

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



## **TESIS DOCTORAL**

Síntesis de nanopartículas  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Ensayos de recubrimiento y funcionalización con vistas a su empleo como materiales funcionales

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Carlos Ferrer Gracia

DIRECTORES

Josefa Isasi Marín

Pablo Arévalo Cid

© Carlos Ferrer Gracia, 2021

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. ENSAYOS DE RECUBRIMIENTO Y  
FUNCIONALIZACIÓN CON VISTAS A SU EMPLEO COMO MATERIALES  
FUNCIONALES.**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Carlos Ferrer Gracia

DIRECTOR

Josefa Isasi Marín

Pablo Arévalo Cid





**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . ENSAYOS DE  
RECUBRIMIENTO Y FUNCIONALIZACIÓN CON VISTAS A SU EMPLEO  
COMO MATERIALES FUNCIONALES.**

**Carlos Ferrer Gracia**

**Memoria de Tesis Doctoral  
para optar al Grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**Facultad de Ciencias Químicas  
Departamento de Química Inorgánica I**

**Madrid, 2020**







## **AGRADECIMIENTOS**

Es difícil agradecer a todas las personas que me han ayudado en algún momento durante el desarrollo de esta tesis. Intentaré no omitir a ninguna, aunque han sido tantas que no sé si será posible.

En primer lugar, agradecer todo el tiempo y dedicación empleados por los directores de esta tesis, la Dra. Josefa Isasi Marín y el Dr. Pablo Arévalo Cid. Sin su paciencia y constancia, aguantando mis continuas ausencias debido a las oposiciones y a mis obligaciones laborales, esta tesis nunca se hubiera realizado.

A las Doctoras Laura Cerezo y Margarita Martín, a través de las cuales llegué a Josefa. Sin ellas, esta tesis nunca hubiera comenzado. También al Dr. Felipe Couñago, siempre animándome a mejorar. Eso sí, no creo que le alcance nunca en número de artículos publicados en un año.

Agradecer al Departamento de Química Inorgánica I y a sus directores durante el desarrollo de esta tesis, la Dra. Ana Edilia Sánchez y al Dr. José Antonio Campo toda la ayuda que me han prestado. Quiero expresar también mi agradecimiento al Dr. Ángel Gutiérrez por su ayuda cada vez que la requerí. No quiero olvidar agradecer a Fernando y a Puri toda la paciencia que han tenido conmigo, sin su ayuda hubiera sido imposible avanzar.

Al grupo de paleomagnetismo de la Facultad de Ciencias Físicas de la UCM, a su directora, la Dra. M<sup>a</sup> Luisa Osete y especialmente a la Dra. Fátima Martín por facilitarme el uso del laboratorio y prestarme su colaboración. También quiero mencionar a la Dra. Alicia Palencia que me facilitó la organización de mis tiempos de medida.

Agradezco a María del Rocío Cuervo Rodríguez su inestimable ayuda en el laboratorio, así como a todas las personas que me he encontrado en el mismo durante todo este tiempo.

A todas las personas que trabajan en el laboratorio de polímeros de Química Orgánica I. La amabilidad y paciencia que demostraron me facilitó mucho la tesis en un momento de traslado, y en especial Yago, siempre dispuesto a ayudarme.

Al Dr. José Marco Sanz, del Instituto de Química Física Rocasolano del CSIC, por recibirme cada vez que lo necesité, medir las muestras, y ofrecerme una magnífica explicación de la técnica.

Al Dr. Marco Peiteado y todas las personas del Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC. Ojalá pueda asistir de nuevo a uno de los congresos que organizáis.

A todo el personal de la Facultad de Ciencias Químicas, sólo puedo tener palabras de agradecimiento para todos ellos. A todas las personas que trabajan en Secretaría, en concreto a Remedios que me orientó con gran amabilidad y profesionalidad.

De nuevo a Pablo, y a Lorena, por esas tardes de cafés mientras terminabais vuestras tesis, junto con todas las veces que me explicasteis el funcionamiento del laboratorio.

Al Servicio de Radiología de Hospital La Paz, que me facilitó utilizar una de las Resonancias Magnéticas para obtener las imágenes, y en especial a Antonio y Gloria que, entre otros, se quedaron más allá de la finalización de su turno.

A mis compañeros del Hospital Universitario La Paz por su apoyo y comprensión. En especial a Conchi, Rafa, Rodrigo, Patricia, Álex y Moisés. Seguiremos investigando posibles aplicaciones en nuestro ámbito laboral.

A mis amigos, en Madrid y Zaragoza. En especial a Mercedes, por dejar de hacer tantas cosas, ya que tenía que “escribir la tesis”. Espero que no os hayáis cansado, sé que contaréis conmigo de nuevo.

Por último, a mi familia, a mi madre, a mis hermanas y a mi sobrina Matilde (la más lista), por aguantar mis agobios entre trabajo, oposiciones y tesis. Menos mal que la familia lo aguanta todo.





# Índice

Resumen.....	I
Abstract .....	VII
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.	
1.1. NANOTECNOLOGÍA Y EMPLEO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS. ....	3
1.2 ESTRUCTURA CRISTALINA TIPO ESPINELA. ....	8
1.2.1 Ferritas con estructura tipo espinela inversa $(B^{3+})_{td}[A^{2+}B^{3+}]_{oh}O_4^{2-}$ . ....	14
1.3. FUNDAMENTOS DE MAGNETISMO. ....	15
1.3.1. Teoría clásica. ....	15
1.3.2. Magnetismo. Teoría cuántica. ....	19
1.3.3. Materiales magnéticos.....	20
1.3.3.1. Diamagnetismo y paramagnetismo. ....	20
1.3.3.2. Ferromagnetismo. ....	22
1.3.3.3. Ferrimagnetismo.....	28
1.3.4. Magnetismo en ferritas espinela.....	29
1.3.5. Magnetismo en ferritas espinela a escala nanométrica. ....	33
1.3.5.1. Monodominios magnéticos.....	33
1.3.5.2. Relajación superparamagnética. ....	39
1.3.5.3. Estructura interna de espín. ....	42
1.3.5.4. Conjuntos de partículas. Curvas de magnetización. ....	45
1.3.5.5. Curvas de magnetización ZFC/FC.....	48
1.3.5.6. Interacciones entre partículas. ....	50
1.4. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA. ....	51
1.4.1. Síntesis hidrotermal.....	51
1.5. APLICACIONES DE LAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS. ....	53
1.5.1. Recubrimientos orgánicos.....	54
1.5.2. Recubrimientos inorgánicos de sílice y funcionalización con grupos funcionales amino.....	58
1.5.2.1. Recubrimientos con sílice.....	58
1.5.2.2. Funcionalización con grupos amino.....	59

1.6. NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS COMO AGENTES DE CONTRASTE EN BRAQUITERAPIA ADAPTATIVA GUIADA POR LA IMAGEN (IGABT). .....	61
1.7. MATERIALES BIFUNCIONALES CON ESTRUCTURA CORE-SHELL.....	64
1.8. REFERENCIAS. ....	68
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS.....	90
CAPÍTULO 3. PREPARACIÓN DE MUESTRAS.	
3.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . ....	97
3.1.1. Preparación de muestras con ácido cítrico en el medio de reacción.....	97
3.1.2. Preparación de muestras con hidróxido de potasio en el medio de reacción. ....	98
3.1.3. Preparación de muestras con urea en el medio de reacción.....	99
3.2. ENSAYOS DE RECUBRIMIENTO.....	101
3.2.1. Recubrimientos con ácido poli metacrílico (PMAA). ....	101
3.2.2. Recubrimientos con quitosano y PVA.....	102
3.2.2.1. Recubrimientos con quitosano. ....	102
3.2.2.2. Recubrimientos con quitosano y polivinilalcohol (PVA). ....	103
3.2.3. Recubrimientos de quitosano con glutaraldehído y con glioxal. ....	105
3.2.4. Recubrimientos con Poli (metacrilato de 2-hidroxi etilo) (PHEMA).....	108
3.2.5. Recubrimientos con sílice (SiO <sub>2</sub> ).....	109
3.3. ENSAYOS DE FUNCIONALIZACIÓN DE MUESTRAS NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> .....	111
3.3.1. Funcionalización con (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES). ....	111
3.3.2. Funcionalización con triétoxivinilsilano (TEVS). ....	112
3.3.3. Funcionalización con [3-(2-aminoetilamino)propil]dimetoximetilsilano (AEPDMS). .....	112
3.4. PREPARACIÓN DE MATERIALES BIFUNCIONALES. ....	113
3.4.1. Síntesis de ortovanadatos. ....	113
3.4.2. Recubrimiento de mezclas de ortovanadatos y ferrita de níquel con sílice. ....	115
3.5. REFERENCIAS. ....	116
CAPÍTULO 4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.	
4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX). ....	121

4.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.....	126
4.3. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM). ....	133
4.4. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER. ....	139
4.5. ESTUDIOS DE COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO. ....	148
4.5.1. Medidas de coercitividad.....	148
4.5.2. Medidas de susceptibilidad magnética a partir de curvas ZFC/FC. ....	150
4.6. ENSAYOS DE EVALUACIÓN DEL POTENCIAL DE USO DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS. ....	152
4.6.1. Espectroscopia Ultravioleta - Visible (UV-Vis).....	152
4.6.2. Valoraciones potenciométricas (pH-metro).....	156
4.7. IMAGEN POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (IRM). ....	158
4.7.1. Fundamentos físicos de la IRM.....	158
4.7.2. Contraste en IRM.....	162
4.7.3. Muestras NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@SiO <sub>2</sub> (3h) como agentes de contraste.....	166
4.8. ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA. ....	167
4.9. REFERENCIAS. ....	171
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	
5.1. ESTUDIO DE MUESTRAS DE COMPOSICIÓN NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	179
5.1.1. Estudios realizados para la obtención como fase pura de la muestra NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea). ....	179
5.1.1.1. Difracción de Rayos X.....	179
5.1.2. Estudio comparado de las muestras NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> preparadas como fases puras por síntesis hidrotermal, pero variando las condiciones de preparación.....	189
5.1.2.1. Difracción de Rayos X.....	189
5.1.2.2. Espectroscopia infrarroja. ....	192
5.1.2.3. Microscopía electrónica de transmisión. ....	195
5.1.2.4. Estudios del comportamiento magnético. ....	197
5.1.2.5. Espectroscopia Mössbauer.....	204
5.2. ESTUDIOS DE MUESTRAS NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> RESULTANTES DESPUÉS DE LOS INTENTOS DE ENSAYO DE RECUBRIMIENTO.....	210

5.2.1. Muestras NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @PMMA. ....	210
5.2.1.1. Difracción de Rayos X.....	210
5.2.1.2. Espectroscopia IR.....	211
5.2.1.3. Microscopía electrónica de transmisión.....	213
5.2.1.4. Estudios de comportamiento magnético.....	213
5.2.2. Muestras NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @Quitosano y NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @Quitosano-PVA.....	217
5.2.2.1. Muestras NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @Q.....	217
5.2.2.2. Muestras NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @Q-PVA.....	221
5.3. ESTUDIO DE NANOCOMPOSITES MAGNÉTICOS NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @Q CON GLUTARALDEHIDO Y GLIOXAL.....	228
5.3.1. Difracción de Rayos X.....	228
5.3.2. Espectroscopia IR.....	230
5.3.3. Microscopía electrónica de transmisión.....	234
5.3.4. Estudios del comportamiento magnético.....	237
5.4. ESTUDIO DE NANOCOMPOSITES MAGNÉTICOS NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @ PHEMA. ....	240
5.4.1. Difracción de Rayos X.....	240
5.4.2. Espectroscopia IR.....	241
5.4.3. Estudio de comportamiento magnético.....	242
5.5. MUESTRAS CON ELEVADO POTENCIAL DE EMPLEO. ....	244
5.5.1 Muestras NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> y NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> .....	244
5.5.1.1. Muestras NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> y NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -Agente de silano diferente.....	244
5.5.1.2. Muestras NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -APTES. Funcionalización con variación del tiempo de reacción.....	261
5.5.2. Muestras NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@SiO <sub>2</sub> y empleo como agentes de contraste en Braquiterapia.....	278
5.5.2.1. Reconstrucción de catéteres.....	278
5.5.2.2. Reconstrucción de agujas plásticas.....	279
5.5.3 Muestras [(Y <sub>0.9</sub> Ln <sub>0.1</sub> VO <sub>4</sub> /NiFeO <sub>4</sub> ) (urea)]@SiO <sub>2</sub> ] y [(Y <sub>0.8</sub> Ln <sub>0.2</sub> VO <sub>4</sub> /NiFeO <sub>4</sub> (urea)]@SiO <sub>2</sub> ] con Ln = Eu y Er.....	282
5.5.3.1. Difracción de rayos X.....	282
5.5.3.2. Espectroscopía IR.....	284
5.5.3.3. Caracterización morfológica del polvo por TEM.....	286

5.5.3.4. Evaluación del comportamiento bifuncional de las muestras [(Y <sub>0.9</sub> Ln <sub>0.1</sub> VO <sub>4</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea))@SiO <sub>2</sub> ] y [(Y <sub>0.8</sub> Ln <sub>0.2</sub> VO <sub>4</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea))@SiO <sub>2</sub> ]. .....	291
5.6. REFERENCIAS. ....	296
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES. ....	312



## **RESUMEN: TESIS DOCTORAL DE CARLOS FERRER GRACIA**

### **OBTENCIÓN DEL GRADO DE DOCTOR**

#### **SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. ENSAYOS DE RECUBRIMIENTO Y FUNCIONALIZACIÓN CON VISTAS A SU EMPLEO COMO MATERIALES FUNCIONALES.**

En las últimas décadas se ha producido un incremento significativo del número de estudios basados en nanomateriales. Entre los temas más estudiados se encuentran los que versan sobre la preparación y el estudio de nanopartículas de óxidos de hierro con estructura tipo espinela. El interés de su investigación radica, fundamentalmente, en el cambio que experimentan sus propiedades en muestras que se preparan con tamaño de partícula dentro de la escala nanométrica. Esta modificación de sus propiedades es consecuencia tanto de su alta relación superficie/volumen como de efectos de confinamiento cuántico.

Estos óxidos, conocidos también como ferritas, responden a la composición MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (siendo M<sup>2+</sup> = Co, Ni, Zn u otros metales) y su estructura se puede describir como una estructura cúbica compacta de átomos de oxígeno en la que los iones M<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> pueden ocupar huecos tetraédricos y octaédricos. Debido a sus propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y catalíticas, el óxido de hierro conocido como magnetita, de fórmula Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, junto con otros óxidos de hierro de estequiometría semejante, se encuentran entre los materiales inorgánicos que más interés suscitan con base a su elevado potencial de empleo en diferentes aplicaciones. Entre ellos se encuentra la ferrita de níquel, de fórmula NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, que posee una estructura tipo espinela inversa y que, en su estado ideal, presenta iones Ni<sup>2+</sup> ubicados en los huecos octaédricos, mientras que los iones Fe<sup>3+</sup> se encuentran igualmente distribuidos, tanto en los huecos tetraédricos como en los octaédricos. La ferrita de níquel presenta una buena estabilidad química, dureza mecánica y una magnetización a la saturación moderada.

Al igual que sucede con cualquier otro material, las propiedades físicas y químicas de muestras del óxido NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> van a depender, en gran medida, del método de preparación empleado para su obtención y de las diferentes condiciones de síntesis. Por este motivo,

la primera parte de esta tesis se centra en la obtención de nanopartículas de ferrita de níquel vía síntesis hidrotérmal, donde, en el transcurso del desarrollo de la tesis, se fueron optimizando las condiciones de síntesis para la obtención de muestras con un alto grado de pureza. En este punto, se ha de señalar que se llevaron cabo una serie de ensayos empleando un método de síntesis hidrotérmal, no descrito hasta la fecha en la bibliografía, donde se adicionó urea al medio de reacción para favorecer el proceso de combustión, lo que, finalmente, generó nanopartículas con forma cuadrada. De esta manera, se presenta un método de síntesis sencillo y reproducible, que permite la obtención de nanopartículas magnéticas que exhiben excelentes propiedades con amplia aplicación en numerosos campos. Comparativamente, se llevaron a cabo otros dos ensayos de preparación análogos, pero sin adición de urea. En el primero se adicionó ácido cítrico que actúa como agente complejante y, en el segundo hidróxido de potasio, que es un agente mineralizante clásico. Todos estos ensayos posibilitaron la obtención de tres muestras diferentes del óxido  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Sus perfiles de difracción revelaron su pureza y las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de sus polvos reflejan una diferente morfología y tamaño medio de partícula, aunque, en todos los casos, se hace visible la presencia de nanopartículas. La muestra que presenta menor tamaño de partícula es la obtenida al adicionar KOH, mientras que la que contiene partículas de mayor tamaño es la que se prepara con adición de urea. Estas diferencias se evidencian también cuando se analiza la variación de la magnetización con el campo magnético aplicado. En las tres muestras se observa un comportamiento prácticamente superparamagnético, incrementándose el valor de la magnetización a la saturación con el tamaño de nanopartícula constitutiva. En la muestra obtenida con adición de ácido cítrico, el alto valor de campo coercitivo determinado hizo que no se continuara con ella para los ensayos de intento de recubrimiento y posterior funcionalización, al considerar que, en caso de adherirse capas orgánicas, se iba a agravar su comportamiento magnético, haciendo que las muestras obtenidas no mostrarán interés de cara a su posterior empleo. A partir de los estudios de la variación de la susceptibilidad magnética durante el enfriamiento, en presencia o ausencia de campo magnético (FC/ZFC), que se llevaron a cabo en las muestras preparadas con adición de urea y con adición de KOH, se determinó una mayor temperatura de bloqueo en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH). El estudio de espectroscopia Mössbauer de esas dos muestras puso en evidencia los campos hiperfinos característicos de la estructura tipo espinela inversa.

Tras lograr la obtención de nanopartículas de composición  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  con las propiedades deseadas, en una segunda parte de la tesis se describen los ensayos de intentos de recubrimiento de esas muestras con diferentes cortezas poliméricas. La finalidad era la obtención de materiales biocompatibles de empleo en biomedicina. Como recubrimientos se ensayó con ácido polimetacrílico (PMAA), quitosano, alcohol polivinílico (PVA) y poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) (PHEMA). En general, la difracción de rayos X de muestras recubiertas con éxito hace visibles perfiles de difracción algo menos intensos en relación al de las no recubiertas. Los espectros de infrarrojo de muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  asociadas a PMAA señalan la presencia de ambas especies; no obstante, en las imágenes TEM no se aprecia recubrimiento alguno y en el estudio del comportamiento magnético se encuentra una reducción de  $M_S$  para las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  obtenidas con adición de ácido cítrico y de urea, pero no para la obtenida adicionando KOH. En los ensayos de intento de recubrimiento con quitosano, tanto los espectros infrarrojos como los estudios de comportamiento magnético evidencian la presencia del quitosano y de los óxidos  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  en las muestras obtenidas. Esto mismo sucede en los ensayos de intento de doble recubrimiento quitosano-PVA, puesto que los espectros de infrarrojo y el estudio de su comportamiento magnético ponen de manifiesto la presencia de los recubrimientos de materia orgánica que, en estos casos, también son apreciables en las imágenes TEM. Los espectros infrarrojos de muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) que se intentan recubrir con quitosano utilizando glutaraldehído o glioxal como agentes entrecruzantes, ponen en evidencia la presencia de las distintas especies, siendo mayor la proporción de materia orgánica a mayor cantidad de agente entrecruzante empleado. También este efecto se refleja en el comportamiento magnético de estas muestras y en las imágenes TEM, donde se ven nanopartículas recubiertas de una capa orgánica en muestras que se prepararon con pequeñas cantidades de agente entrecruzante adicionado, aunque únicamente cuando se usó glutaraldehído; mientras que, a grandes cantidades de agente entrecruzante, ya sea glutaraldehído o glioxal, en el polvo de las muestras obtenidas se hacen visibles nanopartículas magnéticas inmersas en una matriz de polímero que no están recubiertas. En esta segunda parte de la tesis se termina con los ensayos de intento de recubrimiento con PHEMA, revelándose mediante espectroscopia infrarroja y estudios de comportamiento magnético la presencia de PHEMA junto con los óxidos  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

En una tercera parte de la tesis se abordan los ensayos de intento de recubrimiento de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) con  $\text{SiO}_2$  y la posterior funcionalización con

tres agentes de incorporación de silano diferentes: (3-aminopropil)trietoxisilano (APTES), trietoxivinilsilano (TEVS) y [3-(2-aminoetilamino)propil]dimetoximetilsilano (AEPDMS). La finalidad de su síntesis era el ensayo de su empleo como membranas adsorbentes de cationes  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Los resultados obtenidos muestran que tanto los recubrimientos como la funcionalización posterior, en todos los casos, transcurrieron con éxito. La funcionalización con APTES conduce a reducciones de la magnetización a la saturación con respecto a los valores de las muestras que tan solo se recubrieron con sílice. Esta reducción en el valor de  $M_s$  se incrementa al funcionalizar con TEVS, y aún más al hacerlo con AEPDMS, siendo más acusada dicha reducción en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH). Las imágenes TEM muestran pequeñas asociaciones de nanopartículas magnéticas que se recubren de materia inorgánica-orgánica y que se disponen formando hileras entrecruzadas, en las que, además, se pone de manifiesto el incremento del grosor de materia orgánica con la funcionalización. Los estudios centrados en evaluar la viabilidad de estas muestras para su empleo como membranas adsorbentes de cationes  $\text{Cu}^{2+}$  o  $\text{Zn}^{2+}$  en disolución acuosa, se llevaron a cabo mediante espectroscopia UV-vis. Las muestras que se funcionalizan con AEPDMS resultan ser las más eficientes para este propósito, presentando una adsorción nula las muestras que se funcionalizan con TEVS. Este hecho puede ser debido a su carácter hidrofóbico, aunque fundamentalmente a que este agente de incorporación de silano no contiene grupos  $\text{NH}_2$  en su estructura capaces de formar un complejo con los cationes presente en disolución. Los estudios del incremento de grosor de la capa de materia orgánica en el entorno de nanopartículas de ferrita de níquel con el tiempo de reacción y la eficiencia de adsorción al funcionalizar con APTES, han mostrado que el incremento del tiempo de reacción conduce a un aumento del grosor de tanto de la coraza inorgánica como de la orgánica, encontrándose la mayor eficiencia en cuanto a la adsorción en muestras que presentan una coraza menos gruesa.

En una cuarta parte de la tesis se abordó el estudio de la aplicación de muestras de ferrita de níquel recubiertas con sílice como agentes de contraste en imagen por resonancia magnética y su aplicación en braquiterapia, de manera que, estas muestras, pudieran servir como guía para localizar la fuente radiactiva en el interior de una aguja plástica de 2 mm de diámetro exterior. Los resultados mostraron que la señal obtenida a partir de la introducción de una de las agujas que contienen una disolución de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ , es de sobra suficiente para localizar su posición por RM, lo que

evitaría seguir utilizando el método que se emplea en la actualidad, basado en introducir agujas de titanio que suponen un artefacto en la imagen de gran tamaño.

Para finalizar, en una quinta parte de la tesis se evalúa el potencial de empleo de mezclas de muestras de ortovanadatos fluorescentes de europio y erbio con muestras de ferrita de níquel, todas ellas preparadas con carácter previo en el desarrollo de la tesis, que se recubrieron con sílice. Los resultados mostraron el carácter bifuncional de estas asociaciones; es decir, su capacidad de direccionamiento en presencia de un campo magnético externo y su capacidad de visualización de zonas determinadas tras haber sido irradiadas con luz UV.



## **ABSTRACT: DOCTORAL THESIS CARLOS FERRER GRACIA**

PhD DEGREE OBTENTION

### **SYNTHESIS OF NANOPARTICLES $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . COATING AND FUNCTIONALIZATION ASSAYS WITH THE OBJECTIVE OF THEIR USE AS FUNCTIONAL MATERIALS.**

In the last decades, there has been a significant increase in the number of studies based on nanomaterials. Among the most studied topics are those related to the preparation and study of iron oxide nanoparticles with spinel structure. The interest of their research lies, fundamentally, in the change experienced by their properties in samples prepared with particle size within the nanometric scale. This modification of their properties is a consequence of both their high surface/volume ratio and quantum confinement effects.

These oxides, also known as ferrites, respond to the composition  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (being  $\text{M}^{2+} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$  or other metals) and their structure can be described as a compact cubic structure of oxygen atoms in which  $\text{M}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions that can occupy tetrahedral and octahedral sites. Due to its optical, electrical, magnetic and catalytic properties, the iron oxide known as magnetite, with the formula  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , together with other iron oxides of similar stoichiometry, are among the inorganic materials that arouse more interest based on their high potential for use in different applications. Among them is nickel ferrite, with the formula  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , which has an inverse spinel type structure and, in its ideal state, presents  $\text{Ni}^{2+}$  ions located in the octahedral holes, while  $\text{Fe}^{3+}$  ions are equally distributed, both in the tetrahedral and octahedral holes. Nickel ferrite has good chemical stability, mechanical hardness and moderate saturation magnetization.

As with any other material, the physical and chemical properties of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  oxide samples will depend, to a large extent, on the preparation method used to obtain it and on the different conditions of synthesis. For this reason, the first part of this thesis is focused on obtaining nickel ferrite nanoparticles via hydrothermal synthesis, where, during the development of the thesis, the synthesis conditions were optimized to obtain samples with a high degree of purity. In this point, it should be pointed out that there were carried out a series of tests using a hydrothermal synthesis method, not described until now in the bibliography, where urea was added to the reaction medium in order to favor the combustion process, which, finally, generated square shaped nanoparticles. In this way,

a simple and reproducible synthesis method is presented, which allows obtaining magnetic nanoparticles that exhibit excellent properties with wide application in numerous fields. Comparatively, two other analogous preparation trials were carried out, but without the addition of urea. In the first one, citric acid was added, which acts as a complexing agent, and in the second one, potassium hydroxide, which is a classic mineralizing agent. All these tests made it possible to obtain three different samples of  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  oxide. Their diffraction profiles revealed their purity and the transmission electronic microscopy (TEM) images of their powders reflect a different morphology and average particle size, although, in all cases, the presence of nanoparticles is visible. The sample with the smallest particle size is the one obtained by adding KOH, while the one containing larger particles is the one prepared with the addition of urea. These differences are also evident when analyzing the variation of magnetization with the applied magnetic field. In the three samples, a practically superparamagnetic behavior is observed, increasing the value of magnetization at saturation with the size of the constitutive nanoparticle. For the sample obtained with the addition of citric acid, the determined high value of the coercive field made that it was not continued for the tests of coating attempt and later functionalization, considering that, in case of organic layers adhesion, its magnetic behavior would be aggravated, with no further interest for its later use. From the studies of the variation of the magnetic susceptibility during the cooling, in presence or absence of magnetic field (FC/ZFC), which were carried out in the samples prepared with addition of urea and with addition of KOH, it was determined a higher blocking temperature for the sample  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH). The Mössbauer spectroscopy study of these two samples showed the characteristic hyperfine fields of the inverse spinel structure.

After obtaining  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  composition nanoparticles with the desired properties, in a second part of the thesis, the assays to coat these samples with different polymer crusts are described. The aim was to obtain biocompatible materials for use in biomedicine. As coatings, poly(methacrylic acid) (PMAA), chitosan, polyvinyl alcohol (PVA) and poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) were tested. In general, X-ray diffraction of successfully coated samples makes slightly less intense diffraction profiles visible in comparison to uncoated samples. The infrared spectra of PMAA-associated  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  samples indicate the presence of both species. However, in the TEM images no coating is visible and in the study of the magnetic behavior, a reduction of  $M_S$  is found for  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  samples obtained with the addition of citric acid and urea, but not for the one

obtained with the addition of KOH. In the tests of coating attempt with chitosan, both the infrared spectra and the studies of magnetic behavior show the presence of chitosan and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxides in the samples obtained. The same happens in the tests of attempt of double chitosan-PVA coating, since the infrared spectra and the study of its magnetic behavior show the presence of the organic matter coatings that, in these cases, are also appreciable in the TEM images. The infrared spectra of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) samples that are tried to be coated with chitosan using glutaraldehyde or glyoxal as crosslinking agents, show the presence of the different species, being higher the proportion of organic matter when higher amount of crosslinking agent is used. Also, this effect is reflected in the magnetic behavior of these samples and in the TEM images, where nanoparticles covered with an organic layer are seen in samples that were prepared with small amounts of added crosslinking agent, although only when glutaraldehyde was used; while, to great amounts of crosslinking agent, either glutaraldehyde or glyoxal, magnetic nanoparticles immersed in a polymer matrix that are not covered, become visible in the powder of the obtained samples. In this second part of the thesis, the PHEMA coating attempt tests are finished, revealing by means of infrared spectroscopy and magnetic behavior studies the presence of PHEMA together with NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxides.

A third part of the thesis deals with the tests of the attempt to coat the samples NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH) and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) with SiO<sub>2</sub> and the subsequent functionalization with three different silane incorporation agents: (3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTES), Vinyltriethoxysilane (TEVS) and 3-(2-Amino-ethylamino)propyl Dimethoxymethylsilane (AEPDMS). The purpose of their synthesis was to test their use as cation-adsorbing membranes for Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>. The results obtained show that both the coatings and the subsequent functionalization, in all cases, were successful. The functionalization with APTES leads to reductions of the magnetization to saturation with respect to the values of the samples that were only coated with silica. This reduction in the M<sub>s</sub> value is increased when functionalizing with TEVS, and even more when doing it with AEPDMS, being more pronounced this reduction in the NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH) sample. The TEM images show small associations of magnetic nanoparticles that are coated with inorganic-organic matter and that are arranged in crossed rows, which also show the increase in the thickness of organic matter with the functionalization. The studies focused on evaluating the viability of these samples for their use as cation adsorbing membranes Cu<sup>2+</sup> or Zn<sup>2+</sup> in aqueous solution, were carried

out by means of UV-vis spectroscopy. The samples that are functionalized with AEPDMS turn out to be the most efficient for this purpose, presenting a null adsorption the samples that are functionalized with TEVS, probably due to its hydrophobic character and, fundamentally, to the fact that this agent of silane incorporation does not contain  $\text{NH}_2$  groups in its structure capable of forming a complex with the cations present in solution. The studies of the increase of organic matter layer thickness in the environment of nickel ferrite nanoparticles with the reaction time and the adsorption efficiency when working with APTES, have shown that the increase of the reaction time leads to an increase of the thickness of both the inorganic and organic shell, being the highest efficiency as for the adsorption in samples that present a less thick shell.

A fourth part of the thesis dealt with the study of the application of silica-coated nickel ferrite samples as contrast agents in magnetic resonance imaging and their application in brachytherapy, so that these samples could serve as a guide for locating the radioactive source inside a plastic needle with an external diameter of 2 mm. The results showed that the signal obtained from the introduction of one of the needles containing a solution of the sample  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ , is sufficient to locate its position by MRI, which would avoid continuing to use the method currently used, based on introducing titanium needles that represent a large artifact in the image.

Finally, a fifth part of the thesis evaluates the potential of using mixtures of fluorescent orthovanadate samples of europium and erbium with nickel ferrite samples, all of them prepared previously in the development of the thesis, which were coated with silica. The results showed the bifunctional character of these associations; that is to say, their ability to direct in the presence of an external magnetic field and their ability to visualize certain areas after having been irradiated with UV light.





# **CAPÍTULO 1.**

## **INTRODUCCIÓN**

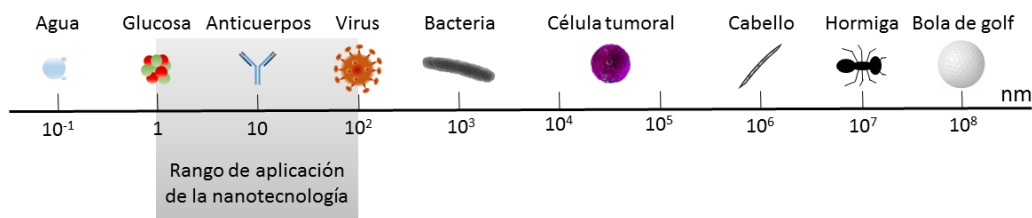


## 1.1. NANOTECNOLOGÍA Y EMPLEO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.

Las últimas décadas han sido testigos del gran avance que la investigación en nanotecnología ha supuesto dentro de los ámbitos de la química, la física, la biología o la medicina. Y este progreso no ha pasado desapercibido para la industria, que también ha mostrado su interés por el amplio abanico de potenciales usos que ofrecen hoy los nanomateriales, pudiendo así encontrar desde agentes que se utilizan en el tratamiento de aguas residuales, hasta aquellos que pueden usarse para el almacenamiento de energía, pasando por otros tantos de uso en biotecnología y biomedicina.

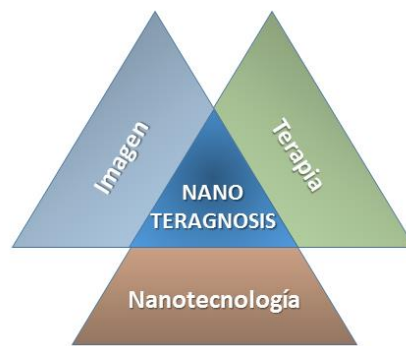
En 1959, durante una reunión de la Sociedad Americana de Física, Richard Feymann propuso el término “nanotecnología” en su ya mítica conferencia impartida en el instituto de Tecnología de California (Caltech) [1]. Más tarde, en 1974, ese mismo vocablo se introdujo, por vez primera, en el ámbito científico por N. Taniguchi y K.E. Drexler [2]. Desde entonces, la nanotecnología se ha convertido en una ciencia multidisciplinar centrada en la preparación de nanomateriales y en el estudio de sus potenciales y numerosas aplicaciones. A día de hoy, los gobiernos de los diferentes países siguen apostado por la investigación en nanotecnología y por la miniaturización de componentes, ya iniciada en 1948 con el descubrimiento del transistor por Shockley, Bardeen y Brattain [3].

La investigación en nanotecnología permite hoy estudiar la obtención, el procesado y la manipulación de los materiales que se preparan con un tamaño de partícula comprendido entre 1 nm y 100 nm (ver Figura 1), es decir, de aquellos que presentan dimensiones comprendidas entre las de las moléculas, las células y las de otras estructuras microscópicas.



**Figura 1.** Esquema que muestra el rango de extensión de la escala nanométrica.

En el ámbito de la nanotecnología y, concretamente, en biomedicina, un interés especial suscita la investigación del empleo de nanopartículas magnéticas (NPM) que pueden ser dirigidas haciendo uso de un campo magnético externo [4]. Estas nanopartículas incluyen en su composición elementos tales como el hierro, cobalto, níquel o alguno de sus óxidos. Algunas de estas NPM se emplean como fármacos teragnósticos (ver Figura 2), posibilitando la visualización [5] o la detección de tumores [6][7] y el tratamiento de la enfermedad (terapia) [8][9] y también como fármacos teragnósticos tanto en hipertermia magnética [10]–[12] como en imagen médica por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) [13]–[16]. Cuando esas nanopartículas magnéticas se preparan asociadas en forma de nanoarquitecturas, también se pueden utilizar como sistemas de liberación de fármacos [17]–[20] o para la adsorción de sustancias tóxicas [21]–[24].



**Figura 2.** Nuevos fármacos teragnósticos que pueden utilizarse para diferentes fines.

No obstante, a pesar de los avances logrados en relación al uso de las NPM como fármacos, factores como la inestabilidad asociada a su pequeño tamaño y su tendencia a formar agregados debido a las interacciones dipolo-dipolo existentes, las fuerzas de van der Waals y su gran área superficial [25], continúan siendo hoy objeto de investigación.

A consecuencia del reducido tamaño de las NPM, su área superficial por unidad de volumen es muy superior a la de materiales de composición semejante que se han obtenido con mayor tamaño de partícula. Este hecho provoca que los átomos presentes en su superficie no tengan todos los enlaces covalentes compensados, presentando así estados energéticos inestables que dan origen a materiales mucho más reactivos si se les compara con los que han sido obtenidos a escala micro o macro. Esta alta reactividad química también provoca que sean susceptibles de oxidación al aire y esa oxidación podrá

alterar su comportamiento magnético [26]. Las razones expuestas ponen en evidencia la necesidad de investigar el modo de prevenir oxidación de las NPM, tanto a la hora de prepararlas como una vez que hayan sido obtenidas. Adicionalmente, para ciertas aplicaciones también es necesario pasar a considerar su toxicidad. En este sentido, merece la pena destacar la investigación realizada por Singh y col. [27]. Estos autores estudiaron la potencial toxicidad de las NPM de óxido de hierro e identificaron el daño celular asociado a las mismas.

Es conocido que un recubrimiento de las NPM con un material biocompatible de tipo polimérico o inorgánico puede contribuir a reducir su toxicidad y a proporcionar estabilidad a largo plazo. De modo que la asociación núcleo de material magnético y recubrimiento, en ocasiones, podrá originar un material con características más beneficiosas que las que este material tendría si se hubiera obtenido a tamaño micrométrico [28]. Además de reducir la toxicidad, el recubrimiento va a evitar la formación de agregados y también puede facilitar la funcionalización de su superficie. Este requisito es fundamental, por ejemplo, cuando se pretende hacer uso de la NPM en biomedicina. Si no se llevara a cabo la funcionalización de las nanopartículas, nada más ser inyectadas en el torrente sanguíneo, serían reconocidas por los macrófagos del sistema fagocítico mononuclear que están presentes en los pulmones, el bazo, el hígado o la médula ósea. Y una vez identificadas como elementos extraños [29][30], pasarían a ser eliminadas por los fagocitos en un proceso conocido como opsonización [31][32]. La funcionalización pues puede posibilitar el incremento del tiempo de circulación de las NPM a través del flujo sanguíneo.

Desde hace tiempo, el empleo de las nanopartículas magnéticas recubiertas y funcionalizadas ha generado un gran interés en el ámbito de la biomedicina, en especial, cuando se usan para la liberación controlada de fármacos. Por este motivo, la investigación de esos sistemas de dosificación de fármacos se ha visto impulsada. En este sentido, puede destacarse el trabajo de Shagholani y col. [33], donde se recoge el estudio de NPM obtenidas empleando el método de coprecipitación que se recubrieron con alcohol de polivinilo (PVA) y que fueron funcionalizadas con quitosano por unión entre los grupos hidroxilo del PVA y los grupos amino del quitosano. Este estudio también describe la reducción de la adsorción de una proteína encontrada en la albúmina de suero bovino (BSA), tomada como modelo de proteína plasmática humana, por inyección en sangre de estos sistemas. De esta manera se previene su opsonización y se les hace

adecuados para su aplicación clínica en el transporte de fármacos. En otro trabajo más reciente se han analizado las interacciones de la misma proteína con NPM recubiertas con quitosano y ácido succínico en diferentes concentraciones [34]. El trabajo de Moghadam y col. [35] describe la dosificación del fármaco Neviparina en nanoarquitecturas de NPM que incorporan un ligante de silicio que contiene cloro y funcionalizadas con quitosano. También Halupka-Bryl y col. [36], utilizando PEG como recubrimiento, han estudiado la dosificación del fármaco Doxorrubicina que se emplea en quimioterapia. Cabe indicar que el polietilenglicol (PEG) es un agente que se ha utilizado ampliamente puesto que su carácter hidrófilo evita su captación por el sistema retículoendotelial (RES) [37]. El dextrano también es un polisacárido ramificado conformado por moléculas de glucosa, biocompatible y buen agente quelante que también se ha usado para estos fines. Así, N. H. Lu y col. [38] han descrito y analizado la asociación de NPM con dietilaminoetil-dextrano en el tratamiento de la diabetes. También presenta una biocompatibilidad excelente el poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y, en este punto, puede destacarse el artículo de Zachanowicz y col. [39], donde se ha conseguido un sistema híbrido de PMMA que resulta ser muy efectivo como agente antibacteriano.

En imagen por resonancia magnética (IRM) también se emplean NPM. En este caso, se aprovechan los gradientes de campo microscópicos que crean las NPM en presencia de un fuerte campo magnético, provocando una modificación de la relación entre las fases de tiempo de relajación longitudinal ( $T_1$ ) y del transversal ( $T_2$  y  $T_2^*$ ), así como de sus relaxividades asociadas, lo que se traduce en una reducción de los tiempos de relajación. Estos valores de tiempos de relajación dependen del valor de la magnetización de saturación ( $M_s$ ) y de las interacciones de la NPM con los protones de hidrógeno presentes en las moléculas de agua del sujeto en estudio [40]. Carvahlo y col. [41] han descrito el uso de NPM recubiertas con polietilenglicol (PEG) y funcionalizadas con una capa de liposomas como agentes de contraste negativo, todo ello en presencia de un campo magnético de 7T y, en un trabajo más reciente, Alipur y col. [42] han evaluado el uso de nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPION, siglas de su nombre en inglés, *SuperParamagnetic Iron Oxide Nanoparticles*) como agente de contraste dual, positivo y negativo, en presencia de un campo magnético de 3T. Estos autores encontraron que las SPION cúbicas de 11nm de tamaño eran las que presentaban los valores óptimos en cuanto a relaxividad molar y mejora del contraste en imágenes potenciadas, tanto en  $T_1$  como en  $T_2$ . Asimismo, con el propósito de servir tanto para el

diagnóstico como para el tratamiento, Liu y col. [43] evaluaron la utilidad como agentes de contraste de nanoarquitecturas de SPIONs recubiertas con PEG y conjugadas con el anticuerpo específico amiloide-oligómero W20.

El uso de SPION para el tratamiento del cáncer mediante hipertermia magnética también es conocido. Para estos fines, las nanopartículas son sometidas a un campo magnético alterno y a altas frecuencias con el objeto de producir calor, que finalmente es liberado al tejido circundante [44]. La producción de calor tiene lugar a través de tres mecanismos: la relajación de Néel, el movimiento Browniano y la pérdida de histéresis. Las temperaturas alcanzadas suelen rondar los 41°-45°C. A esas temperaturas, el daño al tejido sano es reversible, no siendo así en el caso de células tumorales que inician su apoptosis [19]. Este proceso se ha probado clínicamente eficiente en combinación con radioterapia en el tratamiento de glioblastoma multiforme o en el de cáncer de mama [45]. Otros trabajos evalúan [46] la viabilidad terapéutica de SPION recubiertas con poliglicerol y ácido fólico en células HeLa. En algunos de estos estudios se describe una mejora de la eficiencia del tratamiento para concentraciones de las SPION superiores a los 100µg/ml. En otros más recientes [47] se describe la eficacia del calentamiento por hipertermia magnética de ferrofluidos basados en SPION cuando se varían concentraciones, tipo de recubrimiento y campo magnético aplicado. Se encuentra que la muerte celular de las células cancerígenas se induce hasta en un 90%. Los estudios de Lemal y col. [48] recogen los efectos de la concentración de SPION con tamaños de partícula diferentes, haciendo especial atención a la necesidad de evitar agregados ya que reducen la eficiencia del calentamiento al generar una menor magnetización.

De entre todos los materiales no orgánicos o poliméricos que pueden usarse como recubrimiento de las SPION, la sílice (SiO<sub>2</sub>) presenta ventajas tales como son su gran estabilidad química, transparencia óptica, estructura porosa, permeabilidad dependiente del tamaño y biocompatibilidad [49]. Además, previene la aglomeración de las nanopartículas y permite una posterior funcionalización [50]. Todo ello es importante con vistas al empleo de estos sistemas, pero no solo en biomedicina [51], puesto que también pueden utilizarse, por ejemplo, en el ámbito de la electrónica, donde pueden emplearse como sensores y biosensores, como sistemas de almacenamiento de energía, de apantallamiento electromagnético o para el tratamiento y purificación de aguas de ríos, lagos y pantanos [52] que se encuentran contaminadas por iones metálicos provenientes de la industria o la minería. En relación a este último tipo de empleo, se ha constatado la

eficiencia de ferritas recubiertas con sílice para la adsorción de diferentes cationes metálicos, capacidad que puede ser, incluso, mejorada por funcionalización con ciertos grupos funcionales orgánicos [53]. En este sentido, puede citarse la investigación llevada a cabo dentro del grupo Tecnologías basadas en Materiales Híbridos Inorgánicos Orgánicos y, en concreto, el estudio llevado a cabo por Arévalo y col. [54], donde se analiza la capacidad de adsorción de iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , presentes en disoluciones acuosas, de sistemas constituidos por núcleos de ferrita de níquel recubiertos con sílice y funcionalizados con (3-aminopropil) trietoxisilano, conocido como APTES. En este estudio se concluye que, a menor espesor del recubrimiento, mayor es la capacidad de adsorción de este tipo de sistemas. Vojoudi y col. [55] también han evaluado la eficiencia de un sistema conformado por un núcleo de óxido de hierro tipo magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) recubierto con sílice que se funcionaliza con bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfuro para la adsorción de cationes de metales pesados. Jin y col [56] también han evaluado esa misma eficiencia en nanoarquitecturas constituidas por núcleos de magnetita que se preparan a distintos tamaños y que se recubren con sílice. Por su parte, Ahmad y col [57] evaluaron la capacidad de adsorción simultánea de  $\text{Pb(II)}$  y  $\text{Ni(II)}$  de sistemas conformados por núcleos de magnetita, recubrimiento de sílice y funcionalización con [3-(trimetoxisilil)propil] etilendiamina. En esa misma línea de investigación, también se han propuesto materiales adsorbentes de  $\text{Pb(II)}$ , altamente eficientes, constituidos por núcleos de ferrita de níquel o de cobalto [58].

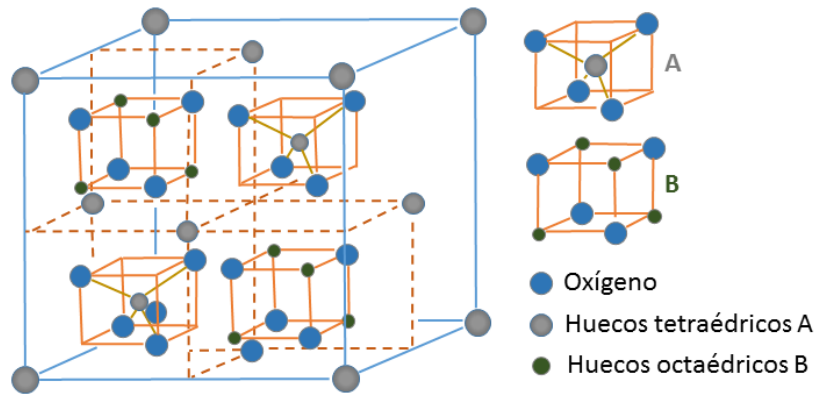
## **1.2 ESTRUCTURA CRISTALINA TIPO ESPINELA.**

Las ferritas son óxidos mixtos de fórmula  $(\text{A}^{2+})[\text{B}_2^{3+}]\text{O}_4^{2-}$ , donde A y B son cationes divalentes y trivalentes que se localizan en huecos tetraédricos (A) y octaédricos [B], también denominados como *td* y *oh*, respectivamente. Estos óxidos mixtos cristalizan en una red cúbica centrada en las caras de estructura tipo espinela, con grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  (n° 227) y  $Z = 8$  [59].

En 1915, Bragg y Nishikawa [60][61] estudian y determinan la estructura tipo espinela. Cuando en esta estructura los cationes divalentes se sitúan en las posiciones tetraédricas, la espinela es normal  $(\text{A}^{2+})_{\text{id}}[\text{B}_2^{3+}]_{\text{oh}}\text{O}_4^{2-}$ ; sin embargo, cuando los cationes trivalentes se distribuyen entre las posiciones tetraédricas y las octaédricas a partes iguales, mientras que los divalentes se ubican en las posiciones octaédricas  $(\text{B}^{3+})_{\text{id}}[\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}]_{\text{oh}}\text{O}_4^{2-}$ , la

estructura cristalina resultante es la de tipo espinela inversa. Esta estructura fue determinada en 1932 por Barth y Posnjak [62]. La transformación de una espinela normal a una espinela inversa está relacionada con lo que se conoce como grado de inversión,  $i$ , que es la fracción de huecos tetraédricos ocupados por iones B. De modo que si  $i = 0$  la espinela es normal, mientras que si  $i = 1$  la espinela es inversa.

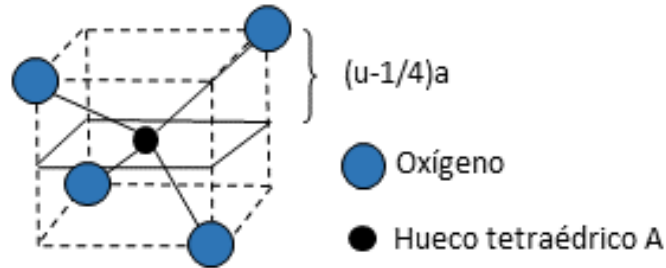
En la Figura 3 se presenta un esquema de la estructura tipo espinela  $AB_2O_4$  que muestra la celda unidad primitiva representada en dos octantes. Pueden visualizarse cuatro celdas unidad primitivas combinadas, de modo que, por celda unidad cúbica, existen 32 iones  $O^{2-}$  que se localizan en un empaquetamiento cúbico compacto a lo largo de la dirección [110] y 24 cationes, 16 ocupan la mitad de los 32 huecos octaédricos y 8 se localizan en huecos tetraédricos, sumando así un total de 56 átomos [63].



**Figura 3.** Esquema básico de la estructura tipo espinela  $AB_2O_4$ . Los cubos anaranjados mostrados también están contenidos en la mitad posterior de la celda unidad.

En la estructura tipo espinela cada átomo de oxígeno está rodeado por un catión  $(A)_{td}$  que pertenece a cuatro unidades y tres cationes  $[B]_{oh}$  que pertenecen a seis. Cada octante contiene cuatro iones de oxígeno en la diagonal de cuerpo, a distancia igual a  $1/4$ , tomadas de forma alternativa desde las esquinas del octante. Es la repetición de la estructura lo que origina las subunidades de los cationes con coordinación tetraédrica y octaédrica y lo que define el parámetro de red  $a$ , que varía entre 8 Å y 9 Å en función del tamaño de los iones que se incluyan en su composición. Iones con tamaños diferentes y que se ubiquen en los huecos de la estructura tipo espinela pueden deformar el empaquetamiento compacto de oxígenos. En esos casos, el ion oxígeno se desplaza a lo largo de la diagonal

del cuerpo en la dirección [111], separándose de su posición ideal y provocando que el hueco tetraédrico crezca a expensas del octaédrico, ver Figura 4 [64]. Este desplazamiento se describe mediante el parámetro “ $u$ ”, conocido como parámetro aniónico, y su variación va a depender del tipo de cationes que estén presentes en la fórmula.



**Figura 4.** Esquema representativo del desplazamiento que provoca el incremento del hueco tetraédrico frente al octaédrico.

La distancia entre un hueco tetraédrico localizado en el origen (0,0,0) y el oxígeno ubicado en la posición (3/8, 3/8, 3/8) hace que el parámetro  $u$  tome el valor 3/8, que es el valor típico en una red no distorsionada. De acuerdo con el valor de este parámetro  $u$ , los radios que habrían de tener los iones que se localizaran en los huecos tetraédricos ( $r_A$ ) y octaédricos ( $r_B$ ) serían:

$$r_A = \left(u - \frac{1}{4}\right) a\sqrt{3} - R_O \quad [1.1]$$

$$r_B = \left(\frac{5}{8} - u\right) a - R_O \quad [1.2]$$

donde  $a$  es el parámetro de celdilla y  $R_O$  el radio del ion oxígeno, de manera que  $u$  y  $a$  variarán con la distribución de cationes y estarán determinados por las longitudes de enlace correspondientes a los iones situados en los huecos tetraédricos y octaédricos. Tanto  $a$ , que variará con el valor del radio del hueco catiónico, como  $u$ , que se modificará en función de la relación de radios de los huecos catiónicos y aniónico, posibilitarán que también el grado de inversión “ $i$ ” cambie. Recordemos en este punto que el grado de inversión “ $i$ ” es la fracción de huecos tetraédricos ocupados por iones B y que  $i$  varía entre 0 para la espinela normal y 1 para una espinela inversa y que varía con la temperatura, la carga, los radios catiónicos, el campo cristalino y la energía de estabilización de la red. Los tres parámetros  $a$ ,  $u$  e  $i$ , expuestos en la Tabla 1 [65], constituyen los tres grados de libertad del sistema a considerar y combinados permiten

decidir acerca de qué estructura va a ser la más estable a alcanzar. Para un valor del grado de inversión  $0 < i < 1$ , se puede dar un ordenamiento mixto que considera un orden catiónico comprendido entre los típicos de espinelas normales e inversas. En estos casos, la diferente disposición catiónica espinelas normales puede esquematizarse como  $(M_{1-i}B_i)[M_iB_{1-i}B_1]O_4$ , mientras que en las espinelas inversas el esquema pasa a ser  $(B_{1-i}M_i)[M_{1-i}B_{1+i}]O_4$ .

**Tabla 1.** Parámetros  $a$ ,  $u$  e  $i$  de algunas espinelas.

Espinela	$a$ (Å)	$u$	$i$	Distribución catiónica
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.416	0.38	0	Normal
CuMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.33	0.39	0	Normal
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.105	0.39	0	Normal
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.325	0.381	1	Inversa
NiGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.258	0.387	1	Inversa
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8.394	0.379	1	Inversa
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.389	0.382	0.9	Inversión parcial
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.507	0.385	0.2	Inversión parcial

En general, en las espinelas de fórmula AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> los cationes A y B tienen cargas formales que cumplen la condición de la neutralidad de la carga:  $Q_A + 2Q_B + 4Q_O = 0$ , siendo  $Q_A$  y  $Q_B$  las cargas de los cationes A y B y  $Q_O$  la de los aniones (-2). El caso A = 2 y B = 3 define una espinela 2-3, y A = 4 y B = 2 una espinela 4-2. Considerando el valor de energía reticular calculada en base a la teoría electrostática simple, y sin tener en cuenta los efectos del campo cristalino, parece deducirse que la estructura de tipo espinela inversa debería ser la más estable en las espinelas 4-2, mientras que las espinelas 2-3 deberían adoptar la estructura de espinela normal. Sin embargo, en ocasiones conviene abordar todo esto considerando más factores.

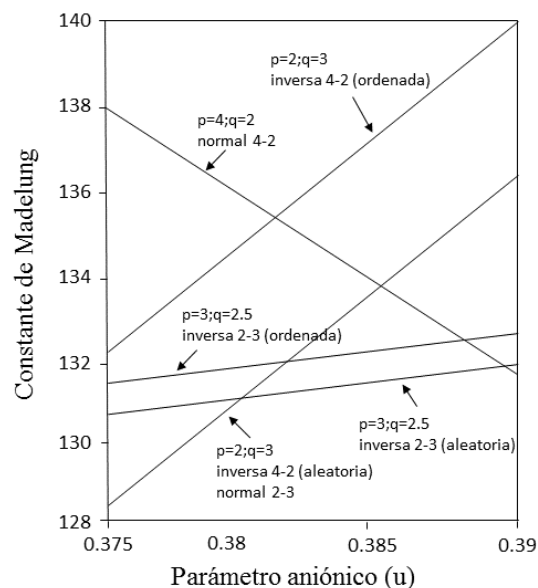
Si la energía total de un red se define como la energía requerida para separar iones individuales a una distancia infinita [66], en un cristal iónico la energía interna vendrá dada por:

$$U = U_E + U_R + U_V \quad [1.3]$$

donde  $U_E$  es la energía electrostática que acompaña al movimiento de los iones en el cristal cuando se desplazan desde el infinito hasta las posiciones que ocupan en la red. Esta energía únicamente depende de la geometría de la red.  $U_R$  que es opuesta a  $U_E$ , es la suma de términos no coulombianos, atracciones dipolo-dipolo y de van der Waals y  $U_V$  es la energía vibracional que es independiente de los parámetros  $a$ ,  $u$  e  $i$  y que es despreciable a temperaturas finitas. El término que alude a la energía electrostática es el mayor de todos y puede representarse como:

$$U_E = 1389 \frac{M}{a} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad [1.4]$$

donde  $M$  representa la constante de Madelung. En general, un valor positivo de la constante de Madelung implica estabilidad del cristal. Este valor va a ser función de la distancia entre vecinos más próximos o del parámetro  $a$ . El valor de la constante de Madelung va a ser diferente según se trate de una espinela normal o de una espinela inversa, siendo mayor la energía y, por tanto, más estable la estructura de una red con mayor valor constante de Madelung. Verwey y col. [67] calcularon constantes de Madelung para diferentes valores del parámetro  $u$  (ver Figura 5), aunque, más tarde, algunos de estos valores fueron corregidos por Hermans y col. [68] y Thomson y Grimes [69].



**Figura 5.** Valores de la constante de Madelung en función del parámetro u.

En general, puede observarse la mayor energía electrostática y mayor estabilidad que presentan las espinelas normales con relación a las de las espinelas inversas. Las espinelas 2-3 serán espinelas normales para  $u > 0.381$ , siempre que exista orden en las posiciones B, y para  $u > 0.379$ , cuando exista una distribución al azar en las posiciones B. En cuanto a las espinelas 4-2, la estructura de espinela normal es más inestable frente a la de inversa para valores de  $u > 0.381$ , cuando exista orden en posiciones B ordenadas, y para valores de  $u > 0.385$  cuando haya una distribución al azar de los cationes en las posiciones B.

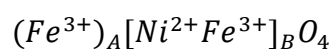
Se observa que los valores del parámetro u de las espinelas normales son ligeramente superiores que los correspondientes a las de las espinelas inversas, debido a que, en el primer caso, es un ion divalente (de mayor tamaño) el que ocupa el hueco tetraédrico. Las espinelas 2-3 tienen una energía de estabilización electrostática más alta en el ordenamiento de espinela normal (cationes  $X^{2+}$  en huecos tetraédricos y cationes  $Y^{3+}$  en huecos octaédricos). Para una espinela 2-3 que tenga un empaquetamiento ordenado de aniones, la constante de Madelung de la espinela normal es menor que la de la inversa, lo que hace a esta última más favorable [70]. Con cationes divalentes como el  $Fe^{2+}$  ( $d^6$ ) o el  $Ni^{2+}$  ( $d^8$ ), tal es el caso del óxido que se estudia en esta tesis, la energía de estabilización del campo octaédrico de  $A^{2+}$  es elevada y, a veces, este valor supera el de la constante de Madelung, por lo que es el catión divalente quien ocupa las posiciones octaédricas y la estructura resultante es la de tipo espinela inversa.

### 1.2.1 Ferritas con estructura tipo espinela inversa $(B^{3+})_{td}[A^{2+}B^{3+}]_{oh}O_4^{2-}$ .

En la estructura tipo espinela inversa de fórmula general  $(B^{3+})_{td}[A^{2+}B^{3+}]_{oh}O_4^{2-}$ , el hueco tetraédrico ideal puede alojar un catión de radio máximo 0.30Å y el hueco octaédrico uno de 0.55Å [71]. Cuando  $B^{3+} = Fe^{3+}$  y  $A^{2+} = Fe^{2+}$ , sobre la fórmula general se tendría  $(Fe^{3+})_{td}[Fe^{2+}Fe^{3+}]_{oh}O_4^{2-}$ , que corresponde a la composición  $Fe_3O_4$ , propia del óxido magnetita, que en su forma oxidada se transforma a maghemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ). El nombre de magnetita proviene de una región de la colonia griega de Asia Menor llamada Magnesia que fue fundada en el siglo V a.C [72]. La magnetita es un óxido mixto de hierro compuesto por un 27.6% de oxígeno y un 72.4% de hierro, que cristaliza en una estructura tipo espinela inversa de simetría cúbica y grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  con  $Z = 8$ . El parámetro de celdilla es  $a = 8.394 \text{ \AA}$ . Este óxido es químicamente estable y, además, presenta color negro con brillo metálico, densidad de 5,2 g/cm<sup>3</sup> [73] y un valor alto de magnetización a la saturación ( $M_s = 92 \text{ emu/g}$ ), que es superior al valor del óxido tipo maghemita,  $\gamma-Fe_2O_3$  ( $M_s = 82 \text{ emu/g}$ ) [74]. El carácter no tóxico de los óxidos de hierro conocidos por magnetita y maghemita permite que, en la actualidad, se investigue su uso en un amplio rango de aplicaciones biomédicas [75].

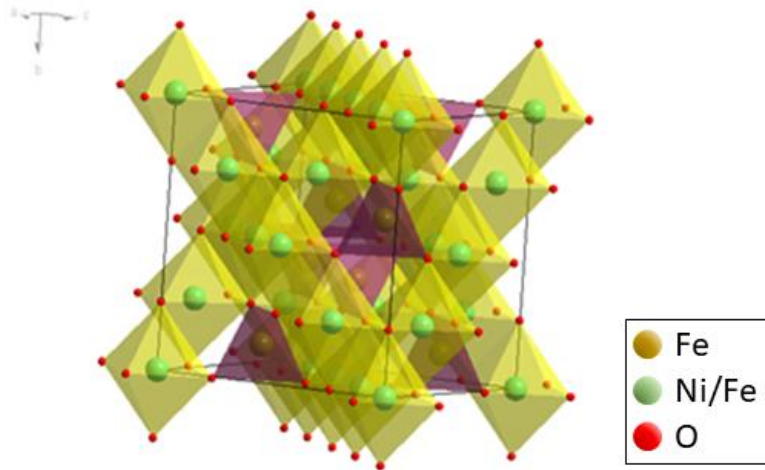
Cuando en la fórmula  $(Fe^{3+})_{td}[Fe^{2+}Fe^{3+}]_{oh}O_4^{2-}$  el  $Fe^{2+}$  se sustituye por  $Ni^{2+}$ , la composición resultante es la correspondiente a la fórmula  $NiFe_2O_4$ . Para esa composición, el radio iónico de Shannon [76] de los iones  $Ni^{2+}$  en coordinación 6 es de 0.69 Å, mientras que el de los iones  $Fe^{2+}$  en la misma coordinación es de 0.61 Å, siendo el de los iones  $Fe^{3+}$  de 0.49 (en un entorno de coordinación 4). La sustitución en la fórmula  $(Fe^{3+})_{td}[Fe^{2+}Fe^{3+}]_{oh}O_4^{2-}$  de los iones  $Fe^{2+}$  por los de  $Ni^{2+}$  hará que, tanto los huecos octaédricos como los tetraédricos, experimenten una expansión para acomodar a los iones  $Ni^{2+}$ . Esta expansión será mayor en los huecos tetraédricos, lo que forzará a los iones oxígeno a moverse hacia afuera, incrementándose así el valor del parámetro de posición “u”, que pasa a ser de 0.379 ( $Fe_3O_4$ ) a 0.381 ( $NiFe_2O_4$ ).

En el óxido  $NiFe_2O_4$ , todos los iones  $Ni^{2+}$  ocupan sitios B y los iones  $Fe^{3+}$  se distribuyen por igual en sitios A y B de la celda unidad cubica centrada en las caras que forma el anión  $O^{2-}$  [77]. Su fórmula se puede también escribir como:



Por consiguiente, este oxido cristaliza en un sistema de simetría cúbica y grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  N° 227, donde, utilizando la notación de Wyckoff, los átomos de oxígeno ocupan

las posiciones 32e, los átomos de Fe(Td) ocupan las posiciones 8a y los átomos Ni(Oh) y Fe(Oh) se distribuyen en las posiciones 16d [78], de manera que la celda unidad contiene 56 átomos, de los que 24 son iones de metales de transición. Por su parte, los átomos de oxígeno en esta estructura están rodeados por cuatro cationes metálicos en un entorno pseudo-tetraédrico. En Figura 6 se muestra una perspectiva de esta estructura, donde pueden observarse cadenas de octaedros unidas mediante tetraedros.



**Figura 6.** Proyección de la estructura del óxido NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el plano bc.

### 1.3. FUNDAMENTOS DE MAGNETISMO.

#### 1.3.1. Teoría clásica.

El magnetismo es un fenómeno que se conoce desde la antigüedad. Los primeros estudios realizados en el siglo VI a.C. con el óxido de hierro tipo magnetita se le atribuyen a Tales de Mileto. Entre los siglos I al VI d.C. el fenómeno magnético hizo posible el empleo de la brújula en navegación. Más tarde, considerando lo recogido en la “*Epistola de Magnete*” de Petrus Peregrinus de Maricourt, la experimentación permitió avanzar en el estudio del magnetismo, siendo el trabajo de W. Gilbert “*De Magnete*” (1600) uno de los primeros tratados de física que incluye estudios que tratan la inducción de la magnetización del hierro por magnetita o la pérdida de magnetización por cambios sucesivos de temperatura. En años posteriores, el estudio del fenómeno magnético quedaría plasmado en forma de leyes por numerosos científicos y, así, en el siglo XIX

destacan los estudios de Poisson (1781-1842), Ampère (1775-1836), Oerstedt (1777-1851), Faraday (1791-1867), Gauss (1777-1855) o Maxwell (1831-1879) [79].

