momento a la saturación para la muestra Fe_3O_4 -6-NH₂ a 5K y 5T (Tabla 4.5 y figura IV.4b) resulta ser de 94 emu/g. Este valor es demasiado elevado para partículas de solo 6 nm y ello puede ser explicado teniendo en cuenta como se ha mencionado anteriormente que existe coherencia entre ellas lo que justificaría el elevado valor de la magnetización a la saturación obtenido para este material. En la figura V.8 se recogen las curvas M^2 frente a H/M que se conocen como diagramas de Arrott [33] para las diferentes muestras. De acuerdo con el criterio de Banerjee [34] una transición magnética es de primer orden cuando la pendiente de los diagramas de Arrott es negativa, siendo de segundo orden cuando es positiva. En el caso de las muestras estudiadas los diagramas de Arrott correspondientes presentan una pendiente positiva lo que indica que las transiciones del régimen ferrimagnético al superparamagnético son de segundo orden. Esta transición viene determinada por la temperatura de bloqueo, T_B , y como se discutió en el capítulo 4, mediante la representación de la distribución de barreras de energía, la T_B es la temperatura donde la mayoría las partículas pasan del régimen de bloqueo al régimen superparamagnético. Si la transición de un régimen a otro tiene lugar en un intervalo más o menos amplio

de temperaturas que depende en gran parte del diámetro medio de partículas que varía en un intervalo de tamaños lo que explica que sea una transición de segundo orden.

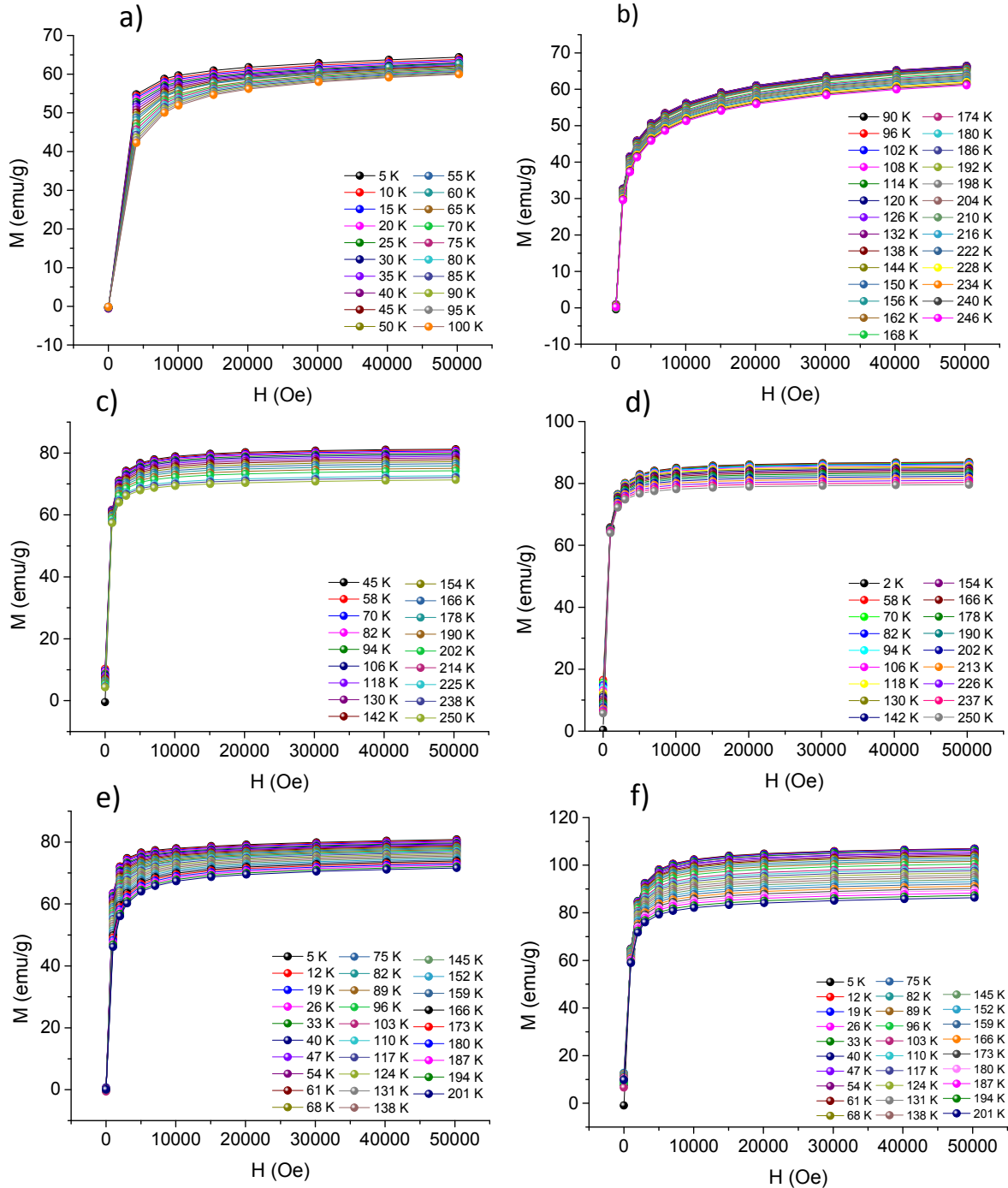


Figura V.7. Curvas M vs H de las muestras Fe_3O_4 -5-DMSA (a), Fe_3O_4 -9-H (b), Fe_3O_4 -6-NH₂ (c), Fe_3O_4 -26-SOL (d), $Mn_{0.42}Fe_{2.58}O_4$ -9 (e) y $MnFe_2O_4$ -54-H (f)

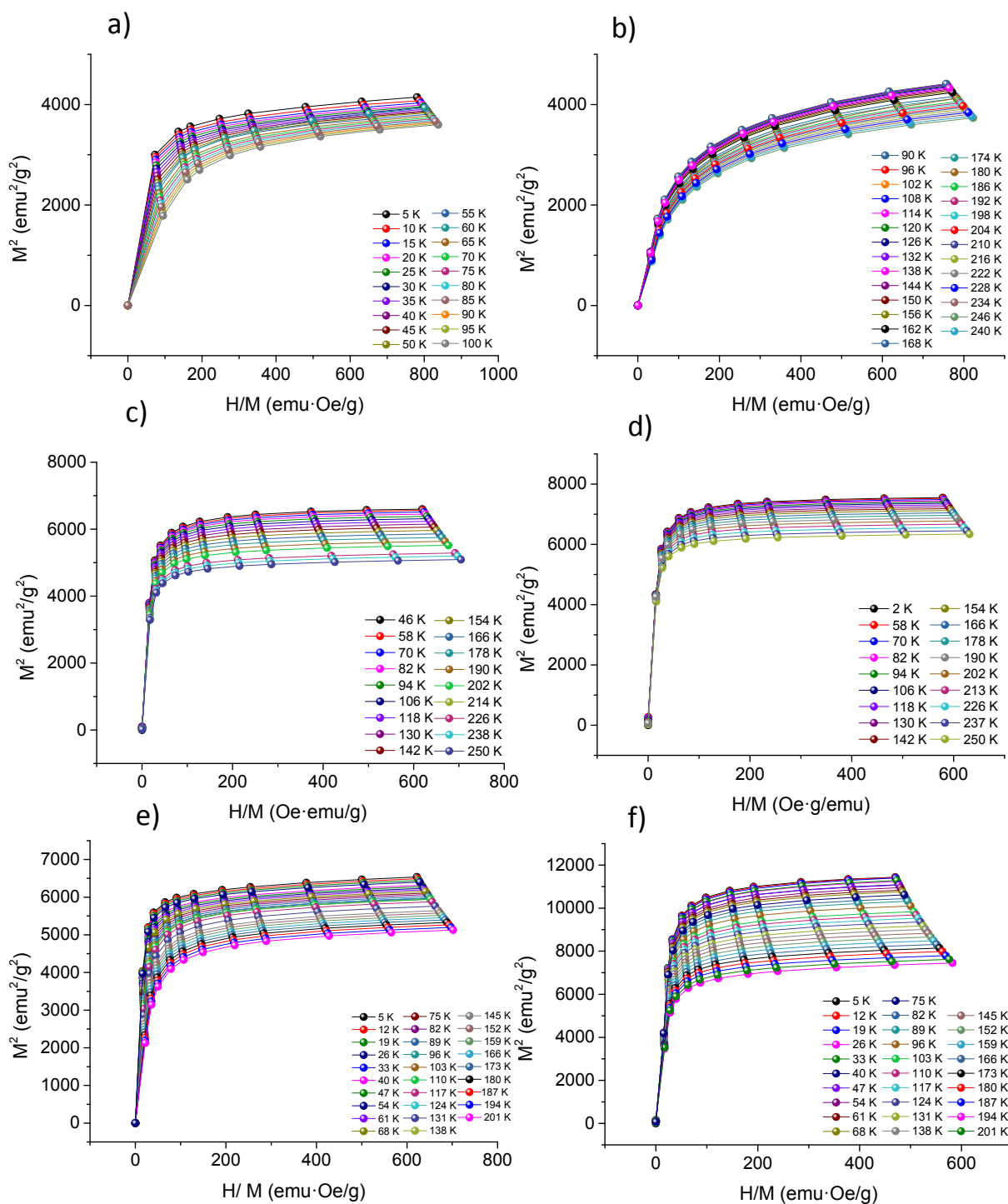


Figura V.8. Curvas M^2 vs H/M de las muestras Fe_3O_4 -5-DMSA (a), Fe_3O_4 -9-H (b), Fe_3O_4 -6-NH₂ (c), Fe_3O_4 -26-SOL (d), $\text{Mn}_{0.42}\text{Fe}_{2.58}\text{O}_4$ -9 (e) y MnFe_2O_4 -54-H (f)

V.2.2 Determinación de la variación de entropía, ΔS

En los sistemas superparamagnéticos, el mayor ΔS se encuentra en la transición entre el régimen ferrimagnético y el régimen superparamagnético y viene determinado por la temperatura de bloqueo T_B ; sin embargo, en el caso de las ferritas con tamaño de partícula nanométrico en la mayoría de los sistemas estudiados el valor máximo encontrado para ΔS se encuentra localizado a temperaturas muy superiores a la temperatura de bloqueo [35][36]. Por ello, los intervalos de temperaturas seleccionados en nuestro estudio de DS para cada muestra corresponden a rangos de temperaturas muy amplios en torno a la temperatura de bloqueo.

A partir de las curvas de magnetización frente al campo se ha determinado la variación de entropía, ΔS , en función de la temperatura a partir de las ecuaciones de Maxwell según la siguiente ecuación:

$$\Delta S (T, H) = \sum_j \frac{M_{i+1}(T_{i+1}, H_j) - M_i(T_i, H_j)}{T_{i+1} - T_i} \Delta H_j$$

donde M_i y M_{i+1} son las medidas de magnetización a las temperaturas T_i y T_{i+1} respectivamente para un campo magnético H_j . La variación de entropía, ΔS , incluye las contribuciones de red, electrónica y magnética.

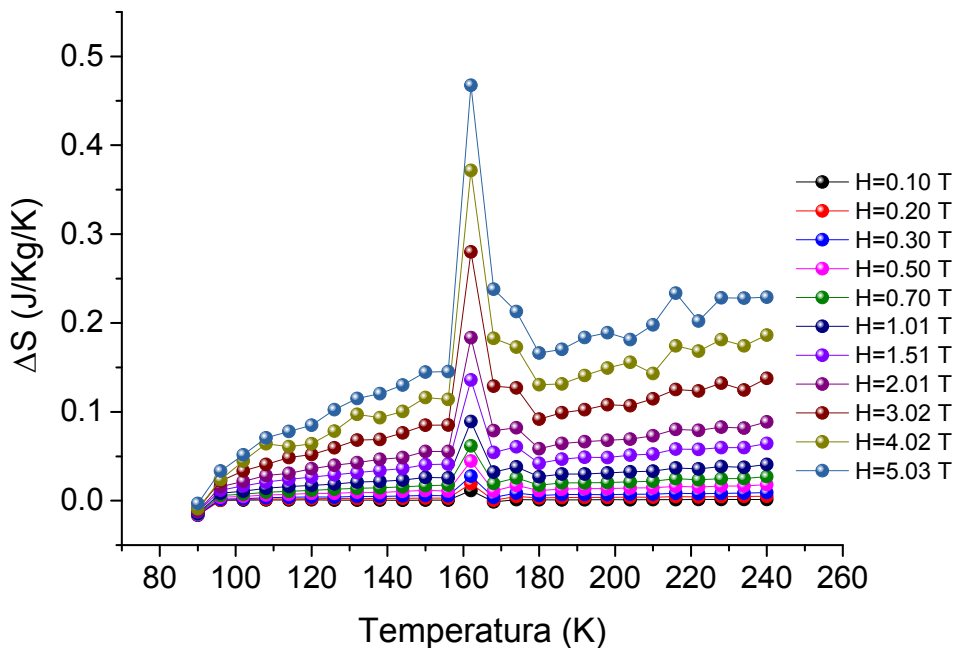


Figura V.9. Curva ΔS vs T de la muestra Fe_3O_4 -9-H.

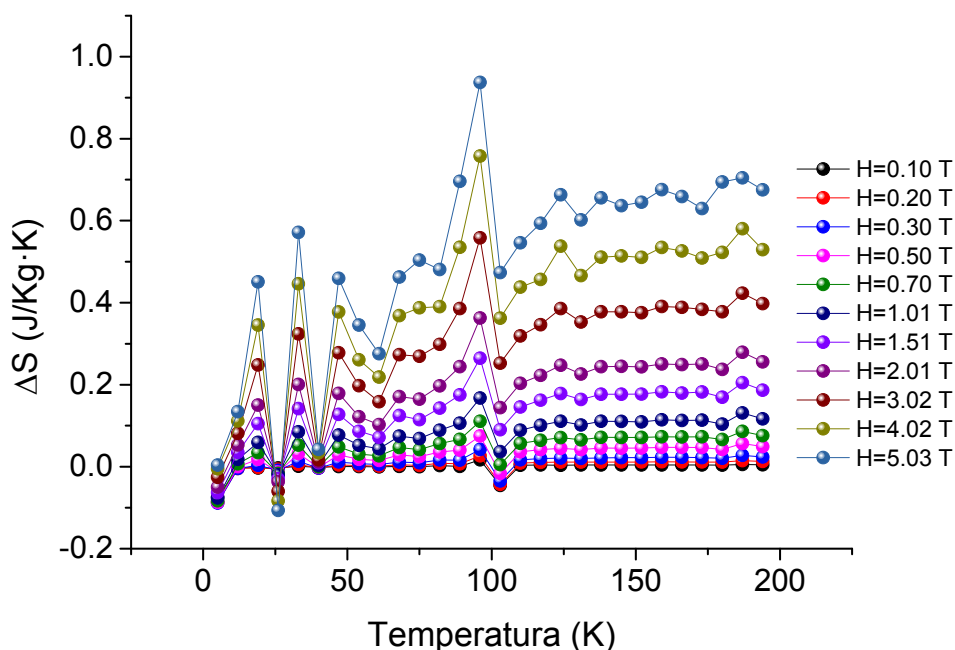


Figura V.10. Curva ΔS vs T de la muestra MnFe_2O_4 -54-H.