Hoy se conoce que los fenómenos magnéticos se deben a fuerzas originadas por cargas eléctricas en movimiento, es decir, a toda carga que crea un campo eléctrico y que en su desplazamiento por el espacio que le rodea también genera un campo magnético. En la teoría física clásica son las ecuaciones de Maxwell las que resumen la relación que liga el campo eléctrico y el magnético. En su forma diferencial se escriben de la siguiente forma [80]:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f \quad [1.5]$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad [1.6]$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad [1.7]$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_f + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad [1.8]$$

En la ecuación [1.5] se resume la ley de Coulomb que da cuenta de la fuerza existente entre cargas puntuales, donde  $\mathbf{D}$  [C/m<sup>2</sup>] representa al vector desplazamiento eléctrico. La ecuación [1.6] representa la ley de Faraday de la inducción, relacionada con la ley de Coulomb para campos estáticos, en la que se postula que, si el flujo magnético varía al atravesar la superficie definida por un circuito cerrado en presencia de *inducción magnética*  $\mathbf{B}$ , también conocida como *densidad de flujo magnético* y definida por la ley de Biot-Savart, en ese circuito cerrado se induce un voltaje inducido. La tercera ecuación [1.7] es consecuencia de la ley de Ampere de la fuerza entre corrientes y refleja el hecho de la inexistencia de cargas magnéticas libres. Finalmente, la ecuación [1.8] incluye la ley de Ampere para la fuerza entre corrientes, más los efectos magnéticos de la materia y de la conservación de la carga libre. En esta última ecuación aparece el campo  $\mathbf{H}$  que recibe el nombre de *campo magnético*.

$$\mathbf{H} = \mathbf{B}/\mu_0 - \mathbf{M} \quad [1.9]$$

Este campo  $\mathbf{H}$  [A/m] viene a ser una expresión de la ley de Ampere para la fuerza entre elementos de corriente, más los efectos magnéticos de la materia que pueden tener fuentes asociadas con las corrientes de Ampere de la materia y con las corrientes libres.

Las corrientes de Ampere van a explicar las propiedades magnéticas de la materia y esto se pone de manifiesto al considerar que la materia se encuentra constituida por átomos o

moléculas que, a su vez, están conformados por partículas con carga positiva y negativa que, en su conjunto, son eléctricamente neutras. En su movimiento, esas partículas describen trayectorias cerradas que, visualizadas a gran distancia, tendrán la apariencia de circuitos de corriente denominados dipolos magnéticos. Y son a esas corrientes que circulan de modo permanente a las que se les da el nombre de corrientes de Ampere. Cuando  $\mathbf{B} = 0$ , las corrientes circulan de manera que los momentos dipolares de las cargas individuales se combinan dando una circulación neta nula. En presencia de corrientes externas, los momentos dipolares individuales tenderán a alinearse en la dirección de la inducción, con lo que  $\mathbf{B} \neq 0$ , y esto indica que aparecerá un momento dipolar inducido y que la materia se ha magnetizado. No obstante, incluso en ausencia del campo  $\mathbf{B}$  [T] o [N/A·m], cabe indicar que algunos materiales presentan sus momentos dipolares parcialmente alineados, estando permanentemente magnetizados y pudiendo actuar como imanes permanentes [81].

La magnetización  $\mathbf{M}$  [A/m] se define como el momento dipolar magnético por unidad de volumen. Para materiales magnéticos isotrópicos homogéneos lineales (ihl) existe una relación funcional entre  $\mathbf{M}$  y  $\mathbf{B}$ , tal que se pueda expresar  $\mathbf{M} = \mathbf{M}(\mathbf{B})$ . Sin embargo, por razones históricas resulta más conveniente considerar  $\mathbf{M}$  como función de  $\mathbf{H}$  ya que es posible alterar a voluntad la corriente libre.

Si  $\mathbf{H} = 0$  y  $\mathbf{M} \neq 0$ , el material presenta magnetización permanente incluso en ausencia de campo aplicado. En el caso de un material isotrópico homogéneo lineal (ihl),  $\mathbf{M}$  resulta ser proporcional y paralela a  $\mathbf{H}$ :

$$\mathbf{M} = \chi_m \cdot \mathbf{H} \quad [1.10]$$

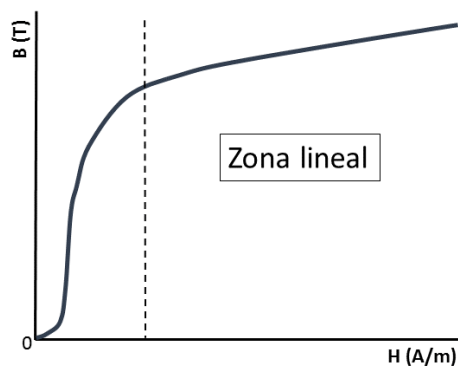
donde  $\chi_m$  es la susceptibilidad magnética resultante de la ley de Lenz y una constante propia de cada material, cuyo valor  $|\chi_m| \ll 1$ . De forma que cuando  $\chi_m > 0$  el material es paramagnético, mientras que para  $\chi_m < 0$  el material es diamagnético. Como resultado del movimiento orbital asociado al movimiento de espín electrónico, en los materiales existe una contribución diamagnética a su susceptibilidad, sin embargo, esta contribución es despreciable en materiales paramagnéticos.

$\mathbf{B}$  y  $\mathbf{H}$  se pueden relacionar combinando las ecuaciones [1.9] y [1.10]:

$$\mathbf{B} = \mu_0(1 + \chi_m) \cdot \mathbf{H} = \kappa_m \mu_0 \mathbf{H} = \mu \mathbf{H} \quad [1.11]$$

donde  $\mu_r = \kappa_m = \mu_0(1 + \chi_m)$  es la permeabilidad relativa y  $\mu = \kappa_m\mu_0$  es la permeabilidad absoluta.

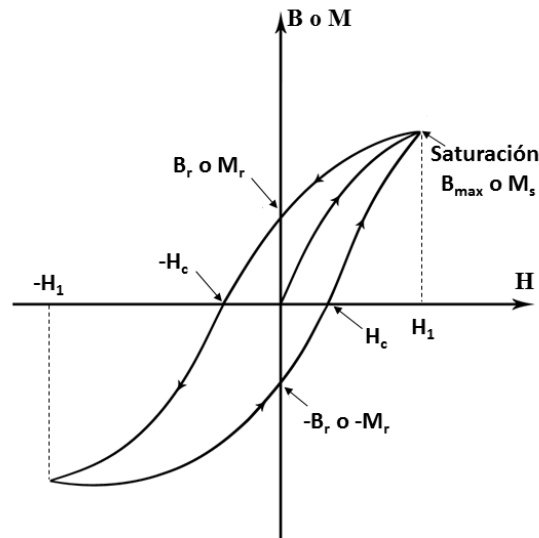
Pero no todos los materiales son ihl y para ellos la relación entre  $\mathbf{B}$  y  $\mathbf{H}$  no es tan sencilla. Entre estos materiales se encuentran el hierro, el cobalto y el níquel, cuyo comportamiento es el típico de materiales ferromagnéticos. Las propiedades magnéticas de estos materiales dependen de su historia previa. Al analizar la dependencia de  $\mathbf{M}$  o  $\mathbf{B}$  en función de  $\mathbf{H}$  (ver Figura 7), se obtiene la llamada curva de magnetización. A medida que  $H \rightarrow \infty$ ,  $\mathbf{M}$  alcanza un valor constante  $M_s$ , conocido como magnetización de saturación, en la que los dipolos se han alineado completamente. En este caso  $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \rightarrow \mu_0\mathbf{H} + \mu_0M_s = \mu_0\mathbf{H} + \text{cte.}$  con lo que la curva B-H se vuelve lineal con una pendiente constante  $\mu_0$  [82].



**Figura 7.** Curva de B frente a H para un material ferromagnético.

En un material ferromagnético, si en vez de incrementar el valor del campo  $\mathbf{H}$  de forma indefinida, se aumenta hasta un valor máximo  $H_1$  y después se reduce, se observa que, al representar  $\mathbf{B}$  o  $\mathbf{M}$  en función de  $\mathbf{H}$ , la curva resultante no recorre el mismo camino, sino que B decrece más lentamente de lo que aumentó. Por tanto, la relación de  $\mathbf{B}$  y  $\mathbf{H}$  no solo no es lineal, sino que tampoco  $\mathbf{B}$  presenta un único valor para cada valor de  $\mathbf{H}$ . Si el campo se reduce hasta  $\mathbf{H} = 0$ , se encuentra que  $\mathbf{B} \neq 0$ , correspondiendo a un valor  $B_r$  o  $M_r$  que se denomina *inducción remanente* ( $B_r$ ) o *magnetización remanente* ( $M_r$ ). Para reducir  $\mathbf{B}$  o  $\mathbf{M}$  a cero, es necesario aplicar un campo  $\mathbf{H}$  en dirección contraria, de modo que B o  $\mathbf{M}$  serán cero a  $H = -H_c$ , valor que se nombra *coercitividad* o *fuerza coercitiva*. La curva se completa disminuyendo el valor de H hasta  $-H_1$  y volviendo a aumentarlo de nuevo hasta

+ $H_1$ . La curva obtenida mostrada en la Figura 8 se conoce como *curva o ciclo de histéresis*, del griego “llegar tarde”, ya que  $\mathbf{B}$  o  $\mathbf{M}$  no disminuyen tan rápido como aumentaron.



**Figura 8.** Ciclo de histéresis para un material ferromagnético.

Al variar el valor máximo de campo  $\mathbf{H}$  se obtienen curvas de histéresis diferentes con valores de remanencia y coercitividad distintos, dichos valores,  $M_r$  y  $H_r$ , una vez calculados informarán acerca de la dureza magnética del material, de manera que altos valores señalarán que se trata de un material magnético duro, presentando un ciclo de histéresis ancho, mientras que este ciclo será estrecho en el caso de los materiales magnéticos blandos. La relación entre  $H_r$  y  $M_s$  informará sobre la capacidad de desmagnetización del material. Por último, cabe mencionar que en los sistemas en los que hay histéresis existe una conversión de energía en calor siempre y cuando el sistema transcurra según el ciclo completo [82].

### 1.3.2. Magnetismo. Teoría cuántica.

Considerando la visión que ofrece la teoría cuántica, el magnetismo se explica a partir de la rotación de los electrones sobre su propio eje (espín). Dicha rotación origina una corriente y genera un dipolo magnético microscópico. Cuando estos espines se orientan

en un mismo sentido, el material que los contiene presentará las características de un imán [83].

Para explicar el origen del momento magnético es esencial pasar a evaluar tres parámetros: el espín de los electrones, el momento angular orbital que se produce por el giro de los electrones alrededor del núcleo y el cambio del momento originado por aplicación de un campo magnético al sistema considerado [66]. Así, si se toma en consideración el caso más simple de un sistema constituido por un átomo con un solo electrón que orbita en torno al núcleo, primer sistema al que Schrödinger aplicó su teoría mecánico-cuántica, el electrón con carga negativa gira alrededor del núcleo, que presenta carga positiva, bajo la influencia de la fuerza de atracción de Coulomb, generando así un momento angular orbital  $L$  debido al movimiento de la partícula y un momento magnético  $\mu_L$  como consecuencia del campo magnético creado por el movimiento orbital del electrón. Ambos momentos están orientados en sentidos opuestos.

Como la energía del átomo está cuantizada y también lo están tanto los momentos angulares orbitales  $l$  como los magnéticos  $\mu_l$ , todos los valores de la energía deben ser números enteros. En definitiva, al resolver la ecuación de Schrödinger [1.12] se encuentra que esta ecuación solo tiene solución para ciertos valores de los números cuánticos asociados  $l$  y  $m_l$ , y mientras que los valores propios del átomo con un electrón dependen del número cuántico principal  $n$ , las funciones propias que describen el comportamiento del átomo van a depender de los tres números cuánticos  $n$ ,  $l$  y  $m_l$ .

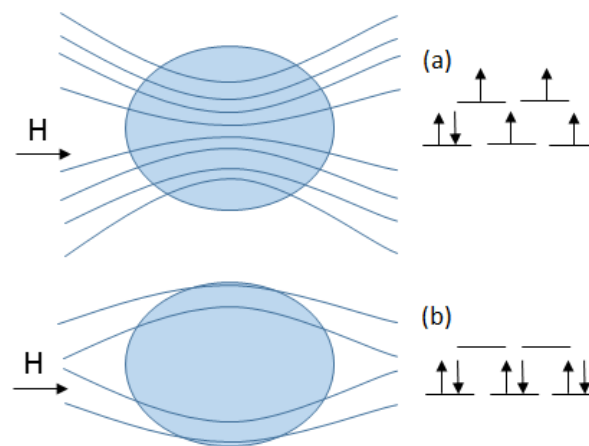
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r, t) + V(r, t)\psi(r, t) = i\hbar\frac{\partial\psi(r, t)}{\partial t} \quad [1.12]$$

### **1.3.3. Materiales magnéticos.**

#### ***1.3.3.1. Diamagnetismo y paramagnetismo.***

Las numerosas interacciones existentes entre el conjunto de iones que componen la estructura de los sólidos cristalinos originan un orden magnético mucho más complejo, en relación con el que se encuentra en los átomos aislados. Si en la configuración electrónica todos los electrones se encuentran apareados (ver Figura 9), no habrá momento magnético y el material será diamagnético presentando un bajo valor de la susceptibilidad magnética y negativo. Contrariamente, si existen electrones desapareados,

existirá momento magnético y el material será paramagnético presentando un valor de susceptibilidad magnética positivo. Cuando a una sustancia diamagnética se le aplica un campo magnético externo  $\mathbf{H}$ , las líneas de fuerza del campo que la atraviesan serán menores que en el vacío porque el movimiento de los electrones produce una magnetización  $\mathbf{M}$  que se opone al campo aplicado, siendo expulsadas, de modo que la susceptibilidad,  $\chi$ , será negativa e independiente de la temperatura. El caso contrario ocurre en las sustancias paramagnéticas, pues en su configuración electrónica existen electrones desapareados que, en ausencia de campo externo, no interactúan entre sí y que por la agitación térmica están orientados al azar. Estos materiales no expulsan las líneas de campo.



**Figura 9.** Líneas de campo  $H$  en presencia de un material:  
(a) paramagnético y (b) diamagnético.

La aplicación de un campo  $H$  a una sustancia paramagnética produce un alineamiento de sus momentos, de manera que se genera una magnetización en sentido del campo aplicado. La susceptibilidad, aunque pequeña, será positiva y variará con la temperatura según la ley de Curie:

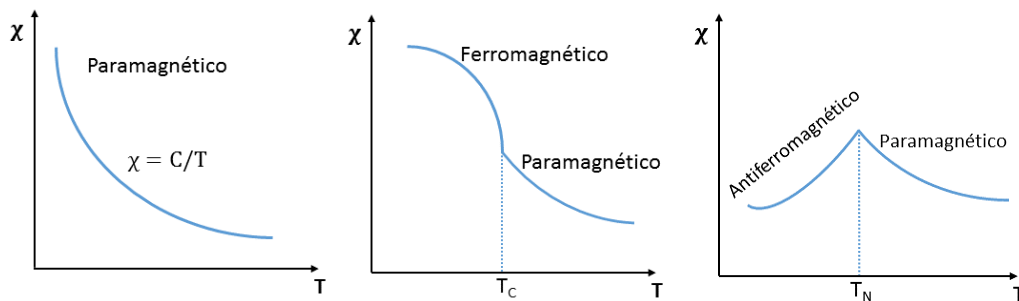
$$\chi = \frac{C}{T} = \frac{N\mu^2}{3K_B T} \quad [1.13]$$

siendo  $C$  la constante de Curie característica de cada ion magnético,  $\mu$  el momento magnético de la partícula y  $N$  el número de partículas por unidad de volumen.

Una forma más general de esta ecuación es la ley de Curie-Weiss, aplicable cuando hay interacciones cooperativas de largo alcance entre los momentos magnéticos de los electrones (ver Figura 10):

$$\chi = C/(T - \theta) \quad [1.14]$$

donde  $\theta$  es la constante de temperatura de Weiss. Para  $\theta > 0$  el material es ferromagnético y la temperatura de transición a paramagnético es denominada de Curie,  $T_C$ , mientras que si  $\theta < 0$  el material es antiferromagnético, la temperatura de transición a paramagnético es la de Néel,  $T_N$  [84].



**Figura 10.** Variación de  $\chi$  con la temperatura para materiales paramagnéticos, ferromagnéticos y antiferromagnéticos.

### 1.3.3.2. Ferromagnetismo.

La teoría cuántica del ferromagnetismo se puede explicar considerando el comportamiento de metales como hierro, cobalto y níquel que son ferromagnéticos con valores de temperatura crítica,  $T_C$ , de 1043 K, 1388 K y 628 K, respectivamente. Los tres son metales de transición que presentan las subcapas internas 3d parcialmente llenas y, en ellos, los valores de los números cuánticos  $m_s$  y  $m_l$  de los electrones que estén situados en esos orbitales 3d y que sean consistentes con el principio de exclusión de Pauli, van a ser los que minimicen la energía.

En un átomo de hierro los electrones en la subcapa 3d se alinean de modo que los espines son paralelos y así se reduce la energía de Coulomb mucho más que si sus espines se dispusieran de forma antiparalela. Bajo esta consideración, dos electrones de la capa 3d tenderán a tener sus espines paralelos, maximizando de ese modo el valor del espín total hasta lo que permita el principio de exclusión. A la energía de Coulomb dependiente del

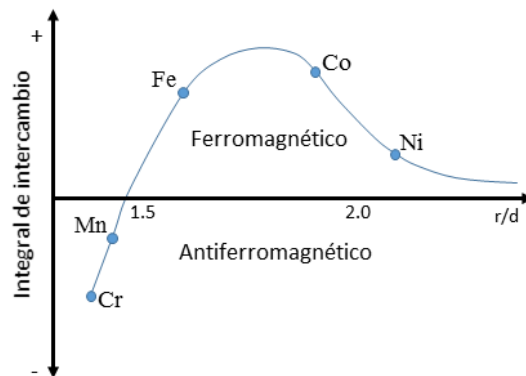
espín total, propuesta por Heisenberg y Dirac [85][86], se le denomina *interacción de intercambio*. Según el modelo de Heisenberg, esta energía puede formularse como:

$$E_{int} = -2JS_1S_2 \quad [1.15]$$

donde J representa a la denominada integral de intercambio o canje, que se relaciona con la efectividad del solapamiento de las funciones de onda de los electrones, es decir, que el hamiltoniano de un sistema permite detallar como ocurre el intercambio magnético entre átomos vecinos, mientras que  $S_1$  y  $S_2$  son los espines de los electrones desapareados.

Esta energía es negativa cuando la distancia y el ángulo formado entre los orbitales permite un solapamiento efectivo, favoreciéndose así un ordenamiento antiparalelo, existiendo antiferromagnetismo, y es positiva cuando el solapamiento entre los orbitales no es efectivo, favoreciéndose la orientación paralela que minimiza las repulsiones coulombianas, existiendo ferromagnetismo.

En átomos como hierro, cobalto y níquel la banda 3d está parcialmente ocupada y, por este motivo, existirá una magnetización espontánea. Si se calcula la interacción existente entre espines en función de la razón que considera la mitad de la separación internuclear y el radio de la capa 3d en los metales de la primera serie de transición (ver Figura 11), se encuentra que el alineamiento de espines paralelos se ve favorecido si esta razón excede el valor de 1.5.

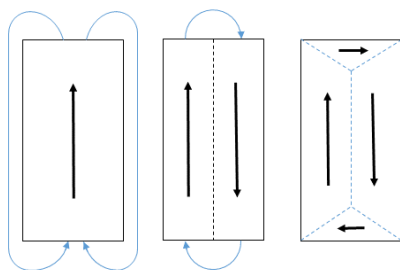


**Figura 11.** Curva de Bethe-Slater de la variación de la integral de intercambio con la razón entre la separación interatómica en el cristal y el diámetro del orbital 3d para algunos elementos de transición.

A partir de la representación de la Figura 11, se obtienen valores de Mn, 1.47; Fe, 1.63; Co, 1.82; Ni, 1.98, que indican que los tres últimos se espera que sean

ferromagnéticos y no así el Mn. Si la separación entre átomos va aumentando, las funciones de onda 3d se superponen cada vez menos, de modo que la reducción de la energía por interacción de intercambio irá disminuyendo. El material será paramagnético siempre que, en la red cristalina, los radios de la subcapa de los electrones de valencia sean pequeños comparados con el espaciamiento internuclear, haciendo así que los momentos magnéticos de espín individuales se encuentren aislados entre sí.

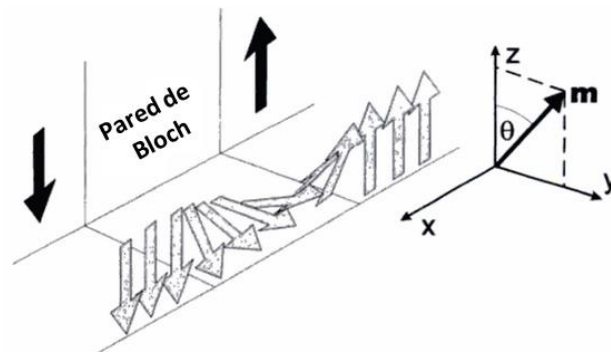
Los materiales ferromagnéticos no están magnetizados en la misma dirección a lo largo de todo su volumen, puesto que existen en ellos pequeñas regiones magnetizadas en direcciones aleatorias denominadas dominios. En estas direcciones existe cierto orden interno, siendo la magnetización uniforme. La razón de su existencia es la de minimizar la energía interna del material [87], ya que si todo el material ferromagnético constara de un solo dominio, en presencia de un campo magnético externo existiría un campo magnético intenso extendiéndose fuera del material, lo que requeriría una energía magnetostática o energía potencial del material ferromagnético debida a un campo magnético externo muy alta. Por ello, la existencia de dominios con magnetizaciones en otras direcciones reducirá el campo fuera del material. Este efecto se acentúa conforme se forman más y menores dominios (ver Figura 12).



**Figura 12.** División del material ferromagnético en dominios para reducción de su energía magnetostática.

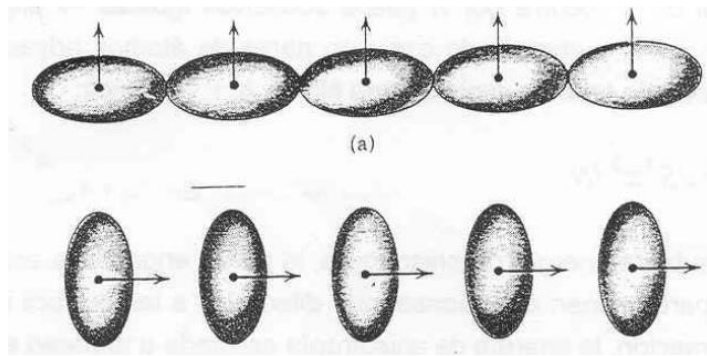
En los dominios los momentos magnéticos individuales están alineados en la misma dirección, pero al estar orientados de diferente manera, la magnetización microscópica resultante entre dominios puede ser nula. La teoría de los dominios magnéticos fue desarrollada por Weiss en 1906 [88], cuando sugirió la existencia de los mismos en materiales ferromagnéticos. Estos dominios presentan una forma y tamaño determinados por un proceso que minimiza los tres tipos de energía involucrados: la energía de intercambio, de anisotropía y la magnetostática. La existencia de los dominios se puede atribuir a que, a cortas distancias, la energía por la interacción de intercambio es la dominante y provoca el alineamiento paralelo de la magnetización. La anisotropía tiene el efecto adicional de favorecer el alineamiento en ciertas direcciones. Es entonces

cuando, a mayor escala, la energía magnetostática cobra importancia favoreciendo la formación de configuraciones en las que el producto  $\nabla \cdot \mathbf{M}$  sea lo más cercano a cero posible [89]. De modo que un dominio muy grande es inestable, así que se dividirá en otros menores separados por una pared llamada pared de Bloch (ver Figura 13), que son zonas de campos magnéticos no uniformes muy localizadas y de alta intensidad en las que existen dipolos magnéticos adyacentes apuntando en diferentes direcciones, ya que, para minimizar la energía de intercambio, el cambio de dirección de los espines no tiene lugar bruscamente en un solo plano, sino que ocurre de forma gradual en varios planos atómicos.



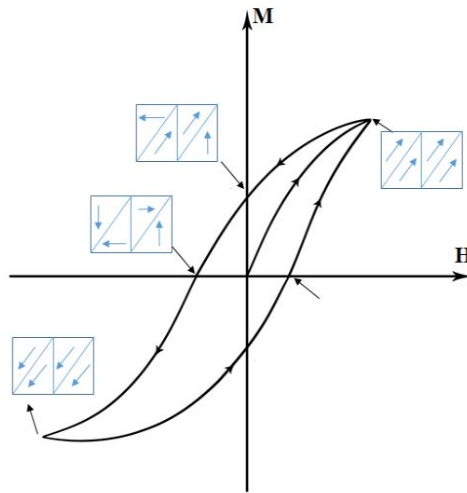
**Figura 13.** Estructura interna de una pared de Bloch [91].

Un material ferromagnético tiene otra forma de reducir su energía magnetostática y es formando dominios cuyas magnetizaciones formen ángulos adecuados entre ellas. Ello implicará un coste de energía asociado, al existir en la red cristalina un eje de fácil magnetización que se localiza paralelo a uno de los ejes del cristal. Esto quiere decir que, sin campo magnético externo aplicado, un material isotrópico no tiene ninguna dirección preferente en la que alinear sus momentos magnéticos, pero en el caso de un material anisótropo, este eje es el de fácil magnetización. Para tomar este hecho en consideración habrá que contemplar materiales ferromagnéticos que cristalicen adoptando simetrías tipo uniaxial, como la cúbica o la hexagonal, donde podrá analizarse la anisotropía magnética de los mismos. A la energía requerida para cambiar la dirección de la magnetización se llama *energía de anisotropía* o *energía magnetocristalina*. Esta energía tiene su origen en el acoplamiento espín-órbita que provoca la forma esferoidal de la distribución de cargas de los iones. La dirección del espín y la distribución de carga están entonces relacionadas, modificando la energía de intercambio y la de interacción electrostática entre átomos vecinos (ver Figura 14)



**Figura 14.** Distribuciones electrónicas asimétricas de iones próximos por el mecanismo de anisotropía magneto-cristalina. La dirección de rotación de los spines con respecto al eje cristalográfico cambia la energía de las interacciones electrostáticas entre cargas y la energía de intercambio [66].

El ángulo que forma la magnetización con el ángulo de fácil magnetización afecta a la densidad de energía de anisotropía. La diferencia de energía entre la dirección de fácil magnetización y cualquier otra, provocada por la acción de un campo magnético externo, reorientará los espines e incrementará las regiones de orientación favorable. El material en sí cambiará ligeramente de tamaño, induciendo un pequeño stress mecánico que hará necesario el aporte de más energía para la creación de un dominio. Es lo que se denomina *energía de anisotropía magnetoelástica o magnetostricción* [90]. Debido al ciclo de histéresis (ver Figura 15), el movimiento de las fronteras de los dominios no es reversible y quedará un magnetismo remanente una vez que se haya dejado de aplicar un campo externo, convirtiéndose el material ferromagnético en un imán permanente [91][84][66].



**Figura 15.** Ciclo de histéresis que muestra la variación de la orientación de los espines en los dominios magnéticos.

Otros dos tipos de anisotropía que se suelen dar en los materiales magnéticos son la anisotropía de forma y la anisotropía de superficie (muy interesantes en el caso de materiales magnéticos nanoparticulados como los que se estudian en esta tesis). La anisotropía de forma tiene en cuenta cómo afecta la forma macroscópica del sólido a la magnetización y está relacionada con el campo desmagnetizante formado en un material ferromagnético magnetizado. La magnetización en un material tenderá a alinearse a lo largo de las direcciones que presenten un menor campo desmagnetizante. Se predice que la anisotropía de forma produce los mayores campos coercitivos. Un incremento en la razón de las dimensiones de una partícula de hierro monodominio esférica de 1,1 a 1,5, con el eje fácil en dirección del campo, cuadruplicará la coercitividad [92]. La anisotropía de superficie o interfase es importante en materiales de dimensiones muy pequeñas que presentan una alta relación superficie/volumen, dando origen anisotropías distintas a las del material a mayor escala.

Landau y Lifshitz (1935) [93] propusieron la ecuación que incluye las contribuciones de las energías mencionadas. La estructura de dominios de un material será la que minimice su energía libre de Gibbs, que es la suma de dichas contribuciones energéticas:

$$E = E_J + E_D + E_\lambda + E_K + E_H \quad [1.16]$$

donde  $E_J$  es la energía de intercambio debida a la interacción de intercambio que, como se ha señalado, es mínima cuando los momentos dipolares señalan todos en la misma

dirección.  $E_D$  es la energía magnetostática que depende del volumen que ocupe el campo magnético fuera del dominio, tendiendo a favorecer el paralelismo de la magnetización a las superficies del material para que las líneas de campo no salgan de la misma.  $E_\lambda$  es la energía de anisotropía magnetoelástica debida al efecto de magnetostricción, que es mínima cuando los ejes de magnetización de los dominios en el cristal son paralelos. Su valor depende de la constante de magnetostricción  $\lambda$ , que es adimensional, determina el grado de acoplamiento entre la anisotropía desarrollada y la tensión aplicada. Es positiva cuando la tensión mecánica de tracción genera un eje de anisotropía paralelo a la dirección de aplicación de la tensión y negativa cuando genera ejes de fácil imanación perpendiculares a la aplicación de la tensión. La relación entre la tensión aplicada  $\sigma$  ( $N/m^2$ ) y la energía de anisotropía viene dada por:

$$E_\lambda = \frac{3}{2} \lambda \sigma \quad [1.17]$$

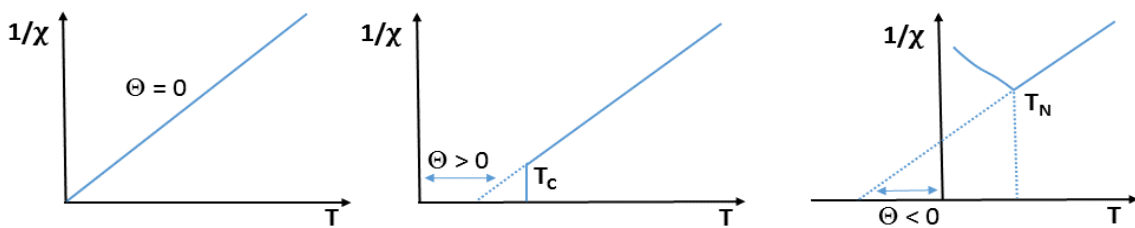
$E_K$  es la energía de anisotropía magnetocristalina que es mínima cuando la magnetización ocurre a lo largo del eje de fácil magnetización del cristal. Por último,  $E_H$  es la energía de Zeeman, valor que se añade o sustrae de la energía magnetostática debido a la interacción del material magnético con un campo magnético externo. Es proporcional al valor negativo del coseno del ángulo formado por los vectores del campo externo y la magnetización. Los dominios que posean momentos magnéticos paralelos a la dirección del campo externo reducirán su energía y aumentarán su volumen, al contrario que los dominios que posean momentos antiparalelos. Cuando todos los dominios tienen sus momentos magnéticos orientados en la dirección del campo externo se dice que el material está saturado y se obtiene la magnetización de saturación.

### ***1.3.3.3. Ferrimagnetismo.***

El comportamiento ferrimagnético, término acuñado por Néel (1948) [94], se da en materiales que cristalizan en dos o más subredes magnéticas diferentes, cada una de ellas con una orientación ferromagnética. Es conocido que el óxido  $NiFe_2O_4$  exhibe comportamiento ferrimagnético [95] y que su magnetización neta no es cero debido a la presencia en su composición de iones con momentos magnéticos diferentes y a que la interacción de intercambio los alinea de forma antiparalela, es decir, a que estos iones se acoplan de forma antiferromagnética. Por encima de la temperatura de Curie,  $T_C$ , la

interacción de intercambio desaparece y, al igual que en los materiales ferromagnéticos, se crean dominios que originan una magnetización de saturación más baja.

Se puede utilizar la representación de la dependencia de la inversa de la susceptibilidad magnética con la temperatura para apreciar mejor las diferencias entre los diferentes tipos de sistemas (ver Figura 16). La pendiente de las rectas es la inversa de la constante de Curie,  $C$ , a partir de la cual se puede calcular el momento magnético experimental que viene dado por  $\mu = 2,83 \sqrt{C}$ . Asimismo, en los materiales ferromagnéticos y antiferromagnéticos estas zonas rectas, para temperaturas mayores que la de transición, corresponden a la región paramagnética.



**Figura 16.** Variación de la inversa de la susceptibilidad  $\chi$  con la temperatura para materiales paramagnéticos, ferromagnéticos y antiferromagnéticos.

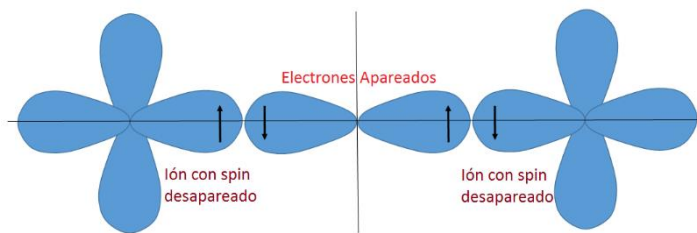
### 1.3.4. Magnetismo en ferritas espinela.

En una interacción de intercambio se pueden considerar dos tipos de acoplamientos: el directo que atañe al acoplamiento entre momentos magnéticos de átomos próximos y que se trata en realidad de una interacción fuerte que disminuye con la distancia y el indirecto también llamado interacción de superintercambio, que tiene lugar a distancias relativamente largas y que se origina por mediación de un ion intermedio diamagnético. Este último tipo de interacción fue propuesta por primera vez por Kramers (1934) [96], al observar la interacción de dos iones de  $Mn^{2+}$  separados por un anión  $O^{2-}$  diamagnético. La teoría fue desarrollada posteriormente por Anderson [97], mientras que Goodenough y Loeb, al estudiar las propiedades magnéticas de las espinelas, se refirieron a esta interacción como “intercambio semicovalente” haciendo notar el carácter fundamentalmente covalente de la misma [98]. Zener propuso otro tipo de mecanismo de intercambio que llamo interacción de doble intercambio para explicar el ferromagnetismo del óxido  $La_{1-x}Sr_xMn_{1-x}^{III}Mn_x^{IV}O_4$ , que involucraba la transferencia simultánea de un

electrón desde un ion metálico al ion adyacente del oxígeno y otro electrón desde allí a otro ion metálico [99].

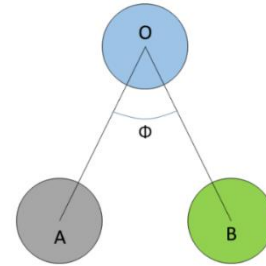
La interacción de superintercambio M-O-M en óxidos se produce entre el orbital p puente de un ion y orbitales d o f parcialmente ocupados. Tiene signo y magnitud que son dependientes tanto del ángulo formado por el catión y el anión como de la ocupación electrónica de los orbitales *d* del ion. Un ángulo de 180° (ver Figura 17) proporciona la máxima energía de intercambio, valor que disminuye rápidamente con la distancia. Si M es el ion metálico y O al oxígeno, ángulos M-O-M' de 180° favorecerán acoplamientos antiferromagnéticos, al igual que configuraciones electrónicas de M y M' semillenas de los orbitales *e<sub>g</sub>* con función de onda doblemente degenerada y configuraciones de estos orbitales vacíos. Sin embargo, cuando M tiene los orbitales *e<sub>g</sub>* semiocupados y M' los tiene vacíos, los acoplamientos favorecidos serán los ferromagnéticos.

**Figura 17.** Representación esquemática de la interacción M-O-M de superintercambio en óxidos con ángulo de 180°.

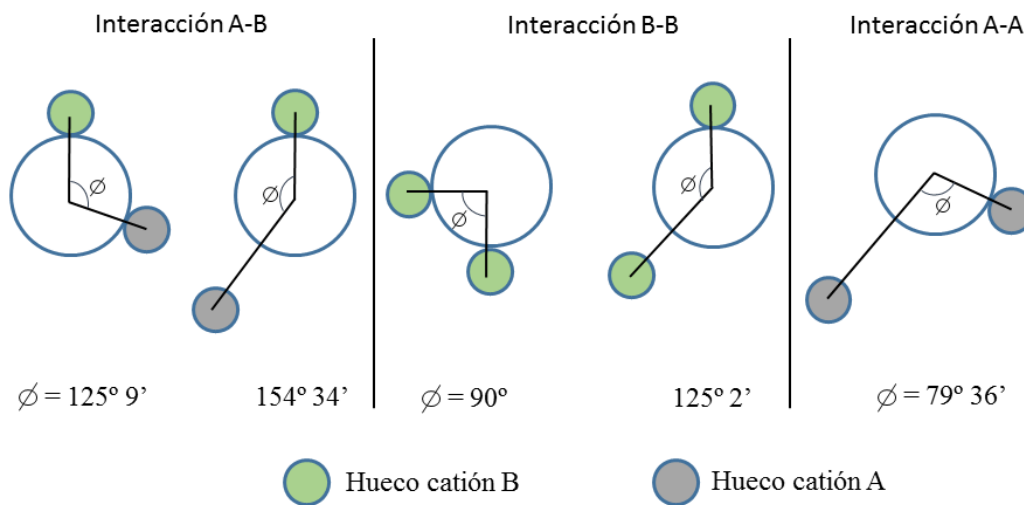


En el caso de ferritas tipo espinela inversa, como el óxido  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  que se estudia en esta tesis, el acoplamiento suele ser el ferrimagnético. Los cationes ubicados en las posiciones octaédricas [B] presentan sus momentos magnéticos orientados en forma paralela y, a su vez, de forma antiparalela con los momentos de los cationes situados en las posiciones tetraédricas (A). La diferencia de los momentos magnéticos de estos cationes da como resultado el momento magnético total del sistema. Estos acoplamientos del tipo A-O-B se producen vía interacción de superintercambio a través de un anión óxido (ver Figura 18).

**Figura 18.** Acoplamiento A-O-B en espinelas.



En las espinelas los ángulos A-O-B ya no son de  $180^\circ$  como sucede en los óxidos MO, sino algo menores, ya que en esta situación la interacción óptima se da por un compromiso entre los ángulos y las distancias de enlace, de manera que habrá tres tipos posibles de interacción: A-A, B-B y A-B (véase Figura 19). Para un ángulo A-O-B de  $125^\circ$  se favorece el ordenamiento antiparalelo de los momentos de los cationes. También para un ángulo de  $154^\circ$  se da esta vía de interacción, existiendo una distancia B-O sensiblemente mayor.



**Figura 19.** Configuración de pares de iones en ferritas tipo espinela con los ángulos y distancias favorables para una interacción magnética efectiva.

Como se ha señalado, la magnitud de la interacción  $J$  depende del ángulo formado por los cationes y el anión y de la distancia de los cationes al anión. También hay que tener en cuenta las posibles interacciones de los orbitales de los cationes A y B con ellos mismos. El ángulo A-O-B es mayor que el B-O-B y, a su vez, depende del parámetro  $u$  que es influenciado por el tamaño de los iones, de forma que un ion mayor en la posición B hará

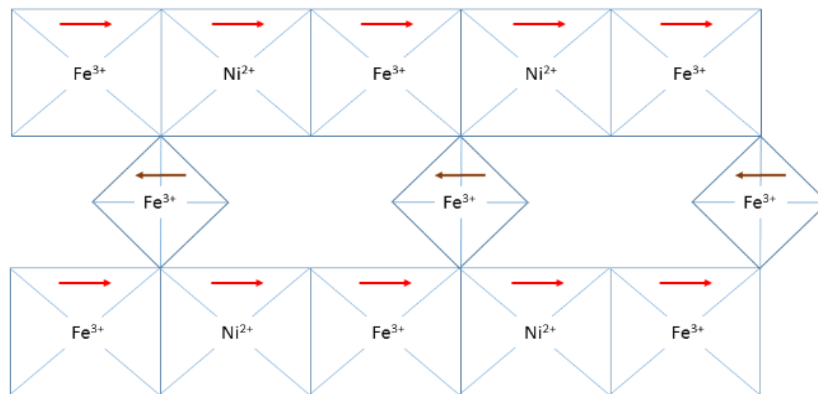
que se incremente el ángulo que forman. Al ser las distancias entre los cationes B grandes, la energía de su interacción de intercambio  $J_{BB}$  será prácticamente despreciable si se compara con la energía de interacción entre las redes A y B,  $J_{AB}$ , pero aún será más baja la energía de interacción  $J_{AA}$  entre cationes A, debido igualmente a la gran distancia entre cationes, de modo que en la dirección [100] se cumple que:

$$J_{AB} \gg J_{BB} > J_{AA}$$

En su teoría, Néel introduce el término ferrimagnetismo [94] y allí se asume que en una estructura tipo espinela la red cristalina ferrimagnética puede ser dividida en dos subredes: tetraédrica (A) y octaédrica [B]. También se asume que las interacciones A-B y B-A son idénticas y predominantes sobre las B-B y A-A, con lo que el momento magnético resultante es la diferencia entre los momentos de ambas subredes. Esta teoría explica las propiedades magnéticas de las espinelas y permite determinar la distribución de cationes entre los huecos (A) y [B] a partir de la magnetización de saturación resultante a 0 K, expresada esta como  $M_S = |M_B - M_A|$ . Para una composición  $MFe_2O_4$  que satisfaga lo que se asume en la teoría de Néel, los iones magnéticos son los iones  $Fe^{3+}$  y el ion  $M^{2+}$  es no magnético.

El valor de magnetización a la saturación,  $M_s$ , calculada por la teoría de Néel para las ferritas que contienen átomos no magnéticos presenta una desviación significativa con respecto a la observada. El modelo de Yafet y Kittel [101] explica esta discrepancia argumentando que la presencia de iones no magnéticos en una de las subredes, puede provocar la presencia de espines oblicuos o no colineales (*canted spin*) en la otra subred, provocando así una fuerte interacción antiferromagnética entre los huecos B y la división de la subred en otras dos subredes de espines oblicuos, dependiendo de la tendencia que muestren a ser simultáneamente antiparalelos a los huecos A y B vecinos. Los momentos magnéticos de las subredes son iguales y forman un ángulo  $\theta_{YK}$ , ángulo de Yafet, en la dirección de la magnetización neta de la subred formada por huecos B a 0 K de temperatura. Así, según este modelo, la ferrita de níquel pura tiene una estructura de espinela inversa y la interacción dominante es la A-B. Sin embargo, la ferrita de zinc pura tiene una estructura de espinela normal al ser el  $Zn^{2+}$  un ion no magnético, por lo que el hueco (A) no posee momento magnético y la interacción B-B dará como resultado un orden antiferromagnético en la red de las posiciones [B].

El conocimiento de la estructura magnética de las ferritas facilita la comprensión de su comportamiento magnético. En las ferritas de estructura tipo espinela  $MFe_2O_4$  los iones  $Fe^{3+}$  tienen un momento magnético bastante diferente al de los iones divalentes  $M^{2+}$  (ver Figura 20). En la ferrita de níquel el momento magnético del ion  $Fe^{3+}$  ( $3d^5$ )  $5 \mu B$  y el del ion  $Ni^{2+}$  ( $3d^8$ ) es  $2 \mu B$ . La disposición de los 8 iones  $Fe^{3+}$  y los 8 iones  $Ni^{2+}$ , que se alojan en huecos octaédricos, orienta de forma antiparalela los momentos de los 8 iones  $Fe^{3+}$  que se encuentran presentes en los huecos tetraédricos, de modo que los momentos de los iones  $Fe^{3+}$  se cancelan y los de iones  $Ni^{2+}$  dan lugar a la magnetización con un momento magnético neto, debido a la contribución del momento orbital, de  $2.3 \mu B$  por fórmula [77]. En esta disposición, la configuración típica de los espines, según se muestra en la Figura 20 es  $[Fe^{3+}(\uparrow)]_A[Ni^{2+}(\downarrow), Fe^{3+}(\downarrow)]_BO_4$ .



**Figura 20.** Orientación de los momentos magnéticos atómicos en las subredes del óxido NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### 1.3.5. Magnetismo en ferritas espinela a escala nanométrica.

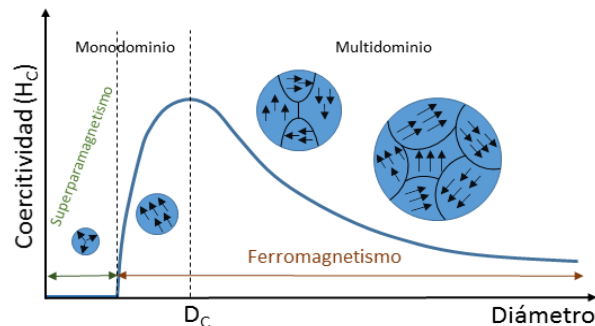
#### 1.3.5.1. Monodominios magnéticos.

Cuando en un material magnético se intenta reducir el tamaño de partícula, se llega a un valor de tamaño crítico [102] por debajo del cual la pared del dominio desaparece, apareciendo un único dominio magnético. Como consecuencia, el material en estudio presenta irreversibilidad magnética, alto campo de saturación, nuevas contribuciones a la anisotropía, desplazamientos de su ciclo de histéresis tras su enfriamiento con campo o superparamagnetismo [75]. En 1930, Frenkel y Dorfman [102] encontraron que este

tamaño de partícula constitutivo del material y crítico para partículas monodominio se encuentra en torno a los 100 nm. Más tarde, suspendiendo las partículas en una matriz no magnética, Kittel, Galt y Campbell [103] demostrarían la existencia de partículas monodominio en hierro y níquel, analizando también el campo requerido para alcanzar la saturación.

El tamaño de partícula crítico y necesario para obtener un monodominio es dependiente de parámetros como son: la magnetización de saturación, la anisotropía cristalina, las fuerzas de intercambio y la energía de las paredes de los dominios o energía superficial. Se ha observado que, conforme se reduce el tamaño de partícula, el número de dominios se limita, al no ser energéticamente favorable la formación de paredes, de forma que la coercitividad aumenta hasta un máximo (ver Figura 21). Y como la magnetización requiere de la rotación de todos los momentos al mismo tiempo, si se sigue reduciendo el tamaño de partícula el número de momentos que pueden rotar simultáneamente disminuirá y esto hará que tienda a cero la coercitividad o campo coercitivo,  $H_c$ , de manera que para un diámetro de partícula crítico  $D_c$ , ya no existirá ciclo de histéresis.

**Figura 21.** Variación de la coercitividad con el tamaño de partícula.



En presencia de un campo magnético externo un conjunto de nanopartículas se comportará como un material multidominio, pero cuando el campo externo se elimina, la barrera energética llega a ser tan pequeña que, por efecto de las pequeñas fluctuaciones térmicas, puede permitir una orientación aleatoria de los momentos magnéticos. De este modo el material que, previamente ha alcanzado la saturación, se desmagnetiza porque, aunque los espines de cada partícula siguen estando alineados, el conjunto de todos ellos se orienta de manera aleatoria pasando al estado paramagnético [104].

Si se considera el tamaño de partícula constitutivo de un material, se ha de indicar que para tamaños iguales o menores que  $D_c$ , el comportamiento del material es superparamagnético, término introducido por Bean y Livingsgton [105] por su analogía

con el paramagnetismo. Para estudiar el superparamagnetismo, Bean y Livingson plantearon que, dado un conjunto de partículas sin interacción entre ellas, sus momentos magnéticos se mueven coherentemente dando un momento magnético atómico  $\mu_{at}$  que, en el caso de existir  $N$  átomos en la partícula, originan un momento magnético total  $\mu = N\mu_{at}$ . En el estado superparamagnético, las nanopartículas son magnéticas en presencia de un campo magnético externo, pero una vez eliminado este campo vuelven a un estado no magnético. Esta propiedad es la que hace muy atractivas a las nanopartículas magnéticas en numerosos campos de la ciencia y, en especial, en biomedicina.

El diámetro crítico,  $D_C$ , para una esfera ferromagnética con gran anisotropía uniaxial ( $K_{ef} > \mu_0 M_s^2 / 6$ ) toma el valor:

$$D_C \approx \frac{18\sqrt{AK_{ef}}}{\mu_0 M_s^2} \quad [1.18]$$

donde  $A$  es la fuerza de intercambio ( $A = ZJS^2/a_0 \approx 10^{-11}$  J/m; que es función de  $Z$  o número de átomos en la celda unidad,  $J$  la constante de intercambio,  $S$  el número atómico de espín y  $a_0$  la constante de red),  $\mu_0$  es la permeabilidad del espacio libre, y  $M_s$  la magnetización de saturación. El diámetro crítico depende del material y, generalmente, su valor se encuentra comprendido entre 5 y 100 nm. Por ejemplo, es 6 nm para una muestra de hierro y en torno a 60 nm para otra de óxido  $Fe_3O_4$  [106], mientras que para una partícula esférica del óxido de hierro  $Fe_3O_4$ , este diámetro crítico toma el valor teórico de 126 nm [40].

Como se puede observar en la Figura 21, a tamaños mayores que  $D_C$ , como las paredes de los dominios se desplazan, la coercitividad varía ligeramente conforme disminuye el tamaño de la partícula. Esta variación puede ser descrita por la siguiente ecuación [107]:

$$H_C = a + \frac{b}{D} \quad [1.19]$$

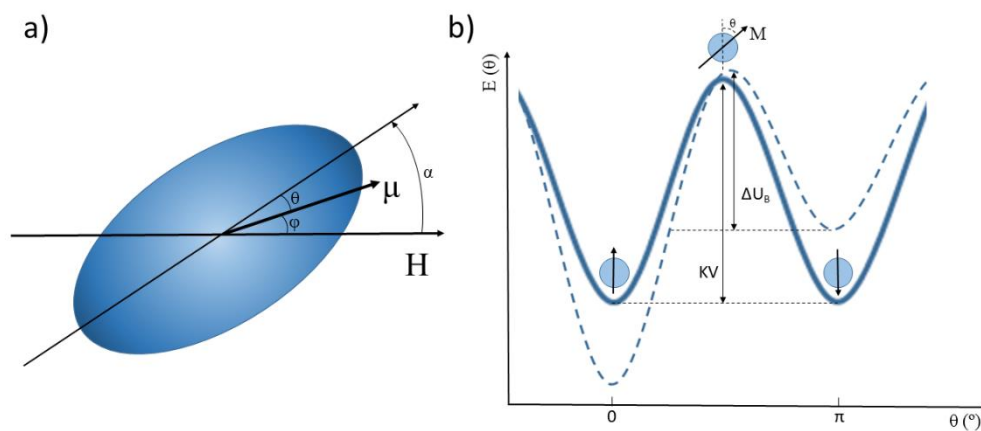
donde  $a$  y  $b$  son constantes y  $D$  el tamaño de la partícula. Conforme  $D$  se acerca a  $D_C$ , la coercitividad aumenta ante la creación de paredes de los dominios. También aquí interviene la rotación de los espines en el interior de esos dominios. Mientras que la coercitividad máxima está controlada por la energía de anisotropía que se opone a la rotación del momento en torno al eje de fácil magnetización [108],  $H_c$  disminuye por debajo de  $D_C$  por efecto de la energía térmica, de modo que la rotación coherente de los espines va a producir la inversión de la magnetización y las partículas pasan a ser un

monodominio. La dependencia de  $H_C$  con la energía térmica por debajo de  $D_C$  se puede expresar del siguiente modo [109]:

$$H_C = \frac{2K_{ef}}{M_S} \left( 1 - 5 \sqrt{\frac{k_B T}{K_{ef} V}} \right) \quad [1.20]$$

Esta expresión indica que, por efecto de la temperatura,  $H_C$  se hace nulo conforme disminuye el tamaño de partícula y esto hace que la magnetización se anule asimismo de forma espontánea, pasando las partículas a ser superparamagnéticas.

El valor de coercitividad máxima también va a venir controlado por la energía de anisotropía que, como se ha descrito, se opone a la rotación del momento en torno al eje de fácil magnetización [108]. De forma habitual, una partícula con anisotropía uniaxial se modela como un elipsoide de revolución con el eje de fácil magnetización a lo largo del eje mayor (ver Figura 22).



**Figura 22.** (a) Representación esferoidal de una partícula uniaxial con su momento magnético formando un ángulo  $\theta$  con el eje de fácil imanación. El campo  $H$  forma un ángulo  $\alpha$  con dicho eje. (b) Comportamiento de la barrera de energía sin campo magnético aplicado (línea continua) o con campo aplicado (línea discontinua). Cuanto más intenso es el campo, más asimétrica es la barrera.

Se suele asumir que las nanopartículas magnéticas tienen anisotropía uniaxial y una energía de anisotropía magnética dada por:

$$E_a = K_{ef}V\text{sen}^2\theta \quad [1.21]$$

donde  $K_{ef}$  es la constante de anisotropía magnética efectiva, que incluye las contribuciones del volumen ( $K_v$ ) y de la superficie ( $6K_s/D$ , siendo  $D$  el diámetro de la partícula),  $V$  el volumen de la partícula y  $\theta$  es el ángulo entre el vector magnetización y la dirección de fácil magnetización. El producto  $U_B = K_{ef} \cdot V$  es la barrera de energía existente entre los dos estados de espín, a  $0^\circ$  y  $180^\circ$  del eje de fácil imanación, que dan los dos mínimos simétricos que se observan en la curva de la barrera de energía frente al ángulo.

En ausencia de campo externo la probabilidad de estar en una dirección o la contraria en el eje fácil es la misma (Figura 22 b). Para  $K_B T > KV$ , se puede lograr la inversión del momento entre los dos mínimos mediante excitación térmica por encima de la barrera, siendo  $K_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura.

Cuando una partícula monodominio se expone a un campo magnético, la barrera de energía se modifica y hay que añadir el término de la energía de Zeeman a la energía total, con lo que queda la siguiente expresión:

$$E_a = K_{ef}V\text{sen}^2\theta - \mu_0 VM_S \cos(\alpha - \theta) \quad [1.22]$$

siendo  $\alpha$  el ángulo que forma el campo magnético  $H$  con el eje de fácil imanación en dirección positiva ( $\theta = 0^\circ$ ) y  $\mu = \mu_0 VM_S$  el momento magnético. Se puede definir entonces la densidad de energía normalizada que se expresa por:

$$\bar{u} = E_a / \mu_0 M_S V H_K = 1/2 \text{sen}^2 - (H/H_K) \cos(\alpha - \theta) \quad [1.23]$$

donde se ha introducido el denominado campo de anisotropía  $H_K$  que viene expresado por:

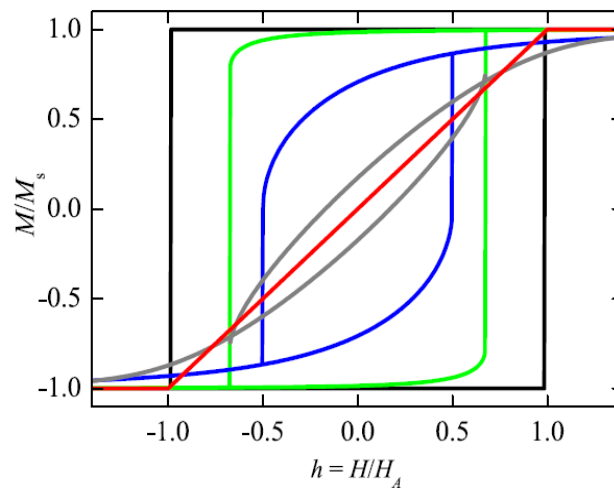
$$H_K = \frac{2K_{ef}}{\mu_0 M_S} \quad [1.24]$$

de modo que la barrera de energía queda expresada según:

$$\Delta U_B = K_{ef}V \left(1 - \frac{H}{H_K}\right)^2 \quad [1.25]$$

Cuando el campo se aplica en la dirección de fácil imanación ( $\alpha = 0^\circ$ ), se obtiene la curva de energía que presenta dos mínimos a  $0^\circ$  y  $180^\circ$  mostrada la Figura 22b, es decir, únicamente hay dos estados permitidos de energía. Conforme se hace mayor que 1 el campo magnético reducido  $h = H/H_K$ , el mínimo a  $0^\circ$  permanece y la magnetización se alinea con el campo aplicado.

Stoner y Wohlfarth [110] en su modelo, calcularon posibles ciclos de histéresis para partículas monodominio (Figura 23). Según este modelo, las partículas monodominio magnetizadas uniformemente con anisotropía uniaxial y espines en rotación coherente, en el cero absoluto de temperatura exhibirán una coercitividad máxima  $H_C = 2K_{ef}/M_s$ . Se observa que, invirtiendo el ciclo, para valores de  $h > -1$ , existen dos mínimos de energía, y para  $h \leq -1$  la magnetización está alineada con el campo a  $\theta = 180^\circ$ . La magnetización es biestable a  $0^\circ$  y  $180^\circ$  para  $-1 < h < 1$ ,  $M_r = M_s$  y  $H_c = H_K$ . Si el campo se aplica en dirección perpendicular al eje fácil ( $\alpha = 90^\circ$ ), las posiciones de los dos mínimos para  $h = 0$  se mueven gradualmente hacia  $\theta = 90^\circ$ , coincidiendo a ese ángulo con  $h \geq 1$ . Conforme se aumenta el campo la magnetización rota hasta alinearse con él, y no se observa ciclo de histéresis,  $M_r = H_c = 0$ .



**Figura 23.** Ciclos de histéresis calculados para partículas monodominio con anisotropía uniaxial como función del campo magnético reducido  $h = H/H_K$  para diferentes ángulos:  $\alpha = 0^\circ$  (negro),  $10^\circ$  (verde),  $45^\circ$  (azul),  $80^\circ$  (gris) y  $90^\circ$  (rojo) [106].

### **1.3.5.2. Relajación superparamagnética.**

Ciertos estudios revelan que, cuando se deja de aplicar un campo externo, los momentos magnéticos tienden a alinearse en dirección del eje de fácil imanación. Esta alineación se produce por un mecanismo de relajación longitudinal y transversal [40]. En otros estudios se ha analizado cómo varía el campo magnético al enfriar un material [111] y se ha observado que la magnetización decaía con el tiempo al enfriar la muestra.

Si se considera un conjunto de partículas no interactuantes, la relajación temporal de las partículas monodominio se puede describir mediante una expresión del tipo Néel-Arrhenius [112]:

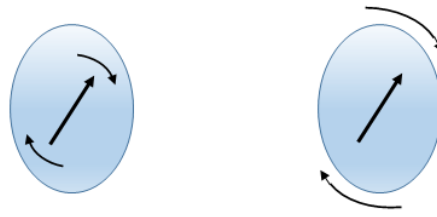
$$M(t) = M_0 \exp(-t/\tau) \quad [1.26]$$

donde es  $M_0$  la magnetización inicial y  $\tau$  el tiempo característico de decaimiento. Néel propuso un modelo teórico para explicar esta inestabilidad magnética [113]. En el modelo de Néel, asumiendo anisotropía magnética uniaxial, la magnetización precesa en torno al campo de anisotropía con una energía dada por  $E_a = K_{ef}V \sin^2\theta$ . Pero como las vibraciones de la red perturban la precesión de los espines, utilizando la estadística de Boltzmann se calculó el tiempo de relajación superparamagnético o tiempo medio entre inversiones magnéticas. Cuando  $K_{ef}V \gg K_B T$ , el tiempo de relajación, llamado también relajación de Néel, es función de la barrera de energía y de la temperatura (ver Figura 24):

$$\tau = \tau_0 \exp(K_{ef}V/k_B T) \quad [1.27]$$

donde  $\tau_0$  está relacionado con la frecuencia del número de intentos de salto entre los sentidos opuestos del eje de fácil imanación del momento magnético de la partícula. Se puede determinar su valor experimentalmente, resultando valores comprendidos entre  $10^{-9}$  y  $10^{-10}$  [114], aunque publicaciones más recientes dan un rango de valores comprendido entre  $10^{-9}$  y  $10^{-13}$  [106].  $U_B = K_{ef}V$  es la barrera de energía entre estados de equilibrio,  $K_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta.

MECANISMO DE NÉEL    MECANISMO DE BROWN



**Figura 24.** Mecanismos de relajación.

Si las partículas en suspensión pueden moverse libremente en un medio de viscosidad  $\eta$ , se puede dar un segundo mecanismo de relajación que sucede por la reorientación de toda la partícula. Este mecanismo es llamado mecanismo de relajación de Brown y viene expresado por un tiempo característico dado por [115]:

$$\tau_B = \frac{4\pi\eta r_h^3}{k_B T} \quad [1.28]$$

siendo  $r_h$  el radio hidrodinámico de la partícula posible recubierta. Aunque no se suele considerar el movimiento Browniano, tan solo se ha de indicar que este mecanismo de relajación genera calor por fricción de la partícula al rotar.

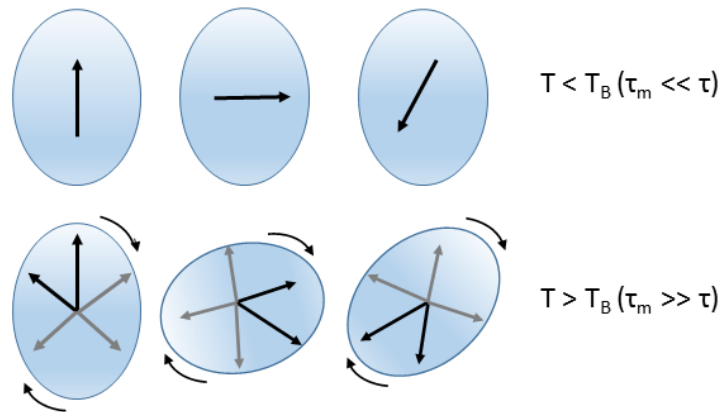
En general, el mecanismo más rápido es el dominante, de modo que si se denomina  $\tau_N$  al tiempo de relajación de Néel y  $\tau_B$  al de Brown, se obtiene un tiempo de relajación efectivo que viene dado por:

$$\tau_{ef} = \tau_N \tau_B / (\tau_N + \tau_B) \quad [1.29]$$

Cuando se aborda el estudio de nanopartículas en estado superparamagnético, además de considerar la dependencia de las mismas con la temperatura  $T$  y con la barrera de energía  $\Delta U_B$ , también hay que tener en cuenta el tiempo de medición,  $\tau_m$ , de la técnica que se esté empleando. De este modo, según sea el valor de este tiempo puede ocurrir (ver Figura 25):

- $\tau_m \ll \tau$ : el tiempo medio entre dos inversiones es mucho mayor que el tiempo de medida. Se observan propiedades cuasi estáticas como sucede en los sistemas magnéticamente ordenados. Las partículas se encuentran en un estado bien definido que hace referencia al estado bloqueado del sistema.

- $\tau_m \gg \tau$ : el tiempo medio entre inversiones es mucho menor que el tiempo de medida. Se observará un estado fluctuante con diferentes direcciones de magnetización del espín. Sin campo externo aplicado el momento neto medido, promediado en el tiempo, será nulo y el sistema pasa a un estado superparamagnético.



**Figura 25.** Orientación de la magnetización cuando toma valores superiores o inferiores a la temperatura de bloqueo  $T_B$ .

Partiendo de la expresión [1.27] ( $\tau = \tau_0 \exp(K_{ef}V/k_B T)$ ) se ve que existe una relación entre  $\tau$  y  $T$ , de modo que es posible definir una temperatura  $T_B$ , llamada temperatura de bloqueo, que es la temperatura a la que se separan los estados bloqueado y superparamagnético. Se deduce, por tanto, que a  $T = T_B$ ,  $\tau_m = \tau$ .  $T_B$  está asociado con la barrera de energía, por lo que aumenta con el tamaño de la partícula. Sin embargo, para un tamaño dado,  $T_B$  disminuye con el incremento del tiempo característico de medición [116].