En las figuras V.9-14 se representan las curvas $-\Delta S$ frente a la temperatura de las diferentes muestras. La variación de entropía (ΔS) para las muestras Fe_3O_4 -9-H (figura V.9) y MnFe_2O_4 -54-H (figura V.10), presenta una evolución similar en ambos casos muestran un máximo de ΔS un máximo a 160 K y 96 K cuyos valores son próximos a las temperaturas de bloqueo estimadas para estos materiales que están en el rango de 100-150 K y 30-80K para las muestras Fe_3O_4 -9-H y MnFe_2O_4 -54-H respectivamente (Tabla IV.3). El valor de ΔS_{max} es de -0.45 J/KgK para la ferrita de Fe_3O_4 -9-H; mientras que en caso de la muestra MnFe_2O_4 -54-H dicho valor es de -0.95 J/KgK. Estas diferencias en los valores de ΔS se justifican teniendo en cuenta que el tamaño y la magnetización a la saturación de las partículas de la ferrita de manganeso son muy superiores a las que corresponden a la muestra de magnetita obtenida por síntesis hidrotermal con tamaño de partícula de 9nm (Tabla IV.3). A temperaturas superiores a la que aparece ΔS_{max} en ambos casos el valor de ΔS disminuye ligeramente y permanece constante hasta el límite superior en el que se han realizado las medidas. En ambos casos, a 240K se obtienen valores ΔS de -0.25 J/KgK para la magnetita de 9 nm; mientras que en el caso de MnFe_2O_4 -54-H el valor de ΔS a 240 K y 5T toma el valor de -0.65 J/KgK. A temperaturas inferiores

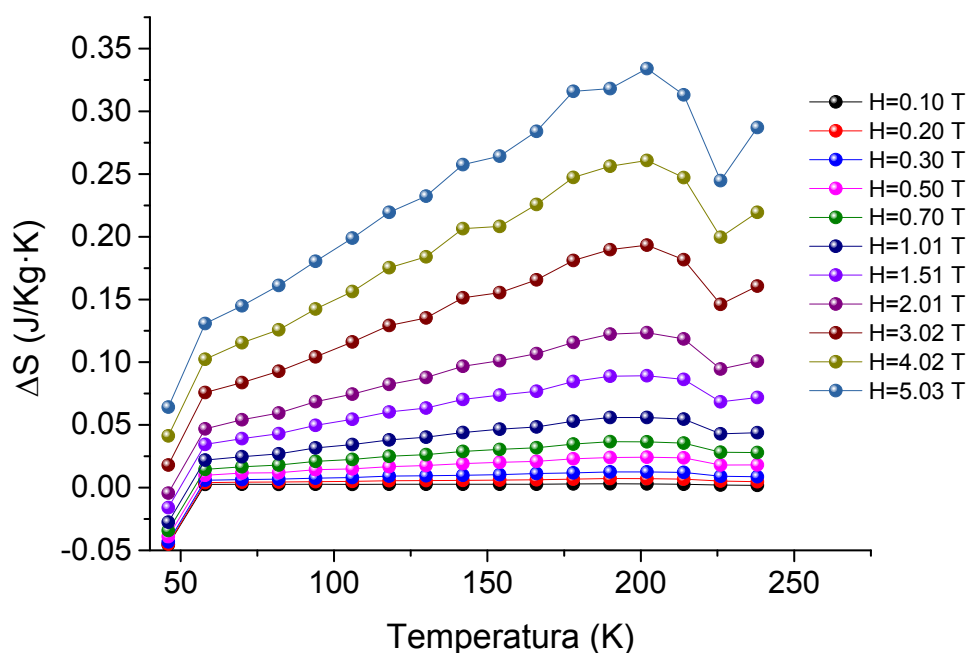


Figura V.11. Curva ΔS vs T de la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-6-NH}_2$.

a ΔS_{max} en el caso de la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-9-H}$, ΔS disminuye progresivamente alcanzando un valor de cero a 90 K para todos los campos. En el caso de la ferrita de manganeso la evolución mostrada a temperaturas inferiores ΔS_{max} , (figura VI.3) es más compleja y aunque a 5K ΔS se anula. La presencia de varios máximos en este intervalo de bajas temperaturas se debe, probablemente, a la distribución muy heterogénea en el tamaño de las nanopartículas como puede observarse en la figura III.21y que da lugar a un máximo ancho en la curva de susceptibilidad magnética ZFC (figura IV. 8.a).

En las Figuras V.11 y V.12 se recoge la variación de ΔS en función de la temperatura para las muestras $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-6-NH}_2$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-26-SOL}$ respectivamente. En ambos casos presentan un comportamiento similar en los que ΔS aumenta al aumentar la temperatura y el campo magnético alcanzándose un valor máximo de ΔS a 200K y a 5T en el caso de la magnetita funcionalizada con amina; mientras que en el caso de la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-26-SOL}$ el ΔS_{max} tiene lugar a 220 K y 5T. Los valores ΔS_{max} obtenidos en ambos casos son anchos lo que está de acuerdo con el carácter de segundo orden que presentan estos materiales como se ha comentado anteriormente a partir de los diagramas de Arrott, (Figura V.8.d)

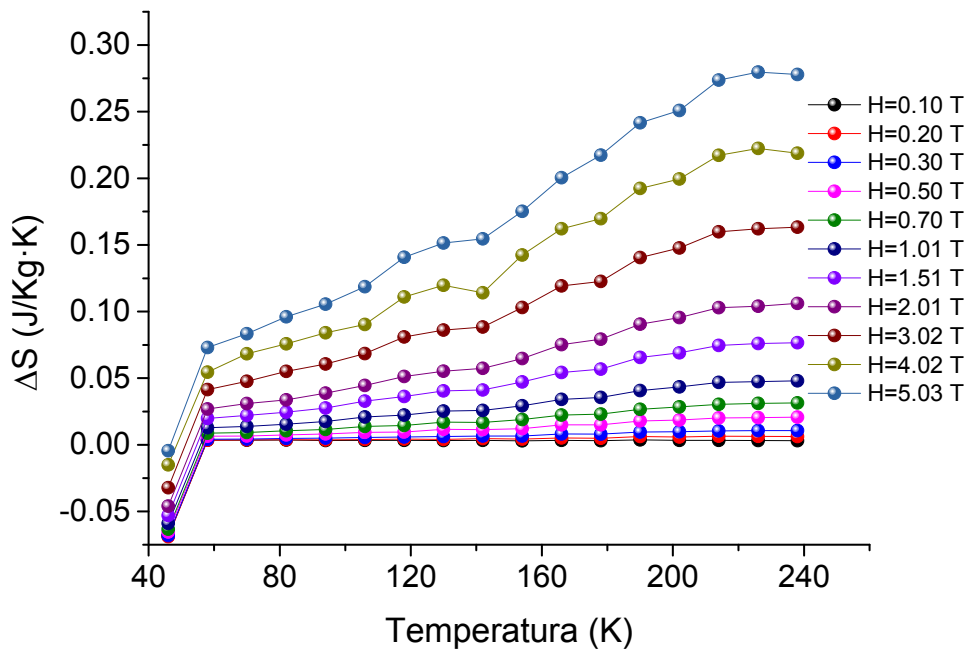


Figura V.12. Curva ΔS vs T de la muestra Fe_3O_4 -26-SOL.

La variación de ΔS en función de la temperatura a diferentes campos magnéticos para las ferritas Fe_3O_4 -5-DMSA y $\text{Mn}_{0.42}\text{Fe}_{2.58}\text{O}_4$ -9, se recogen en las figuras V.13 y V.14. En el caso de la ferrita funcionalizada con DMSA muestra valores de ΔS superiores 0.2 J/KgK para campos superiores a 2T en todo el rango de temperaturas a las que se han realizado las medidas. El valor ΔS_{max} localizado a 60 K resulta ser de 0.95 J/KgK a 5T, que es el valor más elevado en relación con las diferentes muestras incluidas en el presente estudio. Esto puede ser atribuido a la aglomeración de las partículas de pequeño tamaño (5nm) de las que está constituido este material. Por el contrario, la temperatura de 60K a la que aparece ΔS_{max} es la más pequeña mostrada por las muestras estudiadas y está de acuerdo con el valor de 16 K que corresponde a la temperatura de bloqueo que presenta este material (Figura IV.20, Tabla IV.6). Al disminuir la temperatura por debajo de 60K se observa una caída brusca en ΔS que incluso alcanza valores positivos a 55K fenómeno que corresponde al denominado efecto magnetocalórico inverso que en la bibliografía se ha atribuye frecuente a transiciones de fase antiferromagnética a ferromagnética [36]. En el caso que nos ocupa el origen de este valor negativo de ΔS no puede atribuirse a este tipo de transición ya que como indican las medidas de magnetización esta ferrita

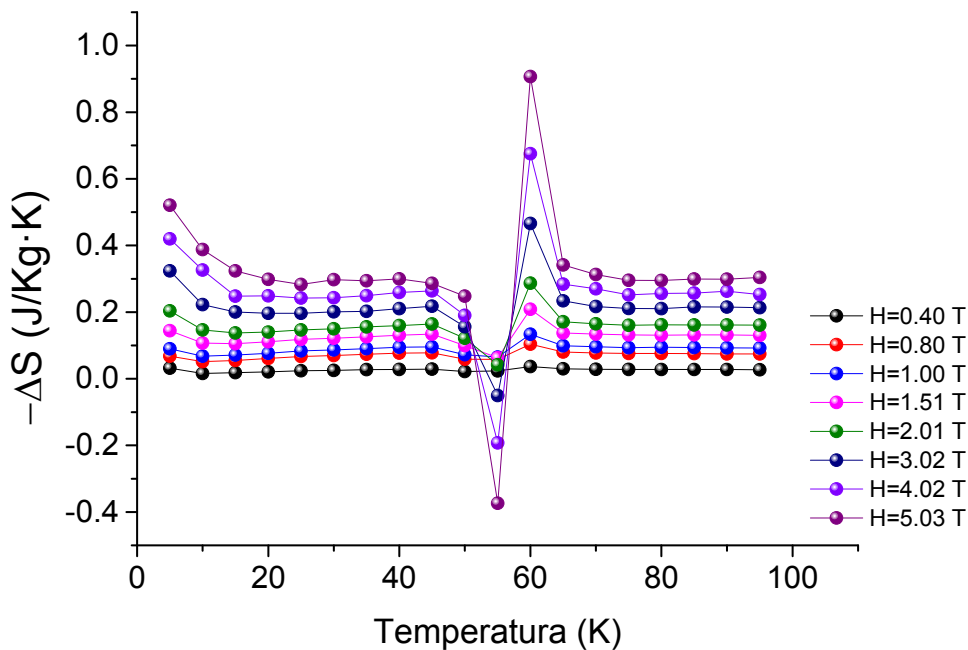


Figura VI.13. Curva ΔS vs T de la muestra Fe_3O_4 -5,1-DMSA.

funcionalizada con DMSA presenta ferromagnetismo en el rango de temperaturas y campos en el que se ha efectuado las medidas. Resultados análogos se han encontrado en ferritas de tamaño nanométrico y la presencia de este valor positivo en ΔS ha sido atribuido a una reorientación de espín que da lugar a una transición de la fase ferromagnética a la baja temperatura a otra fase también ferromagnética a al aumentar la temperatura [35, 37-39]. El campo magnético parece inducir dicha transición ya que el efecto aumenta al aumentar la intensidad de campo magnético. En dicha transición posiblemente jueguen un papel importante los espines localizados en la superficie de las nanopartículas. En el caso de la muestra $\text{Mn}_{0.42}\text{Fe}_{2.58}\text{O}_4$ -9 ΔS muestra un incremento progresivo al aumentar la temperatura hasta alcanzar un valor máximo, ΔS , de 0.37 J/KgK a 200K y 5T, que parece ser el inicio de un máximo ancho de ΔS cuyo valor ΔS_{max} estaría localizado a una temperatura superior a 200K. La anchura del máximo de acuerdo con la aglomeración que presentan estas partículas que están formando anillos. El mínimo en ΔS observado a 100 K de manera análoga al mostrado por la ferrita funcionalizada con DMSA puede ser atribuido a una transición de espín que da lugar una transición de una fase ferromagnética a otra a temperatura de 100K si bien la energía puesta en juego en este caso es menor que en el caso

de la muestra funcionalizada con DMSA y es compensada por el efecto magnetocalórico asociado dando como resultado un valor de $\Delta S=0$.

En general, los resultados obtenidos de la evaluación del efecto magnetocalórico ponen de manifiesto que las posibilidades de utilización de nanopartículas en refrigeración magnética requieren aumentar la magnetización lo que conllevaría un aumento considerable en ΔS_{\max} ya que la utilización de nanopartículas de ferritas con tamaño de partícula en el rango nanométrico permite obtener variaciones de entropía en un rango amplio de temperatura en torno y por encima de la temperatura de bloqueo. Otra causa de la disminución de la magnetización es la capa superficial de espines cantedos y las interacciones entre partículas; la introducción de las nanopartículas de magnetita en una matriz de sílice a modo de *core-shell* podría disminuir estos dos factores [40].

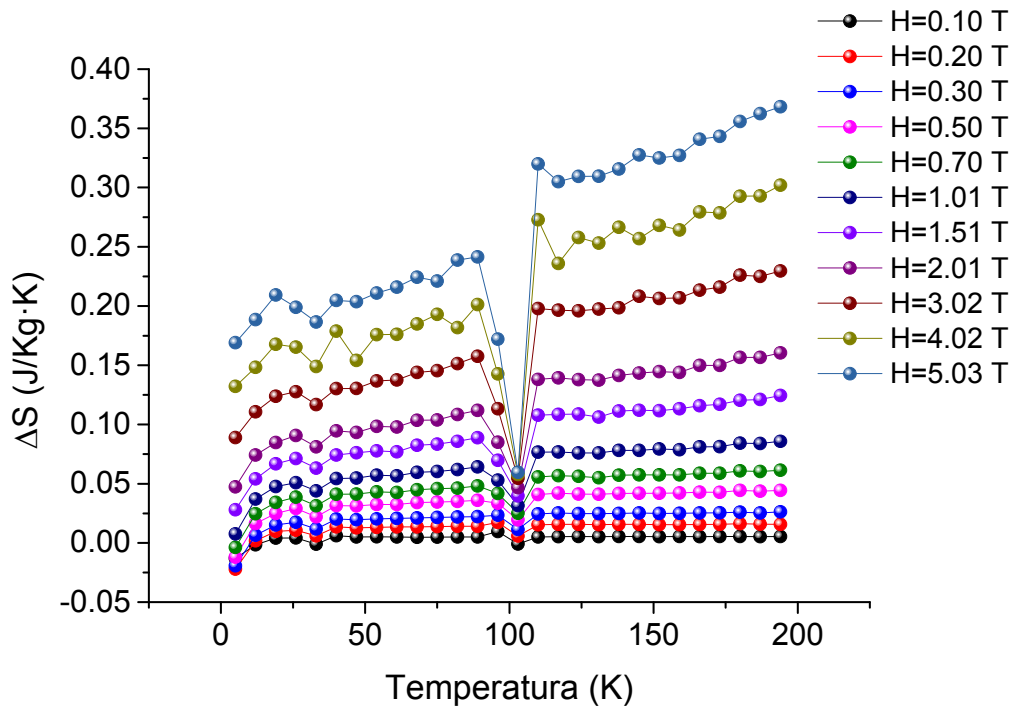


Figura VI.7. Curva ΔS vs T de la muestra $\text{Mn}_{0.42}\text{Fe}_{2.58}\text{O}_4-9$