Del mismo modo que se ha definido un valor de temperatura de bloqueo,  $T_B$ , También se puede definir un nuevo parámetro denominado como volumen crítico,  $V_C$ , a una temperatura dada  $T_0$ , requiriéndose que en este caso  $\tau_m = \tau$ :

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K_{ef}V_C}{K_B T_0} \quad [1.30]$$

para  $\tau_m = 100s$  y suponiendo partículas monodominio no interaccionantes, este volumen crítico de partícula se define:

$$V_C \approx \frac{25K_B T}{K_{ef}} \quad [1.31]$$

De este modo, es posible definir una temperatura de bloqueo  $T_B$  para un tiempo dado y para un volumen fijo:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K_{ef} V_0}{K_B T_B} \quad [1.32]$$

y cuando  $\tau_m = 100s$ , se obtiene que:

$$T_B \approx \frac{K_{ef} V_0}{25K_B} \quad [1.33]$$

Si en esa expresión se considera el campo magnético aplicado, queda:

$$T_B \approx \frac{K_{ef} V_0 (1 - H/H_K)^2}{25K_B} \quad [1.34]$$

De estos resultados se infiere que el volumen crítico en régimen superparamagnético es directamente proporcional a la temperatura. Si la temperatura aumenta, lo hará el volumen y, por tanto, el tamaño de la partícula. De modo que para valores menores o iguales del de la partícula, el conjunto de partículas se encontrará en el estado superparamagnético. También se observa que, a mayor volumen de las partículas, mayor es su temperatura de bloqueo que, a su vez, resulta proporcional a la constante de anisotropía, de manera que partículas de mayor tamaño serán superparamagnéticas a temperaturas más elevadas. Para partículas muy pequeñas o temperaturas muy altas, el tiempo utilizado por un equipo para realizar la medición es mucho mayor que el tiempo de relajación  $\tau$ , con lo que el momento magnético superará la barrera energética varias veces durante dicha medición y el sistema estará en estado superparamagnético. A baja temperatura, ocurrirá el caso contrario,  $\tau$  será mayor que el tiempo de medición y los momentos magnéticos aparecerán “congelados” ya que la activación térmica resultará insuficiente para que puedan superar la barrera, y el régimen que se mida dependerá del estado previo del sistema.

### ***1.3.5.3. Estructura interna de espín.***

En los sistemas reales los movimientos de los espines son sensibles a su estructura interna, y esto es algo que no se tiene en cuenta en el modelo de Stoner y Wohlfarth. En la superficie de cualquier material se interrumpe bruscamente la estructura de la red cristalina y de espín lo que, unido al elevado ratio superficie-volumen, provoca las características que diferencian a los materiales obtenidos a tamaño nanométrico con

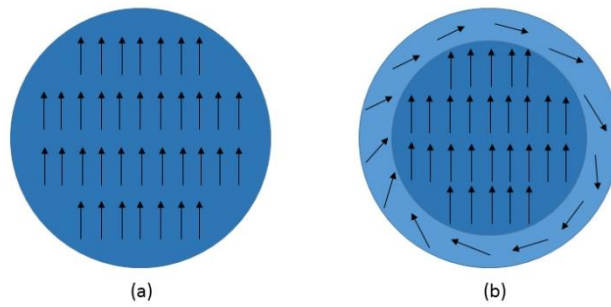
respecto a los que muestran partículas de tamaños mayores. Y esto sucede porque en la superficie de la red existen distorsiones que atrapan átomos en estados termodinámicos de no equilibrio y que no están presentes en materiales con partículas de mayor tamaño. La anisotropía magnética que afecta al tiempo de relajación y a los valores de la coercitividad, también influye enormemente en la estructura superficial de las nanopartículas. A escala masiva, la fuente principal de anisotropía es la magnetocristalina, pero conforme disminuye el tamaño de las partículas y se llega a la escala nanométrica, las contribuciones a la anisotropía por efectos de superficie y de tensión superficial se vuelven dominantes y llegan a ser hasta dos órdenes superiores en magnitud, si se comparan con la anisotropía cristalina presente en el material obtenido a escala masiva [117].

Para partículas esféricas de diámetro  $D$ , superficie  $S$  y volumen  $V$ , como ya se adelantó en [1.16], se tiene que la anisotropía efectiva es [108]:

$$K_{ef} = K_V + \frac{6K_S}{D} \quad [1.35]$$

siendo  $K_V$  la anisotropía magnetocristalina del interior del volumen que es característica del material de la partícula y  $K_S$  la anisotropía superficial que es propia de la partícula. Ambas anisotropías son tratadas como uniaxiales. Esta ecuación asume un efecto simple aditivo ignorado referido a las interacciones entre partículas.

Si las partículas que componen una muestra se representan como un interior cristalino de espines ordenados rodeado de una capa externa desordenada (ver Figura 26), esta capa desordenada con vacantes, enlaces rotos y tensiones de red provoca espines oblicuos o “canteados” (del inglés, “*canted spins*”) que desestabiliza el arreglo de espines colineales del modelo de Stoner y Wohlfarth.



**Figura 26.** Partícula esférica con magnetización uniforme: (a) según el modelo de Stoner y Wohlfarth los espines colineales rotan al unísono y (b) con los espines canteados en la superficie originando una magnetización diferente a la del interior de la partícula.

La superficie de una esfera varía con  $r^2$ , y su volumen con  $r^3$ , mientras que el número total de átomos  $N$  en la esfera varía linealmente con el volumen. La fracción de átomos en la superficie se llama dispersión,  $F$ , que varía con el área de la superficie dividido por su volumen, es decir, con el inverso de su radio  $r$  y, por tanto, también con  $N^{-1/3}$ . Para cubos de  $N$  átomos la dispersión queda:

$$F \approx \frac{6}{N^{1/3}} \quad [1.36]$$

Todas las propiedades que dependen de la dispersión de una partícula muestran una relación lineal con  $r^{-1}$  o  $N^{-1/3}$ . Además hay que considerar que los átomos presentes en la superficie de la muestra tienen un número menor de vecinos que los átomos en el interior, con lo que las partículas de una muestra con un ratio superficie-volumen alto tendrán un número de coordinación medio bajo [118].

La reducción del tamaño de la partícula en una muestra hace que disminuya su momento magnético, reduciéndose, a su vez, la magnetización de saturación. El efecto de los espines canteados en una muestra aumenta al disminuir el tamaño de la partícula constitutiva, y al incrementarse la ratio superficie-volumen. El tamaño, la magnetización y la capa de espines canteados se pueden relacionar por medio de la siguiente expresión [40]:

$$M_S = M_{SM} \left[ \frac{(r-d)}{r} \right]^3 \quad [1.37]$$

donde  $M_S$  es la magnetización de saturación de la nanopartícula,  $M_{SM}$  es la magnetización de saturación del material masivo,  $r$  es el tamaño de la nanopartícula y  $d$  es el grosor de la capa superficial desordenada.

#### ***1.3.5.4. Conjuntos de partículas. Curvas de magnetización.***

Considérese ahora un sistema en equilibrio termodinámico ( $\tau_m \gg \tau$ ), a temperatura  $T$  y bajo la acción de un campo magnético  $H$  que está formado por un conjunto de partículas monodominio, cada una con momento magnético  $\mu$  y anisotropía despreciable. Se puede considerar  $\mu$  desde el punto de vista clásico, puesto que los momentos magnéticos de cada átomo en el interior de cada partícula están acoplados ferromagnéticamente. Las partículas a la temperatura  $T$  estarán en un estado superparamagnético y se tendrá una distribución de Boltzmann de los momentos en relación con  $H$ , análogamente a lo que ocurría en el paramagnetismo clásico. Cada uno de los momentos magnéticos tendrá una energía potencial dada por [116]:

$$E_p = -\mu H = \mu H \cos\theta \quad [1.38]$$

Cuando se aplica un campo magnético a partículas superparamagnéticas, al igual que ocurría en el caso del paramagnetismo, sus momentos empiezan a alinearse con el campo aplicado, lo que origina una magnetización neta que contrasta con la magnetización neta nula sin campo aplicado. Si todos los momentos estuvieran alineados la energía térmica sería igual a la potencial, alcanzándose una magnetización neta de saturación ( $M_S$ ), correspondiente a un valor de campo magnético aplicado ( $H_S$ ). Esta magnetización neta será menor cuanto mayor sea el momento magnético de las partículas, que vendrá dado por:

$$H_S = \frac{K_B T}{\mu} \quad [1.39]$$

Se utilizará ahora la variable  $a = \mu H / K_B T$ , que aparece en la teoría del paramagnetismo, para relacionar la magnetización del material con la de saturación del mismo [114]:

$$\frac{M}{M_S} = L(a) = \coth(a) - \frac{1}{a} \quad [1.40]$$

donde  $L$  es la función de Langevin que constituye el límite clásico de la función de Brillouin, por lo que es aplicable el tratamiento clásico a pesar de que se trate de un fenómeno cuántico, Esto es posible puesto que el elevado número de partículas

superparamagnéticas combinan miles de espines, que dan un espectro casi continuo de estados cuantizados con un valor de espín  $S$  muy alto.

Cuando la temperatura se encuentra por encima de la temperatura de bloqueo, ( $T > T_B$ ), la partícula estará en régimen superparamagnético y la magnetización vendrá dada por la función de Langevin. Para valores de  $a$  pequeños, es decir, altas temperaturas o campos magnéticos bajos, la función de Langevin se puede desarrollar en serie de potencias:

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} - \dots \quad [1.41]$$

que para  $a \rightarrow 0$  se aproxima a una recta de pendiente  $a/3$ . De este modo, la magnetización de la partícula queda como:

$$M(H, T) = \frac{N\mu^2 H}{3k_B T} \quad [1.42]$$

siendo  $N$  el número de partículas por unidad de volumen y  $\mu$  el momento magnético individual de cada partícula. Como la susceptibilidad inicial de la partícula superparamagnética es  $\chi = M/H$ , resulta:

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3k_B T} \quad [1.43]$$

y como el momento magnético de la partícula es  $\mu = M_S V$  y  $N = 1/V$ , se llega así a la ley de Curie:

$$\chi = \frac{M_S^2 V}{3k_B T} \quad [1.44]$$

Cuando la temperatura se encuentra por debajo de la temperatura de bloqueo, ( $T < T_B$ ), la partícula estará bloqueada y la magnetización se orienta de manera que se haga mínima la energía libre. Si se aplica un campo magnético pequeño que forme un ángulo  $\alpha$  con el eje de fácil imanación, como se vio en [1.22], la energía libre resultante es:

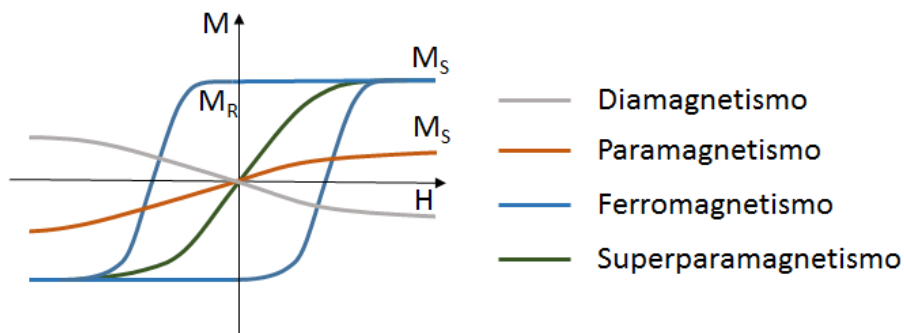
$$E = K \sin^2 \theta - M_S H (\alpha - \theta) \quad [1.45]$$

y entonces la susceptibilidad inicial de la partícula estará dada por:

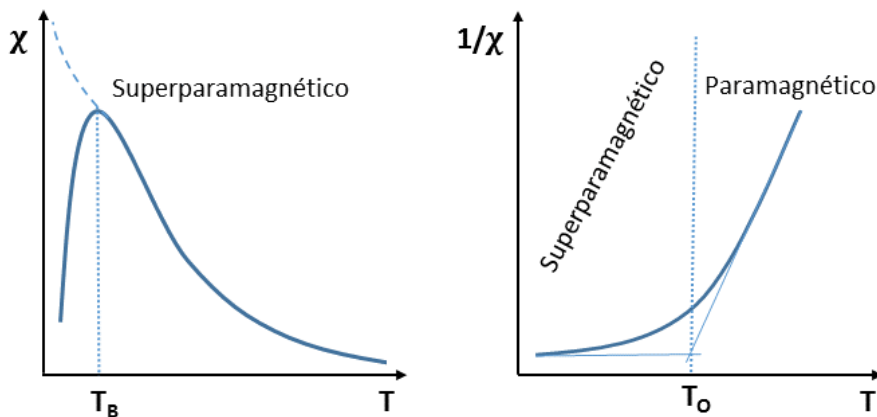
$$\chi = \frac{2M_S}{3H_a} = \frac{M_S^2}{3K} \quad [1.46]$$

siendo  $H_a$  el campo de anisotropía de la partícula.

El comportamiento superparamagnético se caracteriza por la ausencia de ciclo de histéresis, siendo el campo coercitivo nulo (ver Figura 27). Debido a que la energía térmica altera el orden de las partículas, tiene lugar entre las temperaturas de bloqueo,  $T_B$ , y de orden,  $T_O$ , (ver Figura 28) que es cuando ocurre el cambio de pendiente en la curva  $1/\chi$ . Se obtiene así un momento superparamagnético efectivo que depende de la magnetización de saturación de la muestra medida, del campo aplicado y de la temperatura, determinantes en la magnitud de la respuesta magnética del material.



**Figura 27.** Comportamientos diamagnético, paramagnético, ferromagnético, y superparamagnético. En este último se observa la ausencia de coercitividad y, por tanto, de ciclo de histéresis.



**Figura 28.** Variación de la susceptibilidad y la de su inversa con la temperatura para materiales superparamagnéticos.  $T_O$  es la temperatura a la cual las partículas empiezan a entrar en régimen paramagnético, con lo que el momento magnético disminuye.

Por encima de la temperatura de bloqueo, para un cierto campo aplicado, la dependencia del momento superparamagnético de la muestra con la temperatura se puede expresar como [119]:

$$\mu_{SP}(\mu_B)(T) = \frac{3k_B}{M_S\mu_B} \frac{d(1/\chi)}{dT} \quad [1.47]$$

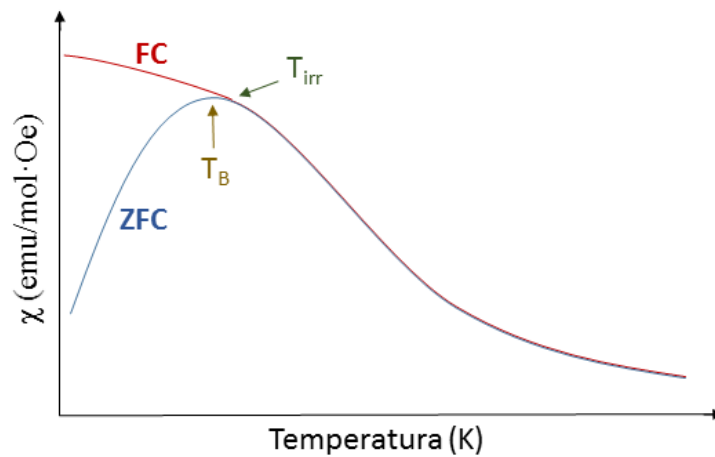
El momento superparamagnético alcanza su valor máximo a  $T = T_B$  y disminuye cuando la temperatura alcanza la temperatura de orden,  $T_O$ , junto cuando el sistema va pasando a régimen paramagnético.

#### ***1.3.5.5. Curvas de magnetización ZFC/FC.***

A partir de las curvas ZFC (zero field cooling) y FC, representadas en gráficas que muestran la dependencia de la susceptibilidad con la temperatura  $\chi(T)$  (ver Figura 29), se pueden estimar la temperatura de bloqueo y la fuerza de interacción entre las partículas de una muestra [108]. El valor de la susceptibilidad de un conjunto de partículas con una distribución de volúmenes y anisotropía uniaxial fue calculada originalmente por El-Hilo y col. [120]. Ambas curvas son diferentes debido a que cada una parte de un estado inicial diferente. En un caso, con los momentos magnéticos se encuentran inicialmente orientados al azar y, en el otro, orientados en dirección a un campo magnético aplicado.

En la medida ZFC la muestra es enfriada, en ausencia de campo magnético, desde una temperatura superior a la temperatura de Curie ( $T > T_C$ ), pero por debajo de la  $T_B$  sospechada, lo que permite que los momentos magnéticos mantengan su orientación aleatoria a bajas temperaturas. Partiendo de esta situación, se aplica un campo magnético externo y se aumenta progresivamente la temperatura, lo que aporta una energía al sistema que permite que los momentos magnéticos comiencen a orientarse gradualmente en la dirección del campo magnético aplicado, incrementándose así la magnetización hasta un máximo a una temperatura correspondiente a la  $T_B$  [121]. El incremento de temperatura a  $T > T_B$  provocará un descenso de la magnetización por el efecto de las fluctuaciones de los momentos magnéticos causadas por la energía térmica [122]. El valor de  $T_B$  se corresponde realmente con el valor medio de la temperatura de bloqueo del sistema formado por partículas de diferentes tamaños que están contenidas en la muestra.

En la medida de FC la muestra se enfría en presencia de campo magnético. Cuando la temperatura disminuye por debajo de  $T_C$ , ese campo magnético orienta en su dirección los momentos magnéticos de los iones presentes en la muestra. Seguidamente se elimina el campo magnético, al tiempo que se aumenta la temperatura de forma progresiva, lo que provoca la alineación aleatoria de los momentos y hace reducirse la magnetización neta de la muestra. Por debajo de  $T_B$  el movimiento libre de los momentos está bloqueado por la anisotropía y las partículas se encontrarán en un estado ferromagnético. Por encima de  $T_B$ , las partículas se caracterizarán por tener un comportamiento típico de un material superparamagnético [123].



**Figura 29.** Curvas ZFC y FC para una muestra.

A bajas temperaturas la susceptibilidad medida en la curva ZFC es pequeña, ya que la escala de tiempo del experimento es demasiado corta y no permite que la muestra pueda alcanzar el valor de la magnetización en el equilibrio térmico que está determinada por la distribución de partículas. Al alcanzar el equilibrio térmico, la razón de partículas con momento magnético en la dirección del campo magnético externo, en relación con las que presentan un momento magnético opuesto, resulta proporcional a  $e^{\Delta E/kT}$ , donde  $\Delta E$  es la diferencia de energía existente entre ambas orientaciones. A altas temperaturas la susceptibilidad es baja debido a que el valor de la magnetización en el equilibrio térmico es pequeño (de nuevo, proporcional a  $e^{\Delta E/kT}$ ).

A  $T < T_B$  la curva FC se separa de la ZFC, pues el sistema dispone del tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio durante el proceso de enfriamiento. La temperatura a la que las

curvas se separan, se denomina temperatura de irrsibilidad,  $T_{irr}$ , que representa el punto en que se inician los procesos irreversibles y que es diferente de la de bloqueo,  $T_B$ , ya que una parte de la muestra puede estar en régimen superparamagnético mientras que la otra esté en régimen bloqueado. A  $T_{irr}$  ambas curvas presentan los mismos valores de magnetización. A  $T < T_{irr}$ , el intercambio magnético entre momentos es lo suficientemente intenso como para establecer un orden de largo alcance y así poder mantener los momentos orientados. Como se indicó, para una temperatura dada existe un volumen crítico  $V_C$  [ec. 24], que indica el límite para el cual las partículas presentan un comportamiento superparamagnético ( $V < V_C(T)$ ). En este caso,  $T_{irr}$  correspondería a una temperatura de bloqueo para las partículas de mayor volumen, de modo que, al presentar una  $T_B$  menor, las partículas de mayor volumen pueden estar en régimen bloqueado, mientras que las de menor volumen pueden estar en régimen superparamagnético. La forma de la curva para  $T < T_B$  indica a su vez el nivel de interacción entre nanopartículas. Si la interacción es despreciable, la susceptibilidad será aproximadamente proporcional a  $1/T$  (ley de Curie) como en el ejemplo mostrado en la Figura 28, mientras que, si la interacción es elevada, la susceptibilidad saturará a bajas temperaturas.

#### ***1.3.5.6. Interacciones entre partículas.***

Cuando en una muestra las nanopartículas se encuentran suficientemente próximas, se deben considerar las interacciones existentes en el momento dipolar magnético producido por cada una de ellas. Esto dará lugar a que sus propiedades magnéticas se vean claramente influenciadas por la fuerte interacción de acoplamiento que experimentan los átomos superficiales de partículas vecinas [106]. En este caso, los parámetros que caracterizan las curvas de histéresis no podrán describirse por modelos simples tales como el de Stoner-Wohlfarth, de modo que el momento magnético del espín individual es reemplazado por momento total de súper espín y dependiendo de la distancia entre partículas actuarán distintos mecanismos de interacción. En concreto, los mecanismos principales son la interacción dipolar y la interacción de intercambio. La primera afecta al comportamiento magnético de todo el sistema, y, a elevadas temperaturas, provoca un desplazamiento del máximo de la curva ZFC. La interacción de intercambio entre átomos superficiales de partículas vecinas afecta a la relajación magnética, de manera que la relajación superparamagnética de nanopartículas antiferromagnéticas puede ser suprimida, de forma significativa, cuando las partículas están próximas debido a la interacción de intercambio entre átomos superficiales de las partículas vecinas [25]. En

el caso de un medio aislante, la interacción de superintercambio tiene lugar vía átomos intermediarios o iones. Finalmente, la interacción RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) se da cuando existe un medio conductor y transcurre vía polarización del espín del electrón de conducción en la matriz que contiene las partículas [124]. Los procesos de relajación de las nanopartículas magnéticas también se ven afectados por sus interacciones, haciendo variar, como ya se ha descrito, la temperatura de bloqueo  $T_B$  y el tiempo de relajación  $\tau$  [125].

#### **1.4. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA.**

Al igual que sucede con el resto de los materiales, las propiedades de muestras de ferrita con estructura de espinela inversa dependen de la composición química y de sus características microestructurales. Entre estas características cabe destacar parámetros tales como el tamaño y la forma de las partículas constitutivas, que pueden ser controladas a partir de los diferentes métodos y proceso de síntesis. A lo largo de los años se han ensayado diferentes y variados métodos de preparación de muestras nanoparticuladas de ferrita de níquel, entre ellos pueden citarse: los métodos de síntesis sol-gel [126], co-precipitación [127], técnicas sonoquímicas [128], métodos químicos [129], empleo del microondas [130], procesos de síntesis solvotermal [131], mecanosíntesis [132], microemulsión [133], descomposición térmica [134], procesos de transformación térmica [135], micela inversa [136] o métodos hidrotermales [137]. Precisamente, un método de síntesis hidrotermal es el que se ha utilizado en el desarrollo de esta tesis para la obtención algunas de las muestras de ferrita de níquel.

##### **1.4.1. Síntesis hidrotermal.**

En general, entre los métodos de preparación de muestras del óxido  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  que se han señalado, cabe indicar que la síntesis solvotermal presenta varias ventajas con respecto a los otros. Entre estas ventajas puede destacarse su simplicidad, la gran capacidad de controlar el crecimiento cristalino y la alta cristalinidad de los productos obtenidos a una temperatura relativamente baja (en torno a los  $180^\circ\text{C}$ ) [131]. El método de síntesis hidrotermal es un caso particular del solvotermal cuando en el medio de reacción se emplea agua. La ventaja de este método es su sencillez y la utilización de temperaturas bajas. Sin embargo, cabe señalar que se obtienen nanopartículas moderadamente cristalinas comparadas con las que se sintetizan empleando métodos como el de

termólisis, aparte de requerir más tiempo en su ejecución debido a la lenta cinética de la reacción.

Cuando se emplea el método de síntesis hidrotermal, los precursores se disuelven en una solución acuosa junto con surfactantes o agentes quelantes, mineralizantes, dispersantes o de terminación de cadena, posibilitando así la obtención de SPION hidrófilas y muy cristalinas [49]. La utilización de surfactantes previene la agregación de las partículas vía estabilización estérica. Finalmente, la solución se vierte en un vaso de teflón que, a su vez, se coloca en un autoclave (ver Figura 30). Este autoclave se mantiene a alta presión (comprendida entre 0.3 y 4 MPa) y a temperatura de entre 130 – 250°C y se ubica en el interior de una estufa donde se alcanzan los valores críticos de presión y temperatura del agua, lo que permite abordar la obtención de muestras constituidas por partículas de tamaño y forma deseados.



**Figura 30.** Autoclave y vaso de teflón empleados en un proceso de síntesis hidrotermal.

Al emplear este método de preparación de muestras constituidas por nanopartículas, puede suceder que, tanto la deshidratación de las sales metálicas como la baja solubilidad de los óxidos en fase acuosa, sobresaturen el medio [138]. De hecho, es conocido que la solubilidad de los cationes precipitantes juega un papel crítico en la síntesis de las SPION vía agua supercrítica [139], por lo que el agua supercrítica resulta ser un medio adecuado para la síntesis de nanopartículas al inducir una baja solubilidad en sustancias orgánicas y elevada en especies inorgánicas. Además, la utilización de diferentes agentes reductores va a mejorar la calidad de las SPION obtenidas. También, parámetros tales como la temperatura, tiempo de reacción, y la relación entre concentraciones de precursores y agentes pueden variarse para conseguir diferentes formas, tamaños y propiedades magnéticas de las nanopartículas magnéticas a sintetizar [140]. En general, el aumento de

la concentración de los precursores va a incrementar el tamaño de la partícula [141]. No obstante, Ge y col. [142] observaron que una concentración inicial elevada de agente precursor puede producir partículas de menor tamaño por formación de un gran número de núcleos. El incremento del tiempo de reacción siempre provocará un aumento del tamaño de las partículas obtenidas, muy superior al provocado por variación de la concentración de los precursores [95].

### **1.5. APLICACIONES DE LAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.**

Las aplicaciones de las nanopartículas superparamagnéticas se extienden hoy a numerosas áreas de investigación dentro de los ámbitos de la física, química, biología y medicina. Como se señaló en el apartado 1.1., un gran número de líneas de investigación abordan estas aplicaciones en el campo de la medicina [143], tanto en cuanto a la imagen diagnóstica como a la terapia, que incluyen estudios de imagen por resonancia magnética (IRM) y de liberación de fármacos. No obstante, cabe indicar que el empleo de materiales magnéticos que incorporan níquel o cobalto en su composición puede resultar nocivo para la salud. Por este motivo, debido a su baja toxicidad, los óxidos de hierro tipo magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) han sido los materiales magnéticos más utilizados en diferentes aplicaciones [144]. Sin embargo, es sabido que el óxido magnetita es susceptible de oxidarse al óxido denominado maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), que presenta una menor magnetización, y también a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [145] que muestra un comportamiento antiferromagnético y que hace que este material pierda su interés para el empleo en tratamientos dirigidos.

Para reducir la biotoxicidad de las nanopartículas que incorporan cobalto o níquel en su composición, generalmente, en principio, se procede a recubrirlas y, más tarde, a funcionalizarlas con materiales biocompatibles. Se mejora así su compatibilidad en la sangre y se previene la opsonización por parte del sistema retículo endoplasmático y su degradación por los macrófagos [146], así como la tendencia a formar agregados al minimizarse la energía superficial, aunque esto también hace que se reduzca, en parte, su magnetización [147].

Otras aplicaciones incluyen la adsorción de metales pesados en aguas contaminadas o de bacterias en el organismo [24]. La eficiencia en la adsorción puede mejorarse añadiendo un grupo orgánico funcional, nanopartículas recubiertas con materiales inorgánicos porosos tales como arcillas [148] o sílice mesoporosa [149]. Estos grupos funcionales se

enlazan con los materiales inorgánicos vía enlaces covalentes estables, dando origen a sistemas que muestran una fuerte afinidad por ciertos contaminantes tóxicos y que pueden adsorberlos incluso cuando esos contaminantes están presentes a muy bajas concentraciones [53].

### **1.5.1. Recubrimientos orgánicos.**

Las nanopartículas magnéticas que no presentan recubrimiento, ya sea inorgánico o polimérico, tienen tendencia a aglomerarse y formar agregados para reducir su relación superficie/volumen. Por ese motivo, el recubrimiento es necesario para proveerlas de estabilidad coloidal y prevenir la formación de agregados.

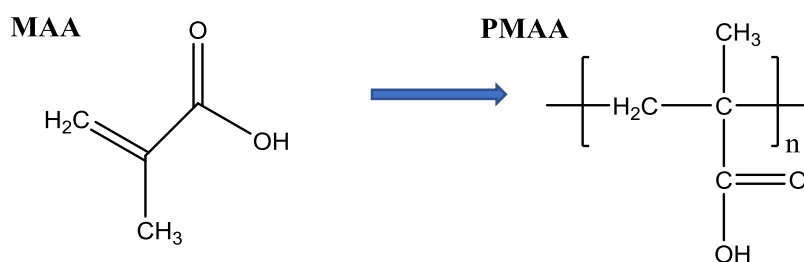
El empleo de nanopartículas superparamagnéticas estabilizadas por cadenas de polímeros ha demostrado su gran versatilidad en aplicaciones biomédicas *in vitro* como *in vivo* [150]. Actualmente los estudios se centran en superar limitaciones inherentes al recubrimiento polimérico tales como son la reducción de su magnetización a la saturación, su baja sensibilidad en el diagnóstico por IRM o su baja capacidad de carga de fármacos o de adsorción de metales.

A la hora de seleccionar el tipo de recubrimiento de muestras de material superparamagnético, será necesario tener en cuenta los grupos funcionales que lo constituyen. Y esto ha de ser así, porque, una vez que el recubrimiento se ha adherido sobre la superficie de material magnético, estos grupos han de permitir la formación de enlaces covalentes o interacciones de tipo electrostático. Además, siempre se habrá de seleccionar el recubrimiento adecuado que permita la subsiguiente funcionalización. Se encuentran descritos diferentes ensayos de recubrimiento de nanopartículas magnéticas. Entre ellos, se pueden citar: el ácido polimetacrílico (PMAA) [151], el alcohol polivinílico (PVA) [152], los derivados de monómeros vinílicos o el polimetacrilato de 2-hidroxietilo (PHEMA) [153] obtenido de acrilatos y metacrilatos o polímeros de origen natural como el quitosano [154]. Asimismo, algunos materiales inorgánicos tales como la sílice [155] también se pueden utilizar como material de recubrimiento.

A continuación, se describen algunas de las características de los polímeros que se han empleado en esta tesis para recubrir las muestras nanoparticuladas de los materiales magnéticos sintetizados.

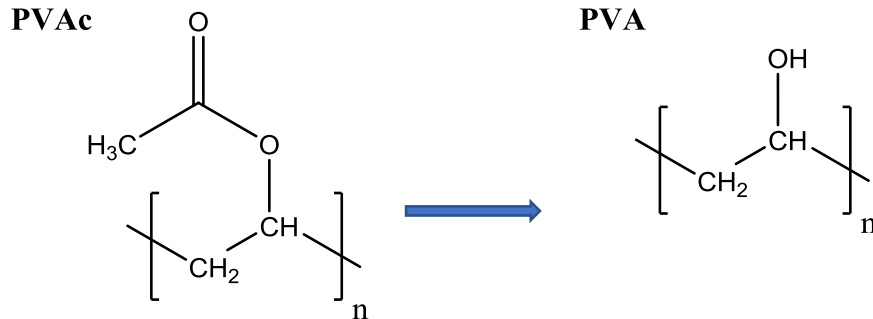
**Ácido polimetacrílico (PMAA).**

Los monómeros metacrílicos con diferentes propiedades químicas se encuentran disponibles como reactivos comerciales, permitiéndose así la posibilidad de combinarlos y usarlos como recubrimiento nanopartículas magnéticas para generar materiales multifuncionales [156]. El PMAA se obtiene de la polimerización libre de los radicales del ácido metacrílico (MAA), que es un ácido carboxílico. Este monómero es soluble en agua, pero no así el polímero [157]. Para realizar la polimerización es necesaria la adición en solución acuosa de un iniciador como el persulfato de potasio  $K_2S_2O_8$  u otros peróxidos. Cuando se utiliza  $K_2S_2O_8$  la polimerización discurre muy lentamente [158]. En suspensión acuosa, el recubrimiento de partículas magnéticas con PMMA les aporta estabilidad mejorada debido a la combinación de efectos electrostáticos y estéricos [74].

**Alcohol polivinílico (PVA).**

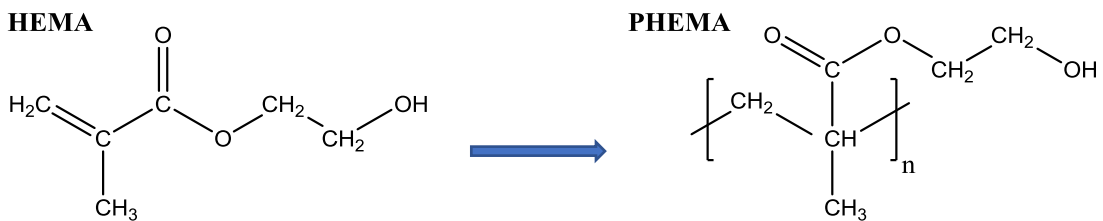
El PVA es un polímero sintético y soluble en agua, de fórmula abreviada  $(C_4H_6O_2)_n$ , que es de uso muy común como recubrimiento para aplicaciones biomédicas, fundamentalmente por su carácter hidrofílico y biocompatible. Además, presenta facilidad de funcionalización, baja toxicidad, es biodegradable y previene la aglomeración de nanopartículas [159]. El recubrimiento con PVA de nanopartículas magnéticas se puede llevar a cabo durante o tras la síntesis de las mismas.

El PVA se obtiene a partir de la hidrólisis parcial o completa del acetato de polivinilo (PVAc) con metanol o agua



***Poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) (PHEMA)***

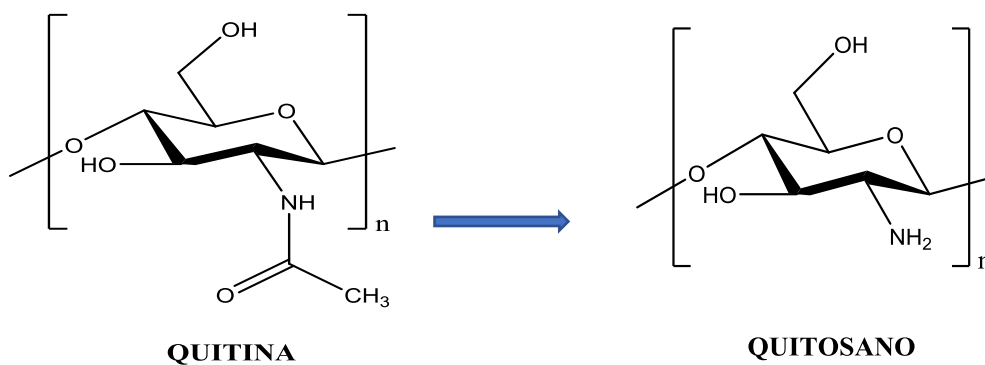
El PHEMA es un polímero que se prepara a partir de la polimerización del monómero metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA). Aunque es insoluble en agua, es soluble en soluciones acuosas de ciertos solventes orgánicos [160].



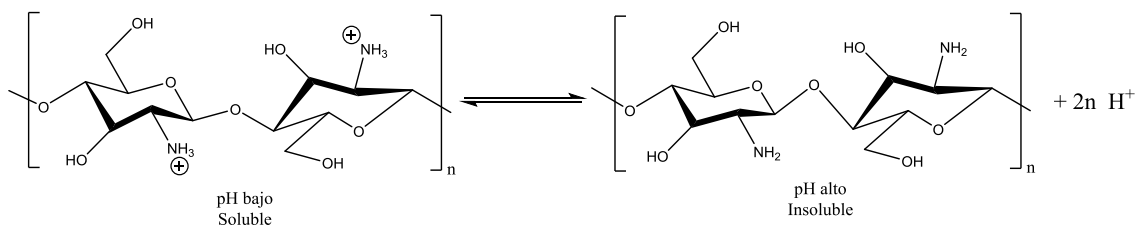
El PHEMA fue sintetizado en 1959 por O. Wichterle y Lim mientras estudiaban la síntesis de geles hidrofílicos para la fabricación de lentes de contacto [161]. Este material absorbe un 40% de su peso de agua los hidroxilos terminales que permiten, a su vez, la funcionalización y su utilización como recubrimiento. La ventaja del PHEMA frente a otros hidrogeles es su estabilidad frente al pH, temperatura y osmolaridad bajo condiciones fisiológicas [162].

**Quitosano**

La historia del quitosano comienza en el siglo XIX cuando Rouget investigaba, en 1859, las formas de deacetilización de la quitina que es un polímero natural [163]. El quitosano se deriva del exoesqueleto de insectos, crustáceos y ciertos hongos, es, por tanto, un material biocompatible y biodegradable [164] cuya degradación produce amino azúcares no tóxicos [165]. En concreto, el quitosano es un aminopolisacárido lineal catiónico de estructura similar a la celulosa, compuesto por enlaces  $\beta$ -(1-4) glucosídicos de 2-amino-2-deoxi- $\beta$ -D-glucano. Debido a los grupos amino primarios, el quitosano se prefiere para aplicaciones farmacéuticas. Su utilización en el transporte de fármacos se ve favorecido por su propiedad mucoadhesiva y carga positiva, además de por su actividad inmunoestimulante [166][167].



Dado que la quitina posee una solubilidad muy pobre en soluciones acuosas y solventes orgánicos, no se utiliza apenas en aplicaciones prácticas. Sin embargo, el quitosano, aunque tampoco es soluble en agua en condiciones de pH neutro, en un medio de pH ácido por debajo de 6.0 los grupos amino se protonan, haciendo soluble en agua al quitosano (ver Figura 31).

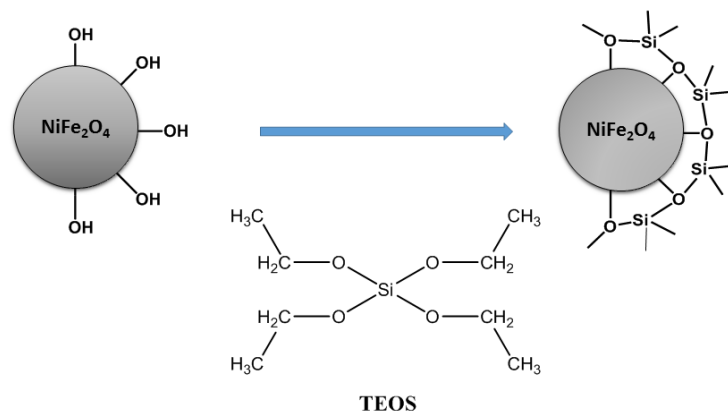


**Figura 31.** Solubilidad del quitosano dependiendo del valor del pH.

## 1.5.2. Recubrimientos inorgánicos de sílice y funcionalización con grupos funcionales amino.

### 1.5.2.1. Recubrimientos con sílice.

La sílice ( $\text{SiO}_2$ ) constituye uno de los materiales inorgánicos más utilizados como recubrimiento de las SPION [168]. Como modificador superficial de las SPION, la sílice presenta las siguientes ventajas: estabilidad química, transparencia óptica, resistencia a altas temperaturas, porosidad, permeabilidad selectiva según el tamaño y biocompatibilidad [169]. El recubrimiento con sílice, al ser hidrofílico, mejora la estabilidad de las SPION en soluciones acuosas. Por su carácter dieléctrico, puede apantallar las interacciones dipolo-dipolo y prevenir la aglomeración de las SPION. Además, el grupo funcional silanol ( $\text{Si-OH}$ ) que se origina en su reacción en medio básico permite la dispersión del material magnético recubierto en agua o solventes polares y puede utilizarse, además, para enlazar ligandos o polímeros que muestran grupos funcionales amino, carboxilato o polietilenglicol (PEG), incrementando así su biocompatibilidad o para proveer de lugares de enlace en el sistema a recubrir para la utilización del material resultante en aplicaciones de biomedicina o medioambiente [49]. Generalmente, el recubrimiento de las SPION con sílice se realiza mediante el proceso Stöber que incluye procesos de hidrólisis y condensación del tetraetoxisilano (TEOS) (ver Figura 32) [170].



**Figura 32.** Esquema del proceso Stöber.

Gracias a la modificación de la coraza de sílice a la que se añaden los grupos funcionales, envolviendo el conjunto a los núcleos de material magnético, los materiales compuestos

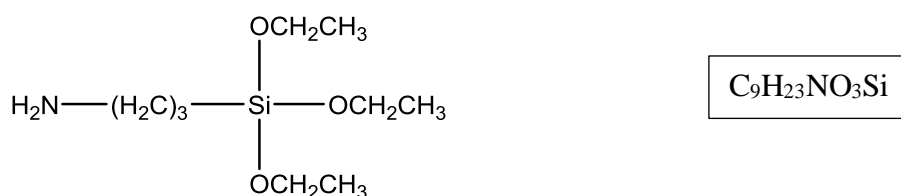
resultantes pueden emplearse como biomarcadores celulares [171], en el transporte de fármacos [172], como recubrimiento de nanopartículas fluorescentes [173][174] o en la purificación de aguas industriales para la adsorción de sustancias nocivas [175].

### **1.5.2.2. Funcionalización con grupos amino.**

En los últimos años se han realizado numerosos avances en el tratamiento de aguas contaminadas. De modo que hoy se está investigando en materiales adsorbentes de contaminantes que están constituidos por nanopartículas recubiertas con sílice y funcionalizadas o enlazadas a silanos mediante fuertes enlaces covalentes. Generalmente, la molécula con la que se ensaya la funcionalización de la sílice debe poseer, al menos, dos grupos funcionales, uno para posibilitar el enlace con la sílice en la superficie de la nanopartícula y el otro para proveer de un sitio activo que permita la adsorción de otra molécula o contaminantes catiónico o aniónico [155]. Este enlace químico modifica la polaridad de la sílice e introduce la funcionalidad deseada [176]. A valores de pH bajos, los grupos amino protonados absorben contaminantes aniónicos por atracción electrostática [177], mientras que, a pH altos, el grupo amino se utiliza para la eliminación de contaminantes catiónicos como los iones de elementos metálicos [178]. Entre los silanos empleados para este tipo de aplicaciones, en esta tesis se han estudiado tres: (3-aminopropil)trietoxisilano (APTES) [179], trietoxivinilsilano (TEVS) [180] y [3-(2-aminoetilamino)propil]dimetoximetilsilano (AEPDMS) [176].

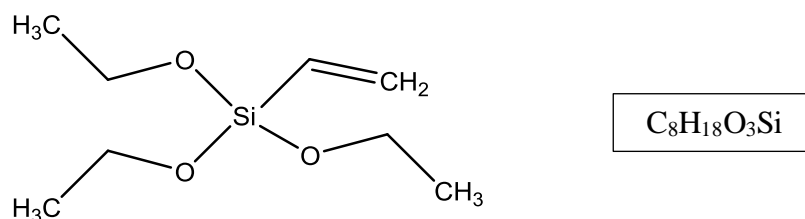
#### **(3-aminopropil)trietoxisilano (APTES)**

El APTES es un silano que ha sido ampliamente empleado en la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas. Se puede citar el trabajo de Hozhabr y col. [181] en el que se describe cómo se adsorben contaminantes orgánicos del grupo sulfonato o el de Kothavale y col. [182] que han descrito la adsorción de cationes metálicos de Cu(II).



***Trietoxivinilsilano TEVS.***

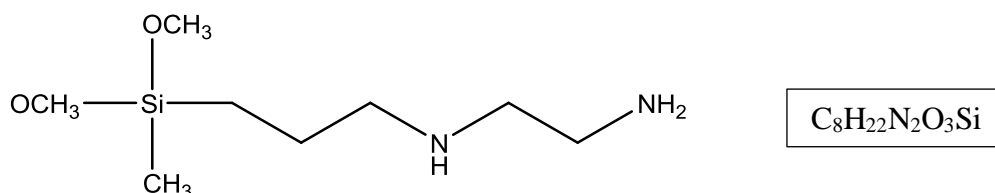
El TEVS es un silano bifuncional que se ha utilizado ampliamente en la preparación de materiales híbridos ya que actúa como agente de acoplamiento y es capaz de combinar materiales orgánicos e inorgánicos. La incorporación de un doble recubrimiento Si-TEVS reduce la energía libre de Gibbs en comparación con la que presenta la sílice en solitario, lo que aumenta la dispersión y la extensión de la superficie de enlace de las nanopartículas [183].



Tras la modificación de la superficie de sílice con TEVS, esa superficie se vuelve hidrofóbica, incrementando así su compatibilidad con materiales híbridos. También facilita la reactividad de la sílice con varios compuestos/iones orgánicos e inorgánicos, polímeros y biomoléculas, permitiendo su utilización en campos como la bioquímica y la industria química, así como en el transporte de fármacos [184]. El TEVS presenta una eficiencia de adsorción mejor que la sílice y es capaz de adsorber tintes y metales pesados [185], presentando resultados prometedores en materiales luminiscentes [186].

***[3-(2-aminoetilamino)propil]dimetoximetilsilano (AEPDMS).***

El AEPDMS es un silano bifuncional utilizado para la adhesión entre cristales, minerales, superficies metálicas y, en general, sustancias que reaccionan con los grupos amino (-NH<sub>2</sub>) de la estructura.



Entre los trabajos que abordan la preparación y el estudio de materiales que se recubren con sílice y que se funcionalizan con AEPDMS, pueden citarse el de Kralj y col. [155], en el que se describen los ensayos de preparación de este tipo de materiales empleando diferentes cantidades de AEPDMS, el de Bhanja y col. [187] en el que se estudia la capacidad de adsorción de cobre., el de Xiong y col. [188] que comentan la funcionalización de grafeno con coraza de sílice, el Lee y col. [189] o el de Kim y col. [190] que centran su estudio en la adsorción de formaldehído mediante varios silanos.

### **1.6. NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS COMO AGENTES DE CONTRASTE EN BRAQUITERAPIA ADAPTATIVA GUIADA POR LA IMAGEN (IGABT).**

Debido a sus propiedades magnéticas únicas, las SPION recubiertas con polímeros hidrofílicos, proteínas, polisacáridos o lípidos [191] constituyen una nueva clase de agentes de contraste de uso en imagen por resonancia magnética (IRM). Entre estas propiedades se encuentran su fuerte intensidad magnética, su alta solubilidad en agua, su excelente estabilidad y su biocompatibilidad.

En presencia de un campo magnético externo las SPION orientan sus momentos magnéticos en la dirección del campo, provocando de ese modo un aumento del flujo magnético. Como consecuencia se producen inhomogeneidades en el campo magnético local que rodea a las SPION que conducen a un desfase de los protones circundantes, desfase que genera una señal que resulta detectable por los equipos de IRM. La vuelta de la magnetización a su posición de equilibrio viene determinada por las relajaciones de Néel y Browniana, anteriormente descritas en el subapartado 1.3.5.2. de esta introducción, que determinan la tasa total de relajación magnética que viene dada por la suma de ambas. La así imagen producida no es la de las SPION, sino la de su efecto en los tiempos de relajación longitudinal (T1) y transversal (T2) de los núcleos cercanos. Este hecho induce áreas en la imagen por IRM hiper-intensas (para T1) o hipo-intensas (para T2W y T2W\*), destacándose las zonas donde se concentran las SPION [192].

Existen numerosos trabajos que estudian las SPION como mecanismos de contraste en varias aplicaciones. Entre los más recientes se encuentra el trabajo de Guggenheim y col. [193] en el que se describe un estudio realizado con SPION empleadas como agentes de contraste en IRM y su captación celular. En otro artículo, Anderson y col. [194]

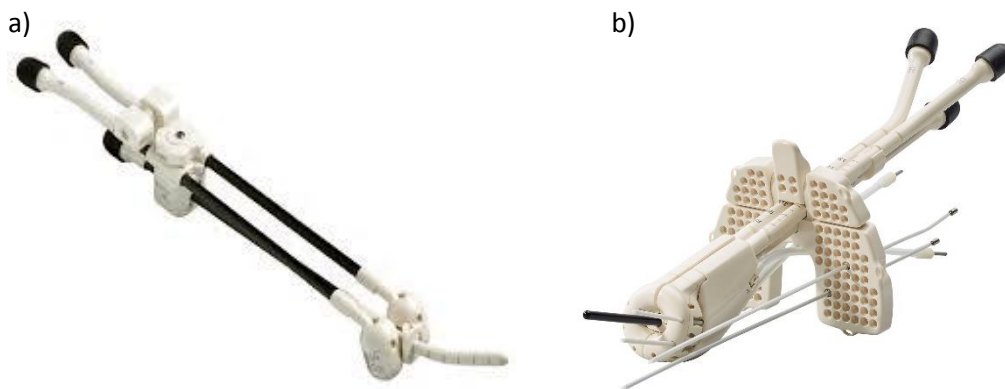
investigaron estrategias para eliminar el uso del gadolinio como contraste y sustituirlo por SPION. En relación al transporte de fármacos con SPION y su uso como agentes de contraste, se puede destacar el trabajo de Nguyen y col [195].

### ***Aplicación en Braquiterapia.***

Desde el descubrimiento de la radiactividad por Henri Becquerel en 1896 y del radio por Marie Curie en 1898, la radiactividad se ha aplicado en los ámbitos de la medicina, industria o energía. En medicina se ha observado que la terapia con radiaciones se puede aplicar de formas diferentes, siendo la más conocida la radioterapia externa. En esta radioterapia, un acelerador lineal imparte la radiación a un volumen de tratamiento (PTV) mediante haces de partículas que inciden sobre el paciente. En Braquiterapia (BT) la fuente radiactiva se coloca en contacto próximo con el PTV introduciéndola en el cuerpo del paciente mediante aplicadores o agujas intersticiales que realizan el papel de “*contenedor*” de la fuente. La fuente radiactiva más común se compone del isótopo de Ir-192, que entra y sale del paciente a intervalos de tiempo programados. Los aplicadores contienen uno o varios catéteres en cuyo interior se mueve la fuente radiactiva, mientras que, en el caso de utilizar agujas, estas agujas sirven de “*camino*” para la fuente. En general, se distingue entre: (a) BT intracavitaria donde la fuente de radiación se introduce a través de una cavidad del cuerpo como la vagina y (b) la BT intersticial donde los implantes se colocan por medio de agujas en el interior o cercanía del PTV. Así, se consigue una alta concentración de la dosis al PTV y se evita que dosis elevadas alcancen órganos sanos, también denominados órganos de riesgo (OAR) [196].

Tradicionalmente, la evaluación de los implantes de BT se realizaba haciendo uso de un par de imágenes ortogonales de Rayos-X [197]. En la actualidad, fundamentalmente, se utilizan imágenes por tomografía computarizada (TC) y por RM, que se importan a un programa de planificación de tratamientos (TPS) en el que se realiza el cálculo de la dosis. En este programa se lleva a cabo también la reconstrucción del camino que va a recorrer la fuente radiactiva en el interior del aplicador o de la aguja, que es lo que se denomina reconstrucción del aplicador [198]. Para ello, se necesita conocer la geometría del aplicador y la trayectoria que la fuente sigue en su interior. Sin embargo, debido al alto gradiente de dosis en BT, los errores en la reconstrucción del aplicador y de las agujas pueden conducir a graves desviaciones en el cálculo de la dosis en el PTV y los OAR [199].

Dada la dificultad para delinear la extensión tumoral con imágenes de TC, en BT de cérvix, las guías GEC-ESTRO [200] recomiendan utilizar imágenes por resonancia magnética ponderadas en T2 (T2w) para la delineación, tanto del PTV como de los órganos de riesgo, OAR. Preferiblemente, el contorneo y la reconstrucción debería realizarse con el mismo conjunto de imágenes, de forma que se evitaran incertidumbres asociadas a la fusión de imágenes. A su vez, sobre todo cuando se tiene una lesión lateralizada, se evidencia la limitación de los aplicadores intracavitarios tradicionales (ver Figura 33), haciendo necesaria la utilización de otros más modernos que incluyen la componente intersticial en forma de agujas en cuyo interior circulará la fuente radiactiva.



**Figura 33.** Aplicador ginecológico (a) tipo Flecher y (b) Venezia, este último con su componente intersticial (ELEKTA).

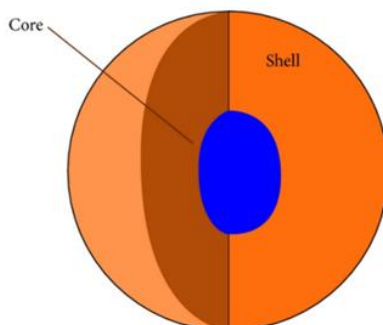
En imagen por TC, para la reconstrucción del camino de la fuente se utilizan pequeños maniqués radiopacos dentro de los catéteres que son visibles en la imagen. Sin embargo, por su carácter metálico, estos maniqués no pueden utilizarse en IRM haciendo difícil la visualización de dicho camino. Se han probado diferentes materiales como sustitutos de los marcadores radiopacos, como el rellenado de los cateteres con agua, glucosa 50%, solución salina [201], aceite de oliva, gel de ultrasonidos [202], glicerina [203] y una solución en agua de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) [204]. En un estudio comparativo de empleo de todos estos materiales realizado por Sales y col [205], la solución de  $\text{CuSO}_4$  resultó ser la que ofrecía mejor contraste en imágenes T2w.

Sin embargo, aunque esta solución produce una señal suficiente en el interior de los catéteres, no lo hace en el interior de agujas que tienen un diámetro de tan solo 2 mm y se muestran como surcos negros a través de los cuales puede obtenerse la trayectoria, pero

no su posición más distal [206]. En la actualidad, en IRM, la reconstrucción de las agujas intersticiales y, sobre todo, la determinación de la posición más distal de esas agujas se realiza haciendo uso de reglas graduadas en el intento de encontrar el plano que contiene la aguja y la posición más distal o empleando aplicadores de titanio que se introducen en la aguja. El titanio produce una imagen ennegrecida en las imágenes T2w, y aparece un artefacto con forma elipsoidal en la punta de la aguja debido a la susceptibilidad magnética del titanio [207]. Aunque para mejorar la visualización algunos autores utilizan secuencias T1w [208], es mejor realizar tan solo una captación T2w por los posibles movimientos de la paciente. Existen métodos matemáticos empleados para calcular el centro del artefacto elipsoidal y, de esa manera, hallar la punta de la aguja [209]; sin embargo, todos estos métodos consumen mucho más tiempo del que se dispone durante el tratamiento.

#### **1.7. MATERIALES BIFUNCIONALES CON ESTRUCTURA CORE-SHELL.**

La preparación y el estudio de los materiales bifuncionales con comportamiento superparamagnético y elevada intensidad de emisión luminiscente constituye hoy objeto de interés para muchos investigadores. Gran parte de este interés atiende a la idea de explorar sus prometedoras aplicaciones en el campo de la biomedicina. Y entre estas aplicaciones cabe citar: su empleo como sistemas portadores para dosificación de fármacos [210], su uso en el etiquetado y análisis de diagnóstico [211], su empleo en la obtención de imágenes de resonancia magnética [212] o en bioseparaciones [213]. En muchos casos se persigue la obtención de materiales bifuncionales conformados por estructuras del tipo *core-shell* (ver Figura 34) que sean biocompatibles, no tóxicos y altamente estables y que permitan la visualización con capacidad de direccionamiento [214].



**Figura 34.** Imagen gráfica de una estructura tipo *core-shell*.

Hasta la fecha, en la bibliografía se recogen estudios de materiales bifuncionales basados en tintes orgánicos, por ejemplo, nanopartículas de CN-MBE (1-ciano- trans -1,2-bis- (4'-metilbifenil) etileno) o quantum dots (QD) como los nanocristales CdSe o CdS, que se recubren dando origen a materiales conformados por estructuras tipo *core-shell* que muestran alta intensidad de emisión luminiscente y propiedades magnéticas interesantes [215]. Sin embargo, estos estudios describen la problemática que presenta el uso de los tintes orgánicos puesto que muestran una fotodecoloración rápida y un rendimiento cuántico de fluorescencia muy bajo [216], mientras que, en el caso de los QD, estos materiales son menos estables químicamente, potencialmente tóxicos y muestran una intermitencia en la emisión luminiscente [217]. Es evidente que tales desventajas obstaculizan seriamente su aplicación en el campo de la biomedicina y, por consiguiente, dificultan su transporte dentro del organismo [218].

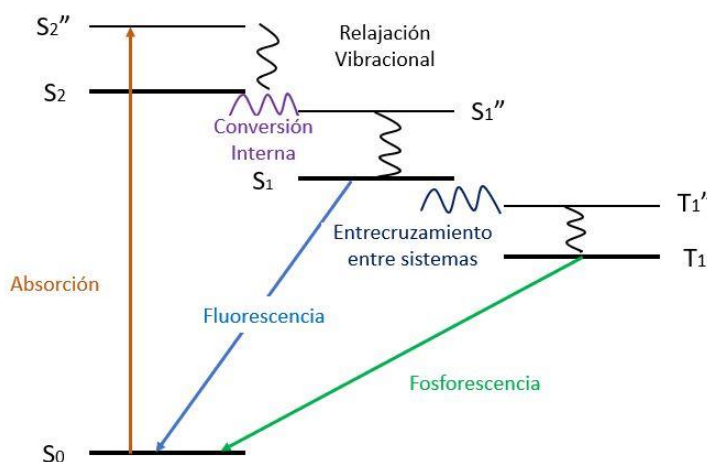
En el desarrollo de este trabajo se han preparado muestras de ortofosfatos fluorescentes cuya red tipo zircón  $YVO_4$  permite el hospedaje de mínimas cantidades de iones [219], [220]. Estas muestras son fluorescentes al ser sometidas a radiación ultravioleta [221]. En este punto, conviene recordar algunos conceptos básicos de luminiscencia para entender la función del material fluorescente.

La luminiscencia es un proceso de emisión de luz por parte de un sistema que previamente ha sido excitado por los mecanismos que se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Tipos de Luminiscencia.

Nombre	Mecanismo de excitación
Fotoluminiscencia	Luz
Catodoluminiscencia	Electrones
Radioluminiscencia	Rayos X, $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$
Termoluminiscencia	Calor
Electroluminiscencia	Campo eléctrico o corriente
Triboluminiscencia	Energía mecánica
Sonoluminiscencia	Ondas de sonido en liquido
Quimioluminiscencia	Reacciones químicas

El proceso de fotoluminiscencia puede ser analizado considerando el diagrama de Jabłonski, propuesto por el científico polaco Aleksander Jabłonski, que se muestra en la Figura 35, donde S y T representan los estados de multiplicidad del espín singlete y triplete [222]. Cuando un material se excita, se va a producir un tránsito electrónico siempre que la energía absorbida sea superior a la diferencia de energía entre dos estados electrónicos. En este proceso, un electrón que se encuentra en su estado fundamental singlete  $S_0$ , con energía  $E_0$ , pasa a ocupar un estado excitado  $S_1$  de energía  $E_1$ . En este proceso de absorción de radiación se ha de cumplir que la diferencia de energía entre el estado excitado y el fundamental sea de un valor igual a la energía de la radiación, es decir:  $E_1 - E_0 = h\nu$ .



**Figura 35.** Diagrama de Jabłonski.

Tal y como queda expuesto en la Figura 35, tras una relajación vibracional de  $S_2''$  a  $S_2$ , se puede producir un proceso de conversión interna, donde el electrón reduce su energía desde el nivel inferior del singlete excitado  $S_2$ , al nivel superior del singlete excitado  $S_1$ . Desde ese nivel tiene lugar una emisión al estado fundamental  $S_0$  que se conoce con el nombre de emisión fluorescente. En caso de producirse un entrecruzamiento entre sistemas, lo que conlleva un cambio en la multiplicidad de los espines desapareados (cambio de un estado singlete a uno triplete), se produce un proceso de emisión fosforescente [223]. Cabe señalar que mientras que los procesos de absorción ocurren en un tiempo del orden de 10-15 s, en los procesos de fluorescencia, al no requerir cambios en la multiplicidad del espín, la emisión se produce en un intervalo de tiempo comprendido entre  $10^{-11}$  y  $10^{-6}$  s. Por su parte, en los procesos de emisión fosforescente la emisión tiene lugar en un tiempo de  $10^{-4}$  s [224].

En el desarrollo de esta tesis, las muestras de ortovanadatos fluorescentes una vez sintetizadas, se mezclaron con muestras de ferrita de níquel que se recubrieron con sílice para la obtención de materiales bifuncionales con estructura tipo *core-shell*.

## 1.8. REFERENCIAS.

- [1] R. P. Feynman, “There’s plenty of room at the bottom: An invitation to enter a new field of physics,” *Eng. Sci.*, vol. 23, pp. 22–35, 1960.
- [2] K. E. Drexler, “Engines of creation 2.0.” *The Coming Era of Nanotechnology*,” *Anchor Books- Doubleday*, vol. 1986, p. 576, 2006.
- [3] A. Garrett, “The Discovery of the Transistor : W. Shockley, J. Bardeen and W. Brattain,” *J. Chem. Educ.*, vol. 40, pp. 302–303, 1963.
- [4] S. P. Gubin, *Magnetic Nanoparticles*. John Wiley & Sons, 2009.
- [5] J. Nam *et al.*, “Surface engineering of inorganic nanoparticles for imaging and therapy,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 65, no. 5. pp. 622–648, 2013.
- [6] X. Gao, L. Guo, J. Li, H. E. Thu, and Z. Hussain, “Nanomedicines guided nanoimaging probes and nanotherapeutics for early detection of lung cancer and abolishing pulmonary metastasis: Critical appraisal of newer developments and challenges to clinical transition,” *J. Control. Release*, vol. 292, pp. 29–57, Dec. 2018.
- [7] X. Shi and L. Shen, “Integrin  $\alpha\beta 3$  receptor targeting PET/MRI dual-modal imaging probe based on the  $^{64}\text{Cu}$  labeled manganese ferrite nanoparticles,” *J. Inorg. Biochem.*, vol. 186, pp. 257–263, Sep. 2018.
- [8] M. Ferrari, “Cancer nanotechnology: opportunities and challenges.” *Nat. Rev. Cancer*, vol. 5, no. 3, pp. 161–171, 2005.
- [9] J. Xie, S. Lee, and X. Chen, “Nanoparticle-based theranostic agents,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 62, no. 11, pp. 1064–1079, Aug. 2010.
- [10] S. Pinel, N. Thomas, C. Boura, and M. Barberi-Heyob, “Approaches to physical stimulation of metallic nanoparticles for glioblastoma treatment,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 138, pp. 344–357, 2019.
- [11] P. H. Linh *et al.*, “Dextran coated magnetite high susceptibility nanoparticles for hyperthermia applications,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 460, pp. 128–136, Aug. 2018.
- [12] A. Sohail, Z. Ahmad, O. A. Bég, S. Arshad, and L. Sherin, “Revue sur le traitement par hyperthermie médiée par nanoparticules,” *Bull. Cancer*, vol. 104, no. 5, pp.