V.3 Bibliografía

- [1] Ziba Hedayatnasab, Faisal Abnisa, Wan Mohd Ashri Wan Daud, “Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application”, *Materials and Design*, **123**, 174–196, 2017.
- [2] Beatriz Sanz, M. Pilar Calatayud, Teobaldo E. Torres, Mónica L. Fanarraga, M. Ricardo Ibarra, Gerardo F. Goya, “Magnetic hyperthermia enhances cell toxicity with respect to exogenous heating”, *Biomaterials*, **114**, 62-70, 2017.
- [3] P. Appa Rao, K. Srinivasa Rao, T.R.K. Pydi Raju, Govinda Kapusetti, Mounika Choppadandi, M. Chaitanya Varma, K.H. Rao, “A systematic study of cobalt-zinc ferrite nanoparticles for selfregulated magnetic hyperthermia”, *Journal of Alloys and Compounds*, **794**, 60-67, 2019.
- [4] Lijun Xie, Ruifen Jiang, Fang Zhu, Hong Liu, Gangfeng Ouyang, “Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation”, *Anal. Bioanal. Chem.*, **406**, 377–399, 2014.
- [5] Ivan Conde-Leboran, Daniel Baldomir, Carlos Martínez-Boubeta, Oksana Chubykalo-Fesenko, María del Puerto Morales, Gorka Salas, David Cabrera, Julio Camarero, Francisco J. Teran, David Serantes, “A Single Picture Explains Diversity of Hyperthermia Response of Magnetic Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 15698–15706, 2015.
- [6] Eva Natividad and Irene Andreu, “Characterization of Magnetic Hyperthermia in Magnetic Nanoparticles”, *Magnetic characterization Techniques for nanomaterials*, C.S.S.K Kumar (Ed.), capítulo 8. Springer-Verlag. Berlin. 2017
- [7] Leena Mohammed, Hassan G. Goma, Doaa Ragab, Jesse Zhu, “Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review”, *Particuology*, **30**, 1–14, 2017.
- [8] E. A. Périgo, G. Hemery, O. Sandre, D. Ortega, E. Garaio, F. Plazaola, F. J. Teran, “Fundamentals and advances in magnetic hyperthermia”, *Appl. Phys. Rev.*, **2**, 041302 2015.
- [9] K. D. Bakoglidis, K. Simeonidis, D. Sakellari, G. Stefanou, M. Angelakeris “Size-Dependent Mechanisms in AC Magnetic Hyperthermia Response of Iron-Oxide Nanoparticles”, *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, **48**, 4, 2012.
- [10] R. R. Wildeboer, P Southern, Q. A. Pankhurst, “On the reliable measurement of specific absorption rates and intrinsic loss parameters in magnetic hyperthermia materials”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47**, 495003, 2014.
- [11] W. M. Haynes, “CRC Handbook of Chemistry and Physics”, Editor-in-Chief, 97th Edition 2016-2017, 5-22.

- [12]. Irene Andreu, Eva Natividad, "Accuracy of available methods for quantifying the heat power generation of nanoparticles for magnetic hyperthermia", *Int. J. Hyperthermia*, **29**, 739–751, 2013.
- [13] Alison E. Deatsch, Benjamin A. Evans, "Heating efficiency In magnetic nanoparticle hyperthermia", *J. Magn. Magn. Mater.*, **354**, 163–172, 2014.
- [14] Z. Nemati, J. Alonso, L. M. Martínez, H. Khurshid, E. Garaio, J. A. García, M.H. Phan, H. Srikanth, "Enhanced Magnetic Hyperthermia in Iron Oxide Nano-Octopods: Size and Anisotropy Effects" *J. Phys. Chem. C*, **120**, 8370-8379, 2016.
- [15] Eric C. Abenojar, Sameera Wickramasinghe, Jesbaniris Bas-Concepcion, Anna Cristina S. Samia, "Structural effects on the magnetic hyperthermia properties of iron oxide nanoparticles", *Progress in Natural Science: Materials International*, **26**, 440–448, 2016.
- [16] D. M. Paige, B. Szpunar, B. K. Tanner, "The magnetocrystalline anisotropy of cobalt," *J. Magn. Magn. Mater.*, **44**, 3, 239–248, 1984.
- [17] Ihab M. Obaidat, Bashar Issa, and Yousef Haik, "Magnetic Properties of Magnetic Nanoparticles for Efficient Hyperthermia," *Nanomaterials*, **5**, 63–89, 2015.
- [18] Raja Das, Javier Alonso, Zohreh Nemati Porshokouh, Vijaysankar Kalappattil, David Torres, Manh-Huong Phan, Eneko Garaio, José Ángel García, Jose Luis Sánchez Llamazares, and Hariharan Srikanth, "Tunable High Aspect Ratio Iron Oxide Nanorods for Enhanced Hyperthermia", *J. Phys. Chem. C*, **120**, 10086–10093, 2016.
- [19] Lénaïc Lartigue, Pierre Hugouenq, Damien Alloyeau, Sarah P. Clarke, Michael Lévy, Jean-Claude Bacri, Rana Bazzi, Dermot F. Brougham, Claire Wilhelm, Florence Gazeau, "Cooperative Organization in Iron Oxide Multi-Core Nanoparticles Potentiates Their Efficiency as Heating Mediators and MRI Contrast Agents", *Acs Nano*, **6**, 10935-10949, 2012.
- [20] Diego F. Coral, Pedro Mendoza Zélis, Marzia Marciello, María del Puerto Morales, Aldo Craievich, Francisco H. Sánchez, and Marcela B. Fernández van Raap, "Effect of Nanoclustering and Dipolar Interactions in Heat Generation for Magnetic Hyperthermia", *Langmuir*, **32**, 1201-1213, 2016.
- [21] David Serantes, Konstantinos Simeonidis, Makis Angelakeris, Oksana Chubykalo-Fesenko, Marzia Marciello, María del Puerto Morales, Daniel Baldomir, Carlos Martinez-Boubeta, "Multiplying Magnetic Hyperthermia Response by Nanoparticle Assembling", *J. Phys. Chem. C*, **118**, 5927–5934, 2014.
- [22] Konstantinos Simeonidis, M. Puerto Morales, Marzia Marciello, Makis Angelakeris, Patricia de la Presa, Ana Lazaro-Carrillo, Andrea Tabero, Angeles Villanueva, Oksana Chubykalo-Fesenko, David Serantes, "In-situ particles reorientation

- during magnetic hyperthermia application: Shape matters twice”, *Sci. Rep.*, **6**, 38382, 2016.
- [23] V. G. de Paula, L. M. da Silva, A. O. dos Santos, R. Lang, L. Otubo, A. A. Coelho, L. P. Cardoso, “Magnetocaloric effect and evidence of superparamagnetism in GdAl₂ nanocrystallites: A magnetic-structural correlation” *Phys. Rev. B*, **93**, 094427, 2016.
- [24] Sayan Chandra, Anis Biswas, Hafsa Khurshid, Wanfeng Li, G C Hadjipanayis, Hariharan Srikanth, “Magnetic entropy change in core/shell and hollow nanoparticles” *J. Phys. Condens. Matter.*, **25**, 426003, 2013.
- [25] J.M. Pastor, J.I. Pérez Landazábal, C. Gómez Polo, V. Recarte, S. Larumbe, R. Santamarta, M. Fernandes Silva, E. A. Gómez Pineda, A. A. Winkler, M. K. Lima, “Entropy change linked to the magnetic field induced Morin transition in Hematite nanoparticles” *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 063102, 2012.
- [26] P. Poddar, Gass, D. J. Rebar, S. Srinath, H. Srikanth, S. A. Morrison, E. E. Carpenter, “Magnetocaloric effect in ferrite nanoparticles” *J. Magn. Magn. Mater.*, **307**, 227, 2006.
- [27] N. Chau, N. K. Thuan, D. L. Minh, N. H. Luong, “Effects of Zn content on the magnetic and magnetocaloric properties of Ni-Zn ferrites”, *VNU J. Sci. Mathematics-Phys.*, **24**, 155-162, 2008.
- [28] V. Chaudhary, R. V. Ramanujan, “Iron Oxide-based Magnetic Nanoparticles for High Temperature Span Magnetocaloric Applications” *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1708**, 2014.
- [29] J. Gass, H. Srikanth, N. Kislov, S.S. Srinivasan, Y. Emirov, “Magnetization and magnetocaloric effect in ball-milled zinc ferrite powder” *J. Appl. Phys.* **103**, 07B309, 2008.
- [30] J.H. Cho, S. Gil Ko, Y. Ahn, “Magnetic Entropy Change in Zinc-Ferrite Nanoparticles Synthesized by Using a Sonochemical Method” *J. Korean Phys. Soc.*, **53**, 746-749, 2008.
- [31] C. Vázquez Vázquez, M. Lovelle, C. Mateo, M. A. López Quintela, M.C. Buján Nuñez, D. Serantes, D. Baldomir, J. Rivas, “Magnetocaloric effect and size-dependent study of the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles prepared by solvothermal synthesis” *Phys. Stat. Sol. (a)*, **205**, 1358-1362, 2008.
- [32] Prabhakaran Thandapani, Mangalaraja Ramalinga Viswanathan, Juliano C. Denardin, “Magnetocaloric Effect and Universal Curve Behavior in Superparamagnetic Zinc Ferrite Nanoparticles Synthesized via Microwave Assisted Co-Precipitation Method”, *Phys. Status Solidi A*, **215**, 1700842, 2018.