- 452–461, May 2017.
- [13] C. Sun, J. Lee, and M. Zhang, “Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 60, no. 11, pp. 1252–1265, 2008.
- [14] D. G. da Silva *et al.*, “Direct synthesis of magnetite nanoparticles from iron(II) carboxymethylcellulose and their performance as NMR contrast agents,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 397, pp. 28–32, Jan. 2016.
- [15] S. Kenouche *et al.*, “NMR investigation of functionalized magnetic nanoparticles Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as T1–T2 contrast agents,” *Powder Technol.*, vol. 255, pp. 60–65, Mar. 2014.
- [16] M. Basini *et al.*, “Tailoring the magnetic core of organic-coated iron oxides nanoparticles to influence their contrast efficiency for Magnetic Resonance Imaging,” *J. Alloys Compd.*, vol. 770, pp. 58–66, Jan. 2019.
- [17] S. R. Mudshinge, A. B. Deore, S. Patil, and C. M. Bhalgat, “Nanoparticles: Emerging carriers for drug delivery,” *Saudi Pharm. J.*, vol. 19, no. 3, pp. 129–141, Jul. 2011.
- [18] B. Kumar, K. Jalodia, P. Kumar, and H. K. Gautam, “Recent advances in nanoparticle-mediated drug delivery,” *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 41, pp. 260–268, Oct. 2017.
- [19] T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann, and B. Von Rechenberg, “Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: Possibilities and limitations of a new drug delivery system,” in *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, vol. 293, no. 1, pp. 483–496.
- [20] Y. Huang, K. Mao, B. Zhang, and Y. Zhao, “Superparamagnetic iron oxide nanoparticles conjugated with folic acid for dual target-specific drug delivery and MRI in cancer theranostics,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 70, pp. 763–771, 2017.
- [21] S. V. Bhosale, D. N. Bankar, S. V. Bhoraskar, and V. L. Mathe, “Analysis of electrokinetic properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by DC thermal plasma route and its use in adsorption of humic substances,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 2, pp. 1584–1593, 2016.
- [22] E. Darezereshki, A. khodadadi Darban, M. Abdollahy, and A. Jamshidi-Zanjani, “Influence of heavy metals on the adsorption of arsenate by magnetite

- nanoparticles: Kinetics and thermodynamic,” *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 10, pp. 51–62, Dec. 2018.
- [23] P. Nanta, K. Kasemwong, and W. Skolpap, “Isotherm and kinetic modeling on superparamagnetic nanoparticles adsorption of polysaccharide,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 1, pp. 794–802, Feb. 2018.
- [24] I. Perçin, V. Karakoç, S. Akgöl, E. Aksöz, and A. Denizli, “Poly(hydroxyethyl methacrylate) based magnetic nanoparticles for plasmid DNA purification from *Escherichia coli* lysate,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, no. 5, pp. 1133–1140, 2012.
- [25] S. Mørup, M. F. Hansen, and C. Frandsen, “Magnetic interactions between nanoparticles,” *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 1, no. 1, pp. 182–190, 2010.
- [26] J. Prasad Rao, P. Gruenberg, and K. E. Geckeler, “Magnetic zero-valent metal polymer nanoparticles: Current trends, scope, and perspectives,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 40, pp. 138–147, 2014.
- [27] N. Singh, G. J. S. Jenkins, R. Asadi, and S. H. Doak, “Potential toxicity of superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPION),” *Nano Rev.*, vol. 1, no. 1, p. 5358, 2010.
- [28] I. Y. Jeon and J. B. Baek, “Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles,” *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 6, pp. 3654–3674, 2010.
- [29] E. Allémanna, R. Gurny, and E. Doelker, “Drug-Loaded Nanoparticles - Preparation Methods and Drug Targeting Issues,” *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 39, pp. 173–191, 1993.
- [30] L. Grislain, P. Couvreur, V. Lenaerts, M. Roland, D. Deprez-Decampeneere, and P. Speiser, “Pharmacokinetics and distribution of a biodegradable drug-carrier,” *Int. J. Pharm.*, vol. 15, no. 3, pp. 335–345, Jul. 1983.
- [31] D. Boraschi *et al.*, “Nanoparticles and innate immunity: new perspectives on host defence,” *Seminars in Immunology*, vol. 34, pp. 33–51, 2017.
- [32] I. Brigger, C. Dubernet, and P. Couvreur, “Nanoparticles in cancer therapy and diagnosis,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 64, no. SUPPL., pp. 24–36, 2012.
- [33] H. Shagholani, S. M. Ghoreishi, and M. Mousazadeh, “Improvement of interaction between PVA and chitosan via magnetite nanoparticles for drug delivery application,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 78, pp. 130–136, 2015.

- [34] H. Shagholani, S. M. Ghoreishi, and S. H. Sharifi, "Conversion of amine groups on chitosan-coated SPIONs into carbocyclic acid and investigation of its interaction with BSA in drug delivery systems," *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 45, no. February, pp. 373–377, 2018.
- [35] N. H. Moghadam *et al.*, "Improving antiproliferative effect of the nevirapine on Hela cells by loading onto chitosan coated magnetic nanoparticles as a fully biocompatible nano drug carrier," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 118, pp. 1220–1228, Oct. 2018.
- [36] M. Hałupka-Bryl *et al.*, "Doxorubicin loaded PEG-b-poly (4-vinylbenzylphosphonate) coated magnetic iron oxide nanoparticles for targeted drug delivery," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 384, pp. 320–327, 2015.
- [37] H. JM and C. RB., "Effect of pegylation on pharmaceuticals," *Nat. Rev. Drug Discov.*, vol. 2, no. 3, pp. 214–221, Mar. 2003.
- [38] N. H. Lu *et al.*, "Examining the effects of dextran-based polymer-coated nanoparticles on amyloid fibrillogenesis of human insulin," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 172, no. May, pp. 674–683, 2018.
- [39] E. Zachanowicz *et al.*, "Efficient synthesis of PMMA@Co<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> organic-inorganic hybrids containing hyamine 1622 – Physicochemical properties, cytotoxic assessment and antimicrobial activity," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 90, no. September 2017, pp. 248–256, 2018.
- [40] G. Kandasamy and D. Maity, "Recent advances in superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) for in vitro and in vivo cancer nanotheranostics," *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 496, no. 2. pp. 191–218, 2015.
- [41] A. Carvalho, M. B. F. Martins, M. L. Corvo, and G. Feio, "Enhanced contrast efficiency in MRI by PEGylated magnetoliposomes loaded with PEGylated SPION: Effect of SPION coating and micro-environment," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 43, pp. 521–526, 2014.
- [42] A. Alipour *et al.*, "A new class of cubic SPIONs as a dual-mode T1 and T2 contrast agent for MRI," *Magn. Reson. Imaging*, vol. 49, no. March 2017, pp. 16–24, 2018.
- [43] X. ge Liu *et al.*, "ScFv-conjugated superparamagnetic iron oxide nanoparticles for MRI-based diagnosis in transgenic mouse models of Parkinson's and Huntington's

- diseases,” *Brain Res.*, vol. 1707, no. August 2018, pp. 141–153, 2019.
- [44] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fa, and R. Felix, “Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 201, pp. 413–419, 1999.
- [45] J. D. Rybka, “Radiosensitizing properties of magnetic hyperthermia mediated by superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) on human cutaneous melanoma cell lines,” *Reports Pract. Oncol. Radiother.*, vol. 24, no. 2, pp. 152–157, 2019.
- [46] H. Fakhimikabir, M. B. Tavakoli, A. Zarrabi, A. Amouheidari, and S. Rahgozar, “Could FA-PG-SPIONs act as a hyperthermia sensitizing agent? An in vitro study,” *J. Therm. Biol.*, vol. 78, no. July, pp. 73–83, 2018.
- [47] G. Kandasamy, A. Sudame, P. Bhati, A. Chakrabarty, and D. Maity, “Systematic investigations on heating effects of carboxyl-amine functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) based ferrofluids for in vitro cancer hyperthermia therapy,” *J. Mol. Liq.*, vol. 256, pp. 224–237, 2018.
- [48] A. Petri-Fink *et al.*, “Heating behavior of magnetic iron oxide nanoparticles at clinically relevant concentration,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 474, no. June 2018, pp. 637–642, 2018.
- [49] B. K. Sodipo and A. A. Aziz, “Recent advances in synthesis and surface modification of superparamagnetic iron oxide nanoparticles with silica,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 416, pp. 275–291, 2016.
- [50] S. B. Kayode and A. A. Aziz, “An *In-Situ* Functionalization of Decanethiol Monolayer on Thin Silica Coated Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles Synthesized by Non-Seeded Process,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 1024, pp. 300–303, 2014.
- [51] S. Ullah *et al.*, “Macrophage entrapped silica coated superparamagnetic iron oxide particles for controlled drug release in a 3D cancer model,” *J. Control. Release*, vol. 294, no. September 2018, pp. 327–336, 2019.
- [52] K. K. Kefeni, T. A. M. Msagati, and B. B. Mamba, “Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device,” *Mater. Sci. Eng.*

- B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 215, pp. 37–55, 2017.
- [53] S. Kango, S. Kalia, A. Celli, J. Njuguna, Y. Habibi, and R. Kumar, “Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites - A review,” *Progress in Polymer Science*, vol. 38, no. 8. pp. 1232–1261, 2013.
- [54] P. Arévalo-Cid, J. Isasi, and F. Martín-Hernández, “Comparative study of core-shell nanostructures based on amino-functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  nanocomposites,” *J. Alloys Compd.*, vol. 766, pp. 609–618, 2018.
- [55] H. Vojoudi, A. Badiei, S. Bahar, G. Mohammadi Ziarani, F. Faridbod, and M. R. Ganjali, “A new nano-sorbent for fast and efficient removal of heavy metals from aqueous solutions based on modification of magnetic mesoporous silica nanospheres,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 441, pp. 193–203, 2017.
- [56] S. Jin, B. C. Park, W. S. Ham, L. Pan, and Y. K. Kim, “Effect of the magnetic core size of amino-functionalized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  -mesoporous  $\text{SiO}_2$  core-shell nanoparticles on the removal of heavy metal ions,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 531, no. August, pp. 133–140, 2017.
- [57] N. Ahmad, H. Sereshti, M. Mousazadeh, H. Rashidi Nodeh, M. A. Kamboh, and S. Mohamad, “New magnetic silica-based hybrid organic-inorganic nanocomposite for the removal of lead(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 226, no. July 2016, pp. 73–81, 2019.
- [58] W. Chen *et al.*, “Enhanced removal of lead ions from aqueous solution by iron oxide nanomaterials with cobalt and nickel doping,” *J. Clean. Prod.*, vol. 211, pp. 1250–1258, 2019.
- [59] L. Kumar and M. Kar, “Effect of  $\text{La}^{3+}$  substitution on the structural and magnetocrystalline anisotropy of nanocrystalline cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_{2-x}\text{La}_x\text{O}_4$ ),” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 6, pp. 4771–4782, 2012.
- [60] W. H. Bragg, “XXX. The structure of the spinel group of crystals ,” *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 30, no. 176, pp. 305–315, 2009.
- [61] S. Nishikawa, “Structure of Some Crystals of Spinel Group,” *Proc. Tokyo Math. Soc. 2nd Ser.*, vol. 8, no. 7, pp. 199–209, 1915.
- [62] T. F. W. Barth and E. Posnjak, “Spinel structures: with and without variate atom

- equipoints,” *Zeitschrift Für Phys.*, vol. 82, pp. 325–341, 1932.
- [63] K. E. Sickafus, J. M. Wills, and N. W. Grimes, “Structure of Spinel,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 12, pp. 3279–3292, 2010.
- [64] H. S. C. O’Neill and A. Navrotsky, “Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution,” *Am. Mineral.*, vol. 68, pp. 181–194, 1983.
- [65] M. G. Brik, A. Suchocki, and A. Kamińska, “Lattice parameters and stability of the spinel compounds in relation to the ionic radii and electronegativities of constituting chemical elements,” *Inorg. Chem.*, vol. 53, no. 10, pp. 5088–5099, 2014.
- [66] K. Charles, *Introducción a la física del estado sólido*, Tercera ed. Ed. Reverté, 2003.
- [67] E. J. W. Verwey, F. De Boer, and J. H. Van Santen, “Cation arrangement in spinels,” *J. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 12, pp. 1091–1092, 1948.
- [68] L. Hermans, J. Weenk, and W. Van Gool, “Electrostatic energy of cubic spinel structures,” *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 88, pp. 15–22, 1974.
- [69] P. Thompson and N. W. Grimes, “Madelung calculations for the spinel structure,” *Philos. Mag.*, vol. 36, no. 3, pp. 501–505, 1977.
- [70] U. Müller, *Inorganic structural chemistry*, 2nd ed. John Wiley & Sons, 2006.
- [71] Y. Köseoğlu, “Structural, magnetic, electrical and dielectric properties of  $Mn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$  spinel nanoferrites prepared by PEG assisted hydrothermal method,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 4, pp. 4221–4230, 2013.
- [72] A. A. Mills, “The Lodestone: History, Physics, and Formation,” *Ann. Sci.*, vol. 61, no. 3, pp. 273–319, 2004.
- [73] V. E., C. Ochoa Puentes, J. G. Carriazo, V. E. Noval, C. Ochoa Puentes, and J. G. Carriazo, “Magnetita ( $Fe_3O_4$ ): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea,” *Rev. Colomb. Química*, vol. 46, no. 1, pp. 42–59, 2017.
- [74] B. Tural, N. Özkan, and M. Volkan, “Preparation and characterization of polymer coated superparamagnetic magnetite nanoparticle agglomerates,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 70, no. 5, pp. 860–866, 2009.

- [75] A. Akbarzadeh, M. Samiei, and S. Davaran, “Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, pp. 1–13, 2012.
- [76] R. D. Shannon, “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976.
- [77] J. M. Robertson and A. J. Pointon, “The cation distribution in nickel ferrite,” *Solid State Commun.*, vol. 4, no. 6, pp. 257–259, 1966.
- [78] L. Kantorovich, *Quantum Theory of the Solid State: An Introduction*. Springer Science & Business Media, 2004.
- [79] V. Courtillot and J. Le Moue, “The Study of Earth’s Magnetism (1269 – 1950): a Foundation By Peregrinus and Subsequent Development of Geomagnetism and Paleomagnetism,” *Rev. Geophys.*, no. 45(3), pp. 1–31, 2007.
- [80] J. J. Roche, “ B and H , the intensity vectors of magnetism: A new approach to resolving a century-old controversy ,” *Am. J. Phys.*, vol. 68, no. 5, pp. 438–449, 2000.
- [81] E. M. Purcell and D. J. Morin, *Electricity and magnetism*. Cambridge University Press, 2013.
- [82] R. K. Wangsness, *Campos electromagnéticos*, Primera ed. Limusa, 1987.
- [83] R. Magro Andrade, L. Abad Toribio, M. Serrano Pérez, A. I. Velasco Fernández, S. Sánchez Sánchez, and J. Tejedor De las Muelas, *Fundamentos de electricidad y magnetismo*, 1st ed. García-Maroto, 2009.
- [84] C. Pico Marín, M. López García, and M. Veiga Blanco, *Química del estado sólido*. Editorial Síntesis, S.A., 2017.
- [85] W. Heisenberg, “Zur Theorie des Ferromagnetismus,” *Zeitschrift für Phys.*, vol. 49, no. 9, pp. 619–636, Sep. 1928.
- [86] P. Dirac, “On the Theory of Quantum Mechanics,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character*, vol. 112, no. 762, pp. 661–677, 1926.
- [87] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. L. Sands, *The Feynman lectures on physics, Vol. II*. Reading, Mass.: Addison-Wesley Pub. Co., 1963.
- [88] Weiss and P., “La variation du ferromagnetisme avec la temperature,” *Comptes*

- Rendus*, vol. 143, pp. 1136–1149, 1906.
- [89] G. Bertotti, *Hysteresis in Magnetism: For Physicists, Materials Scientists, and Engineers*. Elsevier Science, 1998.
- [90] D. Sander, “The correlation between mechanical stress and magnetic anisotropy in ultrathin films,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 62, no. 5, pp. 809–858, 1999.
- [91] R. Eisberg and R. Resnick, *Física Cuántica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos y partículas*. Limusa, 1992.
- [92] D. L. Leslie-Pelecky and R. D. Rieke, “Magnetic properties of nanostructured materials,” *Chem. Mater.*, vol. 8, pp. 1770–1783, 1996.
- [93] L. D. Landau and E. Lifshitz, “On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies,” *Phys. Z. Sowjet.*, vol. 8, p. 153, 1935.
- [94] Néel, M. Louis, “Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme,” *Ann. Phys.*, vol. 12, no. 3, pp. 137–198, 1948.
- [95] M. G. Naseri, E. B. Saion, H. A. Ahangar, M. Hashim, and A. H. Shaari, “Simple preparation and characterization of nickel ferrite nanocrystals by a thermal treatment method,” *Powder Technol.*, vol. 212, no. 1, pp. 80–88, 2011.
- [96] H. . Kramers, “L’interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique,” *Physica*, vol. 1, no. 1–6, pp. 182–192, Jan. 1934.
- [97] P. W. Anderson, “Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction,” *Phys. Rev.*, vol. 79, no. 2, pp. 350–356, Jul. 1950.
- [98] J. B. Goodenough and A. L. Loeb, “Theory of Ionic Ordering, Crystal Distortion, and Magnetic Exchange Due to Covalent Forces in Spinel,” *Phys. Rev.*, vol. 98, no. 2, pp. 391–408, 1955.
- [99] C. Zener, “Interaction between the d-Shells in the Transition Metals. II. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure,” *Phys. Rev.*, vol. 82, no. 3, pp. 403–405, May 1951.
- [100] E. W. Gorter, “Saturation :Magnetization and Crystal Chemistry of Ferrimagnetic Oxides,” *Philips Res. Rep*, vol. 9, pp. 321–365, 1954.
- [101] Y. Yafet and C. Kittel, “Antiferromagnetic Arrangements in Ferrites,” *Phys. Rev.*, vol. 87, no. 2, pp. 290–294, Jul. 1952.

- [102] J. Frenkel and J. Doefman, “Spontaneous and Induced Magnetisation in Ferromagnetic Bodies.,” *nat*, vol. 126, pp. 274–275, 1930.
- [103] C. Kittel, J. K. Galt, and W. E. Campbell, “Crucial Experiment Demonstrating Single Domain Property of Fine Ferromagnetic Powders,” *Phys. Rev.*, vol. 77, no. 5, p. 725, Mar. 1950.
- [104] S. K. Saini, R. B. Frankel, D. D. Stark, and J. Ferrucci, “Magnetism: a primer and review.,” *AJR. Am. J. Roentgenol.*, vol. 150 4, pp. 735–743, 1988.
- [105] C. P. Bean and J. D. Livingston, “Superparamagnetism,” *J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 4, pp. S120–S129, Apr. 1959.
- [106] S. Mørup, M. F. Hansen, and C. Frandsen, *1.04 Magnetic Nanoparticles*, no. June. Academic Press, 2018.
- [107] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*. Cambridge University Press, 2010.
- [108] G. C. Papaefthymiou, “Nanoparticle magnetism,” *Nano Today*, vol. 4, no. 5, pp. 438–447, 2009.
- [109] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. CRC Press, 2015.
- [110] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, “A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys,” *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci.*, vol. 240, no. 826, pp. 599–642, 1948.
- [111] E. Thellier, “Sur les propriétés de l’aimantation thermorémanente des terres cuites,” *CR Acad. Sci. Paris*, vol. 213, pp. 1019–1022, 1941.
- [112] J. Amighian, E. Karimzadeh, and M. Mozaffari, “The effect of  $Mn^{2+}$  substitution on magnetic properties of  $Mn_xFe_{3-x}O_4$  nanoparticles prepared by coprecipitation method,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 332, pp. 157–162, 2013.
- [113] NEEL and L., “Theorie du trainage magnetique des ferromagnetiques en grains fins avec applications aux terres cuites,” *Ann. Geophys.*, vol. 5, pp. 99–136, 1949.
- [114] B. D. Cullity, “Introduction to magnetic materials.” Addison-Wesley Pub. Co., Reading, Mass., p. 666, 1972.
- [115] G. Glöckl, R. Hergt, M. Zeisberger, S. Dutz, S. Nagel, and W. Weitschies, “The effect of field parameters, nanoparticle properties and immobilization on the specific heating power in magnetic particle hyperthermia,” *J. Phys. Condens.*

- Matter*, vol. 18, pp. S2935–S2949, 2006.
- [116] F. Vargas, “Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales,” *Rev.Mex. Fis. E*, vol. 50, no. 1, pp. 8–28, 2004.
- [117] M. Respaud *et al.*, “Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, no. 5, pp. 2925–2935, Feb. 1998.
- [118] E. Roduner, “Size matters: Why nanomaterials are different,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, no. 7, pp. 583–592, 2006.
- [119] V. Blanco-Gutiérrez, E. Climent-Pascual, R. Sáez-Puche, and M. J. Torralvo-Fernández, “Temperature dependence of superparamagnetism in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 13, pp. 9186–9193, 2016.
- [120] M. El-Hilo, K. O’Grady, and R. W. Chantrell, “Susceptibility phenomena in a fine particle system. II. Field dependence of the peak,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 114, no. 3, pp. 307–313, 1992.
- [121] L. Malkinski, *Advanced magnetic materials*. InTech, 2012.
- [122] G. Schmid, *Nanoparticles: From Theory to Application: Second Edition*. Wiley-VCH, 2010.
- [123] C. Petit, A. Taleb, and M. P. Pileni, “Self-organization of magnetic nanosized cobalt particles,” *Adv. Mater.*, vol. 10, no. 3, pp. 259–261, 1998.
- [124] C. Binns, *Nanomagnetism: fundamentals and applications*. Elsevier, 2014.
- [125] A. P. Guimarães, *Principles of Nanomagnetism*, 2nd ed. Springer, 2017.
- [126] D.-H. Chen and X.-R. He, “Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 36, no. 7–8, pp. 1369–1377, 2001.
- [127] K. Maaz, S. Karim, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, J. Liu, and J. L. Duan, “Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by coprecipitation route,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 12, pp. 1838–1842, 2009.
- [128] K. V. P. M. Shafi *et al.*, “Sonochemical preparation of nanosized amorphous NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 33, pp. 6409–6414, 1997.

- [129] P. Deb, A. Basumallick, and S. Das, “Controlled synthesis of monodispersed superparamagnetic nickel ferrite nanoparticles,” *Solid State Commun.*, vol. 142, no. 12, pp. 702–705, 2007.
- [130] M. Sertkol, Y. Köseoğlu, A. Baykal, H. Kavas, A. Bozkurt, and M. S. Toprak, “Microwave synthesis and characterization of Zn-doped nickel ferrite nanoparticles,” *J. Alloys Compd.*, vol. 486, no. 1–2, pp. 325–329, 2009.
- [131] S. Yáñez-Vilar, M. Sánchez-Andújar, C. Gómez-Aguirre, J. Mira, M. Señarís-Rodríguez, and S. Castro-García, “A simple solvothermal synthesis of  $MFe_2O_4$  ( $M = Mn, Co$  and  $Ni$ ) nanoparticles,” *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 10, pp. 2685–2690, 2009.
- [132] V. Šepelák, M. Menzel, I. Bergmann, M. Wiebcke, F. Krumeich, and K. D. Becker, “Structural and magnetic properties of nanosize mechanosynthesized nickel ferrite,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 272, pp. 1616–1618, 2004.
- [133] D. S. Mathew and R.-S. Juang, “An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions,” *Chem. Eng. J.*, vol. 129, no. 1–3, pp. 51–65, 2007.
- [134] Z. Wang, C. Jiang, R. Huang, H. Peng, and X. Tang, “Investigation of optical and photocatalytic properties of bismuth nanospheres prepared by a facile thermolysis method,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 2, pp. 1155–1160, 2014.
- [135] H.-M. Fan *et al.*, “Single-crystalline  $MFe_2O_4$  nanotubes/nanorings synthesized by thermal transformation process for biological applications,” *ACS Nano*, vol. 3, no. 9, pp. 2798–2808, 2009.
- [136] A. Kale, S. Gubbala, and R. D. K. Misra, “Magnetic behavior of nanocrystalline nickel ferrite synthesized by the reverse micelle technique,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 277, no. 3, pp. 350–358, 2004.
- [137] K. Nejati and R. Zabihi, “Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method,” *Chem. Cent. J.*, vol. 6, no. 1, p. 23, 2012.
- [138] G. Ennas *et al.*, “Characterization of Iron Oxide Nanoparticles in an  $Fe_2O_3$ - $SiO_2$  Composite Prepared by a Sol-Gel Method,” *Chem. Mater.*, vol. 10, no. 2, pp. 495–502, 1998.

- [139] L. J. Cote, A. S. Teja, A. P. Wilkinson, and Z. J. Zhang, “Continuous hydrothermal synthesis and crystallization of magnetic oxide nanoparticles,” *J. Mater. Res.*, vol. 17, no. 9, pp. 2410–2416, 2002.
- [140] F. Ozel and H. Kockar, “Growth and characterizations of magnetic nanoparticles under hydrothermal conditions: Reaction time and temperature,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 373, pp. 213–216, 2015.
- [141] A. Ali *et al.*, “Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles,” *Nanotechnology, Science and Applications*, vol. 9, pp. 49–67, 2016.
- [142] S. Ge *et al.*, “Facile hydrothermal synthesis of iron oxide nanoparticles with tunable magnetic properties,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 31, pp. 13593–13599, 2009.
- [143] Y. Xiao and J. Du, “Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications,” *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 8, no. 3, pp. 354–367, 2020.
- [144] G. Liu, J. Gao, H. Ai, and X. Chen, “Applications and potential toxicity of magnetic iron oxide nanoparticles,” *Small*, vol. 9, no. 9–10, pp. 1533–1545, 2013.
- [145] M. Tadic *et al.*, “Magnetic properties of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles synthesized by sol-gel synthesis method: The influence of particle size and particle size distribution,” *J. Electr. Eng.*, vol. 70, no. 7, pp. 71–76, 2019.
- [146] Z. Cui, C. H. Hsu, and R. J. Mumper, “Physical characterization and macrophage cell uptake of mannan-coated nanoparticles,” *Drug Dev. Ind. Pharm.*, vol. 29, no. 6, pp. 689–700, 2003.
- [147] K. Srisa-nga, S. Mankhetkorn, S. Okonogi, and R. Khonkarn, “Delivery of Superparamagnetic Polymeric Micelles Loaded With Quercetin to Hepatocellular Carcinoma Cells,” *J. Pharm. Sci.*, vol. 108, no. 2, pp. 996–1006, 2019.
- [148] R. Celis, M. Carmen Herмосín, and J. Cornejo, “Heavy metal adsorption by functionalized clays,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 21, pp. 4593–4599, 2000.
- [149] J. Brown, L. Mercier, and T. J. Pinnavaia, “Selective adsorption of Hg<sup>2+</sup> by thiol-functionalized nanoporous silica,” *Chem. Commun.*, no. 1, pp. 69–70, 1999.
- [150] H. Groult *et al.*, “Micellar iron oxide nanoparticles coated with anti-tumor glycosides,” *Nanomaterials*, vol. 8, no. 8, 2018.

- [151] J. Zhang and N. A. Peppas, “Molecular interactions in poly(methacrylic acid)/poly(N-isopropyl acrylamide) interpenetrating polymer networks,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, no. 5, pp. 1077–1082, 2001.
- [152] M. Chastellain, A. Petri, and H. Hofmann, “Particle size investigations of a multistep synthesis of PVA coated superparamagnetic nanoparticles,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 278, no. 2, pp. 353–360, 2004.
- [153] R. Mohan, S. Sankarrajan, and G. Thirupathi, “Structural and optical studies of pHEMA encapsulated ZnS:Ni<sup>2+</sup> nanoparticles,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 146, pp. 7–12, 2015.
- [154] J. M. Shen *et al.*, “Chitosan-based luminescent/magnetic hybrid nanogels for insulin delivery, cell imaging, and antidiabetic research of dietary supplements,” *Int. J. Pharm.*, vol. 427, no. 2, pp. 400–409, 2012.
- [155] S. Kralj, M. Drogenik, and D. Makovec, “Controlled surface functionalization of silica-coated magnetic nanoparticles with terminal amino and carboxyl groups,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, no. 7, pp. 2829–2841, 2011.
- [156] M. Naito, T. Yokoyama, K. Hosokawa, and K. Nogi, *Nanoparticle Technology Handbook*. Elsevier B.V., 2018.
- [157] A. R. Mukherjee, P. Ghosh, S. C. Chadha, and S. R. Palit, “Bisulfite-initiated vinyl polymerization in aqueous media,” *Die Makromol. Chemie Macromol. Chem. Phys.*, vol. 80, no. 1, pp. 208–219, 1964.
- [158] H. R. Kricheldorf, O. Nuyken, and G. Swift, *Handbook of polymer synthesis*. Marcel Dekker, 2005.
- [159] M. Mahmoudi, S. Sant, B. Wang, S. Laurent, and T. Sen, “Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy,” *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 63, no. 1–2, pp. 24–46, 2011.
- [160] M. F. Refojo, “Hydrophobic interaction in poly(2-hydroxyethyl methacrylate) homogeneous hydrogel,” *J. Polym. Sci. A1.*, vol. 5, no. 12, pp. 3103–3113, 1967.
- [161] R. A. Kyle, D. P. Steensma, and M. A. Shampo, “Otto Wichterle—Inventor of the First Soft Contact Lenses,” *Mayo Clinic Proceedings*, vol. 91, no. 3, pp. e45–e46, 2016.

- [162] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, and J. E. Lemons, *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*, 3rd ed. Elsevier Inc., 2013.
- [163] V. Dodane and V. D. Vilivalam, “Pharmaceutical applications of chitosan,” *Pharmaceutical Science and Technology Today*, vol. 1, no. 6. pp. 246–253, 1998.
- [164] S. Hirano, H. Seino, Y. Akiyama, and I. Nonaka, “Chitosan: A Biocompatible Material for Oral and Intravenous Administrations,” in *Progress in Biomedical Polymers*, 1990, pp. 283–290.
- [165] S. Laurent *et al.*, “Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications,” *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 6, pp. 2064–2110, 2008.
- [166] M. Dash, F. Chiellini, R. M. Ottenbrite, and E. Chiellini, “Chitosan - A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 36, no. 8. pp. 981–1014, 2011.
- [167] S. A. Agnihotri, N. N. Mallikarjuna, and T. M. Aminabhavi, “Recent advances on chitosan-based micro- and nanoparticles in drug delivery,” *Journal of Controlled Release*, vol. 100, no. 1. pp. 5–28, 2004.
- [168] B. K. Sodipo and A. A. Aziz, “Sonochemical synthesis of silica coated super paramagnetic iron oxide nanoparticles,” in *Materials Science Forum*, 2013, vol. 756, pp. 74–79.
- [169] Y. J. Wong *et al.*, “Revisiting the Stöber method: Inhomogeneity in silica shells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 30, pp. 11422–11425, 2011.
- [170] B. Mojić, K. P. Giannakopoulos, Ž. Cvejić, and V. V. Srdić, “Silica coated ferrite nanoparticles: Influence of citrate functionalization procedure on final particle morphology,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 8, pp. 6635–6641, 2012.
- [171] C. W. Lu *et al.*, “Bifunctional magnetic silica nanoparticles for highly efficient human stem cell labeling,” *Nano Lett.*, vol. 7, no. 1, pp. 149–154, 2007.
- [172] P. Siminzar, Y. Omid, A. Golchin, A. Aghanejad, and J. Barar, “Targeted delivery of doxorubicin by magnetic mesoporous silica nanoparticles armed with mucin-1 aptamer,” *J. Drug Target.*, 2020.
- [173] F. Perton *et al.*, “Fluorescent and magnetic stellate mesoporous silica for bimodal imaging and magnetic hyperthermia,” *Appl. Mater. Today*, 2019.

- [174] H. S. Qian, H. C. Guo, P. C. L. Ho, R. Mahendran, and Y. Zhang, “Mesoporous-silica-coated up-conversion fluorescent nanoparticles for photodynamic therapy,” *Small*, vol. 5, no. 20, pp. 2285–2290, 2009.
- [175] S. V. Mousavi, A. Bozorgian, N. Mokhtari, M. A. Gabris, H. Rashidi Nodeh, and W. A. Wan Ibrahim, “A novel cyanopropylsilane-functionalized titanium oxide magnetic nanoparticle for the adsorption of nickel and lead ions from industrial wastewater: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies,” *Microchem. J.*, 2019.
- [176] P. N. E. Diagboya and E. D. Dikio, “Silica-based mesoporous materials; emerging designer adsorbents for aqueous pollutants removal and water treatment,” *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018.
- [177] H. Yang and Q. Feng, “Direct synthesis of pore-expanded amino-functionalized mesoporous silicas with dimethyldecylamine and the effect of expander dosage on their characterization and decolorization of sulphonated azo dyes,” *Microporous mesoporous Mater.*, vol. 135, no. 1–3, pp. 124–130, 2010.
- [178] J. Aguado, J. M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, and V. Gascón, “Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 163, no. 1, pp. 213–221, 2009.
- [179] B. K. Sodipo and A. A. Aziz, “Optimization of sonochemical method of functionalizing Amino-Silane on superparamagnetic iron oxide nanoparticles using Central Composite Design,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 64, 2020.
- [180] S. Cui *et al.*, “Preparation and Adsorption Capacity of Vinyltriethoxysilane Modified Silica Aerogels,” *Curr. Nanosci.*, vol. 8, no. 5, pp. 797–800, 2012.
- [181] S. Hozhabr Araghi and M. H. Entezari, “Amino-functionalized silica magnetite nanoparticles for the simultaneous removal of pollutants from aqueous solution,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 333, pp. 68–77, 2015.
- [182] V. P. Kothavale, V. C. Karade, P. P. Waifalkar, S. C. Sahoo, P. S. Patil, and P. B. Patil, “Removal of Cu(II) metal ions from aqueous solution by amine functionalized magnetic nanoparticles,” in *AIP Conference Proceedings*, 2018, vol. 1942.
- [183] L. Zhang, Z. Chang, and D. Li, “The surface modification of silica with

- vinyltriethoxysilane,” in *Advanced Materials Research*, 2012, vol. 399–401, pp. 1123–1130.
- [184] I. Roy *et al.*, “Ceramic-based nanoparticles entrapping water-insoluble photosensitizing anticancer drugs: A novel drug- carrier system for photodynamic therapy,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 26, pp. 7860–7865, 2003.
- [185] Y. Yang, J. Zou, H. Rong, G. D. Qian, Z. Y. Wang, and M. Q. Wang, “Influence of various coumarin dyes on the laser performance of laser dyes co-doped into ORMOSILs,” *Appl. Phys. B*, vol. 86, no. 2, pp. 309–313, 2007.
- [186] H. Wang, G. Qian, J. Zhang, Y. Luo, Z. Wang, and M. Wang, “Luminescent properties of neodymium organic complexes and as-doped organically modified silicate films,” *Thin Solid Films*, vol. 479, no. 1–2, pp. 216–222, 2005.
- [187] P. Bhanja, R. Gomes, L. Satyanarayana, and A. Bhaumik, “A new Cu-anchored mesoporous organosilica material for facile C-S coupling reactions under microwave irradiation,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 415, pp. 104–112, 2016.
- [188] L. Xiong, J. Liu, Y. Li, S. Li, and M. Yu, “Enhancing corrosion protection properties of sol-gel coating by pH-responsive amino-silane functionalized graphene oxide-mesoporous silica nanosheets,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 135, pp. 228–239, 2019.
- [189] H. W. Lee *et al.*, “Removal of Cu(II)-ion over amine-functionalized mesoporous silica materials,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 17, no. 3, pp. 504–509, 2011.
- [190] D. Il Kim *et al.*, “Comparison of removal ability of indoor formaldehyde over different materials functionalized with various amine groups,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 17, no. 1, pp. 1–5, 2011.
- [191] J. Wang, B. Zhang, L. Wang, M. Wang, and F. Gao, “One-pot synthesis of water-soluble superparamagnetic iron oxide nanoparticles and their MRI contrast effects in the mouse brains,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 48, pp. 416–423, 2015.
- [192] I. Khmara *et al.*, “Chitosan-stabilized iron oxide nanoparticles for magnetic resonance imaging,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 474, pp. 319–325, 2019.
- [193] E. J. Guggenheim, J. Z. Rappoport, and I. Lynch, “Mechanisms for cellular uptake of nanosized clinical MRI contrast agents,” *Nanotoxicology*, 2020.
- [194] M. A. Anderson, S. G. Harrington, B. M. Kozak, and M. S. Gee, “Strategies to

- reduce the use of gadolinium-based contrast agents for abdominal MRI in children,” *American Journal of Roentgenology*. 2020.
- [195] M. P. Nguyen, D. Kim, and others, “Integration of iron oxide nanoparticles and polyaspartamide biopolymer for MRI image contrast enhancement and efficient drug-delivery system in cancer therapy,” *Nanotechnology*, 2020.
- [196] R. Pötter *et al.*, “Recommendations from gynaecological (GYN) GEC ESTRO working group (II): Concepts and terms in 3D image-based treatment planning in cervix cancer brachytherapy - 3D dose volume parameters and aspects of 3D image-based anatomy, radiation physics, radiobiology,” *Radiother. Oncol.*, vol. 78, no. 1, pp. 67–77, 2006.
- [197] C. A. Perez, P. W. Grigsby, M. A. Lockett, K. S. C. Chao, and J. Williamson, “Radiation therapy morbidity in carcinoma of the uterine cervix: Dosimetric and clinical correlation,” *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.*, vol. 44, no. 4, pp. 855–866, 1999.
- [198] J. Swamidas and U. Mahantshetty, “ICRU report 89: prescribing, recording, and reporting brachytherapy for cancer of the cervix,” *J. Med. Phys.*, vol. 42, no. suppl. 1, p. 48, 2017.
- [199] C. Haie-Meder *et al.*, “Recommendations from Gynaecological (GYN) GEC-ESTRO Working Group (I): Concepts and terms in 3D image based 3D treatment planning in cervix cancer brachytherapy with emphasis on MRI assessment of GTV and CTV,” *Radiother. Oncol.*, vol. 74, no. 3, pp. 235–245, 2005.
- [200] J. C. A. Dimopoulos *et al.*, “Recommendations from Gynaecological (GYN) GEC-ESTRO Working Group (IV): Basic principles and parameters for MR imaging within the frame of image based adaptive cervix cancer brachytherapy,” *Radiother. Oncol.*, vol. 103, no. 1, pp. 113–122, 2012.
- [201] J. Perez-Calatayud *et al.*, “Exclusive MRI-based tandem and colpostats reconstruction in gynaecological brachytherapy treatment planning,” *Radiother. Oncol.*, vol. 91, no. 2, pp. 181–186, 2009.
- [202] R. Wills, G. Lowe, D. Inchley, C. Anderson, V. Beenstock, and P. Hoskin, “Applicator reconstruction for HDR cervix treatment planning using images from 0.35 T open MR scanner,” *Radiother. Oncol.*, vol. 94, no. 3, pp. 346–352, 2010.

- [203] E. Chajon *et al.*, “Inverse Planning Approach for 3-D MRI-Based Pulse-Dose Rate Intracavitary Brachytherapy in Cervix Cancer,” *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.*, vol. 69, no. 3, pp. 955–961, 2007.
- [204] S. Haack, S. K. Nielsen, J. C. Lindegaard, J. Gelineck, and K. Tanderup, “Applicator reconstruction in MRI 3D image-based dose planning of brachytherapy for cervical cancer,” *Radiother. Oncol.*, vol. 91, no. 2, pp. 187–193, 2009.
- [205] C. P. Sales *et al.*, “Evaluation of different magnetic resonance imaging contrast materials to be used as dummy markers in image-guided brachytherapy for gynecologic malignancies,” *Radiol. Bras.*, vol. 49, no. 3, pp. 165–169, 2016.
- [206] J. Richart *et al.*, “Review of strategies for MRI based reconstruction of endocavitary and interstitial applicators in brachytherapy of cervical cancer,” *Reports of Practical Oncology and Radiotherapy*, vol. 23, no. 6, pp. 547–561, 2018.
- [207] Y. Kim, M. Muruganandham, J. M. Modrick, and J. E. Bayouth, “Evaluation of artifacts and distortions of titanium applicators on 3.0-tesla MRI: Feasibility of titanium applicators in MRI-guided brachytherapy for gynecological cancer,” *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.*, vol. 80, no. 3, pp. 947–955, 2011.
- [208] S. Petit, P. Wielopolski, R. Rijnsdorp, J. W. Mens, and I. K. Kolkman-Deurloo, “MR guided applicator reconstruction for brachytherapy of cervical cancer using the novel titanium Rotterdam applicator,” *Radiother. Oncol.*, vol. 107, no. 1, pp. 88–92, 2013.
- [209] J. Richart *et al.*, “A practical MRI-based reconstruction method for a new endocavitary and interstitial gynaecological template,” *J. Contemp. Brachytherapy*, vol. 7, no. 5, pp. 407–414, 2015.
- [210] M. Arruebo *et al.*, “Development of Magnetic Nanostructured Silica-Based Materials as Potential Vectors for Drug-Delivery Applications,” *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 7, pp. 1911–1919, Apr. 2006.
- [211] L. Levy, Y. Sahoo, K.-S. Kim, E. J. Bergey, and P. N. Prasad, “Nanochemistry: Synthesis and Characterization of Multifunctional Nanoclinics for Biological Applications,” *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 9, pp. 3715–3721, Sep. 2002.

- [212] J. M. Perez, L. Josephson, T. O’Loughlin, D. Högemann, and R. Weissleder, “Magnetic relaxation switches capable of sensing molecular interactions,” *Nat. Biotechnol.*, vol. 20, p. 816, Jul. 2002.
- [213] D. Wang, J. He, N. Rosenzweig, and Z. Rosenzweig, “Superparamagnetic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Beads–CdSe/ZnS Quantum Dots Core–Shell Nanocomposite Particles for Cell Separation,” *Nano Lett.*, vol. 4, no. 3, pp. 409–413, Mar. 2004.
- [214] H. Kim, M. Achermann, L. P. Balet, J. A. Hollingsworth, and V. I. Klimov, “Synthesis and Characterization of Co/CdSe Core/Shell Nanocomposites: Bifunctional Magnetic-Optical Nanocrystals,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 2, pp. 544–546, Jan. 2005.
- [215] C. Liu, J. Guo, W. Yang, J. Hu, C. Wang, and S. Fu, “Magnetic mesoporous silica microspheres with thermo-sensitive polymer shell for controlled drug release,” *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 27, pp. 4764–4770, 2009.
- [216] Y.-S. Lin *et al.*, “Multifunctional Composite Nanoparticles: Magnetic, Luminescent, and Mesoporous,” *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 22, pp. 5170–5172, Oct. 2006.
- [217] K. F. Schrum, J. M. Lancaster, S. E. Johnston, and S. D. Gilman, “Monitoring Electroosmotic Flow by Periodic Photobleaching of a Dilute, Neutral Fluorophore,” *Anal. Chem.*, vol. 72, no. 18, pp. 4317–4321, Sep. 2000.
- [218] S. Hohng and T. Ha, “Near-Complete Suppression of Quantum Dot Blinking in Ambient Conditions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 5, pp. 1324–1325, Feb. 2004.
- [219] L. Alcaraz, J. Isasi, and C. Díaz-Guerra, “Effects of preparation method and pH variation on the structural characteristics and luminescence properties of Y<sub>0.9</sub>Er<sub>0.1</sub>VO<sub>4</sub> and Y<sub>0.9</sub>Er<sub>0.1</sub>V<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> nanopowders,” *J. Lumin.*, vol. 165, pp. 105–114, 2015.
- [220] L. Alcaraz, J. Isasi, M. Fernández, and C. Díaz-Guerra, “Effect of synthesis conditions on the structural characteristics and luminescence properties of Y<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>V<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0.5) nanopowders,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 145, no. 1, pp. 18–26, 2014.
- [221] J. García Solé, L. E. Bausá, and D. Jaque, *An introduction to the optical*

- spectroscopy of inorganic solids*. Chichester (England): J. Wiley.
- [222] K. Aslan, M. Wu, J. R. Lakowicz, and C. D. Geddes, “Fluorescent Core–Shell Ag@SiO<sub>2</sub> Nanocomposites for Metal-Enhanced Fluorescence and Single Nanoparticle Sensing Platforms,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 6, pp. 1524–1525, 2007.
- [223] J. M. Albella Martín, F. Agulló Rueda, and J. M. Martínez Duart, *Fundamentos de microelectrónica, nanoelectrónica y fotónica*. Madrid: Pearson Educación.
- [224] M. Faraldos and C. Goberna, “Técnicas de análisis y caracterización de materiales.” Editorial CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2011.



# **CAPÍTULO 2.**

## **OBJETIVOS**



Al plantearse la obtención de nanopartículas magnéticas para su empleo en aplicaciones biológicas o en medioambiente, es de vital importancia encontrar el método de síntesis idóneo que permita la obtención de muestras constituidas por partículas de tamaño adecuado. Tras sintetizar estas muestras, se podrá analizar: la distribución de tamaños de partícula, la naturaleza del recubrimiento que se debe poner siempre que sea necesario o la variación que experimenta el comportamiento magnético tras incorporar el recubrimiento y la funcionalidad. Por todas estas razones, el objetivo principal de esta investigación fue la síntesis y el estudio de muestras de composición  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  no recubiertas, recubiertas y funcionalizadas, Todo ello, con vistas a evaluar su posible empleo en diferentes usos.

El logro de ese objetivo general implicaría ir consiguiendo una serie de objetivos específicos a medida que el trabajo se fuera desarrollando:

- La obtención y el estudio de muestras nanoparticuladas de composición  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  por empleo de un método de síntesis hidrotermal. En estas preparaciones se variarían diferentes parámetros de reacción.
- La obtención de muestras del óxido  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  recubiertas con distintos derivados orgánicos o poliméricos: PMAA, quitosano, alcohol polivinílico (PVA), recubrimiento combinado con quitosano y PVA, poli(metacrilato de 2-hidroxietilo) (PHEMA). En los ensayos de recubrimiento llevados a cabo estaba previsto ir modificando distintos parámetros de reacción. La caracterización estructural y el análisis morfológico de los polvos obtenidos hubieran sido o no recubiertos con éxito. El estudio comparativo del comportamiento magnético de todas estas muestras.
- La obtención y estudio de muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  recubiertas con sílice y funcionalizadas con silanos y la evaluación de su utilidad como membranas adsorbentes de cationes metálicos contaminantes, con capacidad de ser dirigidos haciendo uso de un campo magnético externo.
- La obtención y estudio de muestras de composición  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  recubiertas con sílice. Evaluación de su empleo como agentes de contraste en imagen por resonancia magnética (IRM) para la localización de agujas plásticas de 2 mm de diámetro externo en tratamientos de braquiterapia.

- La obtención, caracterización estructural y morfológica de muestras de ortovanadatos  $Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4$  y  $Y_{0.8}Ln_{0.2}VO_4$  con  $Ln = Eu$  y  $Er$ , para su mezcla con muestras  $NiFe_2O_4$  que, posteriormente, se recubrirían con sílice para la evaluación de su empleo como materiales bifuncionales: superparamagnéticos y fluorescentes.



# **CAPÍTULO 3.**

## **PREPARACIÓN DE MUESTRAS**

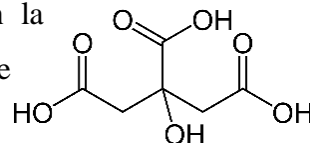


### 3.1. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

En todos los casos, la obtención de nanopartículas se llevó a cabo empleado el método hidrotermal y partiendo de los nitratos Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O y Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O como reactivos precursores. Cabe señalar que en todas las preparaciones realizadas se obtenían pequeñas cantidades de muestra. Por este motivo, los diferentes ensayos de obtención se repetían para conseguir cantidades apreciables, de modo que permitieran llevar a cabo los pertinentes estudios de caracterización estructural, de evaluación morfológica del polvo y del análisis de sus propiedades.

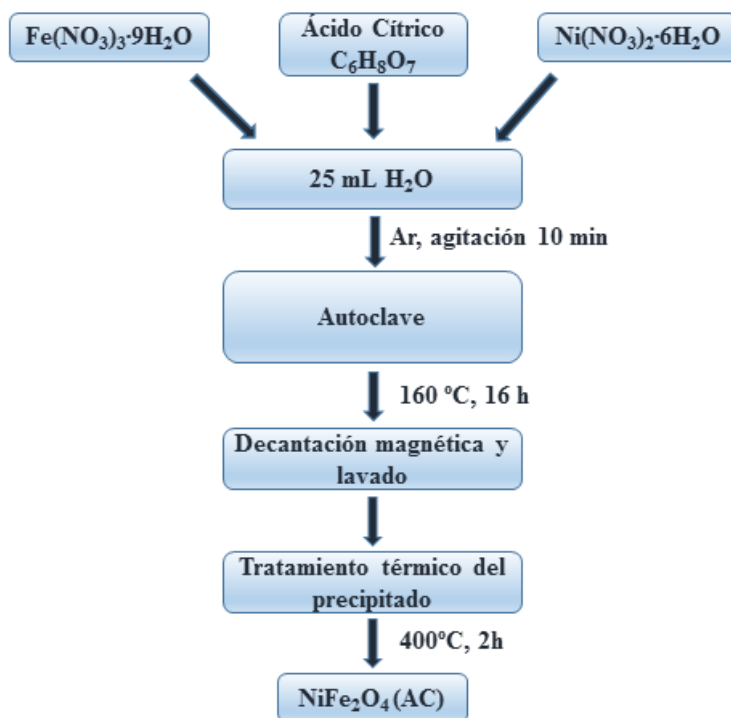
#### 3.1.1. Preparación de muestras con ácido cítrico en el medio de reacción.

En la Figura 1 se presenta un esquema que resume el procedimiento que se siguió para llevar a cabo esta síntesis. Las cantidades estequiométricas de los nitratos Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O y Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, en razón molar 1:2 (0.806 g de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O y 0.294 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), se depositaron en un vaso de precipitados y se disolvieron en 20 ml de agua desionizada. A esta disolución se le adicionó otra de ácido cítrico C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O (AC) (0.635 g de ácido cítrico) que, según la razón molar 1:1, fue preparada en un vaso de precipitados con adición de 5 ml de agua desionizada. Esta relación molar consideraba en el denominador la suma de los moles de los nitratos metálicos involucrados en la reacción [1]. El ácido cítrico, ver imagen adjunta, con tres grupos carboxilo y uno hidroxilo, actuando como agente quelante se enlaza químicamente en la superficie de la nanopartícula de óxido, evitando que se produzcan procesos de agregación y favoreciendo así la reacción [2].



A continuación, después de añadir el ácido cítrico, con el objeto de evitar la posible oxidación de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>, la disolución resultante fue tratada durante 5 minutos en atmósfera de argón y bajo agitación a 700 r.p.m. Más tarde, su contenido se vertió en un vaso de teflón que se introdujo en un autoclave de acero, calentándose en estufa a 160°C durante 16 horas. Transcurrido ese tiempo, el autoclave se extrajo de la estufa y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La suspensión contenida se vertió en un vaso de precipitados y, haciendo uso de un imán, el polvo se separó del líquido por decantación magnética. Este polvo se lavó varias veces con agua destilada y se depositó en un vidrio de reloj, donde se calentó en la estufa a 50 °C durante 24 h. A continuación, con el objeto de quemar la materia orgánica, al polvo obtenido, de color marrón oscuro, se le realizó

un tratamiento térmico adicional a 400° C durante 2 horas. En esta tesis, la muestra así sintetizada se nombra como NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AC).

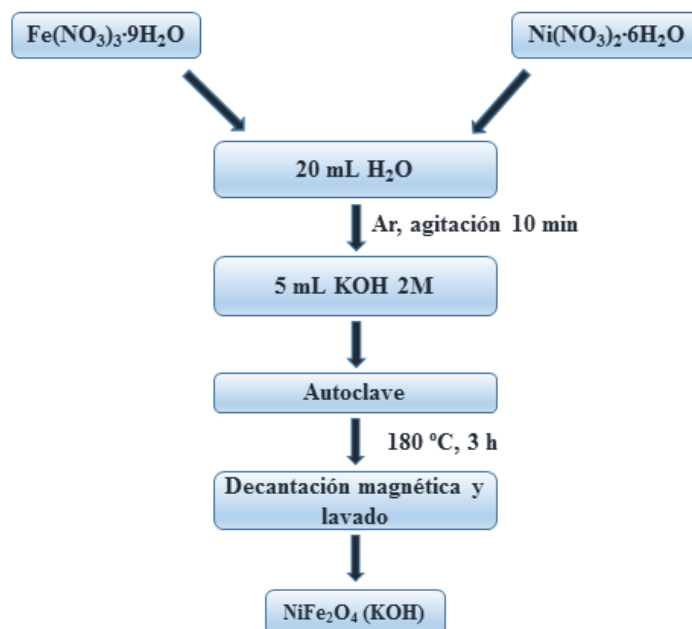


**Figura 1.** Esquema del proceso de síntesis.

### 3.1.2. Preparación de muestras con hidróxido de potasio en el medio de reacción.

El proceso seguido en este tipo de preparaciones se muestra en la Figura 2. Se partió igualmente de 0.806 g de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O y 0.294 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Estas cantidades se depositaron en un vaso de precipitados al que se agregaron 20 mL de agua desionizada y 5 mL de una disolución de hidróxido de potasio (KOH) 2M, que actúa como agente mineralizante y que propicia la precipitación de los hidróxidos níquel y de hierro. Bajo atmósfera de argón, la disolución resultante se sometió a agitación de 700 r.p.m. durante 5 minutos y, a continuación, esa disolución se vertió en un vaso de teflón que se introdujo en un autoclave de acero y que se calentó en una estufa a 180°C durante 3 horas. Tras dejar enfriar el autoclave, la suspensión obtenida se trasvasó a un vaso de precipitados para separar el sólido del líquido por decantación magnética. Los polvos resultantes de color marrón oscuro se lavaron con agua desionizada y se secaron en estufa a 50 °C durante 24 h. La muestra obtenida se nombra como NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH). Se debe señalar que en el desarrollo de esta tesis esta muestra pasó a prepararse en una estufa nueva

programable y esto hizo que las muestras sintetizadas de idéntica composición estuvieran constituidas por partículas de mayor tamaño.



**Figura 2.** Esquema del proceso de preparación.

### 3.1.3. Preparación de muestras con urea en el medio de reacción.

La Figura 3 muestra el esquema de reacción seguido en estas preparaciones. Se partió igualmente de 0.806 g de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O y 0.294 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, cantidades calculadas en base a la razón molar 1:2. Estos reactivos se disolvieron en una serie de vasos de precipitados con adición de 25 mL de agua desionizada y, mientras que las disoluciones se sometían a agitación de 700 r.p.m., se fueron adicionando diferentes cantidades de urea (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). La urea actúa como agente dispersante ya que, al disolverse en agua, se protona, comportándose también como un electrolito capaz de adsorberse a la superficie de las nanopartículas, evitando las aglomeraciones del polvo y ejerciendo un control sobre el tamaño de partícula [3]. Todo ello hace posible la obtención de partículas homogéneas de tamaño nanométrico.

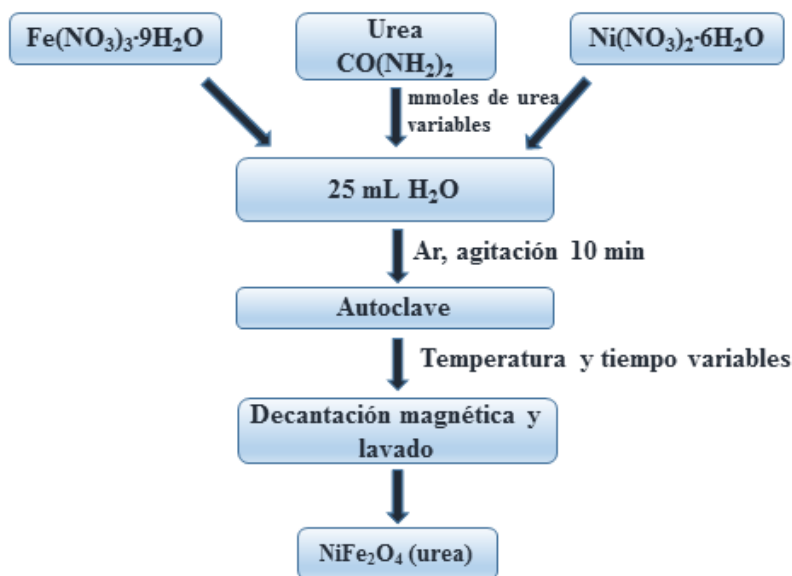
La reacción que tiene lugar es la siguiente:



Pasados 5 minutos en agitación, las disoluciones resultantes se vertieron en vasos de teflón que se introdujeron en autoclaves de acero, siendo sometidas a diferentes tratamientos térmicos.

Con el fin de optimizar el método de obtención de las nanopartículas se realizaron diferentes ensayos y, en ellos, tres fueron los parámetros de síntesis que se modificaron: (1) temperatura de calentamiento de las muestras (130 °C, 150 °C, 160 °C, 170 °C, 180 °C, 190 °C, 200 °C y 220 °C), (2) tiempo de calentamiento de las muestras en la estufa (12, 16 y 24 h) y (3) cantidad de urea adicionada en el medio de reacción (10, 15, 20, 30, 35 y 40 mmoles).

En todos los casos, las suspensiones contenidas en los autoclaves se vertieron en vasos de precipitados, donde los respectivos sólidos se decantaron haciendo uso de un imán. Los polvos resultantes se lavaron con agua desionizada y se secaron en estufa a 50 °C durante 24 horas. Se obtuvieron así muestras de color marrón oscuro que se nombran como NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea).



**Figura 3.** Esquema del proceso de síntesis.

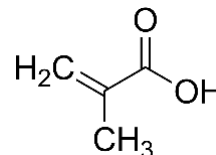
### 3.2. ENSAYOS DE RECUBRIMIENTO.

#### 3.2.1. Recubrimientos con ácido poli metacrílico (PMAA).

Se realizaron diferentes ensayos de intento de recubrimiento de las muestras de ferrita de níquel nombradas en esta tesis como NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AC), NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH) y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) empleando ácido poli(metacrílico), también conocido como PMAA.

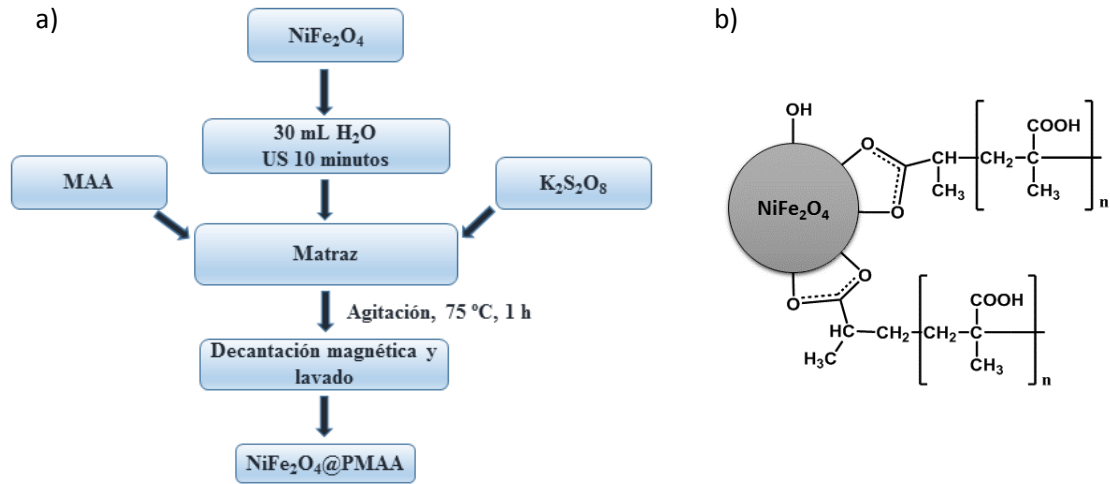
En estos ensayos (ver el proceso seguido en la Figura 4) se partió de 200 mg de muestra de ferrita de níquel, cantidad que fue depositada en un matraz de tipo Erlenmeyer al que se adicionaron 30 mL de agua desionizada. Para dispersar la muestra en el seno del volumen de agua, el matraz se sometió a agitación por ultrasonidos durante 10 minutos y la suspensión resultante se vertió en un matraz de vidrio de tres bocas al que se añadieron 4 mL de ácido metacrílico C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (MAA) (ver imagen adjunta).

Mientras tanto el matraz se mantenía en atmosfera de argón y bajo agitación mecánica constante a 200 r.p.m. y su temperatura se iba



incrementando hasta los 75 °C. Una vez alcanzada la temperatura fijada (75 °C), en el matraz de reacción se fue añadiendo, gota a gota, una disolución de 0.02 g de persulfato de potasio (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) preparada en 5 mL de agua. El persulfato de potasio actúa como iniciador de la reacción de polimerización. La reacción se mantuvo en agitación mecánica durante 1 hora y, a continuación, el contenido del matraz se transfirió a un vaso de precipitados para separar el polvo obtenido por decantación magnética. Por último, la muestra se lavó con agua desionizada y se situó en un vidrio de reloj para secarla en una estufa a 50 °C durante 3 horas.

La Figura 4 muestra la posible interacción existente en el caso de que el recubrimiento hubiera sido efectivo. Las muestras sintetizadas a raíz de estos ensayos se nombran añadiendo @PMAA para hacer referencia al recubrimiento: NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AC)@PMAA, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH)@PMAA, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@PMAA y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@AO-PMAA. Cabe indicar que la última de estas muestras se dispersó en ácido oleico (AO) antes de hacerle reaccionar con PMAA, de ahí su diferente denominación.

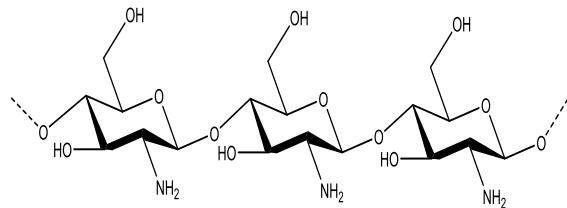


**Figura 4.** (a) Esquema del proceso seguido en los ensayos de recubrimiento con PMAA. (b) Posible interacción entre una nanopartícula y el PMMA.

### 3.2.2. Recubrimientos con quitosano y PVA.

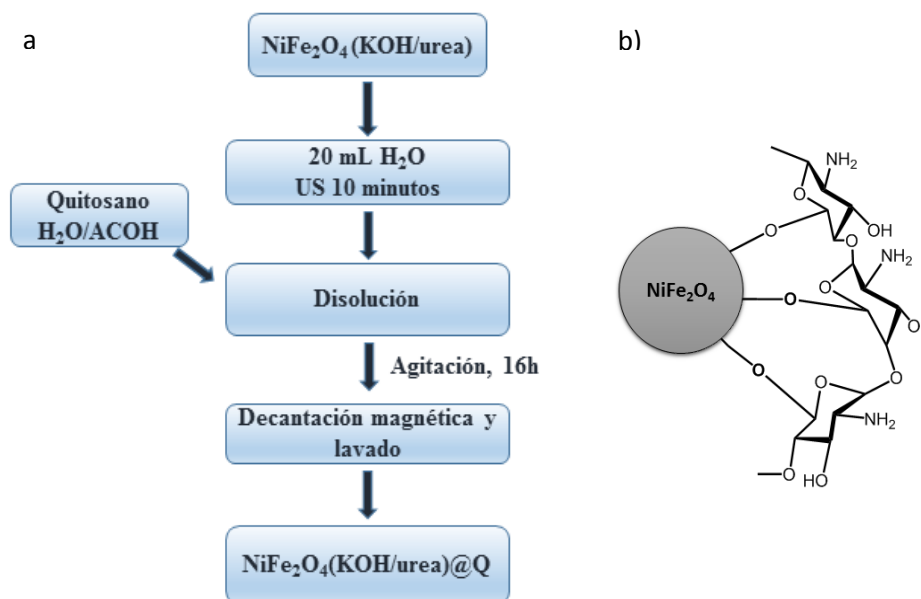
#### 3.2.2.1. Recubrimientos con quitosano.

Se llevaron a cabo ensayos de recubrimiento de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) con quitosano (ver imagen adjunta).



En la Figura 5 se expone el esquema del proceso seguido y la posible interacción de una nanopartícula con el quitosano. En estos dos ensayos se partió de 0.1 g de muestra de ferrita. Esta cantidad fue depositada en un vaso de precipitados al que se le adicionaron 20 mL de agua desionizada. La suspensión resultante fue sometida a agitación por ultrasonidos durante 10 minutos. En paralelo, en otro vaso se disolvieron 0.16 g de quitosano en una mezcla de agua desionizada y ácido acético ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) (ACOH) en proporción 1:2 ( $\text{pH} \approx 2$ ). A ese valor de pH los grupos amino libres del quitosano se protonan en el medio ácido, provocando así la disolución del quitosano en la solución acuosa de ácido acético. El contenido de los dos vasos se mezcló en uno solo y la suspensión resultante se sometió a agitación mecánica a 200 r.p.m. durante 16 horas. De ese modo, en los correspondientes ensayos se obtuvieron muestras sólidas que fueron aisladas por decantación magnética, se lavaron con agua destilada y se secaron en estufa

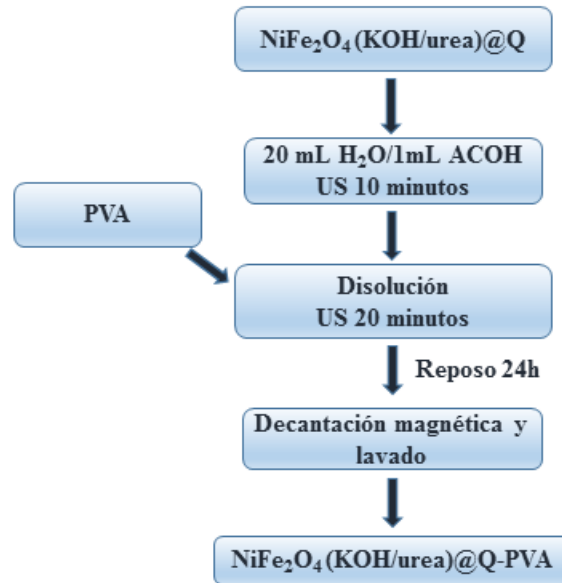
a 50 °C durante 3 horas. Las muestras sintetizadas se nombran como  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{Q}$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{Q}$ .



**Figura 5.** (a) Esquema del proceso seguido en los ensayos de recubrimiento con quitosano. (b) Esquema de la posible interacción entre una nanopartícula y el quitosano.

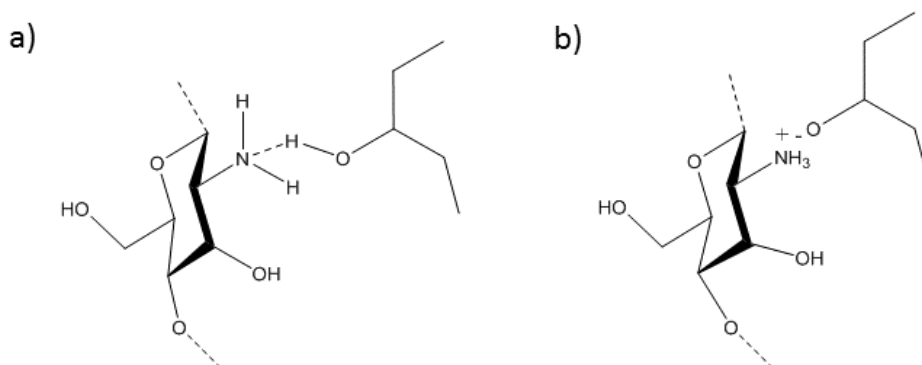
### 3.2.2.2. Recubrimientos con quitosano y polivinilalcohol (PVA).

Las muestras de ferrita de níquel recubiertas con quitosano fueron funcionalizadas con polivinilalcohol PVA ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ )<sub>n</sub>. En la Figura 6 se expone el esquema del proceso seguido. En los ensayos se partió de 0.05 g de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{Q}$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{Q}$  sintetizadas con carácter previo, que se depositaron en vasos de precipitados y se dispersaron en 20 mL de agua desionizada con adición de 1 mL de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ACOH). Estas suspensiones se sometieron a agitación durante 10 minutos empleando un baño de ultrasonidos y después se les añadió 0.12 g de PVA. La agitación se continuó hasta transcurridos 20 minutos. Las mezclas resultantes se dejaron reposar durante 24 horas y, pasado este tiempo, los polvos se separaron por decantación magnética, lavándolos con agua desionizada y secándolos en estufa a 50 °C durante 3 horas. Las muestras obtenidas se nombran como  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{Q-PVA}$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{Q-PVA}$ .



**Figura 6.** Esquema del proceso seguido en los ensayos de recubrimiento con quitosano y PVA.

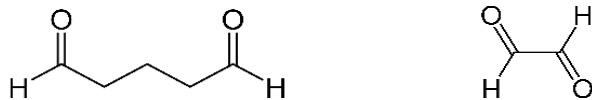
De acuerdo con Shagholani y col. [4], en estos ensayos de recubrimiento las moléculas de quitosano pasan a ser adsorbidas en la superficie de las muestra ferrita de níquel sintetizadas y los grupos funcionales  $-NH_2$  quedan expuestos en superficie, de manera que esos grupos amino y los grupos hidroxilo del PVA podrían unirse formando un enlace de hidrógeno o mediante un enlace iónico cruzado (ver Figura 7) [5].



**Figura 7.** Representación esquemática de las uniones que se pueden establecer entre el PVA y el quitosano: (a) por enlace de hidrógeno y (b) por enlace iónico.

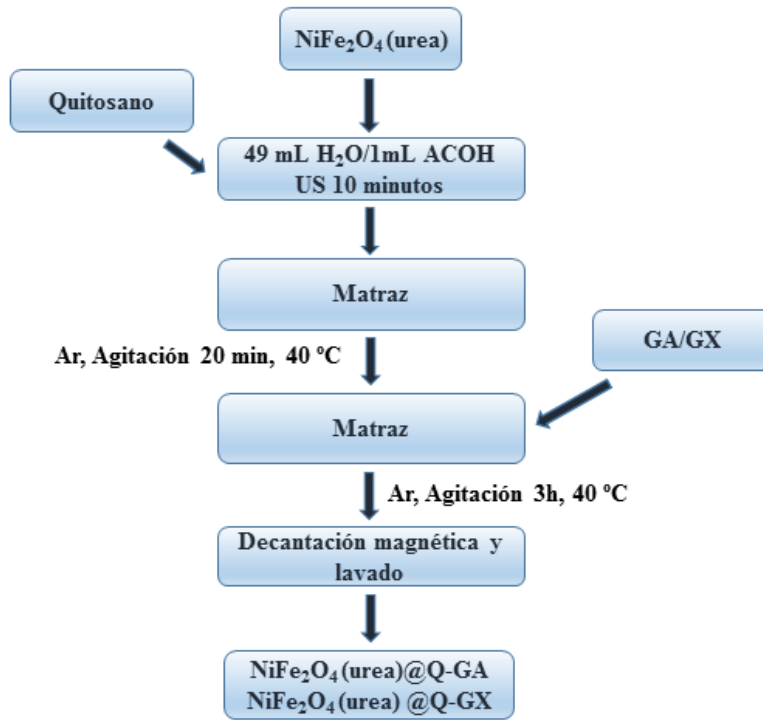
### 3.2.3. Recubrimientos de quitosano con glutaraldehído y con glioxal.

Las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) se recubrieron con quitosano utilizando como agentes entrecruzantes glutaraldehído (GA) o glioxal (GX).



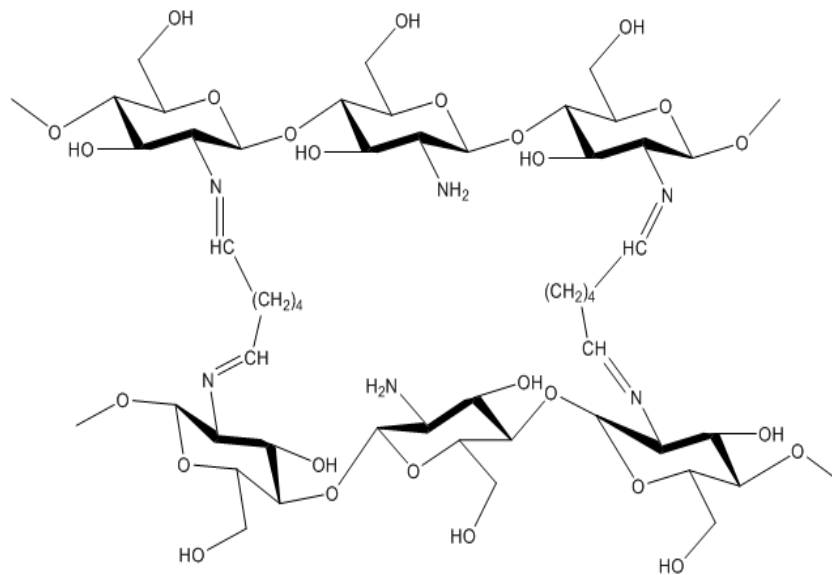
En la Figura 8 se presenta el esquema del proceso seguido en los ensayos de recubrimiento, que se iniciaron preparando una disolución de 50 mL al 2% en peso de ácido acético (AcOH) (49 mL de agua desionizada y 1 mL de AcOH), a la que se añadieron 0.125 g de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) y 0.250 g de quitosano. Para dispersar el polvo en la disolución, la mezcla se sometió a agitación mediante ultrasonidos durante 10 minutos y, a continuación, se vertió en un matraz de doble camisa de vidrio. En este matraz, la mezcla se mantuvo durante 20 minutos en agitación constante a 200 r.p.m. y bajo una atmósfera de argón. A medida que ese tiempo iba transcurriendo, se fue incrementando la temperatura hasta alcanzar los 40°C. Esta misma reacción se realizó 6 veces y, sobre las seis mezclas obtenidas de igual forma, se fueron añadieron distintas cantidades de glutaraldehído en mL (GA, solución al 25%), en concreto, 0, 0,5, 0.75, 1, 1.5 y 2 mL. El GA es un agente que favorece el entrecruzamiento de las cadenas de quitosano en el entorno de las nanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea). Todas las reacciones se mantuvieron 3 horas bajo agitación mecánica constante y, a continuación, el contenido del matraz de reacción se vertió en un vaso de precipitados. Los diferentes polvos obtenidos se separaron por decantación magnética, se lavaron con agua desionizada y, una vez depositados en un vidrio de reloj, se secaron en la estufa a 50°C durante 3 horas.

Todas las muestras obtenidas presentan un color marrón oscuro, similar al color de la muestra de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea). Y ello, con independencia de la cantidad de glutaraldehído adicionada. Estas muestras se nombran de forma diferente en función de la cantidad de agente entrecruzante utilizado en la reacción: NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@Q-GA0, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@Q-GA0.5, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@Q-GA0.75, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@Q-GA1, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@Q-GA1.5 y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@Q-GA2.



**Figura 8.** Esquema del proceso seguido en los ensayos de recubrimiento con quitosano utilizando GA o GX como agentes entrecruzantes.

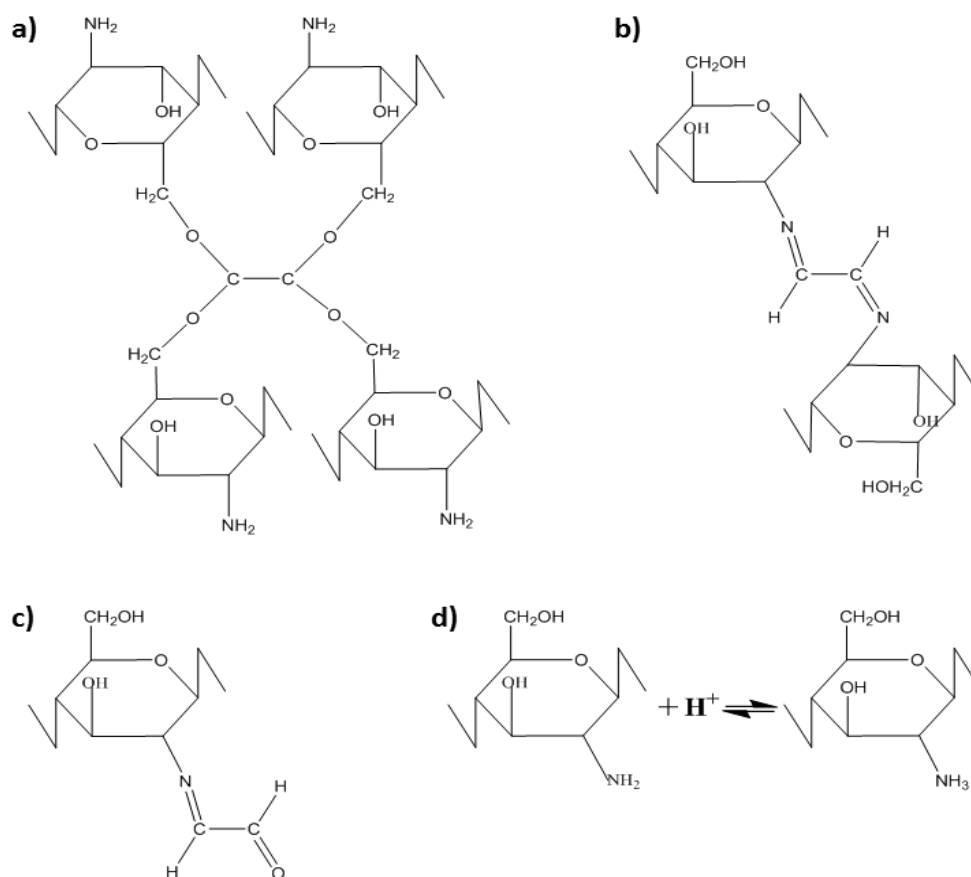
La Figura 9 muestra la unión propuesta por Nematidil y col. [6], que pone de manifiesto el entrecruzamiento que provoca el glutaraldehído en las cadenas del quitosano.



**Figura 9.** Unión entre el quitosano y el glutaraldehído.

A efectos de comparación de resultados, se empleó el mismo procedimiento al descrito anteriormente, pero cambiando el agente entrecruzante glutaraldehído por el glioxal que presenta una cadena más corta. Para llevar a cabo estas preparaciones se utilizó una cantidad de glioxal equivalente en número de moles a la que se había empleado de glutaraldehído. En todos estos casos también se obtuvieron muestras de color marrón oscuro que, en esta tesis, se nombran igualmente en función de la cantidad de glioxal utilizado en la reacción:  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@Q-GX0,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@Q-GX0.5,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@Q-GX0.75,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@Q-GX1,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@Q-GX1.5 y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@Q-GX2.

De acuerdo con el estudio desarrollado por Yang y col. [7], existirían cuatro formas posibles de unión del quitosano con el glioxal (ver Figura 10).



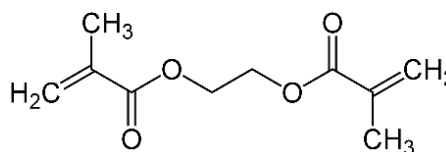
**Figura 10.** Posibles uniones entre glioxal y quitosano: (a) El glioxal reacciona con los grupos hidroxilo del quitosano, (b) el glioxal reacciona con los grupos amino del quitosano, (c) reacción por medio de un carbonilo del glioxal y (d) efecto del ácido en el carácter nucleófilo del quitosano.

### 3.2.4. Recubrimientos con Poli (metacrilato de 2-hidroxietilo) (PHEMA).

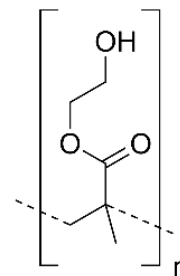
En la Figura 11 se muestra un esquema del proceso seguido en los ensayos de recubrimiento de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}$  (urea) con poli(metacrilato de 2-hidroxietilo)  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3)_n$  (PHEMA) (ver estructura en la imagen adjunta).

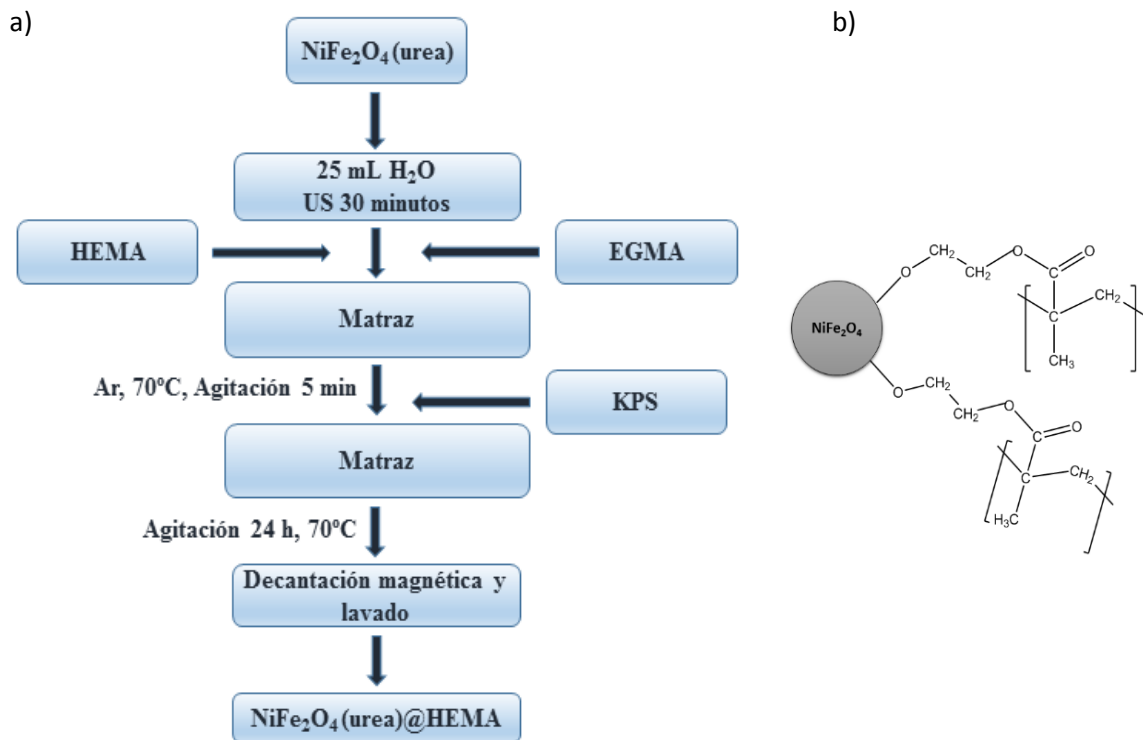
En estos ensayos se partió de 0.1 gramos de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) que se depositaron en un vaso de precipitados agregando, a continuación, 25 mL de agua desionizada. La suspensión se sometió a ultrasonidos durante 30 minutos y después se le adicionaron 0.12 mL de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) y 0.04 mL de dimetacrilato de etilenglicol,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , (EGDMA), que es un

diéster formado por la reacción de condensación de dos moles de ácido metacrílico con uno de etilenglicol, siendo además un monómero metacrílico difuncional insoluble en agua que se



emplea bastante como agente de entrecruzamiento de copolímeros. La disolución resultante se vertió en un matraz de reacción de doble camisa que, bajo atmósfera de argón y estando sometido a agitación mecánica de 200 r.p.m., se calentó a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 minutos. Transcurrido este tiempo, a la disolución contenida en el matraz se añadieron 0.013 g de persulfato potásico ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), agente que actúa como iniciador de la reacción, y, a continuación, la reacción se dejó transcurrir 24 horas mientras se calentaba a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . Pasado este tiempo, el polvo obtenido se separó por decantación magnética, se depositó en un vidrio de reloj y se secó en estufa a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas. La muestra obtenida se nombra como  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@HEMA. En la Figura 11 se muestra el esquema de la posible unión que puede establecerse entre una partícula magnética y el recubrimiento de PHEMA.

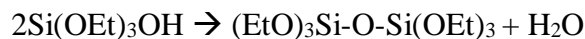
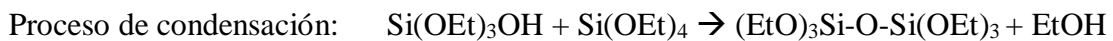
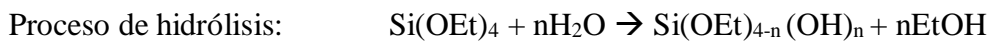




**Figura 11.** (a) Esquema del proceso seguido en los ensayos de recubrimiento con PHEMA. (b) Esquema de la posible interacción entre una nanopartícula y el PHEMA.

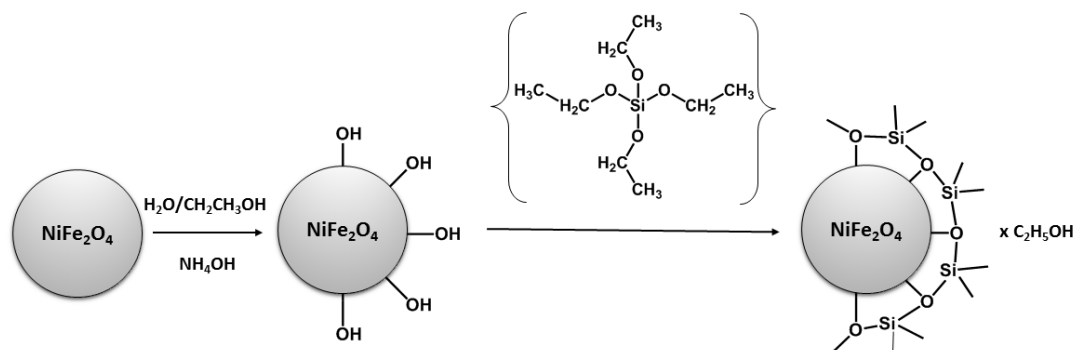
### 3.2.5. Recubrimientos con sílice (SiO<sub>2</sub>).

Empleando el método Stöber se realizaron ensayos de recubrimiento con sílice de muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH). Este método conlleva ciertos procesos de hidrólisis y condensación [8]:



En todos los ensayos realizados se partió de 0.1 g de las muestras de ferrita de níquel que se habían sintetizado con carácter previo. Esta cantidad se depositó en un matraz de fondo redondo al que se adicionaron 150 mL de etanol y 50 mL de agua destilada. Durante 10 minutos, el matraz se introdujo en un baño de ultrasonidos para conseguir una mejor dispersión del polvo. A la suspensión resultante que se encontraba sometida a agitación

mecánica, se adicionaron, en principio, 10 mL de amoníaco ( $\text{NH}_3$ , 30%) y, posteriormente, 2 mL de tetraetilortosilicato (TEOS). Este último reactivo fue añadido gota a gota para favorecer el recubrimiento de la muestra con la sílice según se iba formando. En la Figura 12 se muestra un esquema del proceso de recubrimiento llevado a cabo empleando tetraetilortosilicato (TEOS) [9]. En los diferentes ensayos realizados, las suspensiones resultantes de muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) se mantuvieron a temperatura ambiente y bajo agitación mecánica, aunque se varió el tiempo de reacción (3 y 6 horas). No se modificó el tiempo de reacción en las reacciones de recubrimiento de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) con sílice y tan solo se dejaron transcurrir durante tres horas. No obstante, en todos los casos, los polvos obtenidos se aislaron por decantación magnética y se lavaron tres veces con etanol para eliminar posibles restos de TEOS y amoníaco que pudieran no haber reaccionado. Finalmente, se secaron en estufa a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , dando como resultado polvos de color marrón que, en esta tesis, se nombran escribiendo finalmente entre paréntesis el tiempo de reacción de las muestras con TEOS (3 horas o 6 horas):  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$  (3h),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$  (6h) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@ $\text{SiO}_2$  (3h).



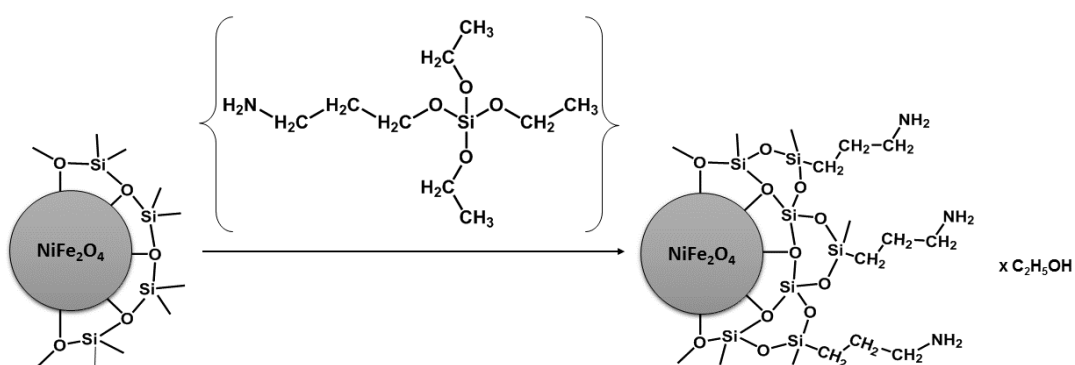
**Figura 12.** Esquema del proceso de recubrimiento con sílice empleando TEOS.

### 3.3. ENSAYOS DE FUNCIONALIZACIÓN DE MUESTRAS $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ .

#### 3.3.1. Funcionalización con (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES).

Las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $@\text{SiO}_2$  (3h),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $@\text{SiO}_2$  (6h),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $@\text{SiO}_2$  (12h) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) $@\text{SiO}_2$  (3h) se funcionalizaron con (3-aminopropil) triétoxissilano (APTES) (ver Figura 13). Para llevar a cabo tal funcionalización, en todos los casos se partió de 0.1 g de muestra de ferrita de níquel recubierta con sílice que se depositaron en un matraz redondo de dos bocas, adicionándole 50 mL de isopropanol. Esa mezcla se agitó durante 10 minutos y, pasado este tiempo, el matraz fue acoplado a un refrigerante. A continuación, bajo agitación, al matraz se le adicionaron 0.6 mL de APTES. La reacción se dejó transcurrir durante 3 h estando a reflujo a  $120^\circ\text{C}$ . En otro ensayo semejante, ese tiempo se incrementó a 6 h y en otro a 12 h. Estos tres ensayos se realizaron partiendo de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2(3\text{h})$ . En el caso de la  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2(6\text{h})$ , a efectos de comparación, la reacción sólo se dejó transcurrir 12 h. Los polvos resultantes, de color marrón, se separaron del seno del líquido por decantación magnética y se lavaron tres veces con isopropanol. Las muestras obtenidas se nombran como:  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $@\text{SiO}_2(3\text{h})$ -APTES(3h),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $@\text{SiO}_2(3\text{h})$ -APTES(6h),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $@\text{SiO}_2$  (3h)-APTES (12h) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $@\text{SiO}_2(6\text{h})$ -APTES(12h).

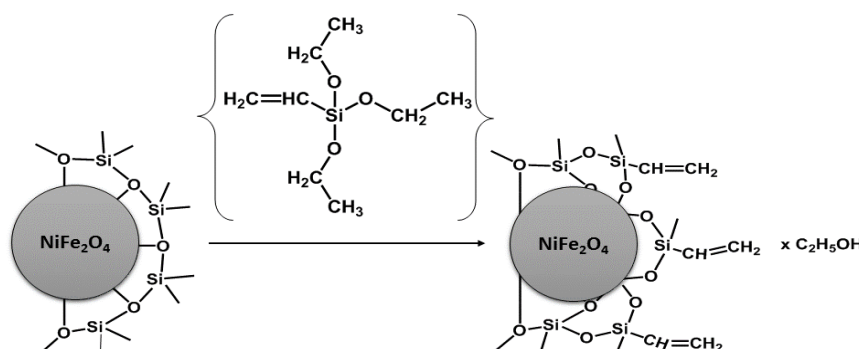
Para funcionalizar la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{SiO}_2(3\text{h})$  se siguió un proceso semejante al descrito anteriormente, aunque, en su etapa final, a efectos de comparación con lo que había conducido a la obtención de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $@\text{SiO}_2(3\text{h})$ -APTES(3h), la reacción se dejó transcurrir durante 4 h en presencia de APTES, de modo que la muestra obtenida se nombra como  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{SiO}_2(3\text{h})$ -APTES (4h).



**Figura 13.** Representación esquemática del proceso de funcionalización con APTES.

### 3.3.2. Funcionalización con trietoxivinilsilano (TEVS).

Las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$  (3h) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@ $\text{SiO}_2$  (3h) se funcionalizaron también con trietoxivinilsilano (TEVS) (ver Figura 14). En ambos casos se partió también de 0.1 g de muestra de ferrita de níquel recubierta con sílice. El procedimiento seguido fue semejante al empleado al funcionalizar con APTES, aunque con adición de 0.56 mL de TEVS, que es el volumen equivalente en número de moles al del APTES que se agregó en los ensayos de funcionalización descritos en el epígrafe anterior. En estas preparaciones, tras adicionar el TEVS, las reacciones se dejaron transcurrir durante 8 horas. Posteriormente, los polvos de color marrón se aislaron por decantación magnética, se depositaron en un vidrio de reloj y se secaron en estufa a 50 °C. Las muestras aisladas se nombran como:  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$  (3h)-TEVS (8h) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@ $\text{SiO}_2$  (3h)-TEVS (8h).

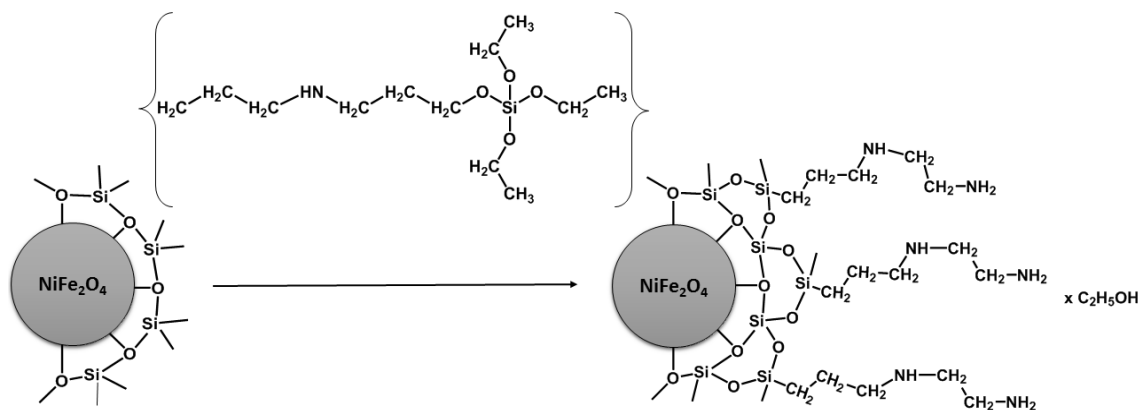


**Figura 14.** Posible esquema del proceso de funcionalización con TEVS.

### 3.3.3. Funcionalización con [3-(2-aminoetilamino)propil]dimetoximetilsilano (AEPDMS).

Para la funcionalización de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$  (3h) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@ $\text{SiO}_2$  (3h) con 3-(2-Aminoetilamino) propil-dimetoximetilsilano (AEPDMS) (ver Figura 15), se partió también de 0.1 g de las muestras de ferrita de níquel recubiertas con sílice. El procedimiento seguido fue semejante a los anteriormente descritos, aunque adicionando 0.58 mL de AEPDMS que, como ya se indicado en el apartado anterior, es el volumen equivalente en número de moles al del APTES que se agregó en los ensayos de funcionalización previos. Las mezclas se mantuvieron en reflujo

durante 8 horas a 120°C, obteniéndose finalmente polvos de color marrón que se separaron por decantación magnética y que se secaron en estufa a 50°C. Las muestras obtenidas, en estos casos, se nombran como: NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub> (3h)-AEPDMS (8h) y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH)@SiO<sub>2</sub> (3h)-AEPDMS (8h).



**Figura 15.** esquema del proceso de funcionalización con AEPDMS.

### 3.4. PREPARACIÓN DE MATERIALES BIFUNCIONALES.

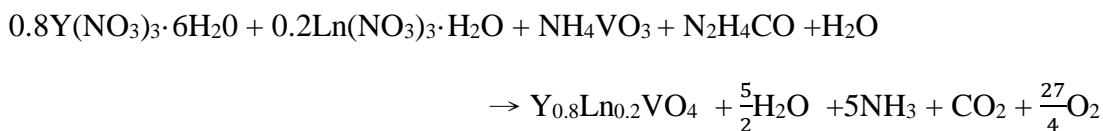
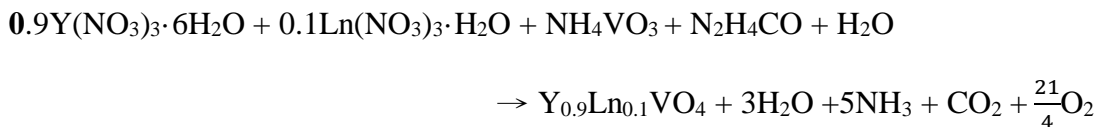
En este apartado se recoge la descripción de los ensayos que condujeron a la obtención de materiales bifuncionales constituidos por mezclas de muestras de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> (urea), obtenidas del modo indicado en el epígrafe 3.2.5. del presente capítulo, y ortovanadatos de estequiometría Y<sub>0.9</sub>Ln<sub>0.1</sub>VO<sub>4</sub> y Y<sub>0.8</sub>Ln<sub>0.2</sub>VO<sub>4</sub> con Ln = Eu o Er que se recubrieron con una corteza de sílice.

#### 3.4.1. Síntesis de ortovanadatos.

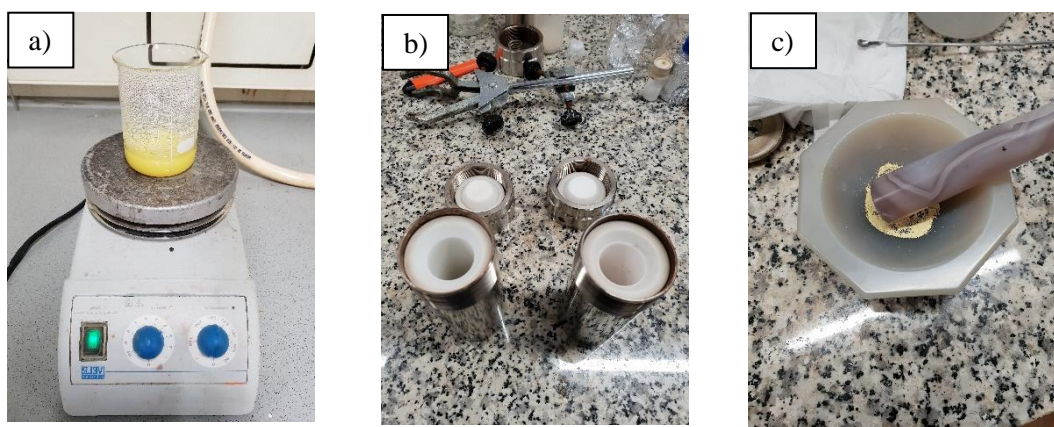
Se sintetizaron dos muestras de composición Y<sub>0.9</sub>Ln<sub>0.1</sub>VO<sub>4</sub> y otras dos de composición Y<sub>0.8</sub>Ln<sub>0.2</sub>VO<sub>4</sub> con Ln = Eu y Er, empleando un método de síntesis hidrotermal y llevando a cabo las reacciones en un medio de reacción de pH básico, comprendido entre 9 y 9.5 [10].

Para llevar a cabo estas reacciones se utilizaron los nitratos como reactivos precursores (Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Er(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O), además de vanadato amónico (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>) y urea (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). La urea en este caso actúa como agente combustible y

dispersante [3]. Cantidades estequiométricas de los reactivos precursores se calcularon por consideración de las reacciones siguientes:



Esas cantidades estequiométricas se depositaron por separado en viales y se disolvieron en 5 ml de agua destilada. En el caso del precursor ortovanadato amónico, además, se necesitó de calefacción para solubilizarlo. A continuación, el contenido de los viales se transfirió a cuatro vasos de precipitados y, bajo agitación magnética, estas disoluciones se calentaron hasta que pasaron a adquirir un color amarillo. Posteriormente, a los cuatro vasos que contenían esas disoluciones se les añadió 50 ml de agua destilada y, gota a gota, una disolución amoniacal al 30% hasta alcanzar un pH comprendido entre 9 y 9.5. Estando sometidas a agitación magnética, las disoluciones se siguieron calentando a 150°C para favorecer la evaporación parcial del agua hasta conseguir un volumen final de 10-15 mL. Las suspensiones resultantes se vertieron en vasos de teflón que se introdujeron en autoclaves de acero inoxidable y se calentaron a 220°C durante 5h. En la Figura 16 se muestran diferentes etapas del proceso de obtención. Se obtuvieron así polvos que se secaron al aire de composición:  $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  y  $\text{Y}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{VO}_4$ ,  $\text{Y}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{VO}_4$  y  $\text{Y}_{0.8}\text{Er}_{0.2}\text{VO}_4$ .



**Figura 16.** (a) Disolución, (b) autoclaves y vasos utilizados y (c) molienda.

### **3.4.2. Recubrimiento de mezclas de ortovanadatos y ferrita de níquel con sílice.**

En los ensayos de recubrimiento de las mezclas se empleó el método Stöber. Se partió de 50 mg de las muestras  $Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4$  y  $Y_{0.8}Ln_{0.2}VO_4$  con  $Ln = Eu$  o  $Er$  obtenidas que, mezcladas, cada una de ellas, con 50 mg de la muestra  $NiFe_2O_4$  (urea) y homogeneizadas en un motero de ágata, se depositaron en un matraz de fondo redondo. A ese matraz se le adicionaron 150 ml de etanol y 50 ml de agua. Las mezclas se agitaron por medio de ultrasonidos durante 10 min con el objeto de dispersar los polvos en todo el volumen. A continuación, el matraz de fondo redondo fue acoplado a un rotor del que colgaba un agitador de vidrio y al matraz se añadieron 10 mL de amoníaco al 30% y 2 mL de TEOS gota a gota. Los polvos obtenidos de color marrón se separaron del líquido por decantación magnética y se lavaron dos veces con una mezcla de agua y etanol para eliminar los restos de amoníaco y TEOS. Las muestras sintetizadas en los cuatro ensayos de recubrimiento realizados se nombran como:  $[(Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4/NiFeO_4 \text{ (urea)})@SiO_2]$  y  $[(Y_{0.8}Ln_{0.2}VO_4/NiFeO_4 \text{ (urea)})@SiO_2]$  con  $Ln = Eu$  o  $Er$ .

### 3.5. REFERENCIAS.

- [1] P. Sivakumar, R. Ramesh, A. Ramanand, S. Ponnusamy, and C. Muthamizhchelvan, "Synthesis and characterization of nickel ferrite magnetic nanoparticles," *Mater. Res. Bull.*, vol. 46, no. 12, pp. 2208–2211, 2011.
- [2] M. E. De Sousa *et al.*, "Stability and relaxation mechanisms of citric acid coated magnetite nanoparticles for magnetic hyperthermia," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 10, pp. 5436–5445, 2013.
- [3] I. Gonzalo-Juan, B. Ferrari, and M. T. Colomer, "Influence of the urea content on the YSZ hydrothermal synthesis under dilute conditions and its role as dispersant agent in the post-reaction medium," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, no. 15, pp. 3185–3195, 2009.
- [4] H. Shagholani, S. M. Ghoreishi, and M. Mousazadeh, "Improvement of interaction between PVA and chitosan via magnetite nanoparticles for drug delivery application," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 78, pp. 130–136, 2015.
- [5] P. Srinivasa Rao, B. Smitha, S. Sridhar, and A. Krishnaiah, "Preparation and performance of poly(vinyl alcohol)/polyethyleneimine blend membranes for the dehydration of 1,4-dioxane by pervaporation: Comparison with glutaraldehyde cross-linked membranes," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 48, no. 3, pp. 244–254, 2006.
- [6] N. Nematidil, M. Sadeghi, S. Nezami, and H. Sadeghi, "Synthesis and characterization of Schiff-base based chitosan-g-glutaraldehyde/NaMMTNPs-APTES for removal  $Pb^{2+}$  and  $Hg^{2+}$  ions," *Carbohydr. Polym.*, vol. 222, p. 114971, 2019.
- [7] Q. Yang, F. Dou, B. Liang, and Q. Shen, "Studies of cross-linking reaction on chitosan fiber with glyoxal," *Carbohydr. Polym.*, vol. 59, no. 2, pp. 205–210, 2005.
- [8] I. A. M. Ibrahim, A. A. F. Zikry, and M. A. Sharaf, "Preparation of spherical silica nanoparticles: Stober silica," *Journal of American Science*, 2010. [Online]. Available: <http://www.jofamericanscience.org/journals/am-sci/am0611/>.
- [9] M. Demirelli, E. Karaoğlu, A. Baykal, H. Sozeri, and E. Uysal, "Synthesis, characterization and catalytic activity of  $CoFe_2O_4$ -APTES-Pd magnetic recyclable catalyst," *J. Alloys Compd.*, 2014.

- [10] L. Alcaraz, J. Isasi, and C. Díaz-Guerra, “Effects of preparation method and pH variation on the structural characteristics and luminescence properties of  $Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$  and  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$  nanopowders,” *J. Lumin.*, vol. 165, pp. 105–114, 2015.



**CAPÍTULO 4.**  
**TÉCNICAS EXPERIMENTALES**



#### **4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).**

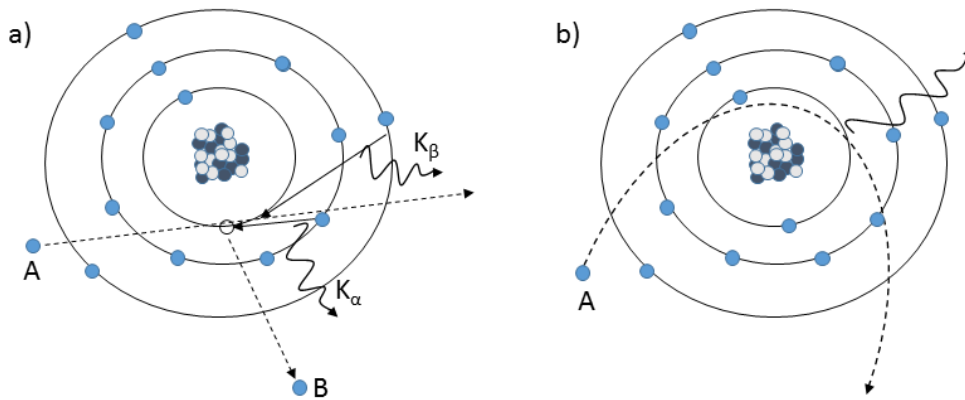
La difracción de rayos X es una técnica utilizada para la determinación de la estructura cristalina de muestras de polvo. Esta determinación incluye, entre otros, el cálculo de los parámetros de red y el análisis de la presencia tanto de la fase buscada como de otras fases secundarias. En el caso de muestras constituidas por nanopartículas, esta técnica también se usa para evaluar el tamaño medio del dominio cristalino. Con base a estas consideraciones, cabe señalar que, en el trabajo desarrollado en esta tesis, la DRX se ha utilizado para llevar a cabo la caracterización estructural de las muestras sintetizadas.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética generada dentro de un tubo vacío al que se le aplica una diferencia de potencial y, como consecuencia, un haz de electrones procedentes de un cátodo incide sobre un ánodo. En los tubos modernos el cátodo es un filamento, habitualmente de wolframio, que se calienta haciendo uso de una corriente eléctrica de unos pocos amperios, mientras que el ánodo es un metal de alto número atómico como puede ser cobre o cobalto. Ciertas aplicaciones que precisan de rayos X de menor energía utilizan ánodos de molibdeno. El wolframio se usa como cátodo, tanto en estado puro como en aleación con renio, debido a su alto punto de fusión y a su gran resistencia a la evaporación.

Cuando los electrones inciden sobre la materia sufren diferentes tipos de interacciones: (a) interacciones coulombianas que incluyen colisiones inelásticas con los núcleos atómicos (conocidas como *bremsstrahlung o radiación de frenado*), (b) colisiones inelásticas con electrones atómicos (ionización y excitación) y (c) colisiones elásticas con electrones situados en orbitales atómicos (dispersión electrón – electrón) [1].

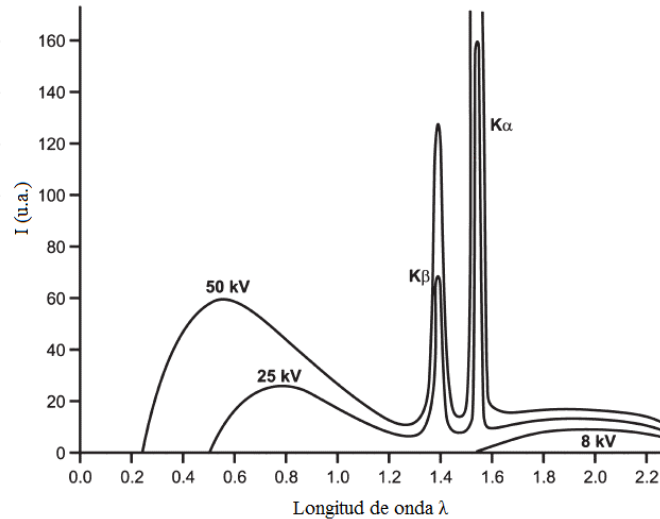
(a) El espectro de radiación de *bremsstrahlung o radiación de frenado* es continuo y se debe a la desaceleración que va sufriendo el electrón incidente a medida que va atravesando la materia al tiempo que va emitiendo radiación electromagnética (fotones), mientras pierde energía al interactuar con el núcleo del átomo. (b) En el caso de darse una colisión inelástica con los electrones atómicos, el electrón incidente reduce su energía provocando la transición de uno de los electrones del átomo desde un orbital ligado *i* a otro *f*. Este tránsito puede ser ligado (excitación) o libre (ionización). Tras la colisión, un orbital interno del átomo se encontrará vacante y pasará a ocuparse por un electrón de un orbital más externo. En este proceso se emitirá un fotón monoenergético que se hará visible en el espectro de radiación en forma de picos superpuestos al continuo de radiación

de frenado, siendo su energía igual a la diferencia de energías de las capas entre las que se produce el tránsito electrónico. Esta emisión se denomina *radiación característica* puesto que es inherente del material en cuestión y únicamente se producirá si la energía del electrón incidente es superior a la energía de enlace de los electrones que ocupan los orbitales que, en el caso del ánodo de cobre (Cu) corresponde a un valor crítico de 8.5 kV. En general, en la técnica de DRX, se opera con voltajes correspondientes a 4 veces el valor del voltaje crítico [2]. En las Figuras 1 y 2 se muestran esquemas de la radiación característica y de frenado, así como el espectro resultante que es un continuo (bremsstrahlung) con picos correspondientes a la radiación característica.



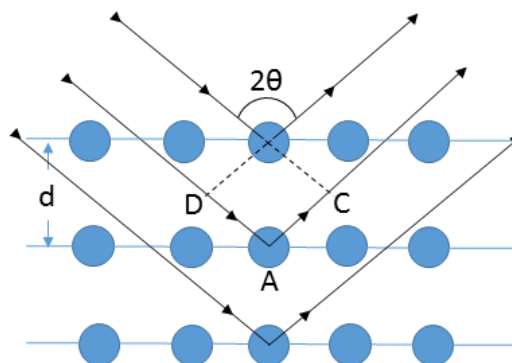
**Figura 1.** (a) Emisión de radiación característica de un fotón de rayos X: un electrón incidente (A) arranca un electrón (B) de capas internas. (b) Emisión de radiación de frenado como resultado de atravesar la materia un electrón incidente (A).

Las radiaciones características más importantes en rayos X son las denominadas  $K_{\alpha}$  que, como se muestra en la Figura 1, corresponden a transiciones de la capa 2p a la 1s (capa más interna del átomo). Para un ánodo de cobre, la longitud de onda de la línea  $K_{\alpha}$  es 1.5418 Å [3], que vista a mayor resolución es un doblete,  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ , con valores de longitud de onda de 1.54056 Å y 1.54439 Å, respectivamente, muy similares ya que la separación de los orbitales 2p en el Cu es de tan solo 0.020 keV. Si se consideran transiciones de la capa 3p a la 1s, la radiación se denomina  $K_{\beta}$  y dicha transición origina radiación con una longitud de onda de 1.392 Å. A efectos del análisis que se efectúa con la técnica de DRX, para que no interfiera la radiación  $K_{\beta}$ , debe eliminarse por medio de filtros.



**Figura 2.** Espectro de rayos X típico de un ánodo de cobre, Cu, producido a dos voltajes diferentes [2].

La difracción de rayos X, descubierta en 1912 por Max von Laue [4] y en 1913 por W.L. Bragg [5], se utiliza habitualmente para el estudio de la estructura cristalina de sólidos ya que la longitud de onda de los rayos X es del orden del espaciado de los planos que conforman un cristal. En esta técnica, un haz de rayos X con longitud de onda de los rayos X característicos generados, comprendida entre 0.1 y 5 nm, incide sobre una muestra y es difractada en una dirección determinada en función de la periodicidad de los planos atómicos constitutivos de esa muestra. En la Figura 3 puede observarse cómo al incidir un haz de rayos X característicos de longitud de onda  $\lambda$ , formando un ángulo  $\theta$  en la superficie de un cristal, se produce un haz difractado también a un ángulo  $\theta$ .



**Figura 3.** Esquema que muestra el proceso de difracción de rayos X entre los átomos de dos planos en un cristal.

En la Figura 3 se observa también cómo el haz incidente en el segundo plano de átomos viaja una distancia (DA + AC), mayor que la del haz del primer plano, estando los dos planos separados una distancia  $d$ . Para que se produzca una interferencia constructiva o máximo de difracción, la diferencia de caminos debe de ser un número entero de longitudes de onda. Se trata de una dispersión elástica, en la que la energía de los rayos X no cambia en la difracción [6]. Dado que DA y AC son ambos iguales a  $d \cdot \text{sen} \theta$ , la condición de máximo de difracción es conocida como la ley de Bragg [7]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen} \theta \quad [4.1]$$

donde  $d$  es la distancia interplanar y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X. Esta ecuación únicamente se satisface para  $\lambda \leq 2 \cdot d$ . La intensidad del haz difractado es medida como función del ángulo de difracción ( $2\theta$ ) y de la orientación de la muestra. La difracción que producen todos los planos periódicos de la red cristalina, paralelos entre sí, se suman en fase para dar como resultado un haz difractado intenso. Este patrón de difracción resultante se puede utilizar para identificar las fases cristalinas y sus características estructurales. Una ventaja de la DRX es que la muestra no requiere una preparación muy compleja y que no se destruye.

En un patrón de difracción la anchura de las reflexiones vendrá determinada por la cristalinidad de la muestra, que es independiente de  $\text{sen} \theta$  y que puede visualizarse a partir del análisis del perfil de difracción. También es posible relacionar los índices de Miller ( $h, k, l$ ), que identifican la orientación de los planos en una red cristalina con respecto a los ejes de referencia cristalográficos, con los ángulos de difracción para cualquier conjunto de planos, lo que se logra combinando la ley de Bragg (ec. 1) con la ecuación que da cuenta del espaciado entre planos aplicado al tipo de cristal de la simetría considerada. En el caso de un cristal cúbico esta relación toma la forma:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad [4.2]$$

De esta relación se obtiene otra que, para una longitud de onda  $\lambda$  y en un cristal cúbico de parámetro de celda unidad  $a$ , predice todos los ángulos de Bragg posibles para los que la difracción sucede desde esos planos (hkl) [8]:

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad [4.3]$$

Estas relaciones demuestran que las direcciones en las que un haz de una longitud de onda  $\lambda$  es difractado por un conjunto de planos de una red, van a estar determinados por el sistema cristalino al que pertenece el cristal y por sus parámetros de red. Es decir, como ya se avanzó, los planos de difracción vendrán exclusivamente determinados por la forma y el tamaño de la celda unidad.

En el caso de muestras nanocristalinas, el tamaño medio del dominio cristalino,  $D$ , se puede estimar a partir de la anchura de las reflexiones presentes en el difractograma y utilizando la fórmula de Scherrer, publicada por primera vez en 1918 [9]:

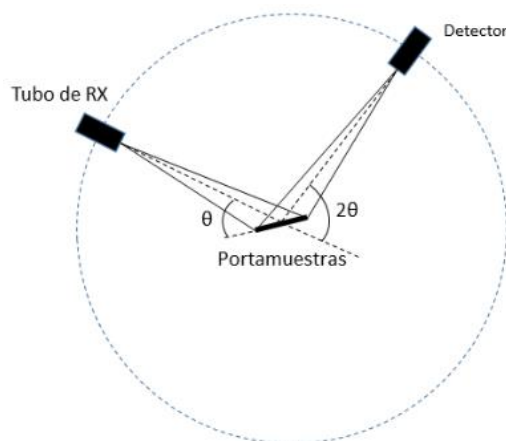
$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad [4.4]$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X en nm,  $\beta$  es la anchura a mitad de altura (FWHM) del pico de difracción en radianes,  $\theta$  es el ángulo de difracción en radianes o grados al corresponder  $\cos \theta$  al mismo valor.  $K$  es la constante de Scherrer, que es del orden de la unidad para un cristal esférico y que suele tomar un valor de 0.9 para partículas esféricas.

Dado que las nanopartículas suelen presentar diversas morfologías, es posible que la fórmula de Scherrer no indique su tamaño real. Además, conviene tener en cuenta que la difracción por rayos X proporciona tan sólo el valor medio del tamaño del dominio cristalino,  $D$ , de la muestra, ya que, aunque se asume que los diferentes máximos de difracción visibles en el difractograma presentan valores idénticos de  $D$  en el rango de valores de  $2\theta$  de  $0^\circ$  a  $180^\circ$ , en realidad cada reflexión produce un valor diferente, existiendo siempre un error sistemático para cada una de ellas [10]. Como la energía del haz de rayos X empleada también suele ser baja, las intensidades de los rayos X difractados también lo son, algo que resulta esencial en el caso de materiales de bajo número atómico y que provoca que la DRX sea complicada para la detección de fases en muestras que contengan estos átomos.

Un difractómetro de rayos X consiste, esencialmente, en un tubo de rayos con ánodo de Cu que emite un haz colimado de rayos X sobre una muestra. Esta muestra puede rotar a cualquier valor del ángulo en torno al eje del portamuestras en el que se encuentra ubicada, ver Figura 4, justo en el centro del círculo formado. Para obtener un haz de rayos X monocromático difractado desde un cristal, se interpone un monocromador de grafito con filtro de níquel entre el haz difractado y el detector. De ese modo se elimina la polarización del haz y se absorbe la radiación de longitud de onda  $K_\beta$  del Cu por tener

una energía ligeramente superior a la del umbral del borde de absorción K del Ni ( $\lambda = 1.5488 \text{ \AA}$ ), de manera que el haz resultante sólo está formado por las longitudes de onda  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$  [3].



**Figura 4.** Representación básica de un difractómetro de rayos X.

Para el análisis por DRX de las muestras de polvo sintetizadas se utilizó un difractómetro PANanalytical X'Pert Powder, con voltaje aplicado de 45 KV y 30 mA de corriente eléctrica. Los datos se recogieron en el rango de  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ) comprendido entre 10 y 70, empleando un tamaño de paso de  $0.04^{\circ}$  y un tiempo de contaje por paso de 1 s.

#### 4.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

La espectroscopia infrarroja es una de las técnicas analíticas que, con respecto a la DRX, presenta la ventaja de que la muestra puede ser analizada con independencia de su estado de agregación (sólido, líquido o gas).

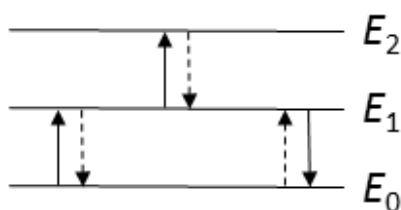
Los espectrómetros de infrarrojo están disponibles desde los años 40, momento en el que contaban con prismas que actuaban como elementos dispersores; sin embargo, en la década de los 50 se introdujeron las rejillas de difracción. El avance más significativo de esta técnica se produjo con la introducción de los espectrómetros por transformada de Fourier (TF), que emplean un interferómetro junto con la aplicación matemática de la TF. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) ha supuesto un avance sin precedentes en cuanto a la calidad del espectro obtenido y el tiempo necesario para obtenerlo.

El espectro infrarrojo de una muestra se obtiene al hacer incidir sobre la misma un haz de radiación infrarroja y determinar la fracción de la radiación incidente que es absorbida para una radiación incidente en particular. En los espectrómetros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) el diseño del camino óptico produce un patrón llamado interferograma, que es una gráfica de intensidades en función del tiempo y que contiene todas las frecuencias del espectro infrarrojo (espectro en el dominio del tiempo). Mediante la TF, al separar las frecuencias individuales de absorción del interferograma, se obtiene un gráfico de intensidad en función de la frecuencia (espectro en el dominio de la frecuencia), lo que da como resultado el espectro de infrarrojo final [11]. La energía a la que aparece cada banda en el espectro corresponde a la frecuencia de vibración de cada uno de los enlaces presentes en esa muestra.

Einstein, Planck y Bohr indicaron en sus trabajos que la radiación electromagnética podía considerarse como un flujo de partículas o cuantos, cuya energía  $E$  vendrá dada por la relación:

$$E = h\nu \quad [4.5]$$

donde  $h$  es la constante de Planck ( $h = 6.626 \times 10^{-34}$  J·s) y  $\nu$  es equivalente a la frecuencia clásica. De esta manera se observa que la energía es proporcional a la frecuencia [12]. Cuando en espectroscopia infrarroja se estudian procesos tales como la vibración o la rotación de los enlaces presentes en una especie, estos procesos se pueden representar en términos de niveles discretos de energía,  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ , etc. (ver Figura 5). Cada enlace presente en una especie determinada existirá en uno de estos niveles de energía, de modo que, al interactuar con la radiación, provocará la emisión o absorción de un cuanto de energía o fotón, que tendrá la energía correspondiente a la diferencia entre los niveles energéticos entre los que se produjo la transición (p.ej.  $E_1 - E_0$  o  $E_2 - E_1$ ).



**Figura 5.** Esquema de las transiciones entre niveles de energía cuánticos discretos.

La energía de ese fotón está relacionada con la frecuencia mediante:

$$\Delta E = h\nu \quad [4.6]$$

Por tanto, la frecuencia de emisión o absorción de la radiación para la transición entre los estados de energía  $E_0$  y  $E_1$  vendrá dada por:

$$\nu = (E_1 - E_0)/h \quad [4.7]$$

A menudo se hace referencia a la radiación en la región vibracional infrarroja en términos de unidades llamadas números de onda ( $\bar{\nu}$ ) (ec. 4.8), en vez de a la longitud de onda,  $\lambda$ , de esta manera los números de onda son directamente proporcionales a la energía y un número más alto de  $\bar{\nu}$  corresponde a una energía más elevada:

$$\bar{\nu}(cm^{-1}) = \frac{1}{\lambda(cm)} \quad [4.8]$$

$$\nu(Hz) = \bar{\nu} \cdot c = \frac{c(cm/s)}{\lambda(cm)} \quad [4.9]$$

En términos de  $\bar{\nu}$ , las vibraciones presentes en el espectro infrarrojo de una especie podrán determinarse a partir de las bandas que aparecen en el rango comprendido entre 4000 y 400  $cm^{-1}$  [11].

Cada especie absorberá radiación infrarroja a frecuencias que coincidan con las frecuencias de vibración características de sus enlaces. Sin embargo, no todos los enlaces serán capaces de absorber la radiación infrarroja, incluso aunque la frecuencia de la radiación coincida con la correspondiente a la de vibración de uno de sus enlaces, ya que únicamente serán capaces de absorber radiación infrarroja aquellos enlaces cuyo momento dipolar se modifique en función del tiempo durante la vibración, lo que quiere decir que la especie investigada debe tener momento dipolar. Según esto, en el espectro de una molécula diatómica homonuclear del tipo  $H_2$  o  $Cl_2$ , con momento dipolar nulo, no se harán visibles bandas. Para que tenga lugar una transferencia de energía, el enlace debe presentar un momento dipolar que cambie a la misma frecuencia que la radiación incidente [11]. En definitiva, se puede postular una regla de selección que indica que la absorción de radiación infrarroja por parte de una muestra, debe causar un cambio en el momento dipolar de los enlaces presentes, para así originar bandas en su espectro infrarrojo [13].

En relación con la anchura de las absorciones que se reflejan en el espectro infrarrojo de una especie, se verá que depende de varios factores. Esta anchura de banda puede verse

incrementada en gases por el efecto Doppler, por colisiones entre moléculas o por la vida finita de los diferentes estados involucrados en la transición. Para un sistema que cambia con el tiempo, al resolver la ecuación de Schrödinger los estados no van a tener energías bien definidas, lo que conducirá a un aumento del tiempo de vida. Se sabe que, cuanto menor es el tiempo de vida de un estado, menos definida quedará su energía [14].

La interacción de la radiación infrarroja con la materia se puede explicar, por tanto, en términos de cambios en los dipolos asociados con vibraciones y rotaciones. Las moléculas diatómicas presentan tres grados de libertad referidos a traslaciones y dos grados de libertad rotacionales. También los átomos pueden moverse relativamente unos y otros modificando la longitud del enlace o abandonando uno de ellos el plano en el que se encuentran. Estos movimientos describen tensiones y flexiones que, en conjunto, son llamadas vibraciones. Para una molécula diatómica, sólo una vibración que corresponde a la tensión y compresión del enlace es posible, por lo que cuenta como un grado de libertad vibracional. Las moléculas poliatómicas que contengan  $N$  átomos presentarán  $3N$  grados de libertad (ver Tabla1). Así, una molécula triatómica no lineal B-A-B tiene tres modos vibracionales correspondientes a dos movimientos de tensión y otro a flexión, mientras que una molécula triatómica lineal posee cuatro modos, dos de los cuales tienen la misma frecuencia y se dice que son degenerados.

**Tabla 1.** Grados de libertad de moléculas poliatómicas [15].

Tipo de grado de libertad	Lineal	No lineal
Traslacional	3	3
Rotacional	2	3
Vibracional	$3N - 5$	$3N - 6$
Total	$3N$	$3N$

Dos parámetros se han de considerar a la hora de explicar la frecuencia de los modos vibracionales de cualquier especie: (a) la rigidez del enlace existente entre átomos y (b) las masas de los átomos ubicados a cada extremo del enlace. Tomando la ley de elasticidad de Hooke, la rigidez de un enlace vendrá caracterizada por una constante de proporcionalidad denominada constante de fuerza,  $k$ . Como primera aproximación, se puede considerar que para enlaces triples  $k$  es tres veces superior a la de enlaces sencillos.

Si, además, se considera la masa reducida,  $\mu$ , los cálculos se simplifican al combinar las masas atómicas individuales:

$$(1/\mu) = (1/m_1) + (1/m_2) \quad [4.10]$$

donde  $m_1$  y  $m_2$  son las masas de los átomos ubicados en los extremos del enlace. Esta expresión también se puede escribir de manera más práctica del siguiente modo:

$$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) \quad [4.11]$$

Así, la ecuación que relaciona la constante de fuerza, la masa reducida y la frecuencia de absorción queda expresada por:

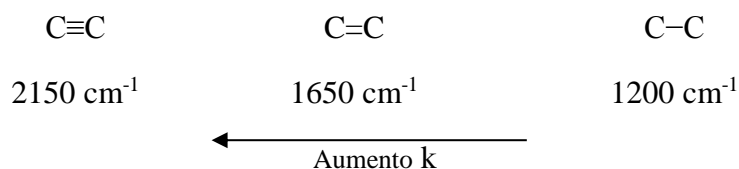
$$\nu = (1/2\pi) \sqrt{k/\mu} \quad [4.12]$$

A partir de esta ecuación [4.12], se infiere que una especie absorberá la radiación infrarroja incidente siempre que su frecuencia sea equivalente a la de uno de sus modos fundamentales de vibración. De esta manera que, si se aumenta el movimiento vibracional de una pequeña parte de la molécula, el resto no se va a ver afectado. La ecuación [4.12] se puede modificar para quedar expresada en número de onda. Se hace así referencia a las frecuencias de vibración de los enlaces, de modo que entonces se tiene que:

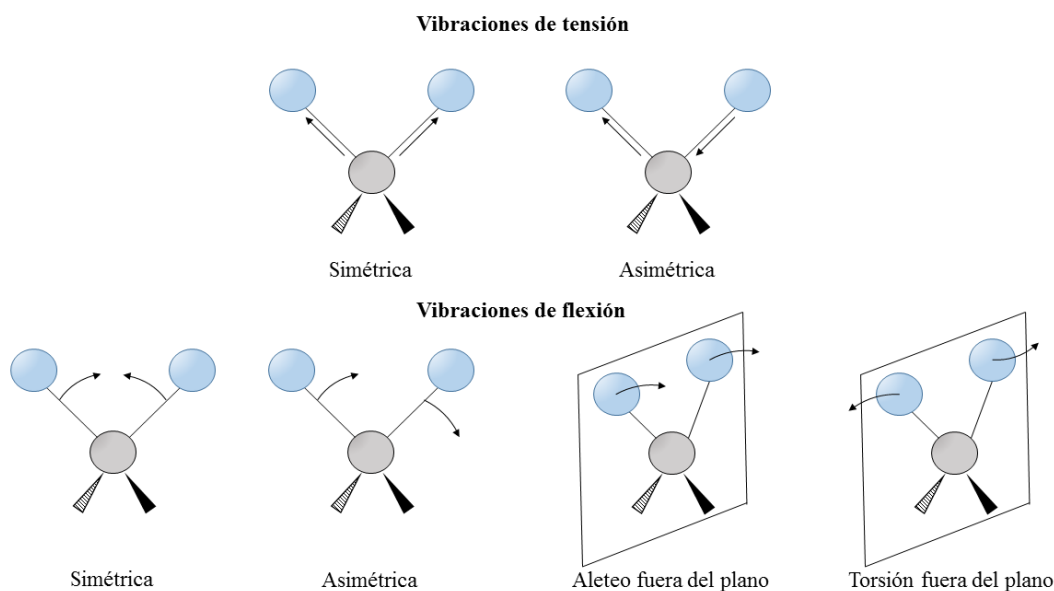
$$\bar{\nu} = (1/2\pi c) \sqrt{k/\mu} \quad [4.13]$$

siendo  $c$  la velocidad de la luz.