- [33] Anthony Arrott, John E. Noakes, "Approximate Equation of State For Nickel Near its Critical Temperature", *Phys. Rev. Lett.*, **19**, 786, 1967.
- [34] B.K. Banarjee, "On a generalised approach to first and second order magnetic transitions" *Phys. Lett.*, **12**, 16-17, 1964.
- [35] J. Gass, "Functional Magnetic Nanoparticles, Graduate Thesis and Dissertations", University of Florida (2012). <http://scholarcommons.usf.edu/etd/4047>.
- [36]. Q. Zhang, F. Guillou, A. Wahl, Y. Bréard , V. Hardy, "Coexistence of inverse and normal magnetocaloric effect in A-site ordered NdBaMn₂O₆" , *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 242506, 2010.
- [37] Thorsten Krenke, Eyüp Duman, Mehmet Acet, Eberhard F. Wassermann, Xavier Moya, Lluís Mañosa, Antoni Planes, "Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-Sn alloys", *Nat. Mater.*, **4**, 6, 450-454, 2005.
- [38] A. Rostamnejadi, M. Venkatesan, J. Alaria, M. Boese, P. Kameli, H. Salamati, J. M. D. Coey, "Conventional and inverse magnetocaloric effects in La_{0.45}Sr_{0.55}MnO₃ nanoparticles" *J. Appl. Phys.*, **110**, 043905, 2011.
- [39] Ajaya K Nayak, K G Suresh, A K Nigam, "Giant inverse magnetocaloric effect near room temperature in Co substituted NiMnSb Heusler alloys", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 035009, 2009.
- [40] S. Burianova, J. Poltiero-Vejpravova, P. Holec, y J. Plocek, "Magnetocaloric phenomena in Mg-ferrite nanoparticles", *J. Phys.: Conf. Ser.*, **200**, 072015, 2010.

VI. CONCLUSIONES

En este trabajo se han preparado nanopartículas de composición Fe_3O_4 y $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M: Zn, Mn, Co) estabilizadas con ácido oleico y algunas nanopartículas de Fe_3O_4 se han funcionalizado con grupos ácido, amino y tiol. Se han preparado también nanopartículas de composición Fe_3O_4 y MnFe_2O_4 utilizando el método solvotermal. La caracterización estructural y morfológica se ha realizado mediante difracción de Rayos X y Microscopía electrónica de transmisión. En las muestras estabilizadas con ácido oleico, se ha estudiado la interacción de los cationes superficiales con las moléculas coordinadas mediante espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico.

Se han estudiado las propiedades magnéticas a partir de medidas de susceptibilidad y magnetización y se ha analizado el efecto de la composición, el tamaño de las partículas, la funcionalización y las interacciones entre partículas en el comportamiento magnético.

Se han seleccionado algunas muestras en las que se ha estudiado el efecto magnetocalórico y mediante medidas de hipertermia, se ha analizado la eficiencia de las nanopartículas como generadoras de calor.

Del conjunto de resultados se pueden deducir las siguientes conclusiones:

- La descomposición térmica de precursores en disolventes de alto punto de ebullición ha permitido obtener nanopartículas de magnetita y magnetita dopada con Zn, Co y Mn, con tamaño de partícula entre 4 y 27 nanómetros, con buena cristalinidad y distribución de tamaños que se ensanchan para diámetros de partículas superiores a 10 nm aproximadamente.
- La naturaleza de los precursores, disolvente y tiempo de síntesis son factores que afectan al tamaño de las nanopartículas. Disolventes con mayor punto de ebullición, cloruros metálicos como precursores del catión divalente y tiempos más largos dan lugar a partículas de mayor tamaño. Utilizando benciléter y cloruro de Fe (II), se han obtenido partículas de tamaños entre 10 y 18 nm, mientras que las obtenidas utilizando feniléter y sin precursor de Fe (II) tienen diámetros que varían entre 4 y 7 nm.
- En las nanopartículas estabilizadas con ácido oleico, los grupos oleato actúan como quelantes en las partículas con diámetro menor de 10 nm y al aumentar el tamaño aumenta la proporción de grupos carboxilato que actúan como bidentado puente. En las muestras dopadas, la interacción es de tipo

monodentado. En todas las muestras los ligandos oleato forman una monocapa en la superficie de las partículas. En las partículas funcionalizadas con grupos ácido, el carácter bifuncional de las moléculas de ligando permiten que una molécula se coordine a dos partículas diferentes, lo que favorece la agregación.

En las partículas funcionalizadas con DMSA y tamaño inferior a 10 nm, se forman enlaces S-S interparticulares, mientras que en partículas de mayor tamaño los enlaces disulfuro son intraparticulares. En el primer caso se favorece la agregación, pero los enlaces S-S intraparticulares favorecen la formación de una multicapa de moléculas coordinadas y la separación de las partículas.

- En todas las muestras, las nanopartículas tienen comportamiento superparamagnético a temperaturas superiores a la de bloqueo, como indican las curvas de susceptibilidad.

- En las nanopartículas de magnetita estabilizadas con ácido oleico, la susceptibilidad magnética, magnetización, temperatura de bloqueo y campo coercitivo aumentan al aumentar el tamaño, ya que en este sentido aumenta el número de portadores de momento acoplados y disminuye el número de espines cantedos en la superficie de las partículas. Los valores de T_B varían entre 10 300 K y los de H_c entre 66 y 300 Oe.

- En las nanopartículas con diámetros mayores de 10 nm, la capa de oleico es insuficiente para estabilizar la superficie y las interacciones dipolares afectan a la distribución de temperaturas de bloqueo y al campo coercitivo.

- El momento superparamagnético aumenta al aumentar el tamaño de las partículas, pero si las partículas interactúan se ensancha la distribución de barreras de energía y las partículas se incorporan al régimen superparamagnético en un rango más amplio de temperaturas.

- La sustitución de Fe^{2+} por Zn^{2+} en la subred de tetraedros, obliga a que cationes Fe^{3+} pasen a ocupar huecos octaédricos, lo que da lugar a un aumento de la magnetización con respecto a la magnetita (3.82 MB en la muestra $Zn_{0.056}Co_{0.094}Fe_{2.85}O_4$ -11 frente a 3.45 MB para la muestra Fe_3O_4 -15-Cl). Sin embargo, la sustitución de Fe^{2+} por Co^{2+} da lugar a un aumento o a una disminución de la magnetización, dependiendo de que los cationes Co^{2+} entren en la subred octaédrica o en los tetraedros.

- Los valores más altos de magnetización en muestras de magnetita se ha encontrado en nanopartículas agregadas en las que las interacciones superficiales de intercambio favorecen la coherencia cristalográfica y rebajan la anisotropía superficial (muestras Fe_3O_4 -26-SOL y Fe_3O_4 -6- NH_2).
- La funcionalización con DMSA, puede favorecer la agregación o mantener separadas las partículas, dependiendo de que esté favorecida la formación de enlaces S-S interparticulares o intraparticulares respectivamente, dependiendo de la relación superficie/volumen. En el primer caso (muestra Fe_3O_4 -5.1-DMSA) se rebaja la anisotropía superficial y aumenta la magnetización. En el segundo caso, (muestras Fe_3O_4 -10-CI-DMSA y Fe_3O_4 -12-CI-DMSA) la formación de una multicapa de moléculas de DMSA aumenta el espesor de la capa superficial desordenada.
- La mayor eficiencia de calentamiento se ha encontrado en nanopartículas que presentan alta anisotropía de forma (muestras Fe_3O_4 -12-CI, Fe_3O_4 -27 y $\text{Mn}_{0.16}\text{Fe}_{2.84}\text{O}_4$ -18) o en agregados, debido al comportamiento colectivo de las partículas que se puede relacionar con las interacciones y la anisotropía total del sistema (muestra Fe_3O_4 -26-SOL).
- Las nanopartículas de ferrita preparadas presentan variaciones de entropía en un rango amplio de temperaturas, mucho más altas que la temperatura de bloqueo. El valor más alto de ΔS_{max} obtenido es de - 0.95J/KgK a 5 T y 100 K para la muestra MnFe_2O_4 -54-H.