Según lo anteriormente descrito, se puede concluir que enlaces más fuertes van a tener una constante de fuerza  $k$  mayor y vibrarán a frecuencias más altas que los enlaces más débiles. Asimismo, los enlaces entre átomos de mayor masa reducida  $\mu$  vibrarán a menores frecuencias que los enlaces existentes entre átomos más ligeros. En general, los enlaces triples son más fuertes que los dobles o los sencillos y exhibirán mayores frecuencias de vibración (equivalente a mayor  $\bar{\nu}$ ) [11]:



Las vibraciones pueden involucrar un cambio en la longitud del enlace (vibraciones de tensión-contracción, estiramiento o *stretching*) o en el ángulo del enlace (flexiones o *bending*). Algunos enlaces pueden experimentar tensiones en el plano (simétricos) o fuera del plano (asimétricos). Si una especie posee átomos terminales diferentes tales como H-CN o Cl-CN, entonces los dos modos de vibración ya no serán simétricos o asimétricos y la cantidad de acoplamiento variará. Las vibraciones de flexión también contribuyen al espectro infrarrojo e incluyen flexiones simétricas (tijereteo o *scissoring*) y asimétricas (balanceo o *rocking*). En algunas especies complejas, los átomos de hidrógeno se podrán considerar aislados al estar enlazados a partes mucho compactas y más rígidas, originando, en este caso, vibraciones de flexión fuera del plano, simétricas (aleteo o *wagging*) o asimétricas (torsión o *twisting*). En la Figura 6 se representan diferentes modos de vibración.



**Figura 6.** Tipos de vibraciones.

Como ya se ha descrito, para que una determinada banda sea visible en el espectro infrarrojo de una especie, la absorción de radiación infrarroja debe provocar un cambio en el momento dipolar del enlace existente entre sus átomos. Cuanto mayor sea el cambio provocado, más intensidad se pondrá de manifiesto en esa banda de absorción. Especies que tienen enlaces simétricos poseen menos vibraciones activas en infrarrojo que las que tienen enlaces asimétricos [14], por lo que las vibraciones simétricas van a ser más débiles

que las asimétricas pues no siempre provocan un cambio en el momento dipolar. Por ejemplo, en la molécula de CO<sub>2</sub> el grupo carbonilo va a estar permanentemente polarizado debido a la diferencia de electronegatividad existente entre el carbono y el oxígeno, de modo que la vibración de tensión del enlace C=O hará que se incremente el momento dipolar, haciendo así que dicha vibración produzca una intensa banda de absorción en su espectro infrarrojo. Por su parte, las vibraciones que involucran a átomos pertenecientes a grupos de la tabla periódica muy separados, también producirán bandas muy intensas, mientras que enlaces del tipo C-C o N=N producirán bandas más débiles debido, una vez más, al pequeño cambio originado en su momento dipolar con la absorción de radiación infrarroja [14].

El infrarrojo medio, comprendido entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup>, resulta ser la zona más adecuada para el estudio de nanopartículas magnéticas recubiertas y funcionalizadas [16]. Esta zona se puede dividir en cuatro regiones: (a) la región comprendida entre 4000 y 2500 cm<sup>-1</sup>, donde las bandas observadas en los espectros infrarrojos de las diferentes especies se deben, generalmente, a tensiones de los enlaces O-H, C-H y N-H. En concreto, la tensión del enlace O-H produce una banda ancha en el rango comprendido entre 3700-3600 cm<sup>-1</sup>, mientras que la banda de tensión del enlace N-H se suele observar en el rango comprendido entre 3400-3300 cm<sup>-1</sup>. En ambos casos las bandas visualizadas son estrechas. La tensión del enlace C-H presente, por ejemplo, en compuestos alifáticos, origina bandas en el intervalo del espectro comprendido entre 3000-2850 cm<sup>-1</sup>. (b) Debido al elevado valor de la constante de fuerza, las absorciones debidas a enlaces triples se hacen visibles en la región del espectro comprendida entre 2500- 2000 cm<sup>-1</sup>. Así, las bandas características de los enlaces C≡C aparecen en el intervalo comprendido entre 2300 - 2050 cm<sup>-1</sup>, mientras que las del enlace C≡N se hacen visibles entre 2300 y 2200 cm<sup>-1</sup>. En esta zona también pueden aparecer bandas correspondientes a vibraciones de tensión de los enlaces X-H, siendo X un átomo pesado como el silicio. (c) En la zona del espectro comprendida entre 2000-1500 cm<sup>-1</sup> se van a encontrar vibraciones debidas a las tensiones de los enlaces C=C y C=O, siendo las bandas de vibraciones del enlace C=O más intensas que las de los enlaces C=C [14]. En esa región también se visualizan bandas debidas a vibraciones de tensión del enlace C=N. (d) Finalmente, en la región comprendida en el rango entre 1500-400 cm<sup>-1</sup>, denominada región de huella dactilar (*fingerprint region*), aparecen múltiples bandas de absorción características de cada compuesto en particular [17]. En concreto, en esta región se hacen visibles las bandas de

los enlaces M-O, siendo M un átomo pesado, tal es el caso de los átomos Fe o Ni presentes en las muestras que se preparan y que se investigan en esta tesis.

Para el registro de los espectros infrarrojos de las muestras preparados en el desarrollo de esta tesis se utilizó un espectrofotómetro IR-Prestige-21 Fourier Transform, que opera en el rango comprendido entre  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Ese dispositivo consta de un interferómetro de Michelson que, idealmente, divide el haz incidente en dos de igual intensidad y en el que uno es transmitido a un espejo en movimiento y el otro a un espejo fijo. Seguidamente, la luz reflejada por ambos espejos es devuelta al divisor del haz y el 50% de la misma se envía a un detector multicanal CCD (charged coupled device), que es el que, finalmente, registra las bandas espectrales [18].

Para su caracterización por espectroscopia infrarroja, una pequeña cantidad del polvo de las muestras a investigar se mezclaron en un mortero con bromuro potásico, KBr, haluro alcalino más utilizado en espectroscopia infrarroja por ser completamente transparente en la región del infrarrojo medio [11]. Es importante que la cantidad de muestra sea muy inferior a la que se pone de KBr, normalmente entre 2 – 3 mg de muestra por cada 200 mg de KBr es más que suficiente. Las mezclas se homogeneizaron empleando un mortero de ágata y, posteriormente, se prensaron en un troquel hasta obtener pastillas de 1 cm de diámetro y de un grosor de aproximadamente 1 mm. Si el grosor es excesivo se producirá un exceso de radiación dispersa, particularmente a valores de números de onda elevados (es lo que se llama el efecto Christiansen) [19]. Finalmente, las pastillas resultantes se depositaron en un portamuestras para llevar a cabo el registro del espectro infrarrojo de cada una de las muestras obtenidas.

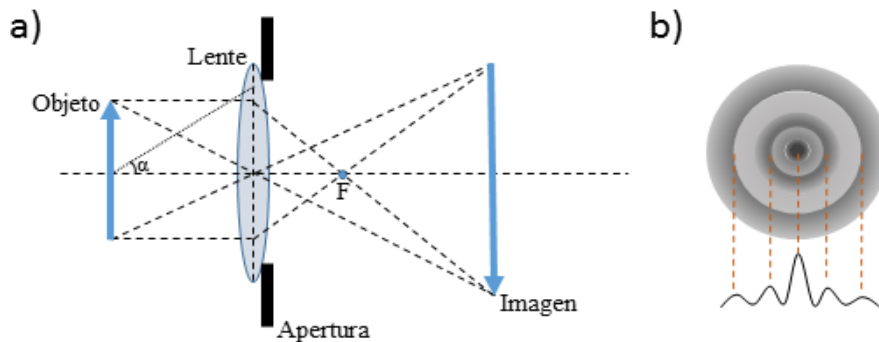
### **4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).**

La microscopía electrónica de transmisión se empleó para llevar a cabo el estudio del tamaño y de la morfología de las partículas constitutivas de las muestras sintetizadas y para poder observar el grosor de los recubrimientos, sobre todo, en el caso de muestras nanoparticuladas que se hubieran recubierto con éxito.

Mientras que la técnica de microscopía electrónica hace uso de un microscopio óptico con resolución de imagen de unos cientos nanómetros, un microscopio electrónico de barrido (SEM) solo alcanza unos pocos nanómetros. Las imágenes obtenidas en los diferentes microscopios son el resultado de las interacciones de los electrones con la

materia. Esto sucede en los microanalizadores por Sonda de Electrones (EPMA), en los analizadores por microsonda electrónica (EMPA) o en la microscopía Auger de barrido (SAM) [20]. En microscopía electrónica de transmisión (TEM) las imágenes se obtienen a partir de los electrones transmitidos al travesar la muestra investigada, de manera que, haciendo uso de lentes electromagnéticas, se alcanzan resoluciones comprendidas en el rango de varios angstroms o incluso de subangstroms [21]. Dado el escaso poder de penetración de los electrones en la materia, el grosor de la muestra va a ser esencial a la hora de llevar a cabo su estudio por esta técnica, siendo también aconsejable que ese grosor no sea superior a 100 nm [22].

En la Figura 7 se muestra el esquema de cómo un objeto se magnifica al utilizar una lente convexa [23]. Si la lente fuera perfecta sin aberraciones, por efecto de la difracción la imagen de un objeto puntual se vería en forma de una serie de anillos concéntricos (denominados discos de Airy) que muestran una mayor intensidad en la región central y menor en los anillos exteriores.



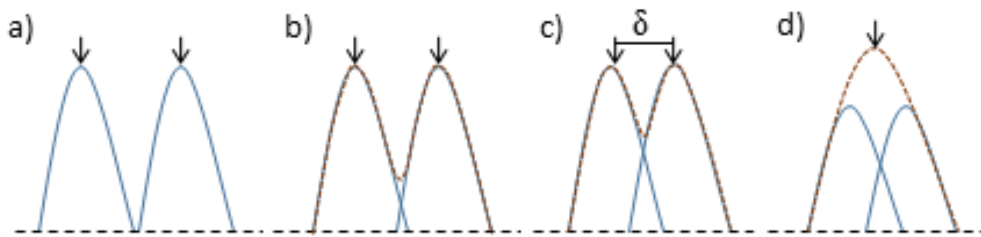
**Figura 7.** Formación de la imagen: (a) con una lente y (b) formación de los discos de Airy para la imagen de un objeto puntual.

Se habla del límite de resolución de un equipo cuando se alude a la distancia a la cual dos objetos puntuales se pueden representar como objetos independientes. En la Figura 8a se muestran los perfiles de intensidad resultantes al visualizar dos objetos puntuales que se encuentran alejados entre sí, pero sin superponerse entre ellos. Estos objetos puntuales estarán bien resueltos por el equipo, sin embargo, conforme se aproximan, sus perfiles de intensidad comienzan a sumarse y la intensidad de la imagen resultante es la suma de las intensidades de ambos, tal y como se muestra en la Figura 8b mediante una línea punteada, aun así, los objetos pueden seguir distinguiéndose. La distancia crítica  $\delta$  a la

que dos objetos puntuales pueden acercarse siempre que el equipo mantenga la capacidad de resolverlos de forma independiente, se conoce como criterio de Rayleigh y define lo que se conoce como el límite de resolución de un microscopio, supuesta la inexistencia de aberraciones y distorsiones del sistema óptico:

$$\delta = \frac{0.61 \cdot \lambda}{n \cdot \text{sen} \alpha} \quad [4.14]$$

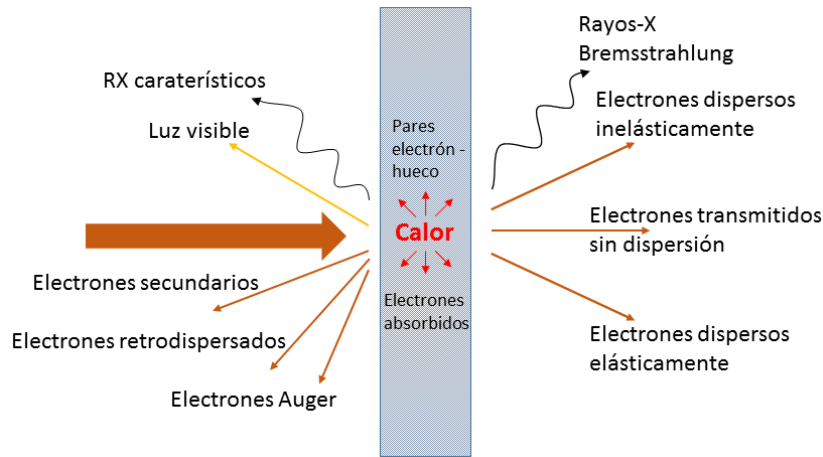
donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $n$  es el índice de refracción del medio existente entre el objeto y la lente, y  $\alpha$  es el semiángulo de captación de la lente. El producto  $n \cdot \text{sen} \alpha$  se conoce como la apertura numérica (AN) y es una cantidad adimensional que se utiliza para caracterizar los objetivos del microscopio [24]. En la Figura 8d se representa una situación que refleja una la distancia entre los objetos inferior a la crítica, de modo que el equipo no es capaz de visualizarlos como dos objetos diferentes.



**Figura 8.** Representación de la distancia crítica  $\delta$  para la que se cumple o no el criterio de Rayleigh.

Para la indentificación de dos imágenes puntuales, una mejor resolución implica una menor distancia  $\delta$ . De modo que, si se toma en consideración la ecuación [4.14], se hace evidente que es posible mejorar la resolución de un microscopio aumentando la apertura numérica ( $n \cdot \text{sen} \alpha$ ). Esto puede hacerse empleando un medio con mayor índice de refracción como, por ejemplo, utilizando líquidos que poseen un  $n$  mayor que 1. También es posible reducir el valor de la longitud de onda,  $\lambda$ , de la radiación incidente utilizando diferentes fuentes de iluminación. En caso de utilizar electrones, con una longitud de onda de 0.0025 nm, a 200 KV se consigue un incremento del límite de resolución considerable.

En la Figura 9 se muestran los tipos de radiación resultantes de la interacción de un haz de electrones con la materia, algunos ya se han descrito en el apartado 4.1 de este capítulo.



**Figura 9.** Interacción de un haz de electrones con la materia.

La emisión de electrones Auger o electrones expulsados de las capas atómicas más externas de la materia al recibir una energía previa originada por una excitación o ionización en una de las capas más internas, va a competir con la emisión de rayos X característicos, ya comentados en el apartado 4.1 de este capítulo [25].

Cuando la radiación atraviesa la materia se pueden generar: (a) electrones transmitidos sin dispersar, (b) dispersados elásticamente (sin pérdida de energía) y (c) dispersados inelásticamente (con pérdida de energía) que son los que van a permitir la obtención de las imágenes por TEM. De forma adicional, cabe indicar que, a partir del análisis de la pérdida de energía por los electrones transmitidos (EELS), también es posible obtener información química de una muestra.

En TEM no se utilizan los electrones retrodispersados, ni secundarios ni Auger, aunque los electrones secundarios si es posible utilizarlos en Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido (STEM) [26], los Auger en Espectroscopia de electrones Auger (AES) [27] y los retrodispersados en microsondas electrónicas (EPMA) [28]. Por su parte, la luz visible generada por la luminiscencia del cátodo puede utilizarse en TEM para el estudio de las propiedades ópticas de las muestras [29], aunque se utiliza más a menudo

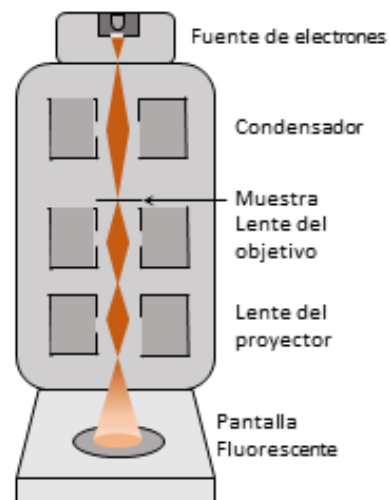
junto con otras técnicas como SEM o EPMA y para la investigación de muestras con mayor grosor.

Los electrones que atraviesan la muestra sin ser dispersados se denominan *haz directo*, que junto con los electrones que la atraviesan, siendo desviados, forman el haz transmitido. Como resultado se obtiene una distribución no uniforme de electrones que contiene toda la información estructural y química de la muestra investigada. En TEM, la distribución espacial de la dispersión se puede considerar como el contraste en la imagen de la muestra, mientras que la distribución angular proporciona el patrón de difracción. Se debe seleccionar la apertura o tamaño del detector de manera que sólo se seleccionen electrones que hayan sufrido una cierta desviación angular, de esa forma se podrá controlar la información adquirida de la imagen resultante [21].

Los rayos X generados no son de utilidad en TEM debido a que la muestra es demasiado fina como para generar señal suficiente. El calor generado tampoco tiene utilidad en TEM y podría llegar a alcanzar el punto de fusión de algunas muestras, como por ejemplo de muestras que contengan oro o plata, Au o Ag, dado que, a escala nanométrica, presentan un menor punto de fusión. En general, para muestras poco conductivas, la temperatura puede aumentar unos cientos de grados Celsius [23].

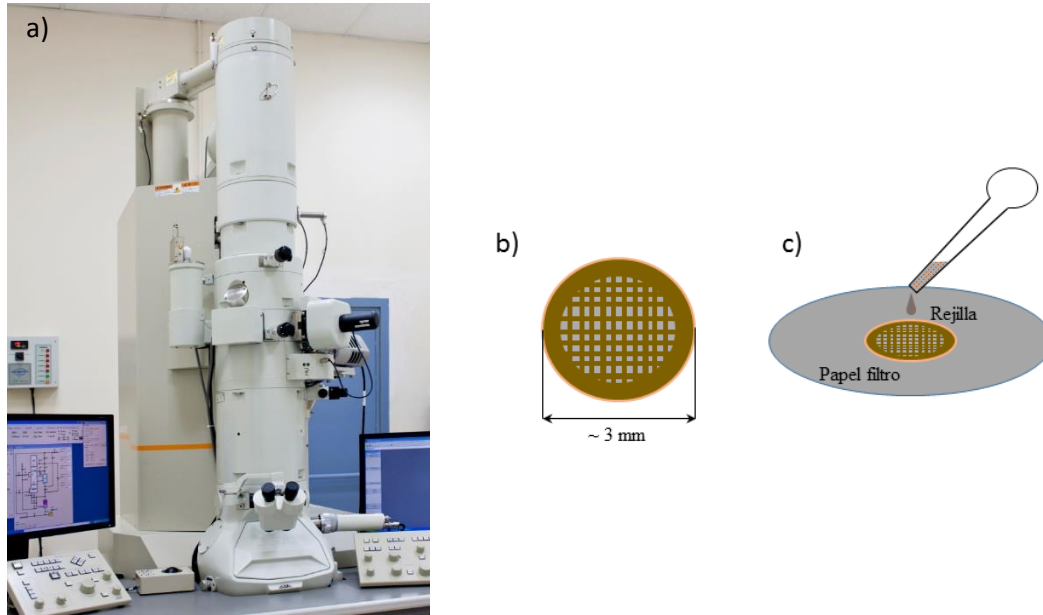
Como se muestra en la Figura 10, el haz de electrones incidente penetra en la muestra inferior a unos 100 nm de grosor, siendo en parte transmitidos. La imagen es magnificada mediante las lentes del objetivo y proyector, dando como resultado una imagen final que es la proyección en 2D de la misma.

**Figura 10.** Representación esquemática de un microscopio electrónico de transmisión



Las muestras obtenidas en esta tesis se analizaron en el ICTS Centro Nacional de Microscopia Electrónica de la UCM. Para llevar a cabo este estudio, una pequeña cantidad de muestra se depositó en un tubo de ensayo al que se añadió etanol o 1-butanol. A continuación, una gota de esta suspensión se puso sobre una rejilla de cobre o de níquel de unos 3 mm de diámetro que actúa como soporte. Esta rejilla está recubierta con una película de carbono que aporta dureza mecánica, estabilidad química y buena conductividad eléctrica. En ocasiones, esas rejillas pueden ser de oro, molibdeno, titanio, berilio o acero inoxidable. En general, el cobre es el elemento más común por ser un elemento químico no magnético. Para el estudio de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEM 2100 (ver Figura 11) de 0.25 nm de resolución que opera a 200 kV con cañón de electrones termoiónico de LaBe y sistema de microanálisis por XEDS. Este microscopio también incorpora un espectrómetro dispersivo por rayos X (XEDS) que permite realizar el análisis de la composición química de la muestra y la distribución elemental en su superficie.

El sistema XEDS utiliza como detector un semiconductor de silicio o germanio que permite el rápido procesamiento al generar pulsos de voltaje proporcionales a la energía de los rayos X incidentes. El detector de silicio es lo suficientemente compacto para encajar en el TEM y lo suficientemente sensible como para detectar todos los elementos de la tabla periódica por encima del litio [21]. Los rayos X característicos producidos por la interacción del haz de electrones de la TEM depositan su energía en el detector del semiconductor, donde los electrones son transferidos de la capa de valencia a la de conducción, creando así pares electrón-hueco y generando un pulso de carga proporcional a la energía de los rayos X. Este pulso es convertido a voltaje, siendo amplificado mediante un transistor de efecto de campo (FET), vuelto a amplificar e identificado electrónicamente por su energía específica. Las señales generadas por los detectores se envían a un sistema multicanal computarizado. Las cuentas en cada canal de energía se muestran posteriormente como un espectro o un perfil composicional cuantitativo, o incluso, como una imagen composicional o mapa.



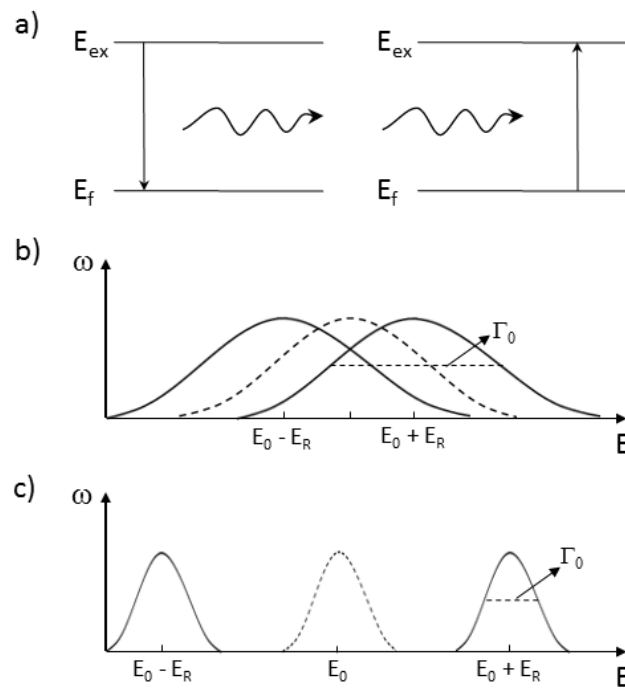
**Figura 11.** (a) Microscopio electrónico de transmisión JEM 2100 (CNME), (b) rejilla utilizada y (c) preparación de la muestra.

#### 4.4. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.

En 1958, R. L. Mössbauer descubrió el fenómeno denominado absorción (fluorescente) resonante de rayos gamma libres de retroceso [30] desde núcleos de  $^{191}\text{Ir}$ , lo que se conoce actualmente como efecto Mössbauer, que se define como la emisión y absorción resonante de rayos gamma por núcleos sin pérdida de energía debida al retroceso nuclear. Este efecto ha dado lugar a la técnica llamada espectroscopia Mössbauer que se utiliza para investigar las propiedades electrónicas, magnéticas y dinámicas de sólidos, líquidos e incluso gases [31]. Dado su montaje relativamente sencillo, la espectroscopia Mössbauer se ha empleado no sólo en física del estado sólido, sino también en física fundamental, química, geología, biología, industria y en muchos otros campos.

Como la energía de los núcleos está cuantizada, en la transición de un núcleo de un estado excitado a su estado fundamental se emite un fotón o cuanto gamma con energía  $E = \omega\hbar$ , ( $\hbar = h/2\pi$ ), donde  $\hbar$  es la constante de Planck. El valor de la energía más probable para un núcleo libre es igual a la diferencia de energías entre ambos estados:  $E_0 = E_{ex} - E_f$ . El proceso inverso es la absorción de un cuanto o fotón gamma con energía cercana a  $E_0$ . En la excitación de un grupo de núcleos idénticos en el mismo nivel

energético, la emisión posterior de energía se caracteriza por presentar una dispersión de valores alrededor de la media  $E_0$  (Figura 12). El retroceso causa el desplazamiento de la energía de la línea de emisión desde  $E_0$  hacia energías más bajas en una cantidad  $E_R$ , donde el fotón gamma contiene una energía de sólo  $E_\gamma = E_0 - E_R$ . Sin embargo, un efecto de retroceso también tiene lugar en el proceso de absorción, de manera que, para que el fotón sea absorbido por un núcleo se requiere una energía total  $E_\gamma = E_0 + E_R$ . Se logrará así la transición al estado excitado junto con el efecto de retroceso. El efecto Mössbauer no es posible que se dé entre átomos libres (en reposo) debido a la pérdida de energía por el retroceso.



**Figura 12.** (a) Emisión y absorción de radiación electromagnética. (b) Líneas de radiación y emisión óptica y (c) nuclear.

La forma de la línea de emisión mostrada en la Figura 12, es decir, la densidad de probabilidad de radiación de un fotón gamma con energía  $E$  viene dada por la ecuación de Breit-Wigner:

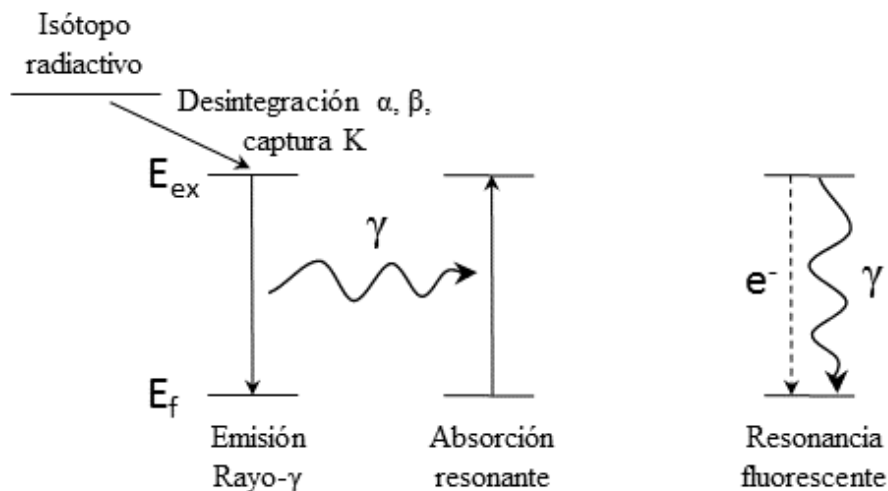
$$\omega(E) = \frac{1}{\pi} \frac{(\Gamma_0/2)}{(E-E_0)^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad [4.15]$$

Donde  $\Gamma_0$  es la anchura a media altura (FWMH) de la línea de emisión y corresponde a la incertidumbre de la energía del estado excitado del núcleo. El efecto de absorción resonante se observa sólo en los experimentos cuando las líneas de emisión y absorción se solapan. Por ello, la absorción resonante nuclear (o fluorescencia) es complicada de observar debido a que las energías nucleares de transición son relativamente altas, del orden de los 100 KeV, lo que supone hasta cinco órdenes de magnitud mayores que la anchura de la transición de los rayos gamma. Como consecuencia, las líneas de emisión y absorción son desplazadas unas con respecto a otras a gran distancia, unas  $10^5$  veces la anchura de la transición, lo que hace imposible la superposición entre las líneas de emisión y absorción. En la absorción resonante óptica las energías electrónicas de transición son mucho menores, de unos pocos eV, la energía de retroceso  $E_R$  es pequeña comparada con  $\Gamma_0$  y las líneas de emisión y absorción apenas se desplazan y pueden solaparse. Por tanto, la resonancia óptica tiene lugar en átomos no ligados (libres), pero en ellos no se detectará la absorción resonante nuclear ya que  $E_R \gg \Gamma_0$  [32].

Para compensar la energía de retroceso del núcleo, Mössbauer empleó un método basado en que los núcleos resonantes en la fuente y en el absorbente estaban ligados a cristales. Empleó fuentes radiactivas que emitían rayos gamma de 129 keV al estado fundamental del  $^{191}\text{Ir}$  y, al contrario, que en el experimento de Malmfors [33] realizado unos años antes, que había aumentado la temperatura del emisor y del absorbente para ensanchar la anchura de las líneas consiguiendo así el efecto contrario, Mössbauer redujo la temperatura al pensar que el enlace químico en el cristal podría jugar un papel decisivo en la energía de retroceso del núcleo, especialmente a bajas temperaturas. Tras el éxito de su experimento, Mössbauer concluyó que parte de la energía de retroceso del núcleo se traspasa al cristal en su conjunto, o lo que es lo mismo, a la energía vibracional de la red cristalina en vez de a un átomo emisor o absorbente. Dado que la masa del cristal en comparación con la de un simple átomo es mucho mayor, esa parte de la energía de retroceso será despreciable, mientras que el resto de la energía de retroceso será convertida en energía vibracional. Debido a que la energía de una determinada vibración de la red cristalina está cuantizada, siendo el fonón el cuanto de energía, en analogía con el fotón de la onda electromagnética [6], en la emisión y absorción de rayos gamma por parte de materiales duros como son, por ejemplo, los metales, existirá una mayor probabilidad de que los osciladores de la red no modifiquen el valor su energía vibracional (procesos de cero fonones). De modo que, para esta probabilidad conocida como el factor

Lamb-Mössbauer ( $f_{LM}$ ), la emisión y absorción de rayos gamma tiene lugar sin radiación [34].

Si un fotón con energía igual a la energía de resonancia incide sobre un núcleo que se encuentra en su estado fundamental (Figura 13) con una probabilidad dada por el factor  $f_{LM}$ , el fotón puede excitar el nivel de resonancia nuclear sin pérdida de energía debido al retroceso. Transcurrido el tiempo de vida media de este estado, el núcleo regresa a su estado fundamental emitiendo un fotón o expulsando un electrón con probabilidades  $1/(1+\alpha)$  y  $\alpha/(1+\alpha)$ , respectivamente, donde  $\alpha$  es el coeficiente de conversión interna o proceso por el que un núcleo excitado al regresar a su estado fundamental, en vez de emitir un fotón, transfiere la energía directamente a uno de sus electrones situado en los orbitales y es expulsado [25]. Para la mayoría de los isótopos Mössbauer,  $\alpha$  es significativamente mayor que 1, por lo que el proceso dominante en la desexcitación es el proceso de conversión interna. El limitado camino medio libre de los electrones de conversión interna define una profundidad de escape de tan sólo unos nanómetros.



**Figura 13.** Absorción resonante nuclear de rayos gamma. Se muestra la desintegración nuclear vía emisión  $\alpha$ ,  $\beta$  o captura radiactiva, según el isótopo. A la derecha se muestra la desexcitación vía emisión de un fotón gamma o por conversión interna a partir de la emisión no radiactiva de un electrón.

Mediante la detección de los electrones de conversión interna (espectroscopia Mössbauer de electrones de conversión, CEMS) se puede obtener información acerca de las

propiedades electrónicas y magnéticas de la superficie de la muestra de un material y de la energía de los electrones expulsados. De hecho, la espectroscopia Mössbauer presenta alta sensibilidad a cambios de energía, del orden de  $10^{-8}$  eV, y una exactitud extrema en el ajuste (del orden de  $\sim 10^{-13}$ ).

El efecto Mössbauer se ha observado en cerca de 100 transiciones nucleares correspondientes a unos 80 núclidos distribuidos en 43 elementos [34], de los cuales 20 han demostrado ser apropiados para aplicaciones prácticas. Entre estos elementos (ver Figura 14) se encuentran el hierro y el níquel, elementos constitutivos de las muestras que se preparan en esta tesis.

Número de isótopos en los que se ha observado el efecto Mössbauer

Número de transiciones Mössbauer observadas

1																	18	
H													B	C	N	O	F	He
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ga	Ge <sup>2</sup>	As	Se	Br	Kr <sup>1</sup>	
K <sup>1</sup>	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn <sup>1</sup>	Fe <sup>2</sup>	Co <sup>1</sup>	Ni <sup>1</sup>	Cu <sup>1</sup>	Zn <sup>1</sup>	In	Sn <sup>2</sup>	Sb <sup>1</sup>	Te <sup>1</sup>	I <sup>2</sup>	Xe <sup>2</sup>	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc <sup>1</sup>	Ru <sup>2</sup>	Rh	Pd	Ag	Cd	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Cs <sup>1</sup>	Ba <sup>1</sup>	La <sup>1</sup>	Hf <sup>4</sup>	Ta <sup>2</sup>	W <sup>7</sup>	Re <sup>1</sup>	Os <sup>6</sup>	Ir <sup>4</sup>	Pt <sup>2</sup>	Au <sup>1</sup>	Hg <sup>1</sup>	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac																
			Ce <sup>1</sup>	Pr <sup>1</sup>	Nd <sup>2</sup>	Pm <sup>1</sup>	Sm <sup>6</sup>	Eu <sup>4</sup>	Gd <sup>9</sup>	Tb <sup>1</sup>	Dy <sup>6</sup>	Ho <sup>1</sup>	Er <sup>5</sup>	Tm <sup>1</sup>	Yb <sup>6</sup>	Lu <sup>1</sup>		
			Th <sup>1</sup>	Pa <sup>1</sup>	U <sup>3</sup>	Np <sup>1</sup>	Pu <sup>1</sup>	Am <sup>1</sup>	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw		

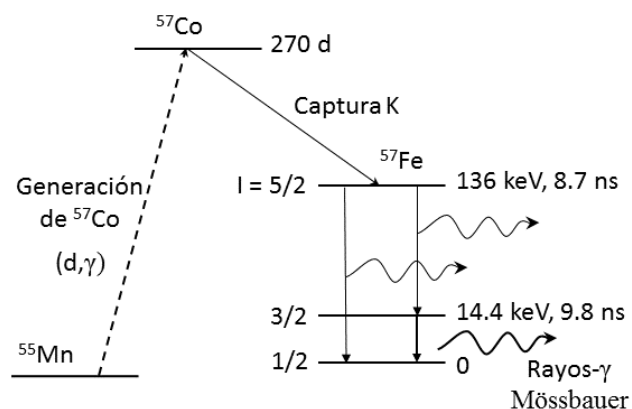
**Figura 14.** Tabla periódica de los elementos químicos. En blanco, elementos en los que se ha observado el efecto Mössbauer [34][35].

Para obtener el espectro Mössbauer de una muestra determinada en los experimentos de transmisión, la fuente radiactiva se mueve periódicamente con velocidades controladas,  $+v$  hacia y  $-v$  alejándose del absorbente. El movimiento modula la energía de los fotones gamma que llegan al absorbente por el efecto Doppler  $E_\gamma = E_0(1 + v/c)$ . Alternativamente, la muestra puede moverse manteniendo la fuente fija. Los rayos gamma transmitidos son registrados con un contador gamma como función de la velocidad Doppler, generándose así el espectro Mössbauer,  $T(v)$ . La cantidad de absorciones resonantes vendrán determinadas por la superposición de las líneas de emisión y absorción desplazadas. Un mayor solapamiento produce una menor

transmisión, de forma que la resonancia máxima se produce cuando las líneas de emisión y absorción solapan completamente. Asimismo, cuando los valores de  $E_\gamma$  de la fuente y del absorbente coinciden a una velocidad dada, la absorción resonante presentará un máximo y el número de cuentas en el detector será mínimo. De esta manera se obtiene el espectro Mössbauer que representa la intensidad transmitida frente a la velocidad Doppler entre la fuente y el absorbente o la energía efectiva del rayo gamma. Como se mostró en la Figura 13, también es posible obtener espectros de emisión. En este caso, la fuente radiactiva se difunde en el material a estudiar o de retro-dispersión a partir de la detección de la radiación reemitida por el material tras la absorción resonante.

Para que tenga lugar la absorción gamma ( $\gamma$ ) resonante, la radiación  $\gamma$  debe emitirse por un núcleo fuente del mismo isótopo que el explorado en el absorbente, que normalmente es un isótopo estable. Para obtener este núcleo en estado metaestable se utiliza un isótopo padre de vida media larga: (a) que, en su desintegración, emita rayos  $\gamma$  Mössbauer con una energía relativamente baja para asegurar que la energía de retroceso no exceda a la energía requerida para lograr el desplazamiento del átomo de su posición en la red, (b) que presente una línea de emisión estrecha (alta resolución) y (c) que su probabilidad de emisión libre de fonones sea alta. El  $^{57}\text{Co}$  cumple con todos estos requisitos (ver Figura 15) [32], con una vida media de 270 días y que decae vía captura electrónica en el isótopo  $^{57}\text{Fe}$  que, con su transición de 14.4 keV, es el núclido más empleado en espectroscopia Mössbauer.

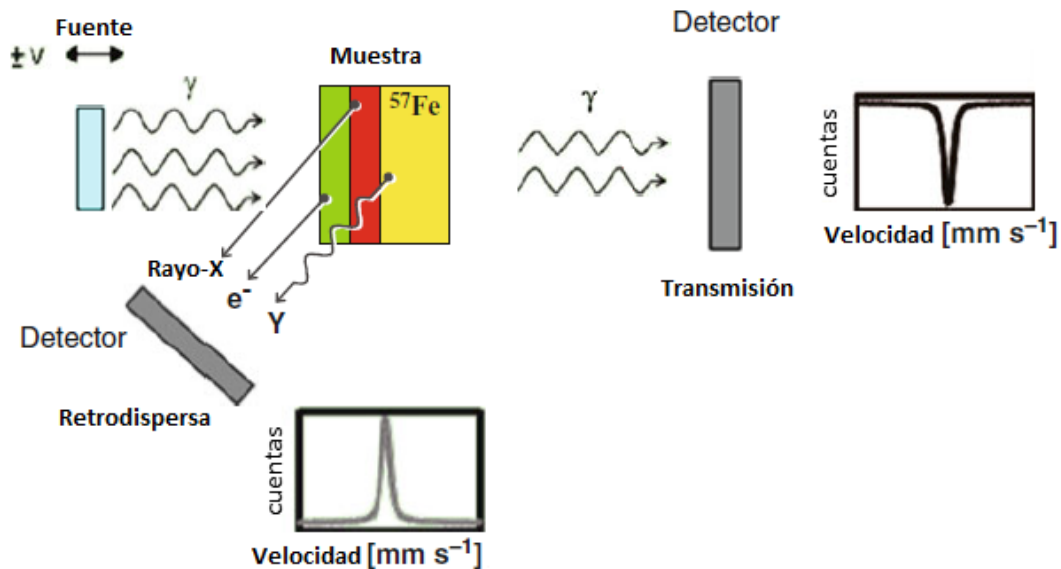
**Figura 15.** Esquema de desintegración del  $^{57}\text{Co}$ . Se añade el número cuántico de espín y la vida media. La línea punteada es la generación de  $^{57}\text{Co}$  por la reacción de  $^{55}\text{Mn}$  con deuterones que resulta en la emisión de fotones.



En la Figura 16 se muestra la geometría de medida del espectro Mössbauer. El detector puede ser un detector de centelleo, un contador proporcional o un detector de material semiconductor. El grosor óptimo en el caso de hierro puro es de unos 20  $\mu\text{m}$ , aproximadamente  $0.16 \text{ mg/cm}^2$  del isótopo  $^{57}\text{Fe}$ . El grosor óptimo es el resultado del compromiso entre la necesidad de operar con un absorbente fino y de obtener un efecto de absorción fuerte. El espectro de resonancia más simple se representa por una línea que sigue una función Lorentziana:

$$I(v) = I(\infty) \left[ 1 - \frac{a}{1 + 4/\Gamma^2 (v - C)^2} \right] \quad [4.16]$$

donde C es una constante que tiene en cuenta que las líneas de absorción y emisión están normalmente desplazadas una respecto de la otra. Cuando la absorción es máxima, se obtiene un mínimo en la intensidad de la radiación que se transmite a través del absorbente. El desplazamiento del centro de gravedad del espectro Mössbauer puede estar causado por: (a) la diferencia entre las energías de los estados fundamentales de la fuente y el absorbente, (b) la temperatura, (c) el desplazamiento isomérico diferente de la fuente y el absorbente y (d) las diferencias en las interacciones hiperfinas para grupos de átomos.



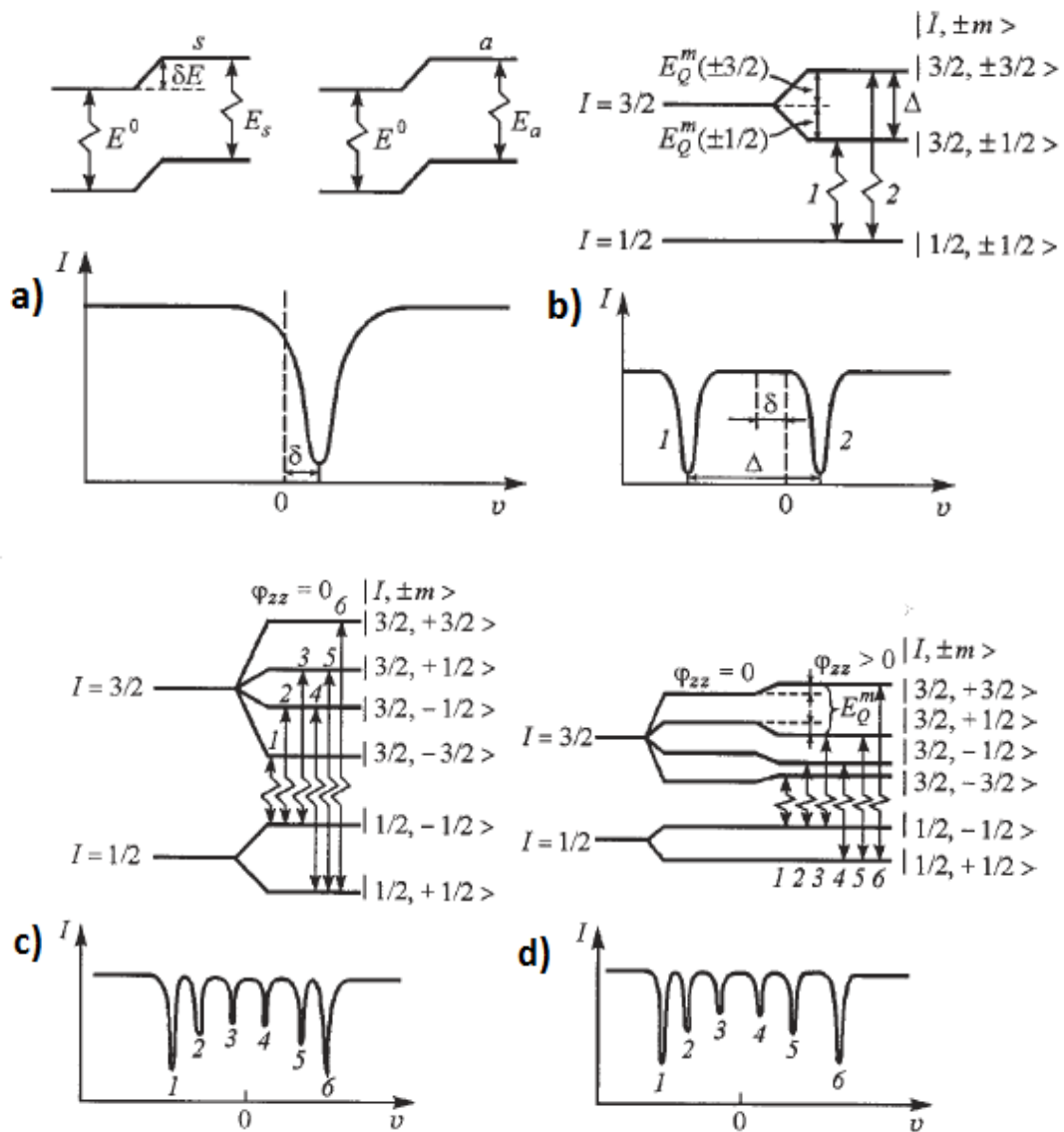
**Figura 16.** Ilustración esquemática de la geometría de medida de un espectrómetro Mössbauer [34].

Los niveles de energía nucleares se modifican por los campos eléctricos y magnéticos a los que está sujeto el núcleo y que se originan a partir de los electrones ubicados en los orbitales atómicos. También puede existir una menor contribución al campo eléctrico de iones lejanos en la red. Un campo magnético externo lo suficiente alto podría también contribuir. Todos estos efectos se denominan interacciones hiperfinas que surgen de la interacción del dipolo magnético del núcleo con el campo magnético y del momento eléctrico cuadrupolar con el campo eléctrico [36]. La espectroscopia Mössbauer utiliza el efecto Mössbauer para observar las interacciones hiperfinas en el estudio del medio que rodea al núcleo. Estas interacciones hiperfinas son fundamentalmente tres (ver figura 17) [37]:

- La interacción del dipolo eléctrico que causa el desplazamiento isomérico o desplazamiento de todo el espectro de resonancia.
- La interacción del cuadrupolo eléctrico, que causa la división cuadrupolar de las líneas espectrales.
- La interacción del dipolo magnético, que causa la división de las líneas espectrales por el efecto Zeeman.

Tanto el desplazamiento isomérico como el desdoblamiento cuadrupolar se deben a las interacciones eléctricas hiperfinas. El desplazamiento isomérico se utiliza en sólidos para abordar el estudio de su estructura electrónica y proporciona información acerca del carácter de un enlace químico, estado de oxidación, estado de espín, electronegatividad de un ligando, número de coordinación, etc. El momento cuadrupolar surge de la distribución de carga no uniforme. La interacción de cuadrupolo eléctrico es fundamentalmente una interacción del momento cuadrupolar con el gradiente del campo eléctrico generado por las cargas eléctricas que rodean al núcleo. El desdoblamiento cuadrupolar en el espectro Mössbauer se observa en núcleos con espín mayor que  $1/2$ , sin simetría esférica. Todos los núcleos Mössbauer poseen momento cuadrupolar mayor que cero en su estado fundamental, en su estado excitado o en ambos [38]. La interacción magnética hiperfina se puede describir como campo magnético efectivo, suma del campo magnético local en la red del núcleo Mössbauer debido a su ordenamiento magnético en la muestra investigada o a la presencia de un campo magnético externo aplicado con el campo magnético hiperfino producido por los propios electrones del átomo Mössbauer. Cabe indicar que la condición necesaria para que exista un campo magnético hiperfino es

que el átomo posea un momento magnético debido a la presencia en el mismo de electrones desapareados [37].



**Figura 17.** (a) Desplazamiento y división de los niveles de energía de núcleos de  $^{57}\text{Fe}$  y espectro Mössbauer de transmisión con desplazamiento isomérico, (b) interacción de cuadrupolo eléctrico, (c) interacción de dipolo magnético y (d) interacción de dipolo magnético y cuadrupolo combinadas [32].

La técnica de espectroscopia Mössbauer se utiliza hoy en la investigación que se realiza en los ámbitos de la ciencia y de la tecnología. La apariencia del espectro Mössbauer está directamente relacionada con la estructura real del material investigado. Así, las

interacciones hiperfinas dependen del medio en el que esté situado el átomo constitutivo de la muestra en estudio y, a partir de su cuantificación, se obtiene información química, estructural y magnética. Por ejemplo, es posible observar cambios en la densidad electrónica existente alrededor del núcleo de ese átomo. Compuestos en los que los estados de oxidación y el tipo de coordinación de los átomos no están claros, también es posible examinarlos mediante la espectroscopia Mössbauer. Los datos de desplazamiento isomérico pueden proporcionar información de los enlaces covalentes e iónicos, de las propiedades electrónicas de compuestos intermetálicos, inorgánicos y organometálicos, así como de la naturaleza de los enlaces en sólidos. A altas presiones se puede investigar las transformaciones de estado sólido y cambios en los enlaces químicos. Con materiales magnéticos se puede obtener información del tipo de magnetismo, dependencia con la temperatura de la magnetización espontánea, así como su ordenamiento y estructura magnética. La medida del campo hiperfino permite investigar las fluctuaciones magnéticas que tienen lugar en compuestos de hierro de pequeñas dimensiones [38].

Los espectros Mössbauer de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (urea) que se prepararon en el desarrollo de esta tesis fueron registrados y analizados por el Dr. José F. Marco en el Instituto de Química Física Rocasolano (IQFR, CSIC). Estos espectros se registraron a temperatura ambiente y a 33K usando un espectrómetro convencional de aceleración constante que incorpora una fuente de  $^{57}\text{Co}$ (Rh) y un criostato de ciclo cerrado de He. La escala de velocidades se calibró usando una lámina de  $\alpha$ -Fe (6  $\mu\text{m}$ ) y los desplazamientos isoméricos se refirieron al centroide del espectro del  $\alpha$ -Fe a temperatura ambiente.

## **4.5. ESTUDIOS DE COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO.**

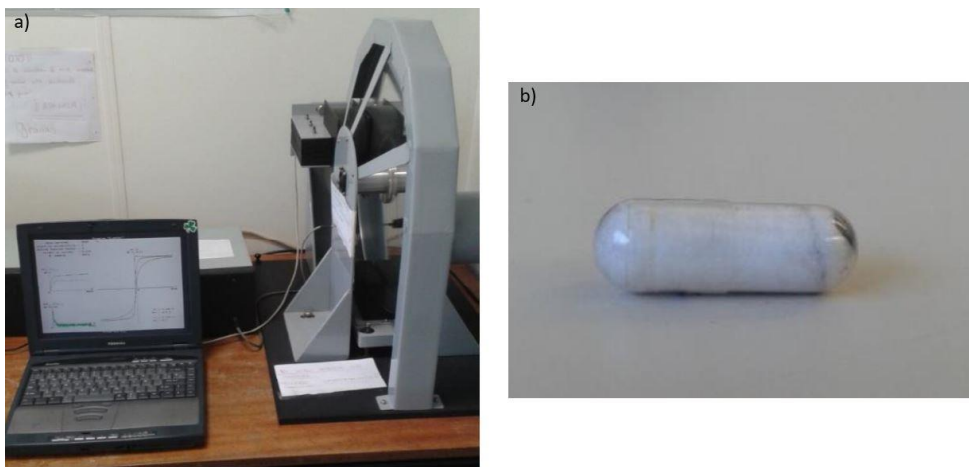
### **4.5.1. Medidas de coercitividad.**

Con el objeto de determinar el carácter magnético de las muestras sintetizadas se realizaron medidas de magnetización (M) en función de la intensidad del campo magnético aplicado (H).

La práctica más habitual para realizar este tipo de variaciones (M vs. H) es medir ciclos de histéresis con un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) [39]. En este dispositivo se coloca una muestra que oscila dentro de las piezas polares de un electroimán y las bobinas secundarias miden la magnetización de la muestra. Las curvas de magnetización

remanente se registran habitualmente por el método de magnetización gradual, en el que la magnetización remanente se determina utilizando un electroimán y, posteriormente, se mide haciendo uso de un magnetómetro [40].

Todas las medidas de  $M$  vs.  $H$  se realizaron a temperatura ambiente, utilizando un espectrómetro de coercitividad desarrollado por la universidad de Kazan (Coercitivity Spectrometer J-meter) [41][42]. Este espectrómetro se diseñó para el estudio de minerales ferromagnéticos contenidos en rocas y sedimentos a partir de las medidas de curvas de ciclos de histéresis magnética y de magnetización remanente. El elemento principal del J-meter es un magnetómetro de pulso constituido por una serie de bobinas de captación que generan un pulso de fuerza electromotriz (FEM) inducido por el campo magnético de una muestra que se mueve a una velocidad alta y constante más allá de las bobinas. La muestra en polvo se deposita en el interior de una pequeña cápsula de gelatina, que se rellena con algodón para asegurar su inmovilidad durante la medida. La contribución diamagnética del algodón y la cápsula es despreciable. La cápsula se coloca en un alojamiento cerca del borde de un disco de plexiglás de 1 cm de grosor y 50 cm de diámetro que, por medio de un motor eléctrico, gira a una velocidad constante de 1050 rpm (ver Figura 18). Para su magnetización, la muestra recorre una trayectoria circular entre los polos del electroimán



**Figura 18.** (a) Coercivity Spectrometer J-meter y (b) cápsula de gelatina de medida.

Tal y como describen Enkin y col. [40], un conjunto de bobinas se montan directamente en las piezas polares con geometría similar a la utilizada en VSM. El conjunto de bobinas está diseñado para presentar un área nula al campo aplicado, de manera que la sensibilidad

sólo corresponde a la magnetización de la muestra. En el interior del campo la magnetización inducida en la muestra se mide como pulsos de FEM inducidos en el conjunto de bobinas, denominado “*canal  $J_i$* ”; mientras que la magnetización remanente se mide con un segundo conjunto de bobinas, denominadas “*canal  $J_r$* ”, que está situado alejado del electroimán y rodeado por un blindaje de tres capas de  $\mu$ -metal (campo residual por debajo de  $\sim 30$  nT). La respuesta generada por la vibración del instrumento se atenúa colocando la bobina que mide el *canal  $J_r$*  y su blindaje sobre una plataforma pesada y amortiguada. En general, el *canal  $J_i$*  es más ruidoso que el *canal  $J_r$* , aunque los parámetros de coercitividad quedan bien definidos.

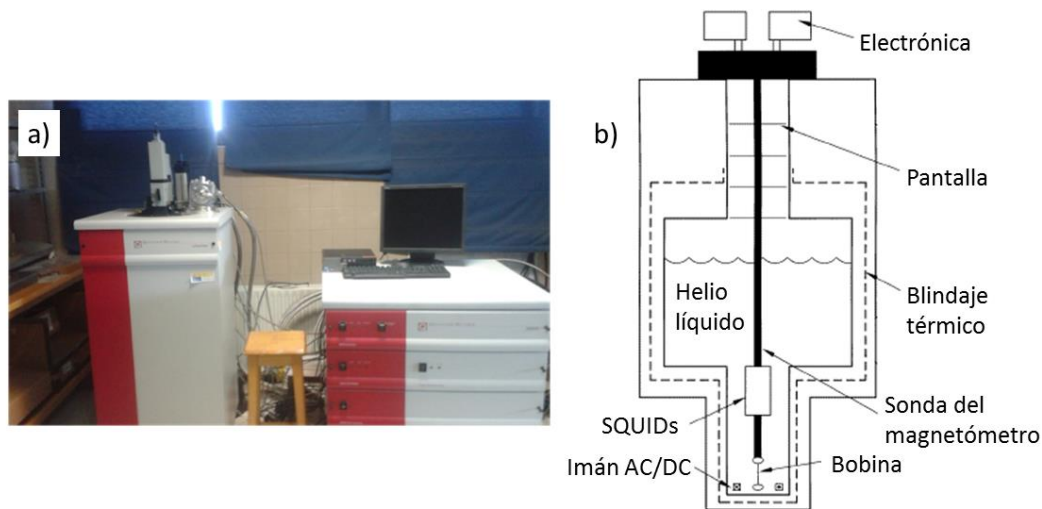
Tanto la magnetización inducida como la remanente son medidas en cada rotación del disco. El campo electromagnético se va incrementando lentamente hasta 500 mT y después se reduce hacia la polaridad opuesta (-500 mT). Así, se van realizando mediciones prácticamente continuas del ciclo de histéresis con el *canal  $J_i$*  de magnetización inducida y la magnetización remanente con el *canal  $J_r$* . La combinación de un magnetómetro de pulso y un electroimán conduce a un sistema simple (económico) y robusto para el registro de curvas de magnetización. Es importante señalar que el ciclo de histéresis producido por el J-meter es la suma de numerosos ciclos menores y una sola medida como se hace con VSM. A pesar de las diferencias en la metodología, las curvas obtenidas no difieren en gran medida. Finalmente, cabe señalar que el J-meter se denomina espectrómetro de coercitividades porque es particularmente adecuado para medir la curva de adquisición de magnetización remanente con sensibilidad y resolución suficientes que permiten tomar la derivada que define el espectro de coercitividad.

#### **4.5.2. Medidas de susceptibilidad magnética a partir de curvas ZFC/FC.**

Existen varias formas de medir en una muestra los valores de las temperaturas de transición desde un estado ferromagnético a otro superparamagnético; a partir de curvas de M frente a H/T, siendo M la magnetización, H la intensidad del campo magnético aplicado y T la temperatura, a partir de medidas de  $M_R/M_S$  frente a la temperatura, donde  $M_R$  es la magnetización remanente y  $M_S$  la magnetización de saturación, o a partir de las medidas de susceptibilidad magnética de la muestra con enfriamiento sin campo magnético aplicado, *Zero Field Cooling* (ZFC) y con campo magnético aplicado, *Field Cooling* (FC).

En la introducción de esta tesis se ha indicado que a partir de las curvas de ZFC/FC, registradas a diferentes temperaturas, se obtienen es posible determinar las temperaturas de bloqueo ( $T_B$ ) y de irreversibilidad ( $T_{irr}$ ). En ZFC, la temperatura se va reduciendo en ausencia de campo magnético aplicado, con lo que, a bajas temperaturas, se va produciendo el cambio del estado ferromagnético a superparamagnético. Después se aplica un campo magnético y se va incrementado la temperatura, se obtiene así la curva ZFC. Se observa un momento diamagnético causado por un blindaje creado por la circulación de supercorrientes, que representa la expulsión de flujo magnético del material [43]. En FC, se aplica un campo magnético a altas temperaturas y se va realizando la toma de datos conforme la temperatura se disminuye. En este caso, se observa un momento diamagnético debido a la expulsión parcial del flujo magnético total, denominada fracción Meissner [44].

Las medidas ZFC/FC de algunas de las muestras obtenidas se realizaron en un magnetómetro tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Quantum Design MPMS XL (Figura 19), que opera en un rango de temperaturas entre 2 y 350 K, con campos magnéticos aplicados desde 10 Oe hasta 50 kOe y que utiliza Helio líquido que aísla la cámara central para el control de la temperatura. Estos magnetómetros son los más utilizados debido a su alto nivel de automatización y fiabilidad, así como a la carencia de alternativas comerciales. Los magnetómetros SQUID no miden directamente los momentos magnéticos, sino que leen la corriente excitada en el ciclo superconductor (denominado transformador de flujo) a partir del cambio de flujo magnético que se produce al recorrer el ciclo [45]. En su cámara central el sensor SQUID se coloca en un medio protegido, normalmente en blindaje de niobio aislado en un baño de helio líquido que facilita el control de la temperatura y suficientemente alejado de la muestra para evitar su calentamiento. Para la obtención de las curvas se aplicó un campo de 1000 Oe. Las muestras en polvo se introdujeron en cápsulas, que fueron depositadas en el alojamiento de la cámara central del magnetómetro para llevar a cabo las correspondientes medidas.



**Figura 19.** (a) Magnetómetro SQUID Quantum Design MPMS XL (IMA-UCM) y (b) representación esquemática del sistema SQUID [46].

#### 4.6. ENSAYOS DE EVALUACIÓN DEL POTENCIAL DE USO DE ALGUNAS DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS.

##### 4.6.1. Espectroscopia Ultravioleta - Visible (UV-Vis).

Como técnica, la espectroscopia ultravioleta-visible se utilizó en los ensayos en los que se abordaba la cuantificación del contenido en cationes  $\text{Cu}^{2+}$  adsorbidos por muestras de ferrita de níquel recubiertas con sílice y funcionalizadas con diferentes silanos.

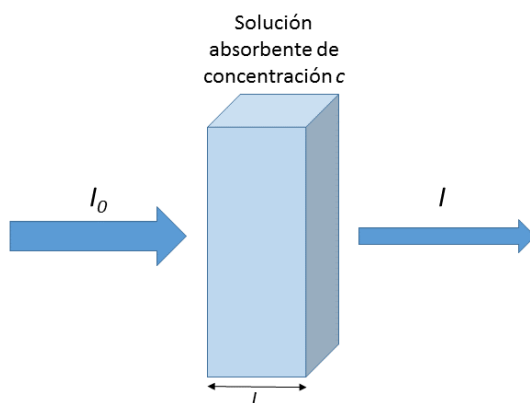
Cada especie es capaz de absorber ciertas frecuencias características de la radiación electromagnética. En este proceso se transfiere energía a la muestra y esto da como resultado una atenuación del haz incidente de acuerdo con la ley de absorción conocida como ley de Beer-Lambert, que informa cuantitativamente acerca de la dependencia de la atenuación de la radiación en función de la concentración de las especies absorbentes y de la longitud del camino recorrido. Conforme la radiación electromagnética va atravesando un medio que contenga un analito absorbente, su intensidad disminuye cuando el analito va siendo excitado. Para una concentración dada de este analito, a mayor distancia recorrida por la radiación mayor será su atenuación, al igual que sucede a mayor concentración de absorbente para una longitud de camino recorrido dada. También cabe

señalar que, en base a las propiedades de algunas especies, algunas absorben más que otras.

Cuando una muestra de un material es excitada por radiación ultravioleta (200-350 nm), visible (350-700 nm) o del infrarrojo cercano (700-1000 nm) pueden ocurrir tres tipos de transiciones. En la región UV y visible, la excitación provoca que un electrón situado en un orbital molecular o atómico de baja energía absorba toda la energía del fotón incidente, siendo así promovido a un orbital de energía superior. Para que esta energía sea absorbida por la muestra, la energía del fotón incidente,  $h\nu$ , debe coincidir con la diferencia de energía entre los orbitales involucrados en la transición. Adicionalmente a las transiciones electrónicas, las especies exhiben transiciones vibracionales y rotacionales. En concreto, las transiciones vibracionales ocurren porque una especie tiene numerosos niveles de energía o estados vibracionales asociados con sus enlaces. En el caso de irradiar la muestra con un haz de fotones de numerosas longitudes de onda, la muestra absorberá todas las longitudes de onda que sean coincidentes en energía con la que existe entre estados vibracionales. En el caso de muestras diluidas la banda de adsorción es debida a las transiciones vibracionales y rotacionales que se han descrito.

En la Figura 20 se muestra el esquema de un haz de radiación monocromático que atraviesa una solución absorbente de grosor  $l$  cm y concentración  $c$  moles por litro. Debido a las interacciones entre los fotones y partículas absorbentes, la intensidad del haz disminuirá de un valor  $I_0$  a otro  $I$ . Se define entonces la transmitancia,  $T$ , de la solución como la fracción de intensidad incidente transmitida por la solución, que habitualmente se expresa en porcentaje.

$$T = I/I_0 \quad [4.17]$$



**Figura 20.** Atenuación de un haz de radiación por una solución absorbente.

La absorbancia,  $A$ , de una muestra en disolución está relacionada con la transmitancia por su logaritmo, tal y como se expresa en la ecuación [4.18], de modo que la absorbancia aumenta si la transmitancia disminuye.

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \log \frac{I_0}{I} \quad [4.18]$$

En una medida real de la transmitancia y de la absorbancia, al estar la solución en el interior de una pequeña cubeta, tendrán lugar pérdidas por reflexión y dispersión en las paredes de la cubeta y por las partículas en la solución [47]. Para compensar estos efectos, se efectúa una medida de fondo, es decir, solamente del solvente, y se compara con la de la solución, de manera que la absorbancia de la solución se puede expresar como:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \approx \log \frac{I_{\text{solvente}}}{I_{\text{solución}}} \quad [4.19]$$

donde  $I_0$  se puede aproximar a la intensidad del haz que atraviesa el solvente, o blanco, e  $I$  a la intensidad de la solución.

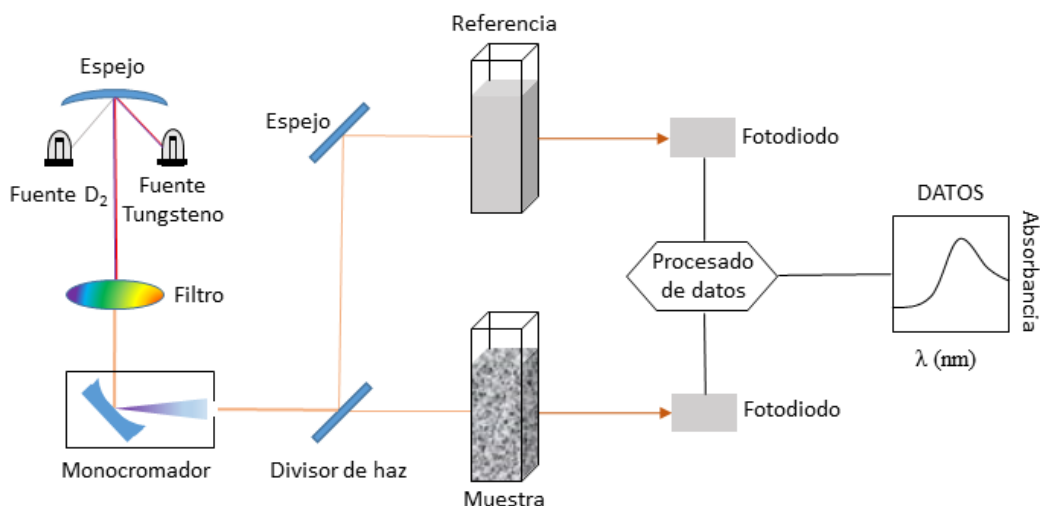
De acuerdo con la ley de Beer, la absorbancia es directamente proporcional a una constante denominada absorptividad. Dado que la absorbancia es adimensional, la absorptividad debe tener unidades que cancelen las de  $l$  y  $c$ . En el caso de que estas unidades sean  $l$  [cm] y  $c$  [mol·L<sup>-1</sup>], la absorptividad tendrá unidades de mol·g<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>, esta constante se denomina también constante de absorción molar o absorptividad molar, y se representa como  $\varepsilon$  [L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]. La absorbancia se expresa entonces como:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad [4.20]$$

De esta forma, si se conoce la transmitancia y la concentración se puede calcular la absorptividad. O si se conoce  $\varepsilon$ ,  $l$  y  $A$ , es posible calcular  $c$ . En todo caso, la absorptividad es una propiedad inherente a la composición de una solución, al solvente y a la temperatura [48].

El espectro de absorción de una especie es una gráfica que muestra su absorbancia frente a la longitud de onda, aunque también, en ocasiones, se representa frente al número de onda o la frecuencia. Los instrumentos espectroscópicos en la región del UV y visible están equipados con un monocromador que aísla la longitud de onda deseada para que sólo la banda de interés sea detectada y medida. De esta manera, se incrementa tanto la selectividad como la sensibilidad del espectrómetro.

Tal como se muestra en la Figura 21, un espectrómetro UV-visible consta de una fuente de luz (lámpara de deuterio para UV y halógena para visible), espejos, monocromador, cubetas de cristal para la referencia y la muestra, además de sistemas de detección o detectores. Dos fuentes de luz se focalizan en la rejilla de difracción que divide el haz de luz en sus longitudes de onda, tal y como haría un prisma. Mediante una abertura se controla la intensidad de la luz incidente. Tras la división del haz, este atraviesa la cubeta que contiene el líquido de referencia (agua destilada) y la que contiene la muestra en el agua destilada. Al final del proceso de medida, el detector convierte la señal de luz incidente en señal eléctrica. A mayor intensidad de la luz, mayor será la señal eléctrica, [49].



**Figura 21.** Esquema de un espectrómetro de UV-vis.

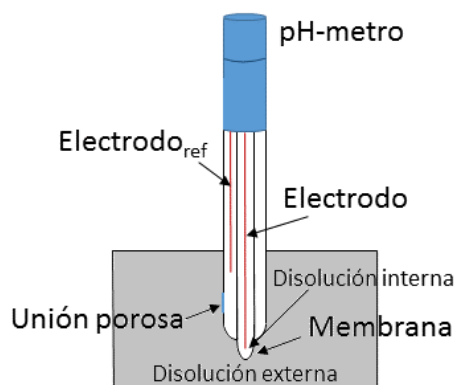
Las medidas para la determinación del contenido en cationes  $\text{Cu}^{2+}$  se realizaron en un espectrómetro Jasco V-530, que opera en el rango 190-1100 nm y que utiliza cubetas de cristal Hellma para la referencia (agua destilada) y la muestra. Este espectrómetro dispone de tecnología de doble haz y rejilla cóncava que aumenta su rendimiento. La reducción de la luz parásita, que es la que entra a través de la abertura de forma no controlada al 0.04 %, permite mediciones muy precisas en un rango fotométrico muy amplio.

#### 4.6.2. Valoraciones potenciométricas (pH-metro).

Las técnicas de valoración potenciométrica constituyen uno de los métodos elegidos para la cuantificación y el ensayo debido a su simplicidad y a su reproducibilidad y precisión con respecto a la de otros métodos analíticos. Este tipo de técnicas se han utilizado en los ensayos que abordan la cuantificación del contenido en cationes  $Zn^{2+}$  adsorbidos en muestras de ferrita de níquel recubiertas con sílice y funcionalizadas con APTES.

Las condiciones ideales en las técnicas de valoración comprenden muestras (analito) fluidas a presión atmosférica y temperatura ambiente que reaccionan estequiométricamente con un valorante. Las muestras sólidas requieren de un preciso pesado en una balanza.

El principio básico de un análisis de valoración es que una cantidad de analito (sustancia cuya concentración se quiere conocer) reacciona (reacciones ácido-base o reacciones de neutralización) cuantitativamente con un valorante (sustancia de concentración conocida). Mediante un sensor se detecta el denominado punto de equivalencia o punto en el que la muestra ha reaccionado completamente [50]. Los sensores pueden ser electrodos potenciométricos, de conductividad, polarizantes o fotodetectores. El potenciómetro más común es el electrodo de vidrio, que es un electrodo selectivo que se utiliza para la detección de la actividad del ion hidrógeno en disolución. Los electrodos siempre van en parejas, el electrodo de referencia y el de vidrio. En los dispositivos actuales ambos electrodos van montados en un electrodo de vidrio en el que tanto el electrodo de referencia como el propio electrodo de vidrio están combinados en un mismo sistema, tal y como se muestra en la Figura 22.



**Figura 22.** Electrodo de vidrio combinado.

La señal del electrodo debe depender de la concentración del analito o del valorante y ser rápida comparada con el tiempo de valoración total. La ecuación de Nerst [4.21] describe la relación entre el potencial de una pila galvánica y las actividades (o concentraciones molares) de las especies en la reacción de oxidación- reducción. Esta ecuación se puede utilizar para calcular el potencial de la celda antes de la valoración, y tras la misma.

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{ox}]}{[A_{red}]} \quad [4.21]$$

La membrana es la parte principal del electrodo de vidrio, normalmente está formada por SiO<sub>2</sub>, aunque también contiene otros iones óxidos. Se trata de una fina membrana de vidrio de unas 50 μ de espesor que separa dos disoluciones. La disolución interna que contiene el valorante de concentración conocida y la disolución externa o disolución problema con el analito cuya concentración es desconocida. Al sumergirse esta membrana en la disolución externa, se establece una diferencia de potencial entre la parte interna de la misma y la parte externa en contacto con la disolución problema, lo que permite la cuantificación en unidades de pH.

Mediante el pH-metro se obtiene una curva de variación del pH frente a la cantidad de valorante adicionado (en mL) para un volumen determinado. El pH-metro es un voltímetro diseñado para, en lugar de generar una lectura directa del voltaje de la celda, obtener el valor del pH a través de la relación entre potenciales. El punto de inflexión de esta curva, punto de equivalencia, indica el volumen de valorante consumido que ha reaccionado completamente con la sustancia cuya concentración se quiere conocer.

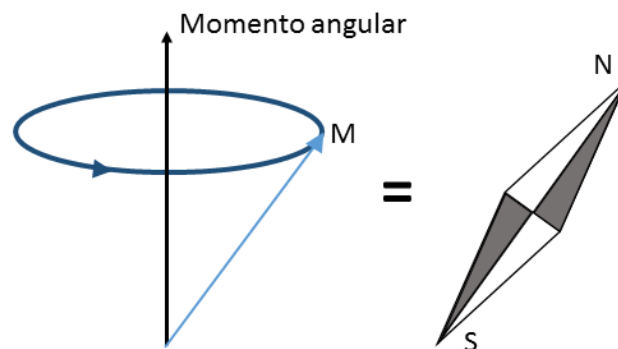
En los ensayos realizados se utilizaron matraces de fondo redondeado a los que se adicionaron 0.03 g de cada una de las muestras junto con 30 mL de una disolución de Zn(SO<sub>4</sub>)·5H<sub>2</sub>O (10<sup>-2</sup>M). Estos matraces se depositaron en un baño de ultrasonidos, durante 30 minutos con el objeto de facilitar la adsorción de los cationes Zn<sup>2+</sup> presentes en la disolución por parte de las muestras funcionalizadas con APTES. Transcurrido este tiempo, se procedieron a realizar las correspondientes valoraciones ácido-base. Como valorante se empleó hidróxido sódico (NaOH). En todas las valoraciones realizadas el punto de equivalencia se alcanzó cuando el Zn<sup>2+</sup> se compleja y precipita para dar el correspondiente hidróxido, Zn(OH)<sub>2</sub>. De esta manera se puede determinar la concentración de cationes Zn<sup>2+</sup> adsorbidos en cada una de las muestras investigadas.

## 4.7. IMAGEN POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (IRM).

### 4.7.1. Fundamentos físicos de la IRM.

La IRM se utilizó para determinar la utilidad las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $\text{@SiO}_2$  (3h) como agentes de contraste (AC) para su empleo en tratamientos de braquiterapia en cáncer de cérvix, especialmente en lo que respecta a la componente intersticial de los AC comúnmente utilizados.

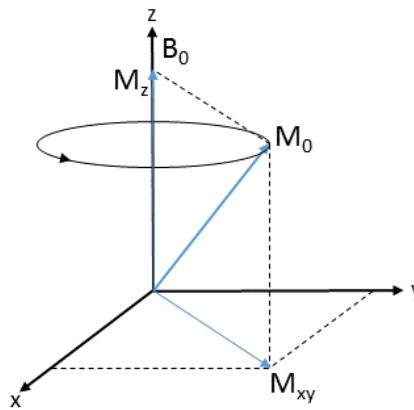
Todos los núcleos atómicos con un número impar de protones o de neutrones poseen un momento angular intrínseco que se describe por un número cuántico de espín nuclear ( $I$ ) y un momento magnético asociado,  $\mu$ . El número cuántico de espín aparece al resolver la ecuación de onda de Schrödinger cuando se incluye el efecto relativista. Un núcleo con un número par de protones y neutrones tendrá valor de  $I=0$ , y no se visualiza en IRM. En el núcleo, los protones rotan continuamente en torno a un eje y presentarán un momento magnético proporcional al momento angular. En consecuencia, crean su propio campo magnético que se encuentra orientado en la dirección del eje de rotación y que se representa por el vector magnetización  $M$ . Como se muestra en la Figura 23, el protón actúa como un pequeño imán en rotación. Por lo tanto, el protón se verá afectado por un campo magnético externo y por las ondas electromagnéticas y, en su movimiento, inducirá un voltaje en las bobinas receptoras de los aparatos de RM [51].



**Figura 23.** Representación de la rotación de los protones en torno al eje definido por el momento angular del núcleo. El comportamiento del protón se asemeja al de un pequeño imán.

En el cuerpo humano, el núcleo de hidrógeno  $^1\text{H}$  tiene un valor de espín de  $\frac{1}{2}$  y es el más abundante pues está presente en el 99.98% de los tejidos. Por este motivo, es el núcleo más empleado en los estudios de IRM, aunque otros como el  $^{32}\text{P}$ , el  $^{23}\text{Na}$  o el  $^{13}\text{C}$  también se emplean, dependiendo de la aplicación considerada.

Cuando los protones se encuentran sometidos a un campo magnético externo  $B_0$ , el vector magnetización  $M$  comenzará un movimiento de precesión en torno al eje definido por  $B_0$  (Figura 24), de modo que  $M$  tenderá a alinearse paralelo (baja energía) o antiparalelo (alta energía) con respecto a este campo. Habrá más protones alineados paralelamente ya que esta alineación es más favorable energéticamente.



**Figura 24.** Precesión del vector magnetización  $M$  en torno al campo magnético estacionario  $B_0$ .

Dado que los protones poseen momento angular y magnético, los protones experimentan un movimiento de precesión en torno al eje de  $B_0$  a una velocidad proporcional a la fuerza del campo magnético. Entonces, los momentos magnéticos de los protones tendrán una componente longitudinal ( $\mu_z$ ) y otra transversal ( $\mu_{xy}$ ). En su movimiento, los protones precesan bajo la influencia de  $B_0$  a la llamada frecuencia de Larmor, que define la frecuencia a la que el pulso de radiofrecuencia emitido por la resonancia magnética, RM, induce la resonancia o excitación de los protones [52]. La frecuencia de Larmor se expresa por:

$$\omega_0 = \gamma_0 \cdot B_0 \quad [4.22]$$

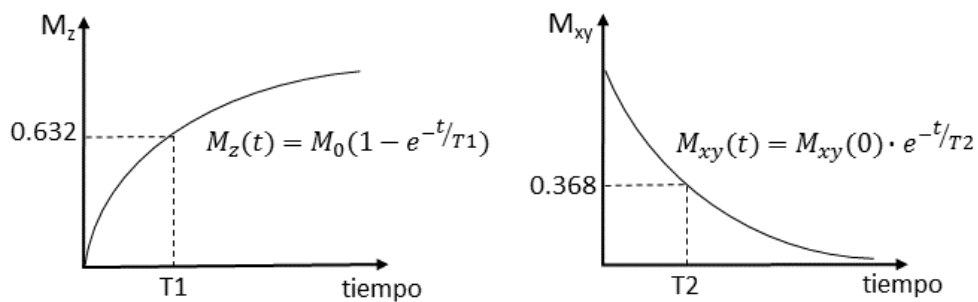
donde  $\omega_0$  es la frecuencia de Larmor en MHz,  $\gamma_0$  la constante giromagnética, específica de cada núcleo, en MHz/T (Tesla), y  $B_0$  es la fuerza del campo magnético estático, en T. En una RM con valor campo magnético de 1.5 T,  $\omega_0$  de los protones del hidrógeno es de 63.8 MHz, y para un campo magnético de 3 T, como es el caso de la RM que se ha utilizado en los ensayos realizados en esta tesis,  $\omega_0$  es aproximadamente 127 MHz.

La suma de los momentos magnéticos de todos los protones en precesión ( $M_z$  y  $M_{xy}$ ) conducen a una magnetización neta de no equilibrio  $M_0$ . Dado que la mayoría de los protones se alinean paralelos a  $B_0$ , la componente transversal  $M_{xy}$  apenas contribuye a  $M_0$  ya que los protones no preceden en fase y los momentos se cancelan entre ellos. Conforme  $B_0$  aumenta, lo hará la diferencia de energía entre los protones con orientación paralela frente a los que mantienen la orientación antiparalela y el número de los primeros frente a los segundos, de modo que se cumplirá que  $M_z \approx M_0$ . Desde el punto de vista de las bobinas receptoras de las RM que son sensibles a cambios en  $M$ , aunque  $M$  precesa en torno a  $B_0$ , estas bobinas lo visualizan como un vector estacionario. Por ello, se hace necesario perturbar el sistema mediante pulsos de excitación de radiofrecuencia (RF), que generan un campo magnético  $B_1$  y que son los que provocan una señal detectable por las bobinas.

Al aplicar un pulso de RF se produce una absorción de energía por parte de los protones. Para que la absorción de energía tenga lugar, el pulso de RF y los protones en precesión deben tener la misma energía. El resultado es un cambio en el nivel de energía de los protones, que van de un estado energético bajo (alineación paralela) a otro de alta energía (alineación antiparalela). Este cambio provoca una pérdida neta del valor de magnetización longitudinal ( $M_z$ ) y un aumento de la transversal ( $M_{xy}$ ), siendo detectable por las bobinas receptoras el valor de magnetización transversal. Su magnitud depende de la amplitud del pulso de RF y del tiempo durante el que se administra. Una vez que cesa el pulso de excitación, los protones en resonancia vuelven a su estado de equilibrio con la magnetización en su componente longitudinal mediante dos mecanismos: la relajación transversal (T2) y la longitudinal (T1). Ambos mecanismos ocurren simultáneamente a diferentes velocidades.

En la relajación T1, el protón en resonancia vuelve a su estado de equilibrio transfiriendo energía a otros núcleos cercanos en la red. Es lo que se denomina tiempo de relajación espín-red, con valores comprendidos en el rango de 0.5 s a 5 s (agua). Al terminar la relajación, hay un aumento neto de la magnetización longitudinal. La curva de relajación

en T1 (ver Figura 25) es una exponencial en la que se define el valor de T1, valor para el que la magnetización longitudinal ha recuperado el 63% de su valor final [53]. Las diferencias en T1 se atribuyen fundamentalmente al movimiento natural de las moléculas. Cuanto más parecida sea su frecuencia de movimiento natural a la de frecuencia de Larmor, más eficiente será la transferencia de energía a la red y el tiempo de relajación T1 será más corto. Por ejemplo, moléculas pequeñas como las que se encuentran en agua libre (fluido cerebroespinal) tendrán un T1 corto, mientras que macromoléculas tales como proteínas, presentarán un T1 largo. Un T1 corto produce una imagen más intensa en las imágenes que se adquieren ponderadas en T1 (T1w).



**Figura 25.** Definición de los tiempos de relajación T1 y T2.

La relajación transversal T2 o tiempo que tarda la magnetización transversal  $M_{xy}$  en perder el 63% de su valor, comprendido este valor entre  $10 \mu\text{s}$  (hueso) a varios segundos (agua), hace referencia a la pérdida en la coherencia de fase debido a interacciones entre los espines de los protones (interacciones espín-espín), lo que conduce a su reducción. Tras el pulso de RF, hay una pérdida progresiva en la coherencia de fase dado que los protones individuales comienzan a precesar a frecuencias ligeramente diferentes. Esto es debido a las diferencias en el medio que los rodea y a interacciones secundarias entre protones, ya señaladas. Como consecuencia, se obtiene una dispersión de la fase, cancelación de la señal y pérdida de la magnetización transversal. Es importante resaltar que la relajación transversal se debe a una dispersión de la fase, no a una pérdida de la magnetización. Aunque todos los protones inicialmente precesan en fase a la misma frecuencia, y tras el pulso de RF se ven sometidos al mismo  $B_0$ , la dispersión de la fase ocurre como consecuencia de inhomogeneidades inherentes en el campo magnético que conducen a cambios microscópicos en el medio magnético y a pequeños cambios en las

frecuencias de precesión de los protones [54]. Este fenómeno es el que se aprovecha al utilizar nanopartículas superparamagnéticas como agentes de contraste (AC,) como se comentará más adelante.

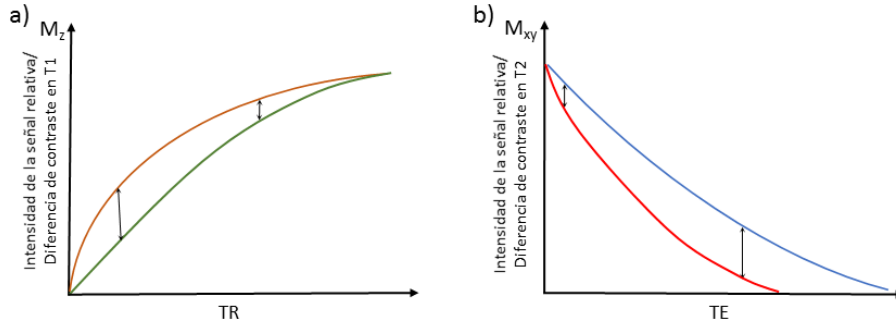
Existen dos causas diferentes que explican las inhomogeneidades del campo magnético: las inhomogeneidades propias del campo magnético externo ( $T_2'$ ) y las interacciones microscópicas entre protones adyacentes ( $T_2$ ). Si se combinan ambas, se obtiene la pérdida de señal resultante,  $T_2^* = T_2 + T_2'$ . La contribución de los efectos de desfasaje debidos al campo externo ( $T_2'$ ) es mucho mayor que la de los efectos  $T_2$ . No obstante, esta última componente  $T_2^*$  es la que proporciona información del paciente ya que los efectos de  $T_2'$  son independientes de los tejidos sobre los que se obtiene la imagen. Finalmente, la señal detectada por la RM se denomina decaimiento de inducción libre (DIL) que aparece con forma de onda oscilante cuya amplitud disminuye rápidamente a cero.

Las imágenes potenciadas en  $T_2$  son más indicadas para la detección de la mayoría de los procesos patológicos, ya que la mayoría de las patologías conllevan un aumento en el contenido de agua, lo que causa un aumento en la intensidad de la señal y, por ello, es la modalidad comúnmente elegida para visualizar tumores en braquiterapia y otras disciplinas. En concreto, las imágenes en  $T_2w$  permiten la demarcación de la zona anatómica del útero [55].

#### **4.7.2. Contraste en IRM.**

El contraste en IRM no depende exclusivamente de  $T_1$ ,  $T_2$  y de la densidad de protones (DP). Se pueden manipular ciertos parámetros dependientes del operador que pueden optimizar el contraste conseguido en  $T_1$ ,  $T_2$  o DP y, por ello, se hace referencia a imágenes pesadas en  $T_1$  o  $T_2$  ( $T_1w$  y  $T_2w$ ). TR o tiempo de repetición es el intervalo de tiempo entre pulsos de RF y tiene gran influencia sobre el contraste de las imágenes adquiridas en  $T_1$ . Normalmente TR se encuentra en el rango de valores comprendido entre 400 a 800 ns. Si TR es muy alto, la mayoría de los protones habrán recuperado su magnetización longitudinal  $M_z$  y prácticamente no habrá diferencias de señal entre ellos, minimizándose el contraste en  $T_1$  (ver Figura 26). TE o tiempo de eco es el intervalo de tiempo entre el pulso de RF de excitación y la recogida de la señal. Gobierna el contraste en  $T_2$ , de manera que un TE corto (~20 ms) minimizará el contraste en  $T_2$  ya que apenas

habrá cambios en la magnetización transversal  $M_{xy}$ , mientras que un TE largo aumentará el contraste en T2.



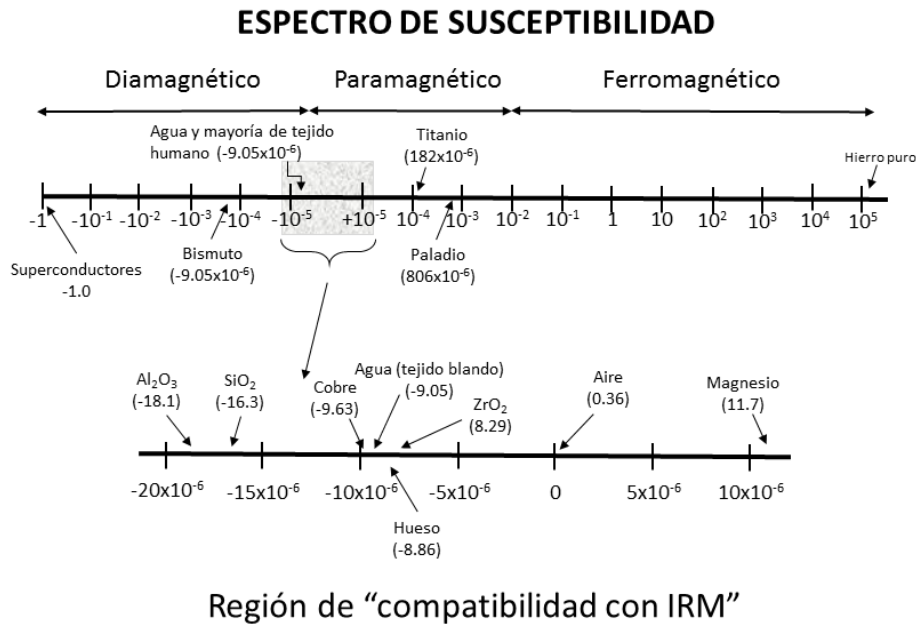
**Figura 26.** Tras el pulso de excitación, los tejidos recuperan su magnetización longitudinal ( $M_z$ ) a velocidad determinada sus tiempos de relajación específicos: (a) un TR corto maximiza las diferencias en contraste entre tejidos en T y (b) si se utiliza un TE corto, las diferencias en contraste T2 entre tejidos se minimizan.

T1 y T2 pueden reducirse empleando agentes externos que aceleren la relajación de los protones cercanos y libres procedentes del agua. La recuperación rápida de  $M_z$  producirá una señal de RM más fuerte. Existen dos tipos de agentes externos o de contraste (AC): los que actúan sobre T1 que son fundamentalmente paramagnéticos y los que actúan sobre T2, que son los paramagnéticos y los artefactos de susceptibilidad. Estos últimos se dan cuando dos sustancias con diferente susceptibilidad magnética están próximas una a la otra y, ello, provoca heterogeneidades en el campo magnético local que será mayor en las proximidades del material paramagnético. Estos artefactos son los que se visualizan cuando la IRM se aplica en braquiterapia. El efecto se entiende bien si se considera la dependencia del campo magnético en las proximidades del material con las propiedades magnéticas de ese material. Esta dependencia se puede expresar como:

$$B(\vec{r}) = (1 + \chi(\vec{r}) \cdot 10^{-6}) \cdot B_0 \quad [4.23]$$

A pesar de que el efecto de la susceptibilidad del material sobre el campo magnético es muy pequeño, repitiendo medidas la RM es capaz de detectarlo. En la Figura 27 se

muestra el espectro de susceptibilidades estudiado por Schenck y col. [56] en función de la propiedad magnética de los materiales.



**Figura 27.** Espectro de susceptibilidad en función de la propiedad magnética del material [56].

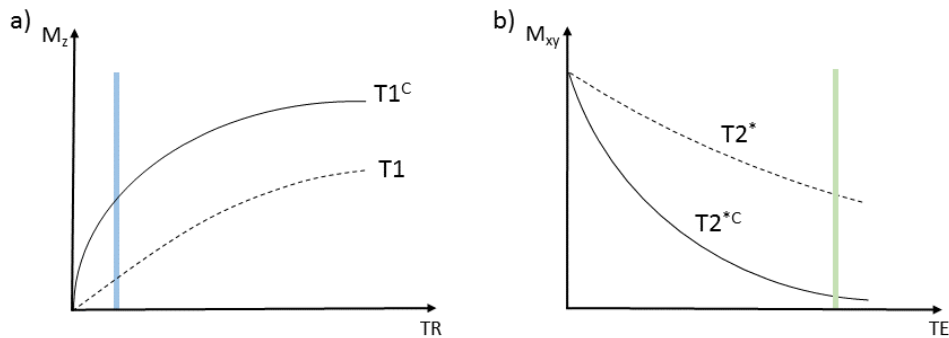
Un material que actúe como un agente de contraste deberá presentar un valor de susceptibilidad lo suficientemente elevado como para provocar un cambio en B de manera que sea detectable por RM y, al mismo tiempo, no deber entrañar riesgo para su utilización con pacientes. Las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h), al ser materiales superparamagnéticos, poseen un valor de susceptibilidad magnética muy superior al del titanio, elemento químico comúnmente empleado, con lo que la señal inducida será mucho mayor. Además, dado su pequeño tamaño de partícula constitutiva y que durante la captación de la imagen estas muestras de material, en pequeña concentración, se encuentran en el interior de un catéter o de una aguja plástica, que, a su vez, evitan que sean atraídas por el imán principal, su empleo no constituye un peligro para el paciente.

La variación de los tiempos de relajación con las relaxitvidades se determina a partir de las siguientes ecuaciones:

$$\frac{1}{T_1^C} = \frac{1}{T_1} + r_1[AC] \qquad \frac{1}{T_2^{*C}} = \frac{1}{T_2^*} + r_2^*[AC] \qquad [4.24]$$

en las que AC hace referencia al agente de contraste y  $T^C$  al tiempo de relajación obtenido con el mismo. La relaxitividad ( $r$ ) es una medida de la eficiencia de un AC para la reducción de  $T_1$  y  $T_2$ . Los agentes más empleados en IRM son sustancias paramagnéticas, como el gadolinio, el manganeso o la metahemoglobina, siendo el gadolinio el más empleado [57]. Las sustancias paramagnéticas poseen electrones desapareados, y en presencia de un campo magnético producen campos magnéticos locales fuertes que, si oscilan a una frecuencia igual o próxima a la de Larmor, inducirán cambios en la relajación de protones cercanos a ellos.

La diferencia entre las curvas de  $T_1$  y  $T_2$  con y sin contraste se muestra en la Figura 28, donde se observa el efecto del contraste en  $T_1$  y  $T_2$  para un mismo TR y TE.



**Figura 28.** (a) Diferencias en  $T_1$  y (b)  $T_2$  causadas por un agente de contraste. Las líneas verticales muestran el efecto para un mismo tejido y mismos TR o TE.

La variación de la señal por artefactos de susceptibilidad se visualiza mejor en secuencias  $T_2^*w$ , que como ya se ha indicado, son las que deben utilizarse en braquiterapia. Para un tiempo TE muy prolongado, más protones estarán fuera de fase y se obtendrá una pérdida de señal inducida por la susceptibilidad. Es importante señalar que los AC en  $T_1$  aumentan la señal y se consideran AC positivos. Por el contrario, la reducción de  $T_2$  por AC producen una pérdida de señal y se consideran AC negativos. En todo caso, el contraste negativo en  $T_2w$  también puede ser útil para la reconstrucción de las agujas en

braquiterapia puesto que, en esas imágenes, el volumen en el que encuentran las nanopartículas se ve algo más oscuro que el de los tejidos circundantes.

En definitiva, el artefacto diseñado para obtener imágenes en braquiterapia permite localizar el camino que recorre la fuente radiactiva. Y, en el caso de emplear muestras del tipo de las que aquí se han preparado, debido a su menor tamaño de partícula constituyente, este artefacto se puede diseñar haciéndolo mucho más pequeño con respecto al que comúnmente se emplean para estos fines que son las agujas de titanio. Además, al estar mucho más localizado con base al contraste, a la hora de emplearlo será más fácil delimitar el extremo de cada aguja.

#### **4.7.3. Muestras $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h) como agentes de contraste.**

Para realizar los estudios de empleo de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$  (3h) como agentes de contraste (AC) de aplicación en tratamientos de braquiterapia en cáncer de cérvix, se partió de 10 mg de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$  (3h) que se depositaron en un matraz al que se adicionó 1 mL de ácido oleico. Para dispersar la muestra, la disolución contenida en el matraz fue sometida a ultrasonidos durante 20 minutos. Seguidamente, se añadió agarosa para solidificar ligeramente la disolución. Esta disolución se introdujo en un tubo flexible (MR Line marker, Elekta AB, Estocolmo, Suecia) que fue insertado en el interior de un aplicador plástico tipo Fletcher, concretamente, en la pieza ovoide. Este tubo flexible se ajusta a su entrada, de manera que el límite más distal de llenado coincide con la distancia fuente radiactiva-indexador de 1500 mm, de forma que, durante el tratamiento, permite la reconstrucción del camino recorrido por la fuente. La disolución también fue introducida para la componente intersticial, compuesta de agujas plásticas 6F (ProGuide sharp needle, Elekta AB, Estocolmo, Suecia) de 2 mm de diámetro externo.

Tanto el conjunto de aplicadores de sonda intrauterina con ovoides como las agujas plásticas se introdujeron en un maniquí de agua de agarosa para comprobar si la señal producida por el nanocomposite era visible por IRM. En una situación que se asemejara más a la realidad, con empleo de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$  (3h), estas agujas se insertaron en un bloque de carne de cerdo, al ser la más parecida al tejido humano.

Una vez preparado el maniquí, se realizaron las correspondientes medidas de IRM para comprobar la señal obtenida y esto se hizo utilizando una resonancia magnética modelo Signa de 1.5 T (General Electric, Boston, Massachusetts, Estados Unidos) siguiendo las

recomendaciones publicadas por GEC-ESTRO [58], [59], que se han adaptado para conseguir una buena relación señal-ruido. En la Tabla 2 se muestran los parámetros de la secuencia 3D Cube utilizada.

**Tabla 2.** Parámetros de adquisición para la secuencia 3D de IRM.

Secuencia	3D Cube
Orientación	3D
Longitud del tren de eco, ETL (ms)	90
Tiempo de repetición, TR (ms)	2000
Tiempo de eco, TE (ms)	Máximo
Espesor de corte (mm)	1.4
Dirección de Fase	AP
NEX (nº excitaciones)	1
Campo de visión, FOV (mm <sup>2</sup> )	240 x 240
Matriz de adquisición	256 x 256
Tamaño de píxel (mm)	0.9 x 0.9
Ancho de banda (Hz)	50

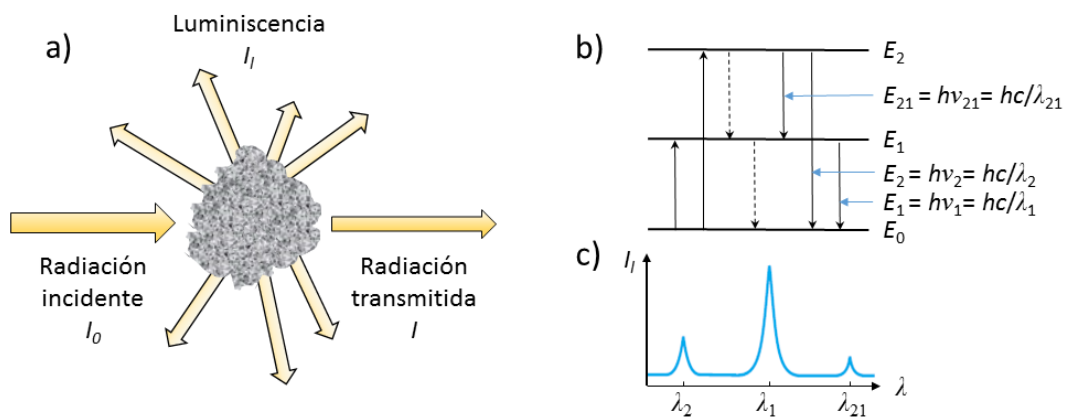
A partir de las imágenes de RM y mediante el programa *ImageJ* (NIST, EEUU), se comprobó la señal emitida por los nanocomposites y si esa señal era suficiente. También se analizaron si las relaciones de distancias del camino recorrido por la fuente coincidían con las señaladas en la documentación y con las registradas en las imágenes que se habían obtenido por Tomografía Computarizada (TC) haciendo uso de marcadores radiopacos. Asimismo, se fusionaron las imágenes obtenidas por IRM y las TC de las agujas plásticas empleando el software Oncentra (Elekta). Se comprobó así que las muestras investigadas pueden actuar como marcadores radiopacos en imagen por Rayos X.

#### **4.8. ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINISCENCIA.**

La espectroscopia de fotoluminiscencia es una técnica que se emplea para la identificación de muestras a partir de la comparación de sus espectros de emisión. Dada la alta sensibilidad de esta técnica, también se puede utilizar para el estudio del equilibrio

químico y cinético e las reacciones a bajas concentraciones. La anchura de los picos en el espectro está relacionada con la pureza y cristalinidad de la muestra. Cuanto más estrechos sean los picos, más pura y homogénea será la muestra.

En la técnica de espectroscopia fotoluminiscente se mide la emisión de fotones que sigue a la absorción del haz incidente por parte de la muestra, pudiéndose producir dos diferentes fenómenos: la fluorescencia o la fosforescencia. En la Figura 29 se muestran esquemas del proceso luminiscente [48].



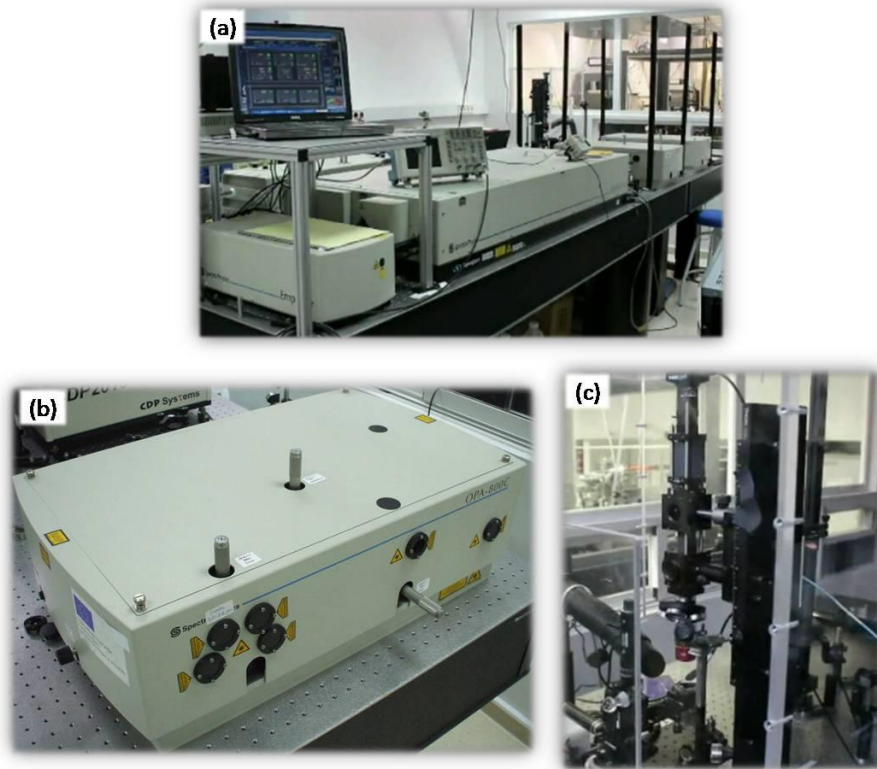
**Figura 29.** (a) Proceso de fotoluminiscencia: radiación incidente y transmitida tras la excitación de electrones orbitales, (b) proceso de excitación y desexcitación de los electrones y (c) emisión de radiación luminiscente.

Cuando una muestra absorbe radiación incidente, esa absorción excita a los electrones de los orbitales a estados más energéticos, siendo dicha radiación emitida en todas direcciones por un proceso: (a) de desexcitación dando como resultado la emisión de un fotón (luminiscencia representada como una línea sólida) o (b) no radiativa (línea punteada). Las longitudes de onda emitidas corresponden a las diferencias de energía entre niveles. La diferencia principal entre la fluorescencia y fosforescencia es que la primera se extingue de manera inmediata al cesar el estímulo que la provoca. En fluorescencia, las bandas de emisión se desplazan hacia valores de longitudes de onda más elevados que los de la radiación que provocó la excitación, es lo que se conoce como

desplazamiento de Stokes. [60]. La fosforescencia se da en materiales cuyos átomos pueden permanecer en estados excitados durante un tiempo apreciable, que puede llegar a ser de varias horas. En este caso se dice que los átomos se encuentran en un estado metastable. La fosforescencia se define como la emisión de luz u otro tipo de radiación electromagnética por un átomo excitado que persiste después de cesar el estímulo que la provocó [61].

Normalmente, los espectrómetros de fotoluminiscencia miden la emisión fotoluminiscente en ángulo recto a la dirección de incidencia de la fuente de radiación. Las fuentes de radiación empleadas para fluorescencia normalmente son más potentes que las empleadas en estudios de absorción, ya que, en fluorescencia, la potencia de la radiación emitida es directamente proporcional a la intensidad de la fuente, mientras que en absorbancia es esencialmente independiente de esa intensidad [48]. Por ello, algunos de estos espectrómetros utilizan láseres, cuya radiación es mucho más intensa y la anchura de la línea de emisión mucho más pequeña que para las fuentes de radiación convencionales. De esta manera se aumenta la resolución del espectrómetro. La energía de los fotones emitidos por el láser debe ser superior a la anchura de la banda del material a estudiar y su potencia debe ser suficiente para excitar la señal adecuada [62]. La señal fotoluminiscente atraviesa una rejilla y un monocromador que selecciona la longitud de onda a transmitir al detector. La distancia focal del monocromador determina la resolución en energía del sistema mientras que el espaciado de la rejilla fija el rango de longitudes de onda.

Las medidas de fotoluminiscencia de las muestras bifuncionales sintetizadas en el desarrollo de esta tesis se realizaron a temperatura ambiente y empleando un láser pulsado He-Cd Olympus BX 41 de aproximadamente 50 femtosegundos de duración que se muestra en la Figura 30. Las medidas se realizaron excitando las muestras de polvo a una longitud de onda de 333 nm que es producida por un amplificador óptico paramétrico (OPA) acoplado a un sistema de microluminiscencia con lente objetivo de 40x y que permite que la radiación emitida por la muestra, después de haber sido excitada, se recoja por medio de espectrómetros de fibra óptica Ocean Optics USB2000+ y BWTEK BTC261E que incorporan una rejilla de  $600 \text{ nm}^{-1}$  y resolución espectral de 0.1 nm.



**Figura 30.** (a) Imagen del láser pulsado, (b) amplificador óptico paramétrico y (c) sistema de microluminiscencia utilizados para las medidas realizadas.

#### 4.9. REFERENCIAS.

- [1] F. M. Khan, J. Gibbons, D. Mihailidis, and H. Alkhatib, *Khan's The Physics of Radiation Therapy*, vol. 8, no. 1. Lippincott Williams & Wilkins, 2014.
- [2] A. Le Bail *et al.*, *Powder diffraction: theory and practice*. Royal society of chemistry, 2008.
- [3] C. Suryanarayana and M. G. Norton, *X-ray diffraction: a practical approach*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [4] K. Friedrich, "LAUE," X-Ray Diffraction Phenomenon," *Ber. Bayer. Akad. Wiss*, pp. 303–322, 1912.
- [5] W. L. Bragg, "The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal," *Proc. Camb. Philol. Soc.*, 1913.
- [6] K. Charles, *Introducción a la física del estado sólido*, Tercera ed. Ed. Reverté, 2003.
- [7] B. S. Murty, P. Shankar, B. Raj, B. B. Rath, and J. Murday, *Textbook of Nanoscience and Nanotechnology*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [8] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Third Ed. Pearson Education Limited, 2014.
- [9] P. Scherrer, "Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen," *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Math. Klasse*, vol. 2, pp. 98–100, 1918.
- [10] A. Monshi, M. R. Foroughi, and M. R. Monshi, "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD," *World J. Nano Sci. Eng.*, vol. 02, no. 03, pp. 154–160, 2012.
- [11] D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, "Introduction to Spectroscopy," *Thomson Learning, Inc. Cengage Learning, Inc.*, p. 786, 2014.
- [12] R. Eisberg and R. Resnick, *Física Cuántica - Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos y partículas*. Limusa, 1992.
- [13] N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier, 1990.

- [14] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. 2005.
- [15] B. Stuart and D. J. Ando, *Modern infrared spectroscopy*. Wiley Greenwich, England, 1996.
- [16] S. P. Ravindranath, L. J. Mauer, C. Deb-Roy, and J. Irudayaraj, “Biofunctionalized magnetic nanoparticle integrated mid-infrared pathogen sensor for food matrixes,” *Anal. Chem.*, vol. 81, no. 8, pp. 2840–2846, 2009.
- [17] E. N. Lewis, L. H. Kidder, J. F. Arens, M. C. Peck, and I. W. Levin, “Si: As focal-plane array detection for Fourier transform spectroscopic imaging in the infrared fingerprint region,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 51, no. 4, pp. 563–567, 1997.
- [18] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier, 2011.
- [19] R. Prost, “The influence of the christiansen effect on I.R. spectra of powders,” *Clays Clay Miner.*, vol. 21, no. 5, pp. 363–368, 1973.
- [20] S. Rades *et al.*, “High-resolution imaging with SEM/T-SEM, EDX and SAM as a combined methodical approach for morphological and elemental analyses of single engineered nanoparticles,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 91, pp. 49577–49587, 2014.
- [21] D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission electron microscopy: A textbook for materials science*. Springer, New York, 2009.
- [22] M. Naito, T. Yokoyama, K. Hosokawa, and K. Nogi, *Nanoparticle Technology Handbook*. Elsevier B.V., 2018.
- [23] Z. Luo, *A practical guide to transmission electron microscopy, Volume I: Fundamentals*. Momentum Press, 2016.
- [24] J. Casas, *Optica*. Justiniano Casas, 1994.
- [25] P. Andreo, D. T. Burns, A. E. Nahum, J. Seuntjens, and F. H. Attix, *Fundamentals of ionizing radiation dosimetry*. John Wiley & Sons, 2017.
- [26] H. Inada *et al.*, “Atomic imaging using secondary electrons in a scanning transmission electron microscope: Experimental observations and possible mechanisms,” *Ultramicroscopy*, vol. 111, no. 7, pp. 865–876, 2011.
- [27] T. Carlson, *Photoelectron and Auger Spectroscopy*. Springer Science & Business Media, 2013.

- [28] A. A. Herzing *et al.*, “Energy dispersive X-ray spectroscopy of bimetallic nanoparticles in an aberration corrected scanning transmission electron microscope,” *Faraday Discuss.*, vol. 138, pp. 337–351, 2008.
- [29] D. Nakaji, V. Grillo, N. Yamamoto, and T. Mukai, “Contrast analysis of dislocation images in TEM-cathodoluminescence technique,” *J. Electron Microsc. (Tokyo)*, vol. 54, no. 3, pp. 223–230, 2005.
- [30] R. L. Mössbauer, “Z. Physik 151, 124 (1958),” *Naturwissenschaften*, vol. 45, p. 538, 1958.
- [31] V. K. Sharma, G. Klingelhöfer, and T. Nishida, *Mössbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, and Nanotechnology*. John Wiley & Sons, 2013.
- [32] V. V. Ovchinnikov, *Mössbauer analysis of the atomic and magnetic structure of alloys*. Cambridge Int Science Publishing, 2006.
- [33] K. G. Malmfors, “Nuclear resonance scattering of gamma-rays,” *Ark. Fys.*, vol. 6, 1953.
- [34] P. Gütlich, E. Bill, and A. X. Trautwein, *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry: Fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [35] J. Stevens and V. F. Stevens, “Mössbauer Data Index.” Plenum Press, New York, 1974.
- [36] A. G. Maddock, *Mossbauer Spectroscopy: Principles and Applications*. Elsevier, 1997.
- [37] Y.-L. Chen and D.-P. Yang, *Mössbauer effect in lattice dynamics: experimental techniques and applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [38] D. P. E. Dickson and F. J. Berry, *Mössbauer spectroscopy*. Cambridge University Press, 2005.
- [39] D. W. Collinson, *Methods in rock magnetism and palaeomagnetism: techniques and instrumentation*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [40] R. J. Enkin, J. Baker, D. Nourgaliev, P. Iassonov, and T. S. Hamilton, “Magnetic hysteresis parameters and Day plot analysis to characterize diagenetic alteration in

- gas hydrate-bearing sediments,” *J. Geophys. Res. Solid Earth*, vol. 112, no. 6, 2007.
- [41] B. V Burov, D. K. Nourgaliev, and P. G. Yasonov, “Paleomagnetic Analysis,” *Kazan Gos. Univ., Kazan*, p. 167, 1986.
- [42] P. G. Jasonov, D. K. Nougaliiev, F. Burov, and F. Heller, “A modernized coercivity spectrometer,” *Geol. Carpathica*, vol. 49, pp. 224–225, 1998.
- [43] D. A. L. Téllez and J. Roa-Rojas, “Linea de irreversibilidad magnetica en el compuesto supercon-ductor CaLaBaCu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>,” *Rev. Colomb. FÍSICA*, vol. 37, no. 1, p. 250, 2005.
- [44] M. Wetzstein, R. Behr, J. Kötzler, A. Spirgatis, and M. Hartl, “On the low-field Meissner fraction in high-Tc ceramics,” *Phys. B Phys. Condens. Matter*, vol. 169, no. 1–4, pp. 655–656, 1991.
- [45] M. Sawicki, W. Stefanowicz, and A. Ney, “Sensitive SQUID magnetometry for studying nanomagnetism,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 6, 2011.
- [46] W. G. Jenks, S. S. H. Sadeghi, and J. P. Wikswo, “SQUIDs for nondestructive evaluation,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 30, no. 3. pp. 293–323, 1997.
- [47] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and its Applications*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [48] D. A. Skoog, D. M. West, J. M. Holler, and S. R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 9th ed. 2014.
- [49] A. Sengupta and C. K. Sarkar, *Introduction to nano: basics to nanoscience and nanotechnology*. Springer, 2015.
- [50] R. A. Meyers, “Encyclopedia of Analytical Chemistry: Instrumentation and Applications.” New York: John Wiley & Sons, 2000.
- [51] D. Weishaupt, V. D. Köchli, and B. Marincek, *How does MRI work?: an introduction to the physics and function of magnetic resonance imaging*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [52] M. Elmaoğlu and A. Çelik, *MRI Handbook*. Springer Science & Business Media, 2012.

- [53] P. A. Schweitzer and others, *Metallic materials: physical, mechanical, and corrosion properties*, vol. 19. CRC press, 2003.
- [54] W. Mangrum *et al.*, *Duke Review of MRI Physics: Case Review Series*. Elsevier Science Publishers BV, 2018.
- [55] N. Proscia, T. A. Jaffe, A. M. Neville, C. L. Wang, B. M. Dale, and E. M. Merkle, “MRI of the pelvis in women: 3D versus 2D T2-weighted technique,” *Am. J. Roentgenol.*, vol. 195, no. 1, pp. 254–259, 2010.
- [56] J. F. Schenck, “The role of magnetic susceptibility in magnetic resonance imaging: MRI magnetic compatibility of the first and second kinds,” *Med. Phys.*, vol. 23, no. 6, pp. 815–850, 1996.
- [57] P. H. Kuo, E. Kanal, A. K. Abu-Alfa, and S. E. Cowper, “Gadolinium-based MR contrast agents and nephrogenic systemic fibrosis,” *Radiology*, vol. 242, no. 3. pp. 647–649, 2007.
- [58] C. Haie-Meder *et al.*, “Recommendations from Gynaecological (GYN) GEC-ESTRO Working Group (I): Concepts and terms in 3D image based 3D treatment planning in cervix cancer brachytherapy with emphasis on MRI assessment of GTV and CTV,” *Radiother. Oncol.*, vol. 74, no. 3, pp. 235–245, 2005.
- [59] T. P. Hellebust *et al.*, “Recommendations from Gynaecological (GYN) GEC-ESTRO working group: Considerations and pitfalls in commissioning and applicator reconstruction in 3D image-based treatment planning of cervix cancer brachytherapy,” *Radiother. Oncol.*, vol. 96, no. 2, pp. 153–160, 2010.
- [60] F. Yang, M. Wilkinson, E. J. Austin, and K. P. O’Donnell, “Origin of the Stokes shift: A geometrical model of exciton spectra in 2D semiconductors,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, no. 3, pp. 323–326, 1993.
- [61] X. O. Aramburu and J. J. Bisbal, *Radiaciones ionizantes. Utilización y riesgos I*, 2nd ed., vol. 1. Univ. Politèc. de Catalunya, 1996.
- [62] S. Perkowitz, *Optical characterization of semiconductors: infrared, Raman, and photoluminescence spectroscopy*. Elsevier, 2012.



# **CAPÍTULO 5.**

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## **5.1. ESTUDIO DE MUESTRAS DE COMPOSICIÓN NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.**

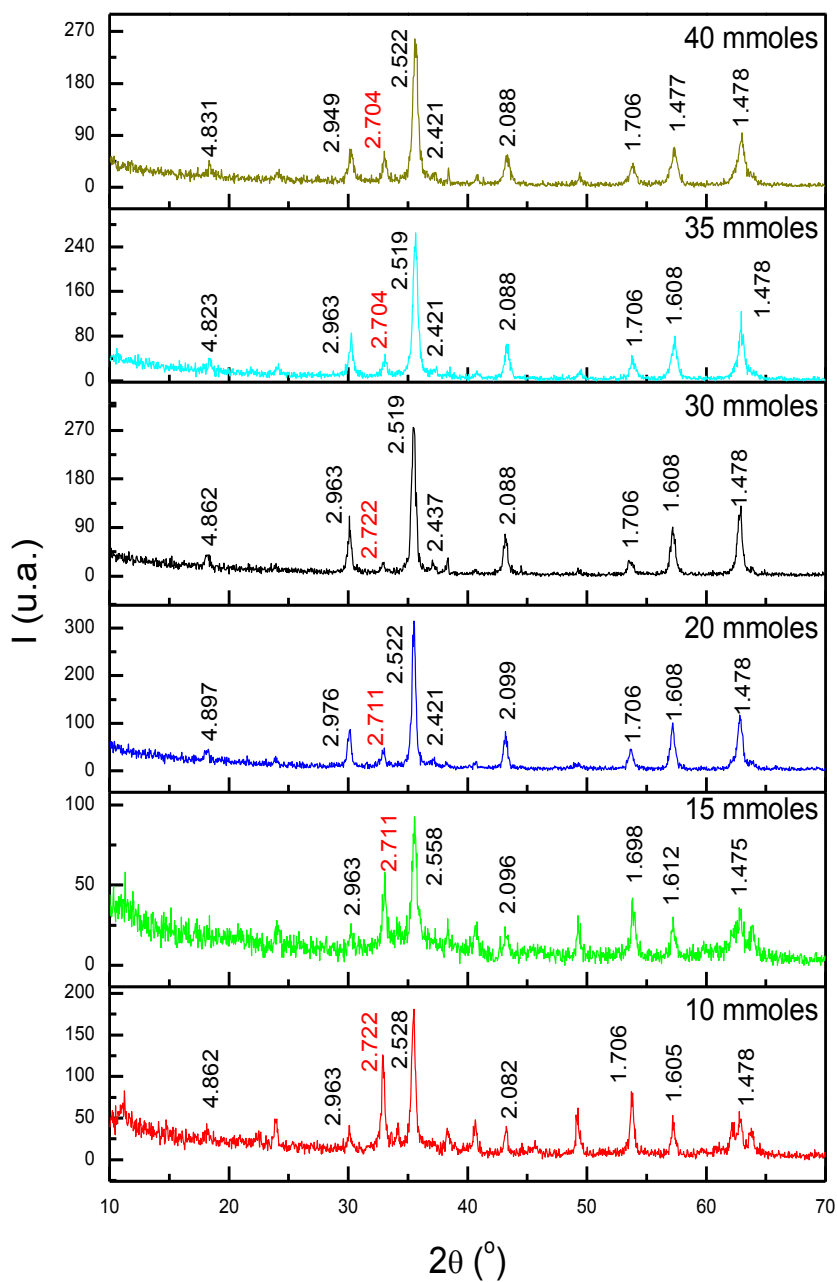
### **5.1.1. Estudios realizados para la obtención como fase pura de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea).**

#### ***5.1.1.1. Difracción de Rayos X.***

Como ya se ha descrito en el capítulo 3 de esta tesis, la obtención como fase pura de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) hizo necesario realizar una serie de ensayos en los que se variaron ciertos parámetros en las condiciones de síntesis. Entre esos parámetros se evaluó: la influencia ejercida por la cantidad de urea adicionada en el medio de reacción, la temperatura de reacción de la mezcla de los precursores y el tiempo de reacción.

#### ***(a) Ensayos realizados variando la cantidad de urea adicionada en el medio de reacción.***

En la Figura 1 se muestran los patrones de difracción de rayos X de muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) que se registraron a medida que se iban obteniendo muestras diferentes al ir adicionando diferentes cantidades de urea a las mezclas de reactivos. En todos estos ensayos de obtención se fijó la temperatura y el tiempo de reacción, de manera que las mezclas de reactivos en disolución se calentaron a 160°C durante 16 horas.



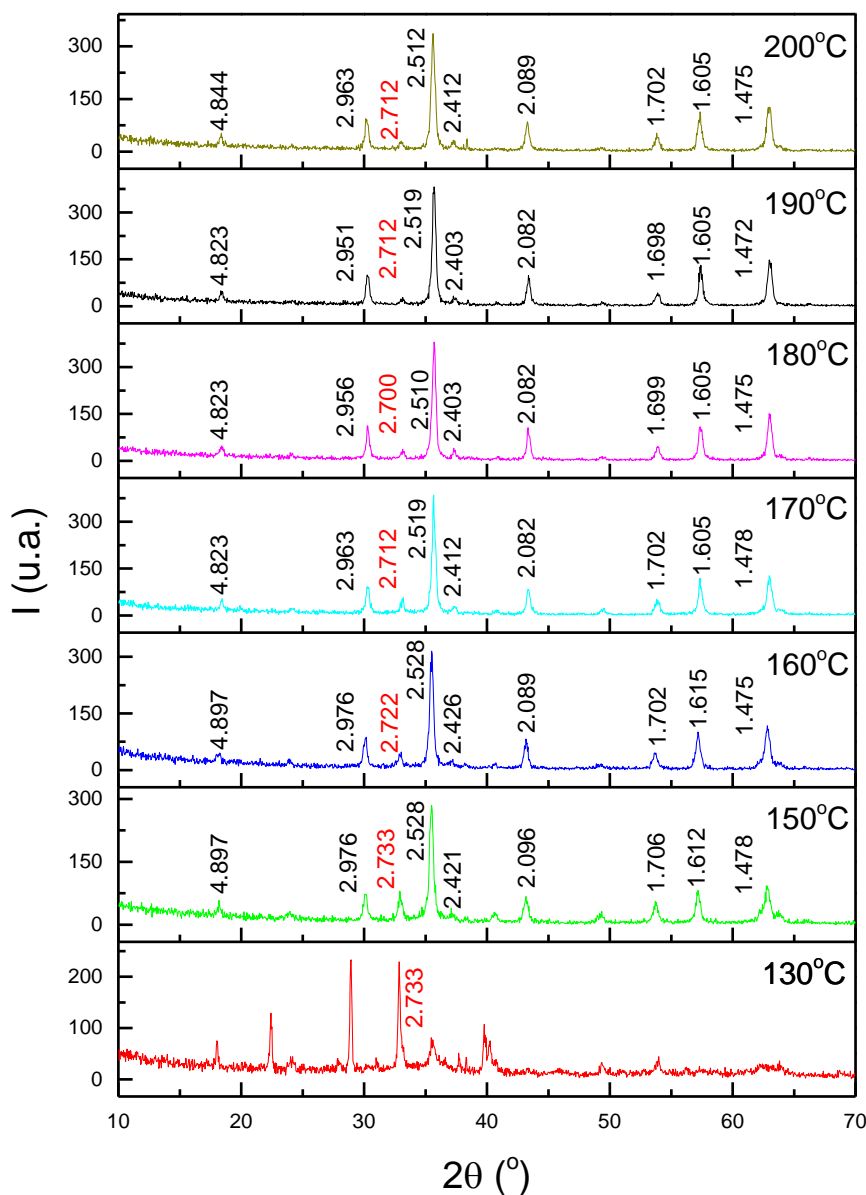
**Figura 1.** Patrones de difracción de muestras de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  obtenidas al adicionar diferentes cantidades de urea y calentar a  $160^\circ\text{C}$  durante 16 horas.

Los diferentes perfiles de difracción de rayos X de la Figura 1 muestran una gran semejanza al observarse, en todos los casos, máximos de difracción correspondientes a la fase buscada  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  de simetría cúbica y grupo espacial  $\text{Fd-}3\text{m}$  con  $Z=8$ , ficha JCPDS n° 01-086-2267 [1], junto con una reflexión a  $2\theta=33^\circ$  ( $2.71\text{Å}$ ) que aparece en rojo en el

en el difractograma y que corresponde a la reflexión más intensa de la fase hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [2]. Al comparar la intensidad de los máximos de difracción presentes en todos los difractogramas, también se ve una mayor intensidad en el perfil de difracción de la muestra preparada añadiendo 20 mmoles de urea (más de 300 de intensidad en unidades arbitrarias). Esta muestra prácticamente se obtiene como fase pura, dada la baja intensidad de la reflexión  $2.71\text{\AA}$ . Sin embargo, según se observa en los difractogramas de la Figura 1, la intensidad de esa reflexión se incrementa a medida que aumenta la proporción de urea adicionada (30, 35 y 40 mmoles). Por este motivo, con el objeto de evitar que la presencia de la fase hematita se incrementara, se continuaron los ensayos, aunque fijando tanto la cantidad de urea adicionada en el medio de reacción (20 mmoles) como el tiempo de reacción (16 h), mientras que se variaba la temperatura de reacción de los precursores.

*(b) Ensayos realizados variando la temperatura de reacción de la mezcla de los*

En la Figura 2 se muestran los perfiles de difracción obtenidos después de realizar estos ensayos de preparación. Se observa que en el calentamiento a  $130^\circ\text{C}$  origina una muestra cuyo difractograma presenta máximos de difracción que pueden asignarse a una fase no amorfa denominada Trevorita ( $\text{NiFe}^{3+}_2\text{O}_4$ ) [3], aunque, como puede verse a partir de los máximos, esta fase es poco cristalina. También en ese difractograma está presente la reflexión a  $2.73\text{\AA}$  asignable a la fase hematita. Cuando los reactivos se calientan a  $150^\circ\text{C}$ , en el difractograma registrado de la muestra obtenida se aprecian reflexiones de la fase buscada  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  junto con la reflexión  $2.73\text{\AA}$ . Este máximo de difracción asignable a la hematita parece confirmar la parcial oxidación de la muestra, pero esta reflexión disminuye en intensidad con el incremento de la temperatura de reacción. Así, si se van analizando los difractogramas mostrados en la Figura 2, esta intensidad en unidades arbitrarias resulta ser: de un 28% en el difractograma de la muestra que se calienta a  $150^\circ\text{C}$ , 17% a  $160^\circ\text{C}$ , 15% a  $170^\circ\text{C}$ , 9.7% a  $180^\circ\text{C}$ , 7.3% a  $190^\circ\text{C}$  y 6.5% para la tratada a  $200^\circ\text{C}$ . Estos resultados permiten concluir, a raíz del mayor valor de la intensidad de los máximos de difracción, que la muestra tratada a  $200^\circ\text{C}$  es la más cristalina y la menos oxidada.



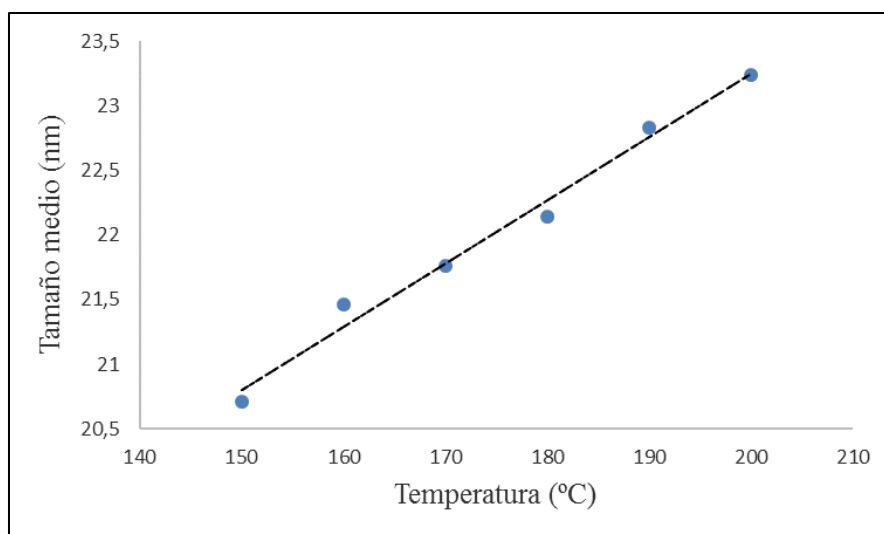
**Figura 2.** Patrones de difracción de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  obtenidas al adicionar 20 mmoles de urea y variar la temperatura calentando durante 16 horas.

A partir de los difractogramas de la Figura 2 y utilizando la ecuación de Scherrer [9]

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

, se realizó una estimación del tamaño medio del dominio cristalino presente en las muestras obtenidas. Para llevar a cabo tal estimación, se tomaron valores de la anchura a media de la altura (FWHM) de los máximos de difracción correspondientes a

los planos (220), (311), (400) y (440). En la Figura 3 se muestra la variación de los valores de D con la temperatura.



**Figura 3.** Variación de D según se incrementa la temperatura de reacción para la obtención de muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea).