VII. APÉNDICE



Álvaro Delgado Cabello

Generado desde: Editor CVN de FECYT

Fecha del documento: 01/10/2019

v 1.4.0

48f2fc0f5eda6d592723a7e480d93697

Este fichero electrónico (PDF) contiene incrustada la tecnología CVN (CVN-XML). La tecnología CVN de este fichero permite exportar e importar los datos curriculares desde y hacia cualquier base de datos compatible. Listado de Bases de Datos adaptadas disponible en <http://cvn.fecyt.es/>



Álvaro Delgado Cabello

Apellidos: **Delgado Cabello**
 Nombre: **Álvaro**
 DNI: **50552610**
 Fecha de nacimiento: **04/12/1988**
 Sexo: **Hombre**
 Nacionalidad: **España**
 País de nacimiento: **España**
 C. Autón./Reg. de nacimiento: **Comunidad de Madrid**
 Provincia de contacto: **Madrid**
 Ciudad de nacimiento: **Madrid**
 Dirección de contacto: **C/ Camarena nº272 3º D**
 Código postal: **28047**
 País de contacto: **España**
 C. Autón./Reg. de contacto: **Comunidad de Madrid**
 Ciudad de contacto: **Madrid**
 Teléfono fijo: **(+34) 917175091**
 Correo electrónico: **alvarodelgado@ucm.es**
 Teléfono móvil: **(+34) 646719853**

Cargos y actividades desempeñados con anterioridad

	Entidad empleadora	Categoría profesional	Fecha de inicio
1	Universidad Complutense de Madrid	Personal de apoyo a la investigación	01/12/2016
2	Universidad Complutense de Madrid	Personal de apoyo a la investigación	08/02/2016
3	Universidad Complutense de Madrid	Personal de apoyo a la investigación	19/05/2015

1 Entidad empleadora: Universidad Complutense **Tipo de entidad:** Universidad de Madrid

Categoría profesional: Personal de apoyo a la investigación

Fecha de inicio-fin: 01/12/2016 - 31/05/2017 **Duración:** 6 meses

2 Entidad empleadora: Universidad Complutense **Tipo de entidad:** Universidad de Madrid

Categoría profesional: Personal de apoyo a la investigación

Fecha de inicio-fin: 08/02/2016 - 07/06/2016 **Duración:** 4 meses

3 Entidad empleadora: Universidad Complutense **Tipo de entidad:** Universidad de Madrid

Categoría profesional: Personal de apoyo a la investigación

Fecha de inicio-fin: 19/05/2015 - 31/12/2015



Formación académica recibida

Titulación universitaria

Estudios de 1º y 2º ciclo, y antiguos ciclos (Licenciados, Diplomados, Ingenieros Superiores, Ingenieros Técnicos, Arquitectos)

- 1 Titulación universitaria:** Titulado Superior
Nombre del título: Licenciado en Química. Especialidad en Química Fundamental
Entidad de titulación: Universidad Complutense de Madrid **Tipo de entidad:** Universidad
- 2 Titulación universitaria:** Titulado Superior
Nombre del título: Master en Ciencia y Tecnología Químicas
Entidad de titulación: Universidad Complutense de Madrid **Tipo de entidad:** Universidad

Cursos y seminarios recibidos de perfeccionamiento, innovación y mejora docente, nuevas tecnologías, etc., cuyo objetivo sea la mejora de la docencia

- 1 Título del curso/seminario:** 4th Italian School on Magnetism
Objetivos del curso/seminario: Advanced magnetic materials and devices for biomedical applications
Entidad organizadora: Associazione Italiana di Magnetismo **Tipo de entidad:** Asociaciones y Agrupaciones
Facultad, instituto, centro: Dipartimento di Chimica of University of Turin
Duración en horas: 34 horas
Fecha de inicio-fin: 21/05/2018 - 25/05/2018
- 2 Título del curso/seminario:** Gestión de riesgos laborales en trabajadores expuestos a Nanomateriales
Entidad organizadora: FREMAP **Tipo de entidad:** Entidad aseguradora
Facultad, instituto, centro: Facultad de Informática, Universidad Complutense de Madrid
Duración en horas: 3 horas
Fecha de inicio-fin: 17/05/2018 - 17/05/2018
- 3 Título del curso/seminario:** Escuela de espectroscopías
Entidad organizadora: GEQES y GEQI de la RSEQ **Tipo de entidad:** Asociaciones y Agrupaciones
Duración en horas: 25 horas
Fecha de inicio-fin: 05/06/2017 - 07/06/2017
- 4 Título del curso/seminario:** Nuevos Aspectos en Química Inorgánica
Entidad organizadora: Departamento de Química Inorgánica I (UCM) **Tipo de entidad:** Departamento Universitario
Facultad, instituto, centro: Facultad de Ciencias Químicas
Duración en horas: 15 horas
Fecha de inicio-fin: 17/02/2017 - 17/05/2017



- 5** **Título del curso/seminario:** Microscopía Electrónica de Transmisión: Más allá de la Frontera de la Resolución Atómica
Entidad organizadora: Universidad Complutense de Madrid **Tipo de entidad:** Universidad
Duración en horas: 30 horas
Fecha de inicio-fin: 04/07/2016 - 08/07/2016
- 6** **Título del curso/seminario:** Nuevos Aspectos en Química Inorgánica
Entidad organizadora: Departamento de Química Inorgánica I (UCM) **Tipo de entidad:** Departamento Universitario
Facultad, instituto, centro: Facultad de Ciencias Químicas
Duración en horas: 15 horas
Fecha de inicio-fin: 02/2016 - 05/2016
- 7** **Título del curso/seminario:** IV Seminario de Formación en Protección radiológica
Objetivos del curso/seminario: Prevención riesgos laborales en Instalaciones radiológicas
Entidad organizadora: Instalación Radiactiva Central **Tipo de entidad:** Universidad
Facultad, instituto, centro: Facultad de Medicina, Universidad Complutense de Madrid
Duración en horas: 2 horas
Fecha de inicio-fin: 29/10/2015 - 29/10/2015
- 8** **Título del curso/seminario:** Nuevos Aspectos en Química Inorgánica
Entidad organizadora: Departamento de Química Inorgánica I (UCM) **Tipo de entidad:** Departamento Universitario
Facultad, instituto, centro: Facultad de Ciencias Químicas
Duración en horas: 10 horas
Fecha de inicio-fin: 16/02/2015 - 06/05/2015
- 9** **Título del curso/seminario:** XV Jornadas de Materiales: Materiales para la Energía y la Sostenibilidad Ambiental
Entidad organizadora: Universidad Carlos III de Madrid **Tipo de entidad:** Universidad
Duración en horas: 5 horas
Fecha de inicio-fin: 06/02/2015 - 06/02/2015
- 10** **Título del curso/seminario:** Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido
Entidad organizadora: Instituto de Cerámica y Vidrio **Tipo de entidad:** Agencia Estatal
Facultad, instituto, centro: CSIC
Duración en horas: 18 horas
Fecha de inicio-fin: 27/10/2014 - 29/10/2014
- 11** **Título del curso/seminario:** La resolución atómica, una revolución en la microscopía electrónica
Entidad organizadora: Universidad Complutense de Madrid **Tipo de entidad:** Universidad
Duración en horas: 30 horas
Fecha de inicio-fin: 01/07/2013 - 05/07/2013
- 12** **Título del curso/seminario:** Curso de seguridad en la utilización de instalaciones, botellas de gases y líquidos criogénicos
Entidad organizadora: Departamento de gases especiales, Praxair **Tipo de entidad:** Entidad Empresarial
Duración en horas: 5 horas
Fecha de inicio: 11/2016



Conocimiento de idiomas

Idioma	Comprensión auditiva	Comprensión de lectura	Interacción oral	Expresión oral	Expresión escrita
Inglés		C1	A1	A1	B1

Actividad docente

Formación académica impartida

Nombre de la asignatura/curso: Operaciones básicas de laboratorio

Titulación universitaria: Graduado o Graduada en Química

Fecha de inicio: 31/10/2016

Fecha de finalización: 16/11/2016

Fecha de finalización: 11/2016

Entidad de realización: Facultad de Ciencias Químicas **Tipo de entidad:** Centros y Estructuras Universitarias y Asimilados

Actividades científicas y tecnológicas

Producción científica

Publicaciones, documentos científicos y técnicos

- 1 Maider Virumbrales del Olmo; Álvaro Delgado Cabello; Adrián Andrada Chacón; Javier Sánchez Benítez; Esteban Urones Garrote; Verónica Blanco Gutiérrez; María José Torralvo Fernández; Regino Sáez Puche. Effect of composition and coating on the interparticle interactions and magnetic hardness of MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Zn) nanoparticles. Physical Chemistry Chemical Physics. 19 - 12, pp. 8363 - 8372. Royal Society of Chemistry, 23/02/2017.

Tipo de producción: Artículo científico

Tipo de soporte: Revista

- 2 Maider Virumbrales del Olmo; Verónica Blanco Gutiérrez; Álvaro Delgado Cabello; Regino Sáez Puche; María José Torralvo Fernández. Superparamagnetism in CoFe₂O₄ nanoparticles: An example of a collective magnetic behavior dependent on the medium. Journal of Alloys and Compounds. 767, pp. 559 - 566. ELSEVIER,

Tipo de producción: Artículo científico

Tipo de soporte: Revista

Trabajos presentados en congresos nacionales o internacionales

- 1 **Título del trabajo:** Síntesis y estudio de las propiedades magnéticas de nanopartículas de Fe₃O₄ funcionalizadas

Nombre del congreso: Materiales Multifuncionales para Jóvenes "MultiMat"

Ciudad de celebración: Granada, Andalucía, España

Fecha de celebración: 03/09/2018

Fecha de finalización: 04/09/2018

Entidad organizadora: Universidad de Granada

Tipo de entidad: Universidad



Ciudad entidad organizadora: Granada, Andalucía, España
Álvaro Delgado Cabello; Regino Sáez Puche; María José Torralvo Fernández.

2 Título del trabajo: Síntesis y estudio de las propiedades magnéticas de nanopartículas de Fe₃O₄ funcionalizadas

Nombre del congreso: 18ª Reunión del Grupo Especializado de Química Inorgánica y 12ª Reunión del Grupo Especializado de Estado Sólido

Ciudad de celebración: La Laguna, Canarias, España

Fecha de celebración: 17/06/2018

Fecha de finalización: 20/06/2018

Entidad organizadora: Universidad de La Laguna **Tipo de entidad:** Universidad

Ciudad entidad organizadora: La Laguna (Tenerife), Canarias, España

Álvaro Delgado Cabello; Regino Sáez Puche; María José Torralvo Fernández.

3 Título del trabajo: Síntesis y estudio de las propiedades magnéticas de nanopartículas de Fe₃O₄ funcionalizadas

Nombre del congreso: XXXVI Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química

Ciudad de celebración: Sitges, Cataluña, España

Fecha de celebración: 25/06/2017

Fecha de finalización: 29/06/2017

Entidad organizadora: Universitat Autònoma de Barcelona **Tipo de entidad:** Universidad

Ciudad entidad organizadora: Barcelona, Cataluña, España

Álvaro Delgado Cabello; Mainer Virumbrales del Olmo; María José Torralvo Fernández; Regino Sáez Puche.

4 Título del trabajo: Síntesis y estudio de las propiedades de nanopartículas de magnetita funcionalizada

Nombre del congreso: 17ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química Inorgánica de la RSEQ y 11ª Reunión Bienal del Grupo Especializado de Química del Estado Sólido de la RSEQ

Ciudad de celebración: Torremolinos (Málaga), Andalucía, España

Fecha de celebración: 19/06/2016

Fecha de finalización: 22/06/2016

Entidad organizadora: Universidad de Málaga **Tipo de entidad:** Universidad

Ciudad entidad organizadora: Málaga, Andalucía, España

Álvaro Delgado Cabello; Vladislav Motyzhov; María José Torralvo Fernández; Regino Sáez Puche.

5 Título del trabajo: Synthesis and surface modification of magnetite nanoparticles

Nombre del congreso: XXXV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química

Ciudad de celebración: A Coruña, Galicia, España

Fecha de celebración: 19/07/2015

Fecha de finalización: 23/07/2015

Entidad organizadora: Real Sociedad Española de Química **Tipo de entidad:** Organismo

Álvaro Delgado Cabello; María José Torralvo Fernández; Regino Sáez Puche.

6 Título del trabajo: Síntesis, caracterización y propiedades de nanopartículas de Fe₃O₄ funcionalizadas

Nombre del congreso: 16ª Reunión Científica Plenaria de Química Inorgánica - 10ª Reunión Científica Plenaria de Química del Estado Sólido

Ciudad de celebración: Almería, Andalucía, España

Fecha de celebración: 15/06/2014

Fecha de finalización: 18/06/2014

Entidad organizadora: Universidad de Almería **Tipo de entidad:** Universidad



Álvaro Delgado Cabello; Mainer Virumbrales del Olmo; Regino Sáez Puche; Maria José Torralvo Fernández.

7 Título del trabajo: Size effects in monodisperse MFe₂O₄ (M=Fe, Co and Zn) ferrite nanoparticles

Nombre del congreso: International Symposium on the Reactivity of Solids

Ciudad de celebración: San Petersburgo, Rusia

Fecha de celebración: 09/06/2014

Fecha de finalización: 13/06/2014

Entidad organizadora: Saint Petersburg State University

Tipo de entidad: Universidad

Ciudad entidad organizadora: San petersburgo, Rusia

Álvaro Delgado Cabello; Mainer Virumbrales del Olmo; Maria José Torralvo Fernández; Regino Sáez Puche.

8 Título del trabajo: Efecto del tamaño en nanopartículas monodispersas de ferrita MFe₂O₄ (M=Fe, Co y Zn)

Nombre del congreso: VIII Encuentro Franco-Español Química y Física del Estado Sólido

Ciudad de celebración: Vila-Real, Comunidad Valenciana, España

Fecha de celebración: 02/04/2014

Fecha de finalización: 04/04/2014

Entidad organizadora: Universidad Jaime I

Tipo de entidad: Universidad

Álvaro Delgado Cabello; Mainer Virumbrales del Olmo; Regino Sáez Puche; Maria José Torralvo Fernández.

9 Título del trabajo: Estudio de las interacciones magnéticas en nanopartículas de ZnFe₂O₄

Nombre del congreso: VIII Encuentro Franco-Español Química y Física del Estado Sólido

Ciudad de celebración: Vila-Real, Comunidad Valenciana, España

Fecha de celebración: 02/04/2014

Fecha de finalización: 04/04/2014

Entidad organizadora: Universidad Jaime I

Tipo de entidad: Universidad

Mainer Virumbrales del Olmo; Álvaro Delgado Cabello; Regino Sáez Puche; Maria José Torralvo Fernández.

10 Título del trabajo: Propiedades magnéticas de composites Fe₃O₄/SiO₂ tridimensionalmente ordenados

Nombre del congreso: XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química

Ciudad de celebración: Santander, Cantabria, España

Fecha de celebración: 15/09/2013

Fecha de finalización: 18/09/2013

Entidad organizadora: Real Sociedad Española de Química

Tipo de entidad: Organismo

Mainer Vilumbrales del Olmo; Álvaro Delgado Cabello; Eduardo Enciso Rodríguez; Maria José Torralvo Fernández; Regino Sáez Puche.

11 Título del trabajo: Synthesis and magnetic behavior of MFe₂O₄ (M=Fe, Co, Ni and Zn) ferrite nanoparticles

Nombre del congreso: XXII International Materials Research Congress

Ciudad de celebración: Cancún, México

Fecha de celebración: 11/08/2013

Fecha de finalización: 15/08/2013

Mainer Virumbrales del Olmo; Verónica Blanco Gutiérrez; Álvaro Delgado Cabello; Regino Sáez Puche; Maria José Torralvo Fernández.



- 12 Título del trabajo:** Magnetic properties of 3D ordered macroporous Fe₃O₄/SiO₂ composites
Nombre del congreso: ECSSC 14. European Conference on Solid State Chemistry
Ciudad de celebración: Burdeos, Francia
Fecha de celebración: 07/07/2013
Fecha de finalización: 10/07/2013
Maidier Virumbrales del Olmo; Álvaro Delgado Cabello; Regino Sáez Puche; Maria José Torralvo Fernández.