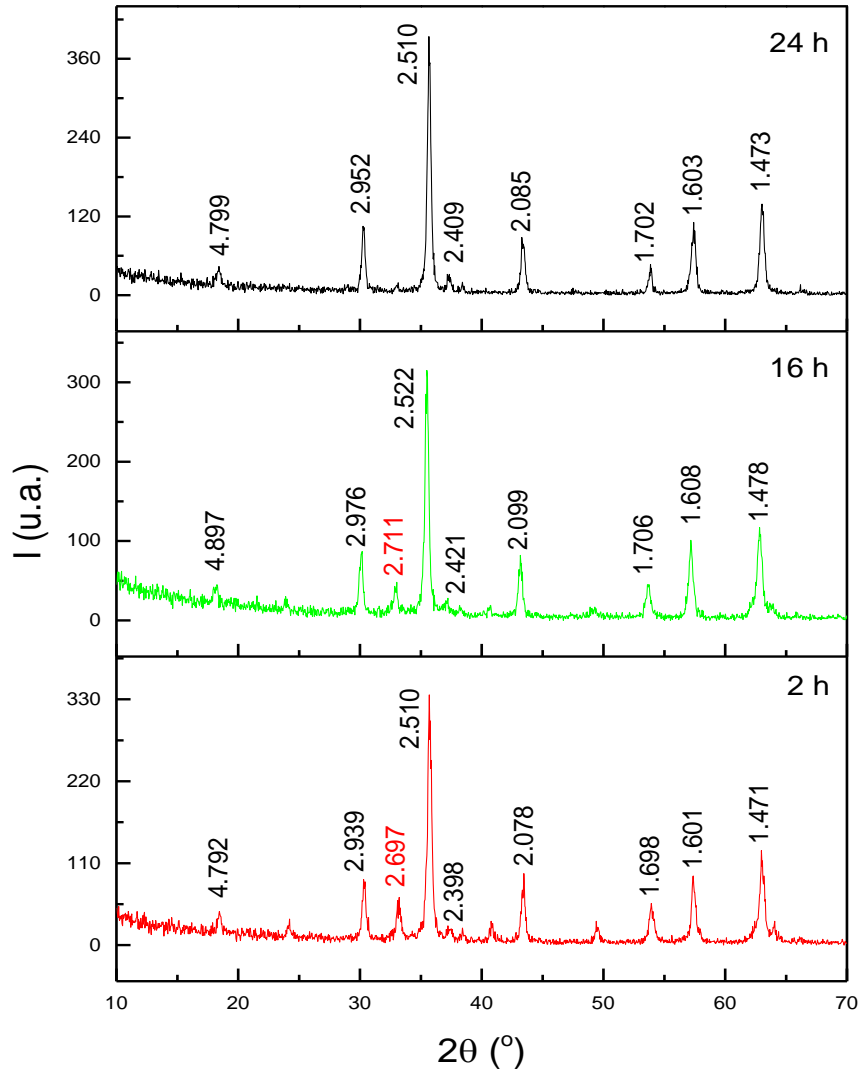
La tendencia reflejada en el gráfico de la Figura 3 constata el hecho del incremento del tamaño medio del dominio cristalino presente en las muestras obtenidas, a medida que las mezclas iniciales se calientan a una temperatura más elevada, tal y como ya se ha descrito en numerosos trabajos [4]–[6]. El aumento de la temperatura incrementa la intensidad de los máximos de difracción y disminuye su anchura. La variación registrada en la Figura 3 es prácticamente lineal, con un coeficiente de correlación  $R^2 = 0.9858$ , e indicativa de que el tamaño medio del dominio cristalino para la muestra impura que se obtuvo al tratar la mezcla de reactivos a  $150^\circ\text{C}$  es de 20.7 nm y de 23.3 nm para la que se calentó a  $200^\circ\text{C}$ . Este resultado puede atribuirse a un crecimiento del cristal motivado por el fenómeno de maduración de Oswald [7] ya que las partículas grandes son energéticamente más estables que las pequeñas. De hecho, un incremento de temperatura provoca variaciones en parámetros tales como son: la energía de tensión interfacial, los coeficientes de crecimiento y la solubilidad [8]. Además, el fenómeno de agregación reduce tanto las fronteras interfase como la energía superficial total del sistema. Este crecimiento del tamaño medio del dominio cristalino con la temperatura también puede

atribuirse a la redistribución de los cationes entre los huecos octaédricos y tetraédricos de la estructura tipo espinela inversa del óxido  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [9].

Se realizaron nuevos ensayos de síntesis hidrotermal con el objeto de obtener una muestra del óxido  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  que fuera lo más pura posible y que estuviera poco oxidada. Se mantuvieron fijos los 20 mmoles de urea añadidos y el calentamiento a  $160^\circ\text{C}$ , mientras que en las reacciones de obtención se iba incrementando el tiempo de calentamiento de 2 a 16 y a 24 horas.

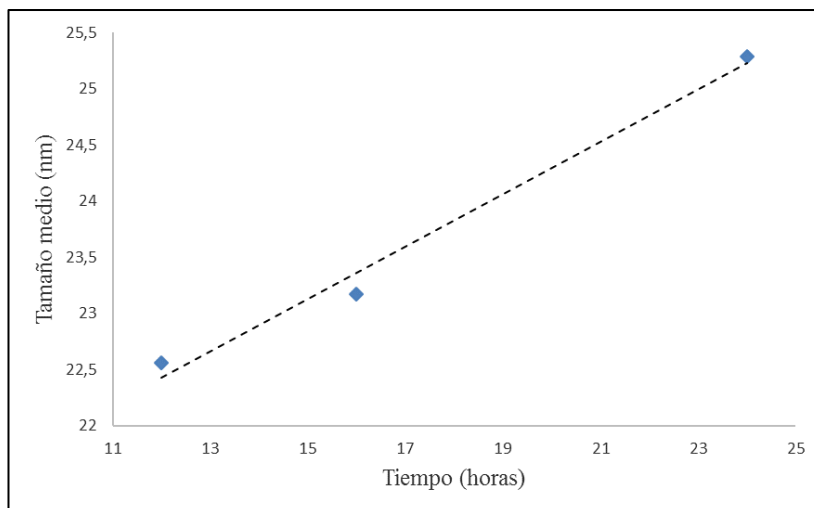
(c) Ensayos realizados variando el tiempo de reacción de la mezcla de precursores.

En la Figura 4 se muestran los difractogramas obtenidos a partir de estos ensayos de preparación. Se observa que con el calentamiento durante 2 h se obtienen reflexiones de la fase buscada del óxido  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  junto la correspondiente a la hematita ( $2.69 \text{ \AA}$ , en el difractograma de la muestra tratada a  $160^\circ \text{C}$  durante 2 h y  $2.71 \text{ \AA}$  en el difractograma de la muestra tratada a  $160^\circ \text{C}$  durante 16 h). El calentamiento de la mezcla de precursores a  $160^\circ \text{C}$  durante 24 horas conduce a un difractograma en el que se identifican todas las reflexiones de la fase buscada y también la reflexión característica de la fase hematita que ahora se ha reducido de manera drástica en intensidad (6 %). Este porcentaje en intensidad es inferior al que está presente en el difractograma de la muestra obtenida después de 16 horas de calentamiento (13.7%) y muy inferior al de la muestra sintetizada calentando 2 horas (19%).



**Figura 4.** Patrones de difracción de rayos X de muestras de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  obtenidas con incremento del tiempo de reacción.

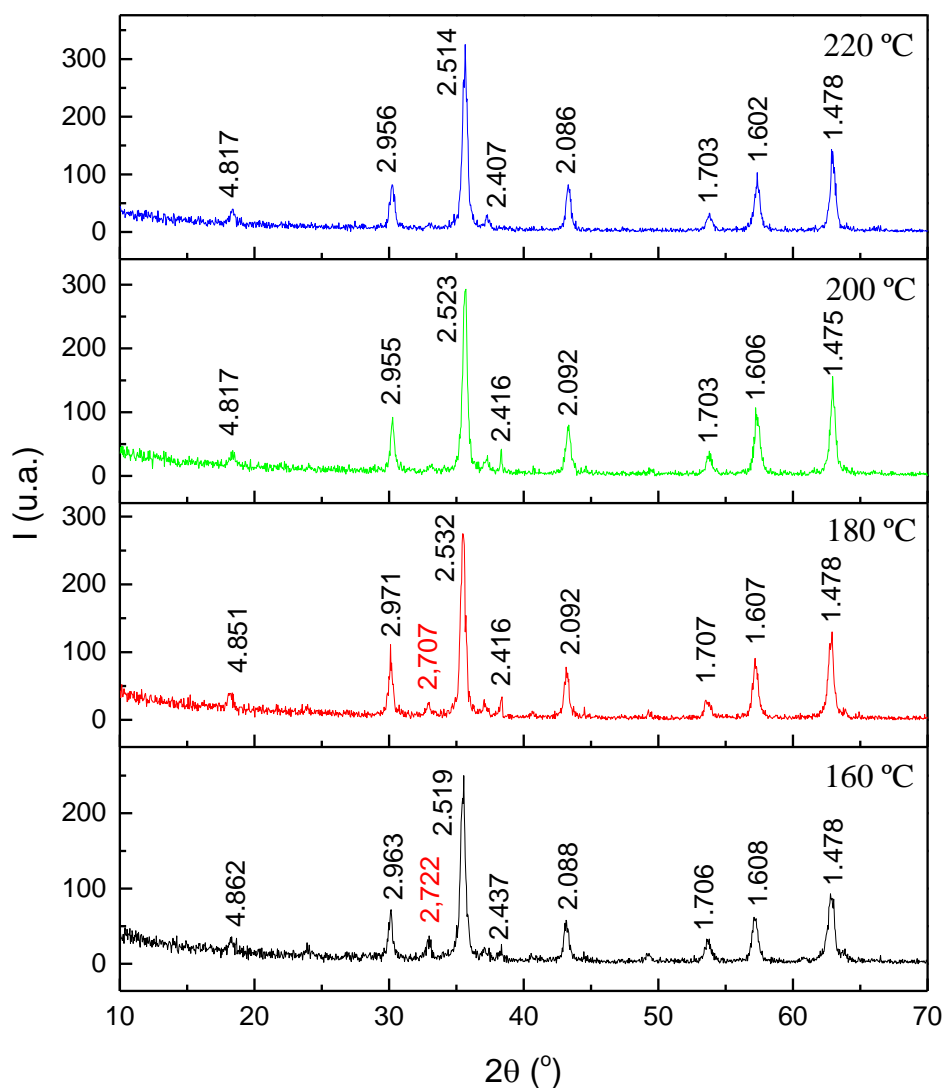
En las muestras obtenidas a partir de estos ensayos también se realizó una estimación del tamaño medio del dominio cristalino en función de tiempo de reacción (ver Figura 5). Y también aquí se observa un aumento del tamaño de partícula prácticamente lineal, con un índice de correlación de  $R^2 = 0.9862$ . Resultado justificable considerando, de nuevo, los distintos mecanismos de crecimiento del cristal tales como el fenómeno de maduración de Oswald o los mecanismos de LaMer y Finke-Watzk [10-11].



**Figura 5.** Variación de D según se incrementa el tiempo de reacción para la obtención de muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea).

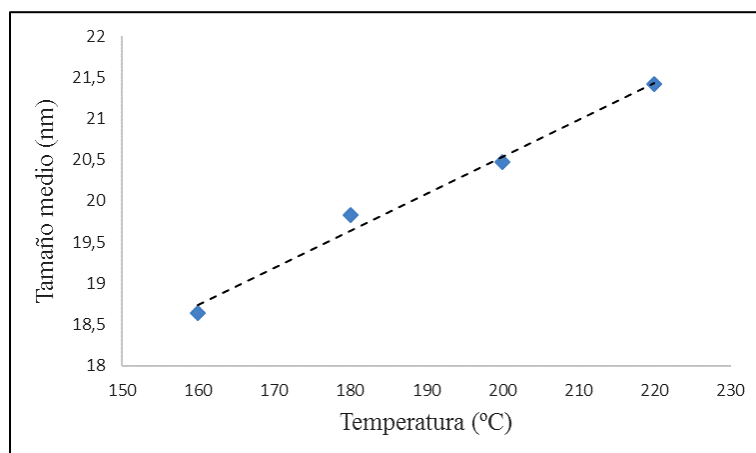
*(d) Ensayos realizados partiendo de mezclas a las que se adicionaron 30 mmoles de urea, con incremento de la temperatura de reacción de la mezcla de precursores, pero manteniendo fijo el tiempo de reacción a 16 h.*

Con el objetivo final de llegar a obtener finalmente una muestra que no contuviera, a ser posible, máximos de difracción de la fase hematita, se realizaron nuevos ensayos de preparación. En dichos ensayos las mezclas de los reactivos precursores a las que se habían adicionado 30 mmoles de urea, se trataron durante 16 horas a 160°C, 180°C, 200°C y 220 °C. Los difractogramas de las muestras obtenidas se exponen en la Figura 6. Se observa, de nuevo, cómo en los difractogramas de las muestras obtenidas después de calentar a 160°C y 180°C, están presentes máximos de difracción correspondientes a la fase buscada NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, junto con la reflexión más intensa de la fase hematita (medida a 2.72 Å en la muestra tratada a 160°C y a 2.70 Å en la tratada a 180°C). Esa reflexión se hace prácticamente imperceptible en el difractograma de la muestra obtenida a 220°C, puesto que su intensidad con respecto a la de la reflexión más intensa o intensidad relativa, es muy baja (5%). Estas variaciones de intensidad relativa medidas en todos los difractogramas de la Figura 6 son del 15% (muestra que se calienta a 160 °C), 9.5% (a 180 °C), 6.5% (a 200 °C), y 5% (a 220 °C). A partir de los resultados obtenidos, parece ser que la muestra obtenida al adicionar 30 mmoles de urea a la mezcla de reactivos precursores, calentando 16 horas a 220°C es la que se obtiene más pura en estos ensayos.



**Figura 6.** Patrones de difracción de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  obtenidas al adicionar 30 mmoles de urea y calentar 16 horas a diferentes temperaturas.

Al realizar la estimación del tamaño medio del dominio cristalino por consideración de los difractogramas de la Figura 6, se observa una tendencia semejante (ver Figura 7) a la que se ha descrito para las muestras sintetizadas en los otros ensayos de preparación, y es que este tamaño se incrementa conforme se va aumentando la temperatura de reacción para su obtención. De nuevo, la tendencia es prácticamente lineal, con un coeficiente de correlación  $R^2 = 0.9881$ .



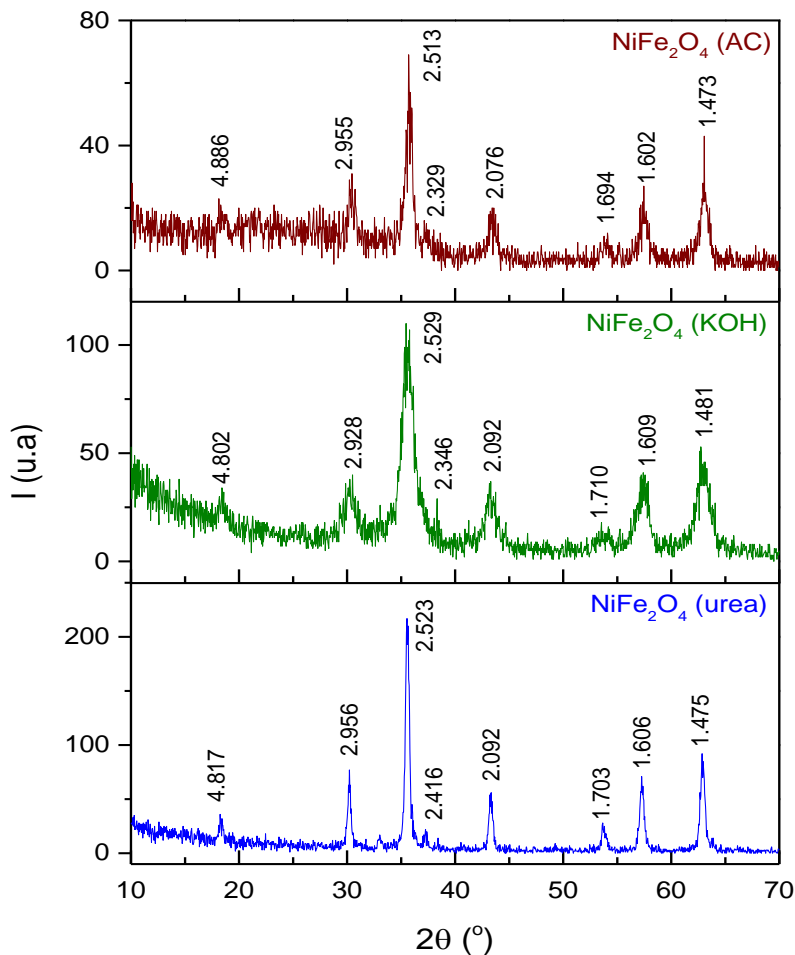
**Figura 7.** Variación del D con la temperatura de reacción de muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea).

A partir de los estudios realizados, se ha de indicar que el estudio realizado finalmente en esta tesis está referido a la muestra nombrada como NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) de gran pureza, obtenida empleando un método de síntesis hidrotermal con adición de urea, concretamente, a la obtenida al adicionar 30 mmoles de urea a la mezcla de precursores que se calentó a 220°C durante 16 horas.

### 5.1.2. Estudio comparado de las muestras $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ preparadas como fases puras por síntesis hidrotérmica, pero variando las condiciones de preparación.

#### 5.1.2.1. Difracción de Rayos X.

En la Figura 8 se exponen, de manera comparativa, los perfiles de difracción de rayos X de tres muestras ferrita de níquel que se prepararon empleando un mismo método de síntesis (hidrotérmica), pero con variación de ciertos parámetros de reacción. En todos los difractogramas se observan reflexiones que pueden indexarse en el grupo espacial de simetría cúbica  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  con  $Z = 8$  y que son equivalentes a las que se pueden encontrar en la ficha del óxido  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS n° 01-086-2267) [1].



**Figura 8.** Patrones de difracción de las diferentes muestras sintetizadas.

En la Tabla 1 se muestran los valores de las distancias entre planos,  $d$ , encontradas en el difractograma de las diferentes muestras y su asignación a los respectivos planos cristalográficos.

**Tabla 1.** Parámetros cristalográficos de muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

hkl	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (AC)			NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (KOH)			NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)		
	2 $\theta$	$d$ (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)	2 $\theta$	$d$ (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)	2 $\theta$	$d$ (Å)	I/I <sub>0</sub> (%)
111	19.62	4.521	36.2	18.46	4.802	30.9	18.42	4.813	16.6
220	30.22	2.955	44.9	30.5	2.928	36.4	30.22	2.955	35.5
311	35.7	2.513	100.0	35.46	2.529	100.0	35.54	2.524	100.0
222	38.62	2.329	17.4	38.34	2.346	26.4	38.42	2.341	9.2
400	43.57	2.076	29.0	43.22	2.092	33.6	43.34	2.086	25.8
422	54.1	1.694	17.4	53.54	1.710	16.4	53.66	1.707	12.9
511	57.46	1.602	39.1	57.22	1.609	36.4	57.26	1.608	32.7
440	63.06	1.473	62.3	62.66	1.481	46.4	62.86	1.477	42.4
Muestra	Agente	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Constante de red (Å)	Tamaño (nm)	Densidad (g·cm <sup>3</sup> )			
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (AC)	Cítrico	160	16	8.320±0.014	13.5	5.39(9)			
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (KOH)	KOH	180	3	8.345±0.046	5.4	5.35(1)			
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)	Urea	220	16	8.340±0.006	20.2	5.36(1)			

Por consideración de la Figura 8 y de la Tabla 1 pueden observarse máximos de difracción bastante más intensos en el difractograma de la muestra preparada con urea NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) y menos en la que se sintetiza con adición de cítrico NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AC). Por consiguiente, la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AC) es la menos cristalina.

Considerando los difractogramas de la Figura 8 y utilizando la ecuación de Scherrer [9]

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta},$$

se realizó una estimación del tamaño medio del dominio cristalino presente en las tres muestras obtenidas. Para llevar a cabo tal estimación se tomaron valores de la anchura a media altura (FWHM) de los máximos de difracción correspondientes a los planos (220), (311), (400) y (440). Los valores de  $D$  determinados también se presentan en la Tabla 1, pudiéndose ver que estos valores son más elevados en la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) (20.2) nm, que resulta ser la más cristalina si se tienen en cuenta la intensidad de sus máximos de difracción. Este resultado era de esperar ya que esta muestra se obtuvo después de calentar la mezcla de precursores a una temperatura elevada (220°C

durante 16 horas). Los valores de D más bajos se determinan en la muestra nombrada como NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH) (5.4 nm), que fue obtenida tras calentar la mezcla de precursores a una menor temperatura durante poco tiempo (180°C durante 3 horas). Por otra parte, si se comparan los tamaños medios de dominio cristalino presentes en las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AC), esta última obtenida al calentar también 16 h, pero a temperatura por debajo de 200°C (160°C durante 16 h), se evidencia que, aunque el tiempo de reacción de la mezcla de precursores haya sido el mismo, el calentamiento a una menor temperatura genera un polvo constituido también por nanopartículas, pero con un valor de D inferior (13.5 nm). Estos resultados son acordes con lo publicado por Jing y col. [12], Parishani y col. [2] y Wang y col. [13], entre otros.

En la Tabla 1 también se exponen los valores del parámetro de red *a* calculado a partir de los perfiles de difracción de la Figura 8 y utilizando la ecuación clásica de Nelson-Riley:

$$a = \frac{\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2 \sin \theta}, \quad [5.1]$$

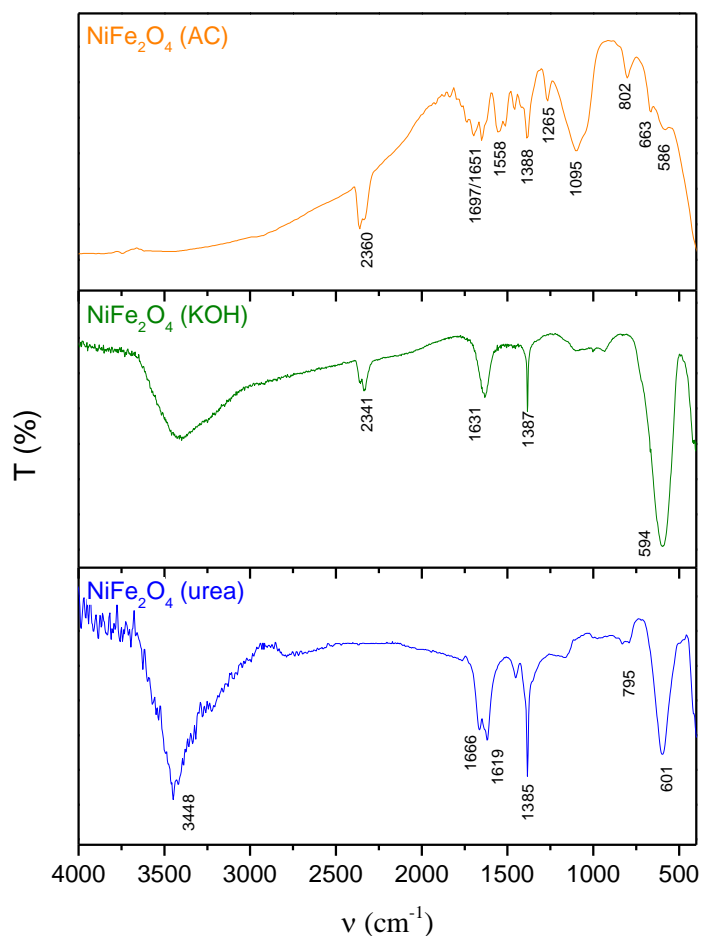
donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\theta$  es el ángulo de Bragg, *h*, *k* y *l* son los índices de Miller correspondientes a cada plano [14]. Asimismo, en la Tabla 1 se muestran los valores de la densidad de rayos-X, *d<sub>x</sub>*, calculados mediante la ecuación:

$$d_x = \frac{8M}{Na^3} \quad [5.2]$$

donde *M*, *N* y *a* son el peso molecular de la muestra, el número de Avogadro y el parámetro de red, respectivamente [15]. Como puede apreciarse, el parámetro de red y los valores de densidad son semejantes en las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH) y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea), siendo el parámetro *a* ligeramente más pequeño en la NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AC) y su densidad algo más alta, lo que puede estar relacionado con la menor cristalinidad de esta muestra, tal y como se visualiza en su difractograma, aunque tanto los valores de los parámetros de celdilla como los de densidad de rayos X determinados resultan comparables a los obtenidos por Nabiyouni y col. [16]. Estos autores interpretan que la variación en la densidad es debida a cambios en la porosidad de las muestras, de modo que una densidad más alta, de 5.39(9) g·cm<sup>3</sup>, en la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AC) también podría indicar una mayor compactación de las nanopartículas en esa muestra.

### 5.1.2.2. Espectroscopia infrarroja.

En la Figura 9 se exponen los espectros de infrarrojo de las tres muestras de ferrita de níquel sintetizadas:  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea). En los espectros de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) se observa una banda ancha característica, en torno a  $3450\text{ cm}^{-1}$ , que puede ser asignada a la vibración de tensión del  $-\text{OH}$  del agua presente en el bromuro de potasio que se utilizó en la preparación de las pastillas de infrarrojo. Esta banda no se observa en el espectro de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC) ya que, previamente, se procedió a deshidratar el bromuro potásico. En el espectro de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) esta banda puede, a su vez, enmascarar la banda a unos  $3400\text{ cm}^{-1}$  asignable a la vibración de torsión N-H de la urea [17]. También la presencia de urea parece ponerse en evidencia a partir de las bandas que se visualizan a  $1666$ ,  $1619$  y  $1385\text{ cm}^{-1}$ , puesto que dichas bandas pueden asignarse a los modos de vibración de tensión de los enlaces  $\nu(\text{C}=\text{O})$  y de flexión  $\delta(\text{NH}_2)$  y  $\delta(\text{C}-\text{N}-\text{H})$ , respectivamente [18][19]. En el espectro de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) también están presentes bandas a  $1387\text{ cm}^{-1}$  y  $1631\text{ cm}^{-1}$ , aunque no son casi perceptibles al quedar enmascaradas, que pueden asignarse de forma respectiva a vibraciones de tensión del enlace O-H de los aniones  $\text{OH}^-$  [20] y a vibraciones de tensión de los enlaces H-O-H de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  presentes bromuro potásico utilizado o en las muestras sintetizadas sobre la base de que pudieran estar hidratadas. Por su parte, la banda en torno a  $1380\text{ cm}^{-1}$  que puede observarse como una panza en los espectros de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea), también puede asignarse a la vibración de tensión del enlace del grupo carboxilo ( $\text{CO}_2^-$ )  $\nu(\text{C}=\text{O})$  debido a una posible impurificación de la cámara del dispositivo en el que se registra en espectro infrarrojo, mientras que la localizada, del mismo modo, a unos  $1090\text{ cm}^{-1}$  a la tensión asimétrica de los enlaces (O-C-C) [21]. Finalmente, en los espectros de infrarrojo de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) se visualiza una banda en torno a los  $800\text{ cm}^{-1}$ , que puede ser asignada a una vibración de flexión ( $\gamma\text{ OH}$ ) [22]. Esta banda apenas es perceptible en el espectro de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH).



**Figura 9.** Espectros de IR de las muestras de ferrita de níquel.

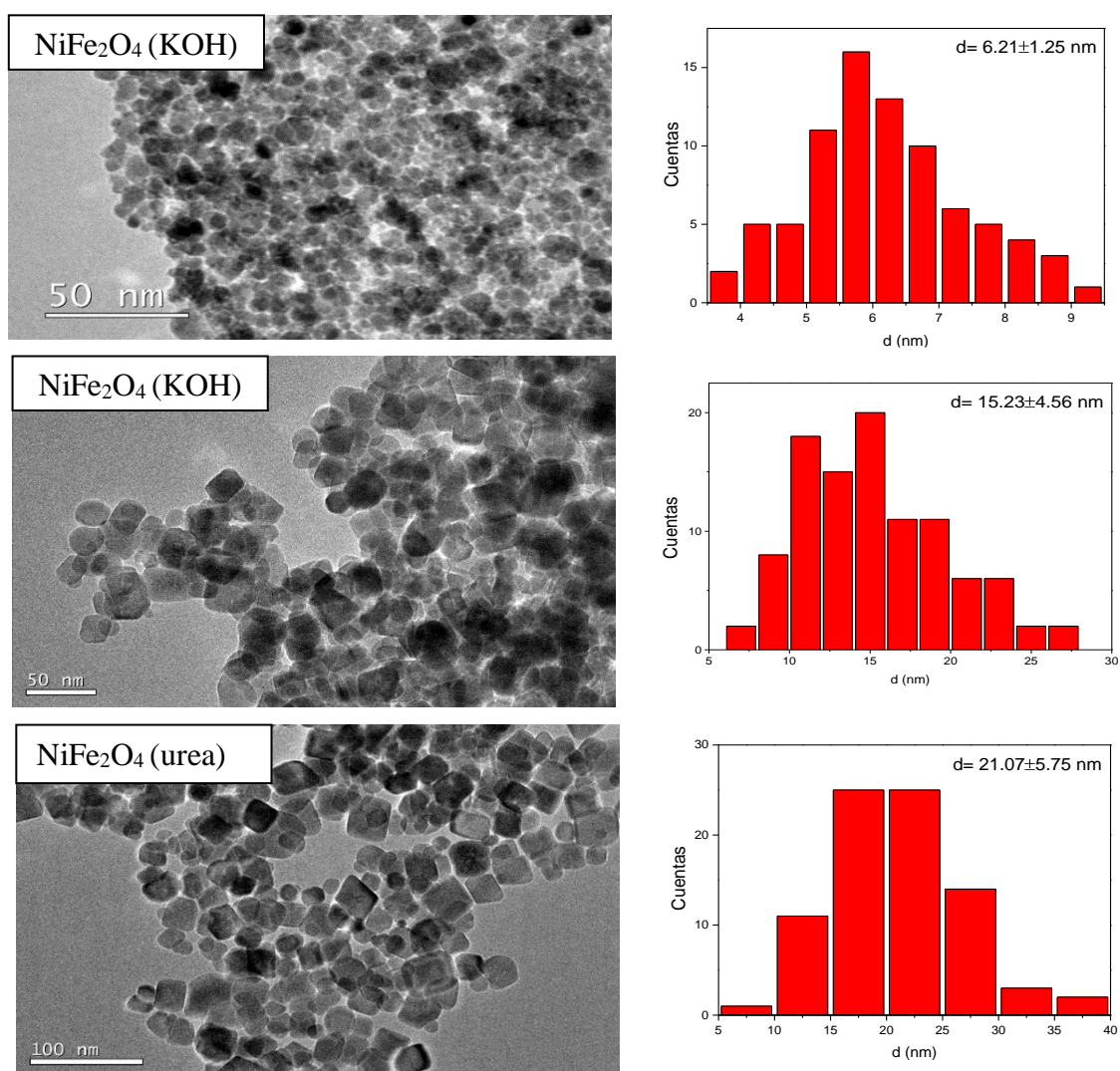
En el espectro de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) aparecen bandas a  $1697\text{ cm}^{-1}$ , perfectamente asignables a vibraciones de tensión  $\nu$  (C=O), junto con otras en torno a  $1650$  y a  $1558\text{ cm}^{-1}$  que pueden ser atribuidas a las vibraciones de tensión asimétrica  $\nu$  ( $\text{CO}_2^-$ ) y simétrica  $\nu$  ( $\text{CO}_2^-$ ) [23]. Finalmente, la banda a  $1265\text{ cm}^{-1}$  se puede asignar a la tensión asimétrica  $\nu$  (CO-O) y la visualizada a  $2400\text{ cm}^{-1}$  puede ser atribuida al enlace CO del  $\text{CO}_2$ . La presencia de todas estas bandas pone de manifiesto que esta muestra presenta impurezas de materia orgánica y que también es posible que la cámara del dispositivo en el que se registra en espectro infrarrojo estuviera impurificada por  $\text{CO}_2$ .

En los espectros de las tres muestras se observan bandas en torno a  $600\text{ cm}^{-1}$  y a  $415\text{ cm}^{-1}$  que pueden asignarse a las vibraciones de tensión de los enlaces (Ni/Fe-O). En

concreto, a la vibración de esos enlaces en los huecos tetraédricos ( $\text{Fe} \leftrightarrow \text{O}$ ) y octaédricos ( $\text{Ni/Fe} \leftrightarrow \text{O}$ ) [24], siendo estas bandas características de la estructura tipo espinela inversa. Puede observarse que el modo de vibración ( $\text{Fe-O}$ ) en los huecos tetraédricos hace visible una banda a un mayor valor de número de ondas ( $600 \text{ cm}^{-1}$ ) que el de los octaédricos ( $\text{Ni/Fe-O}$ ) ( $415 \text{ cm}^{-1}$ ) y esto es debido a que las longitudes de enlace  $\text{Fe-O}$  en los huecos tetraédricos son más cortas que en los octaédricos [25].

### 5.1.2.3. Microscopía electrónica de transmisión.

En la Figura 10 se exponen las imágenes TEM de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) preparadas en el transcurso de esta tesis y las distribuciones de los tamaños de partícula encontrados en esas imágenes después de haber medido 80 partículas haciendo uso del programa informático ImageJ (National Institutes of Health, USA). Cabe señalar que, como se indicó en la parte experimental de esa tesis, al cabo del tiempo, la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) se preparó haciendo uso de otra estufa y ello condujo a la obtención de una muestra equivalente en cuando a composición, pero con mayor tamaño de partícula constitutiva.



**Figura 10.** Imágenes TEM y distribución del tamaño de partícula en el polvo de las muestras obtenidas.

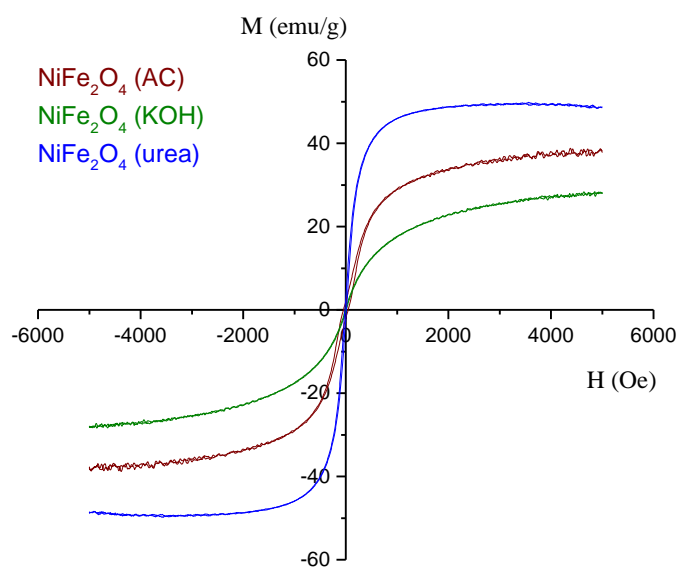
Las imágenes TEM muestran partículas de tamaño nanométrico con dos morfologías claramente diferenciadas. En la imagen de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) las nanopartículas tienen aproximadamente una forma esférica, con un tamaño medio de  $6.21 \pm 1.25$  nm, valor que es del mismo orden que el que se calculó a partir de los máximos de difracción de rayos X mostrados en la Figura 8 (5.4 nm). Se aprecia que, aunque las nanopartículas parecen presentarse en forma de agregados, es posible distinguir cada partícula de manera individualizada. Como ya se ha descrito, en el transcurso del desarrollo de esta tesis esta muestra fue sintetizada en condiciones idénticas, pero utilizando otra estufa diferente. En la Figura 10 se muestra una imagen del polvo obtenido, donde también se encuentran partículas de forma esférica, pero cuyo tamaño medio de partícula se ha incrementado a unos 15 nm.

En la imagen TEM de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) se observan partículas de morfología poliédrica con forma rectangular que, en algunos casos, presentan una morfología prácticamente cuadrada. El tamaño medio determinado es de  $21.07 \pm 5.75$  nm, valor que también resulta ser del orden del determinado a partir de los máximos de difracción de la Figura 8 (20.2 nm). Este resultado que se ha estudiado en el grupo de investigación de Tecnologías basadas en Materiales Híbridos Inorgánicos Orgánicos [26], pone en evidencia que la presencia de urea en el medio de reacción modifica de forma ostensible la morfología de las partículas que conforman la muestra de este óxido.

#### 5.1.2.4. Estudios del comportamiento magnético.

##### 5.1.2.4.1. Evaluación de la variación de la magnetización con el campo.

En la Figura 11 se muestra la variación de la magnetización,  $M$ , en función del campo magnético aplicado,  $H$ , medida en las tres muestras de ferrita de níquel obtenidas. En la Tabla 2 se presentan los parámetros magnéticos determinados a partir de estas representaciones y también, a efectos de comparación, se incluyen los tamaños medios de partícula determinados a partir de las correspondientes imágenes TEM.



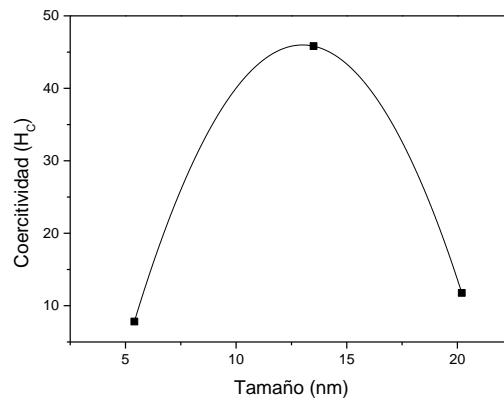
**Figura 11.** Curvas  $M$  vs.  $H$  de las muestras de ferrita de níquel obtenidas.

**Tabla 2.** Parámetros magnéticos determinados para las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .

Muestra	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$M_r/M_s$	$H_c$ (Oe)	Magnetón de Bohr, $\mu_B$	$d$ (nm)
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (AC)	38.1	2.0	0.05	45.8	1.60	13.50
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (KOH)	28.2	0.4	0.01	7.8	1.18	6.21
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (urea)	48.8	2.8	0.06	11.8	2.00	21.07

Como se puede apreciar a partir de las curvas de la Figura 11, las tres muestras presentan un comportamiento prácticamente superparamagnético, donde, como puede verse en la

Tabla 3, los valores de campo coercitivo son todos inferiores a 50 Oe. Destacan en este sentido los valores de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) (7.8 Oe) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) (11.8 Oe), que son inferiores a los obtenidos por otros autores como Naseri y col. [18]. Generalmente, el valor de  $H_C$  se incrementa con el tamaño de partícula, para posteriormente disminuir con el mismo. Este comportamiento de  $H_C$  fue observado por Mahmoud y col. [27] cuando investigaban nanopartículas de ferrita de níquel de un tamaño medio de 30 nm. Diversos estudios realizados en ferritas de níquel de la misma composición describen que el valor del tamaño de partícula para el que el campo coercitivo,  $H_C$ , es máximo, se corresponde con un valor de tamaño crítico en el que tiene lugar la transición desde un monodominio al multidominio magnético [28]. En las muestras aquí obtenidas que se prepararon por síntesis hidrotermal, puede apreciarse en la Figura 12, que este tamaño crítico estaría en torno a los 13 nm.



**Figura 12.** Variación del campo coercitivo,  $H_C$ , con el tamaño medio de partícula.

El valor medio de 13 nm determinado en este estudio es ligeramente superior al determinado por Maaz y col. [29] (11 nm) en el estudio de nanopartículas de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  obtenidas mediante coprecipitación e inferior al que describen George y col. [30] (14 nm) al utilizar un método de síntesis sol-gel. Estos últimos autores describen que el comportamiento no lineal observado de  $H_C$  con el tamaño de partícula por debajo del máximo, se debe al abandono paulatino del estado superparamagnético, por parte de partículas de pequeño tamaño, al dominar la energía térmica sobre la energía de anisotropía. Con el incremento del tamaño,  $H_C$  aumenta al encontrarse los momentos bloqueados, de modo que, para tamaños superiores a 13 nm, el máximo de la curva,  $H_C$ , disminuye debido a la aparición de multidominios magnéticos y ello provocará que la

inversión de la magnetización se produzca vía movimiento de las paredes de los dominios. El máximo de la curva,  $H_C$ , disminuirá también por los efectos de superficie y por la energía debida a la anisotropía [31].

Si se compara el valor del campo coercitivo con el tamaño medio de partícula presente en las muestras obtenidas (ver Tabla 2),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC) (45.8 Oe, 13.50 nm)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) (7.8 Oe, 6,21 nm) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) (11.8 Oe, 21.07 nm), se pone de manifiesto que un mayor tamaño de partícula conduce a un mayor valor de campo coercitivo, esto sucede en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC). Resultado que puede explicarse considerando que, a mayor tamaño de partícula, el comportamiento de la muestra se asemeja al de un material ferromagnético, Contrariamente, un comportamiento típico de un material superparamagnético se encuentra en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH), puesto que se determina un menor tamaño de partícula que conduce a un bajo valor de  $H_C$ . No obstante, se ha de recalcar que esto no sucede en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) que, con un mayor tamaño de partícula (21.07 nm), el valor de campo coercitivo de 11.8 Oe indica el comportamiento prácticamente superparamagnético de esa muestra [32]. Este último resultado puede ser muy interesante para decidir acerca del potencial de aplicación de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea), aunque antes habrá que considerar el valor de su magnetización a la saturación,  $M_S$ . Y así, según se puede observar en la Tabla 2, la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) es la que presenta un valor de  $M_S$  más elevado (48.8 emu/g), valor cercano al que se obtiene en el mismo material cuando se sintetiza a escala macroscópica (52.9 emu/g) [33]. Además, cabe indicar que, cuando se hicieron síntesis repetitivas de la misma muestra para obtener una mayor cantidad de este producto, en algunas de las muestras obtenidas, tras medir la variación de  $M$  vs.  $H$  se llegaron a determinar valores de 51 emu/g para  $M_S$ . Este valor es similar al que obtuvieron Mahmoud y col. [34] cuando prepararon ferritas de níquel empleando un horno microondas. Este alto valor de  $M_S$  y el comportamiento de un material superparamagnético también fue encontrado por Vara Prasad y col. [35] cuando sintetizaron ferritas de níquel preparadas adicionando cítrico o urea en el medio de reacción. Los resultados obtenidos en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea), comportamiento superparamagnético y alta  $M_S$ , ponen de manifiesto el alto potencial de empleo de este polvo para, debidamente procesado, poder usarlo en aplicaciones que tengan que ver con la posibilidad de poder dirigir este material una vez recubierto y funcionalizado [36][37]. De hecho, de las tres muestras de ferrita de níquel aquí obtenidas, dos de ellas,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) presentan valores de  $M_S$  inferiores, concretamente, de

38.1 emu/g y de 28.2 emu/g, respectivamente. Por este motivo, no resultan tan idóneas para abordar este tipo de aplicaciones, sobre todo la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC), donde, además, el alto valor de  $H_c$  determinado (45.8 Oe) evidencia el claro comportamiento ferromagnético, probablemente provocado, a pesar del pequeño tamaño de partícula constitutivo (13.50 nm), por el alto contenido en materia orgánica presente, como ya se ha evidenciado a partir del análisis del correspondiente de su espectro infrarrojo (ver Figura 9).

Los diferentes valores de  $M_s$  determinados para las tres muestras obtenidas también se pueden justificar atendiendo a la cristalinidad de los perfiles de difracción de rayos X registrados y al tamaño de partícula calculado. Así, como ya se ha descrito en la introducción de esta tesis, el comportamiento magnético de las muestras de ferrita de níquel va a ser muy sensible al método de síntesis utilizado y, en consecuencia, a la temperatura de reacción utilizada para su obtención y a la cristalinidad del polvo que será la que, finalmente, proporcione un cierto tamaño de la partícula [38]. Por estos motivos, las variaciones en  $M_s$ , normalmente se atribuyen a la diferente cristalinidad de las muestra que, por general, aumenta de forma proporcional y que también puede explicarse considerando las interacciones de intercambio ocurridas entre las subredes tetraédricas y octaédricas [39]. Por su parte, el aumento de tamaño de partícula conlleva una disminución de su relación superficie/volumen y es el desorden de los espines presentes en superficie el que crea anomalías magnéticas, probablemente debidas: a enlaces rotos, a una capa superficial de alta anisotropía o a la pérdida del orden en esta capa [16]. Por lo tanto, la disminución de  $M_s$  con el tamaño de nanopartícula se puede atribuir a efectos de superficie, ya que los momentos magnéticos dejan de estar alineados. Este resultado se pone de manifiesto si se consideran los valores de  $M_s$  y los tamaños medios de partícula determinados para estas muestras (ver Tabla 2):  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) ( $M_s = 48.8$  emu/g, 21.07 nm),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC) ( $M_s = 38.1$  emu/g, 13.50 nm) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) ( $M_s = 28.2$  emu/g, 6.21 nm). Por su parte, como la interacción de superintercambio depende de los ángulos y de las longitudes de enlace, en las muestras de ferritas estos efectos son más intensos debido a que la interacción de superintercambio tiene lugar a través del ion  $\text{O}^{2-}$  y a la ausencia o a la presencia de otro ion en forma de impureza, lo que provoca la rotura de estos enlaces de superintercambio entre los cationes magnéticos, induciéndose así el desorden de los espines superficiales [40] y disminuyendo el valor de

$M_s$ . Por esta razón, parece ser que es el desorden de los espines superficiales el que conduce a un menor valor de  $M_s$  en la muestra  $NiFe_2O_4$  (KOH).

En la Tabla 2 también se puede analizar la relación existente entre la magnetización remanente y la magnetización de saturación,  $M_r/M_s$ , que es de un 1% en la muestra  $NiFe_2O_4$  (KOH), de un 5% en la  $NiFe_2O_4$  (AC) y un 6% en la  $NiFe_2O_4$  (urea). Del mismo modo, estos valores indican que, conforme se incrementa el tamaño de partícula, mayor es el valor de magnetización remanente. Esto puede explicarse teniendo en cuenta que, a menor tamaño de partícula, mayor es la tendencia a formar un único dominio magnético; mientras que, si las partículas son más grandes, tienden a contener múltiples dominios magnéticos [41]. Los resultados obtenidos indican que, en las tres muestras de ferrita de níquel sintetizadas, la mayor parte de las partículas constitutivas parecen presentar un único dominio magnético.

Los valores de  $\mu_B$  que se exponen en la Tabla 2 se han calculado mediante la ecuación:

$$\mu_B = \frac{M \cdot M_s}{5585} \quad [5.3]$$

siendo  $M$  el peso molecular,  $M_s$  la magnetización de saturación de la muestra, y 5585 es el factor magnético. El momento magnético neto teórico debido a la consideración de las dos subredes es  $2\mu_B$ . Se aprecia como este resultado se determina de forma exacta en la muestra  $NiFe_2O_4$  (urea), que es la que presenta el valor mayor de  $M_s$ . El hecho de que este valor sea inferior en las otras dos muestras se puede atribuir a una distribución incompleta de los cationes en la celda unidad [38] o a la presencia de ciertas impurezas orgánicas, como se ha puesto de manifiesto al estudiar su espectro infrarrojo de la muestra  $NiFe_2O_4$  (AC).

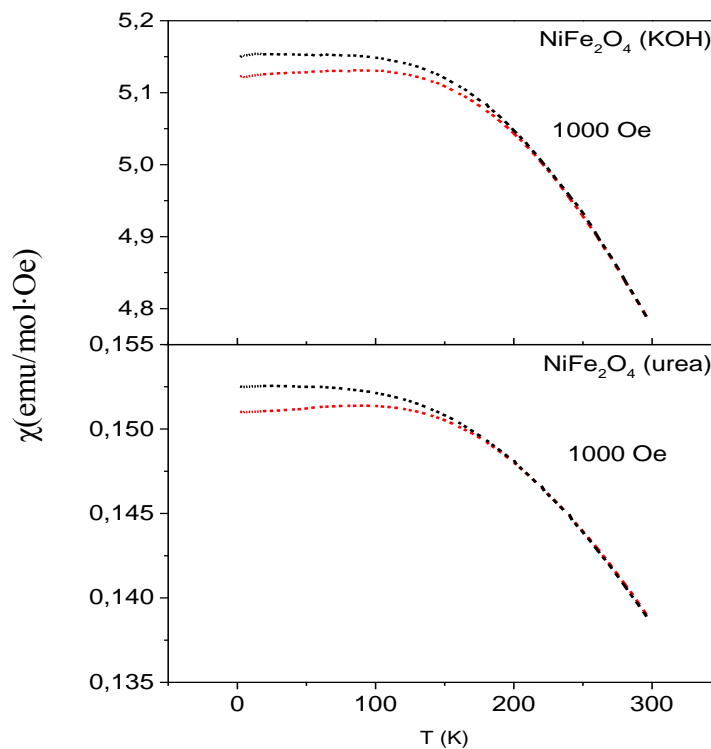
#### *5.1.2.4.2. Evaluación de las medidas de FC/ZFC.*

En materiales constituidos por nanopartículas magnéticas se forman monodominios donde los espines atómicos están acoplados magnéticamente como consecuencia de interacciones de intercambio directas o indirectas. Dicho acoplamiento da como resultado que cada partícula forme un sistema magnético con dos niveles energéticos que se encuentran separados por una barrera. La separación entre esos niveles va a depender, a su vez, de la temperatura, de la anisotropía magnética del material y del volumen de partícula constitutiva. La congelación del momento magnético en dos o más orientaciones metaestables va a dar lugar a la histéresis del campo [42]. Y esta histéresis se va a

visualizar en las curvas de FC, disminuyendo con la temperatura hasta el valor de  $T_{irr}$ , que, comúnmente, se asocia a un bloqueo de los espines de superficie desordenados

Como se ha indicado en la introducción de esta tesis, en las muestras de ferritas que se sintetizan a escala nanométrica, los espines presentes en la superficie pueden encontrarse en un estado desordenado y modificar así la barrera de energía que debe superar cada partícula para alcanzar la magnetización de saturación [43]. De modo que, con el objeto de comprobar la irreversibilidad a alto campo o el desorden de los espines en la superficie, se han llevado a cabo medidas de FC/ZFC a un campo magnético elevado de 1000 Oe, mayor que el campo de anisotropía magnetocristalina de una muestra de ferrita de níquel a preparada a escala macroscópica que es de 400 Oe [44].

En la Figura 13 se muestran las curvas ZFC y FC medidas para las muestras  $NiFe_2O_4$  (KOH) y  $NiFe_2O_4$  (urea), al aplicar un campo magnético de 1000 Oe y mientras se varia la temperatura en el rango comprendido entre 2 y 300K.



**Figura 13.** Variación de la susceptibilidad con la temperatura. Curvas ZFC (rojo) y FC (negro) de dos de las muestras.

En la Tabla 3 se recogen los datos obtenidos a partir de esas curvas, en concreto, la temperatura de irreversibilidad,  $T_{irr}$ , y la de bloqueo,  $T_B$ , junto con los tamaños medios de partícula que se determinaron teniendo en consideración las imágenes de TEM. Estos datos confirman lo que se obtiene a partir de los ciclos de histéresis de esas muestras ya mostrados en la Figura 11.

**Tabla 3.** Parámetros magnéticos determinados a partir de las curvas ZFC y FC.

Muestra	$H_{apl.}$ (Oe)	$T_{irr}$ (K)	$T_B$ (K)	d (nm)
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (KOH)	1000	200	104	6.21
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)	1000	180	88	21.07

Los tres parámetros principales que controlan el bloqueo/desbloqueo de las nanopartículas constitutivas de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH) y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) son: su anisotropía magnetocristalina, el volumen de las partículas constituyentes y las interacciones entre partículas. En las curvas obtenidas que se exponen en la Figura 13, para cada muestra, se aprecia el solapamiento entre las curvas ZFC y FC. El punto donde estas curvas se juntan corresponde al valor de la temperatura de irreversibilidad,  $T_{irr}$ , mientras que la temperatura de bloqueo  $T_B$ , viene dada por el máximo de las curvas ZFC. Tal y como se puede apreciar en la Figura 13 y en la Tabla 3, la separación entre las curvas de ZFC y FC indica un estado de la magnetización de no equilibrio por debajo de una  $T_{irr}$  de 200 K y 180 K, determinadas en las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH) y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea), respectivamente. Este valor de  $T_{irr}$  resulta ser un 10% menor para la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) que para la NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH). Resultado que puede explicarse considerando el menor valor de campo coercitivo,  $H_c$ , de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH) (7.8 Oe, ver Tabla 2) y su menor cristalinidad (máximos de difracción de rayos X menos intensos, ver Figura 8) que conduce a un menor tamaño de partículas (6.21 nm, ver Tabla 2). Y esto es así porque, cuanto más pequeñas sean las nanopartículas, la fracción de átomos en su superficie será más significativa y su interacción de intercambio será más débil debido a la menor coordinación entre sus enlaces [45]. Esta diferencia también se explica por el distinto valor de la anisotropía de forma ( $K_f$ ) de ambas muestras. Un cambio sustancial en el valor de la anisotropía efectiva resultante de la anisotropía magnetocristalina ( $K_V$ ) y la anisotropía de forma ( $K_f$ ) provocará un cambio en  $T_{irr}$  y  $T_B$ . Como señalaron Choudhury y col. [46] el valor de  $K_f$  no tiene apenas influencia en partículas esféricas, tal y como sucede en la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH), pero sí en las

partículas cuadradas presentes en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea), tal y como se ha visto en la imágenes TEM de la Figura 10, lo que produce el cambio observado en  $T_{\text{irr}}$ . Además, las nanopartículas con un tamaño inferior a unos 30 nm, teniendo un solo dominio magnético, estarán afectadas de forma considerable por la interacción dipolar interpartícula y la energía de anisotropía superficial, además de por las fluctuaciones térmicas. Estos hechos, se acompañan del conocido aumento de  $M_S$  con el tamaño de nanopartícula [47] y, además, este resultado coincide con la observación señalada por Dadfar y col [48], de que el cambio en el valor de  $T_{\text{irr}}$  está relacionado con el también observado en el valor de  $M_S$ . Otra posible causa que puede explicar la diferencia de la temperatura de irreversibilidad,  $T_{\text{irr}}$ , en las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) es la diferencia entre agentes reductores utilizados, KOH y urea, que dan origen a polvos con distintos niveles de pureza, afectando esta pureza a sus propiedades magnéticas [49]. En las curvas de FC de la Figura 13 también puede observarse la histéresis que disminuye con la temperatura hasta los valores de  $T_{\text{irr}}$  señalados y que se asocia a un bloqueo de los espines de superficie desordenados.

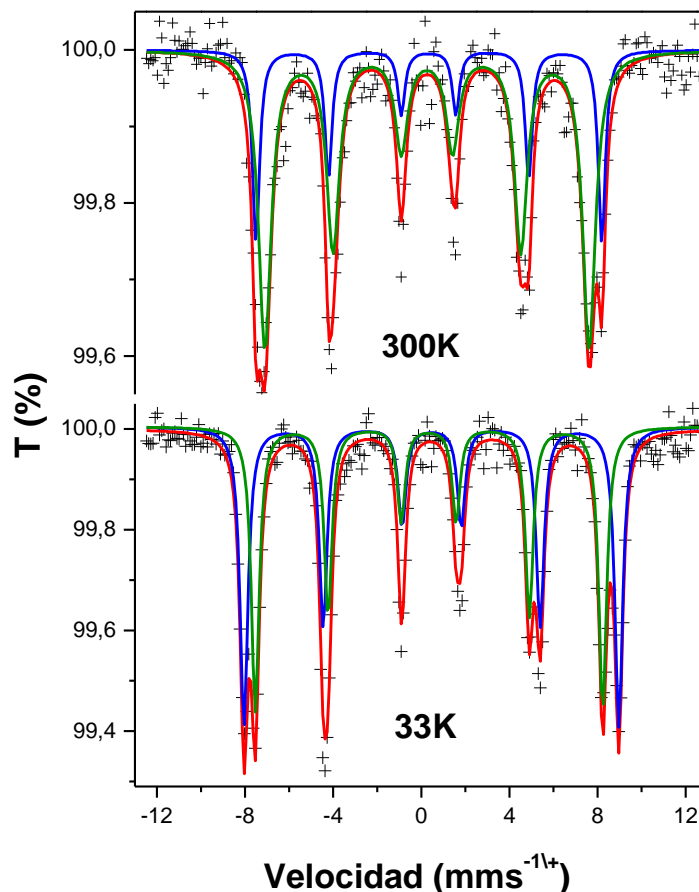
El valor de la temperatura de bloqueo,  $T_B$ , determinado para estas muestras a partir de los máximos de las curvas ZFC se expone en la Tabla 3, donde se encuentra que  $T_B$  es superior para la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) (104 K) y de 88 K para la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea). Estos valores, aunque son ligeramente superiores a los determinados por Kodama y col. [44], confirman el aumento de  $T_B$ . Este resultado puede explicarse considerando que, cuando las partículas se hallan más próximas, las interacciones interpartícula se hacen más fuertes y se forman agregados de las mismas [50], y esto es algo que se ha podido apreciar en las imágenes de TEM que se mostraron en la Figura 10. La diferencia determinada en las curvas ZFC/FC entre  $T_{\text{irr}}$  y  $T_B$  para las dos muestras, evidencia, a su vez, la dispersión de valores en cuanto al tamaño de partícula encontrados en las imágenes TEM de la Figura 10. Y es esa distribución la provoca que el máximo de la curva ZFC sea un pico ancho en vez de uno estrecho [51].

#### ***5.1.2.5. Espectroscopia Mössbauer.***

En la Figura 14 se presentan los espectros Mössbauer de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) registrados a temperatura ambiente y 33 K. Ambos espectros se ajustaron considerando dos sextetes magnéticos cuyos parámetros hiperfinos se recogen en la Tabla 4. Dichos parámetros son característicos de los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  y se pueden asociar con los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  presentes en los huecos tetraédricos (A) y octaédricos (B) de la estructura tipo

espinela. La relación entre las áreas espectrales de ambos sextetes está relacionada con las fracciones de cationes  $\text{Fe}^{3+}$  que ocupan cada uno de esas posiciones [52]. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que la fracción obtenida del espectro a temperatura ambiente no es la más adecuada para determinar la distribución catiónica.

Como se puede observar en la Figura 14, el sextete correspondiente a los huecos tetraédricos es considerablemente más ancho que el debido al de los octaédricos. Este hecho puede estar relacionado con varios factores: (i) el carácter nanoparticulado de la muestra, que puede dar lugar a la existencia de sextetes con un campo hiperfino menor que el esperado para el valor correspondiente al “bulk”; (ii) la bien conocida ocurrencia de un campo magnético hiperfino supertransferido de los huecos tetraédricos a los octaédricos, que se refleja en componentes magnéticas en el espectro con parámetros asociables a los huecos tetraédricos, pero que, en realidad, corresponden a los huecos octaédricos y (iii) las diferentes fracciones libres de retroceso de los huecos octaédricos y tetraédricos a temperatura ambiente, que no son sino un reflejo de sus respectivas temperaturas de Debye. Todos estos hechos darían lugar a una sobreestimación de la población de cationes  $\text{Fe}^{3+}$  en huecos tetraédricos a partir de los datos registrados a 300 K, algo que es habitual en el estudio de óxidos con estructura espinela mediante espectroscopia Mössbauer [52][53].



**Figura 14.** Espectros Mössbauer de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) registrados a temperatura ambiente y 33 K.

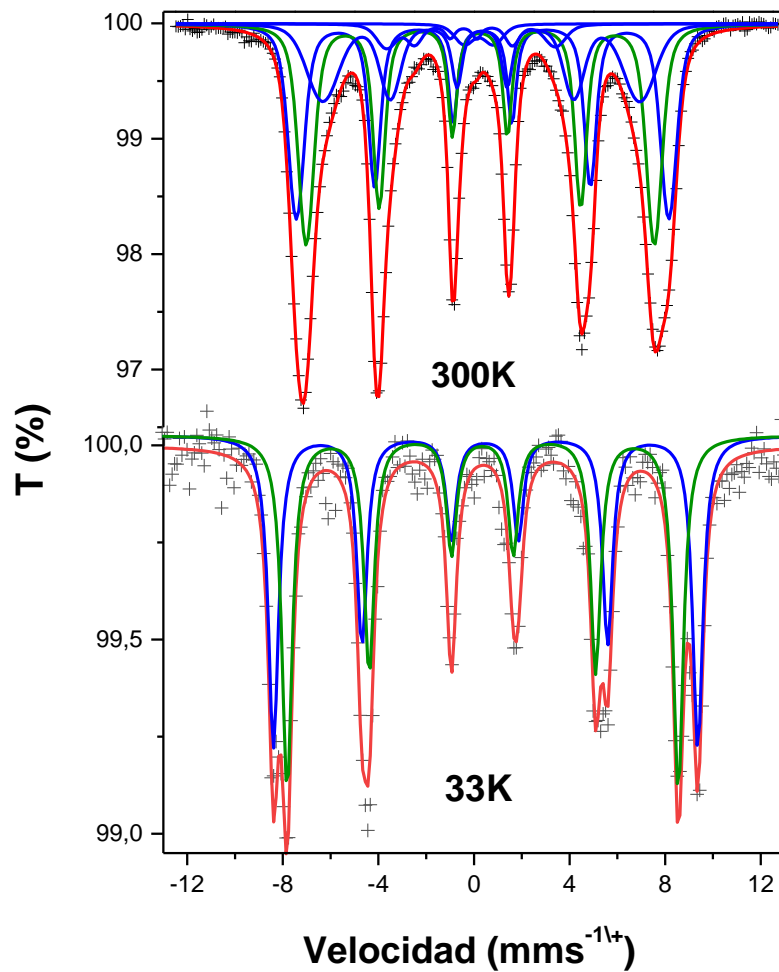
En el espectro de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) registrado a 33 K puede observarse cómo los dos sextetes aparecen mucho más separados. Este resultado es consecuencia de la considerable diferencia existente entre sus valores de desplazamiento isomérico y de campo magnético hiperfino y, además, por poseer una anchura de línea mucho más estrecha que a temperatura ambiente. Este hecho permite realizar una estimación más confiable de las poblaciones de los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  en las posiciones A y B que, como se puede observar en la Tabla 4, son, 48% y 52%, respectivamente; es decir, la relación  $\text{Fe}^{3+}_A/\text{Fe}^{3+}_B$  calculada a partir de estos datos es 0.92.

**Tabla 4.** Parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste de los diferentes espectros mostrados en las Figuras 14 y 15.

Muestra	T(K)	Componente	$\delta$ (mms <sup>-1</sup> )	$2\varepsilon$ or $\Delta$ (mms <sup>-1</sup> )	H (T)	Área (%)	Asignación
<b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)</b>	298 K	Sextete 1	0.34	0.02	48.7	26	B
		Sextete 2	0.25	0.00	45.6	74	A
	33 K	Sextete 1	0.46	-0.01	52.8	52	B
		Sextete 2	0.34	0.01	48.9	48	A
<b>NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH)</b>	298 K	Doblete	0.39	0.72	----	2	
		Sextete 1	0.38	-0.01	48.4	27	B
		Sextete 2	0.26	0.01	45.3	39	A
		Sextete 3	0.34	0.01	41.6	27	
		Sextete 4	0.39	-0.12	22.3	5	
	33 K	Sextete 1	0.47	0.04	55.1	48	B
		Sextete 2	0.36	0.02	50.8	52	A

En la Figura 15 se representan los espectros registrados a 300 K y 33 K de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH). Los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste de dichos espectros se recogen también en la Tabla 4. Como se puede ver, el espectro tomado a temperatura ambiente es considerablemente más complejo que el de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea). Sus líneas son mucho más anchas y se necesitan más de dos sextetes (incluso un débil doblete) para obtener un ajuste satisfactorio del mismo. A causa del intenso solapamiento de las diferentes contribuciones, se hace difícil poder asignarlas a un hueco cristalográfico concreto, exceptuando, quizás, las que están etiquetadas en la Tabla 4 como Sextete 1 (huecos B) y Sextete 2 (huecos A). Las otras componentes no se pueden asignar inequívocamente a uno u otro sitio. En cualquier caso, los desplazamientos isoméricos de todas las contribuciones son característicos de los cationes Fe<sup>3+</sup>. La mayor anchura de línea de este espectro con respecto de la observada en el correspondiente espectro de la

muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea), puede estar relacionada con un menor tamaño de partícula en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH), como se ha determinado a partir de los datos de difracción de rayos X y de TEM, en la cual persisten los efectos del superparamagnetismo a esa temperatura, como también se ha puesto en evidencia en el estudio de su comportamiento magnético. De nuevo, los resultados obtenidos a 33 K son más adecuados para obtener una estimación más confiable de la relación  $\text{Fe}^{3+}_A/\text{Fe}^{3+}_B$ . De los datos tabulados en la Tabla 4 se deduce que la relación  $\text{Fe}^{3+}_A/\text{Fe}^{3+}_B$  es 1.08, lo que concuerda con otros estudios publicados [54][55].



**Figura 15.** Espectros Mössbauer de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) registrados a temperatura ambiente y 33 K.

De la comparación de los espectros tomados a 33 K es claro que la relación  $\text{Fe}^{3+}_A/\text{Fe}^{3+}_B$  ha de ser diferente en ambas muestras ya que las intensidades de las líneas que se observan

en las regiones  $-9.5 - -7.8 \text{ mms}^{-1}$  y  $+7.8 - +9.5 \text{ mms}^{-1}$  siguen patrones opuestos. En ambas muestras los campos hiperfinos determinados a 33 K son bastante altos, un hecho que es característico de la estructura de la ferrita de níquel en la que cristalizan ambas muestras [52].

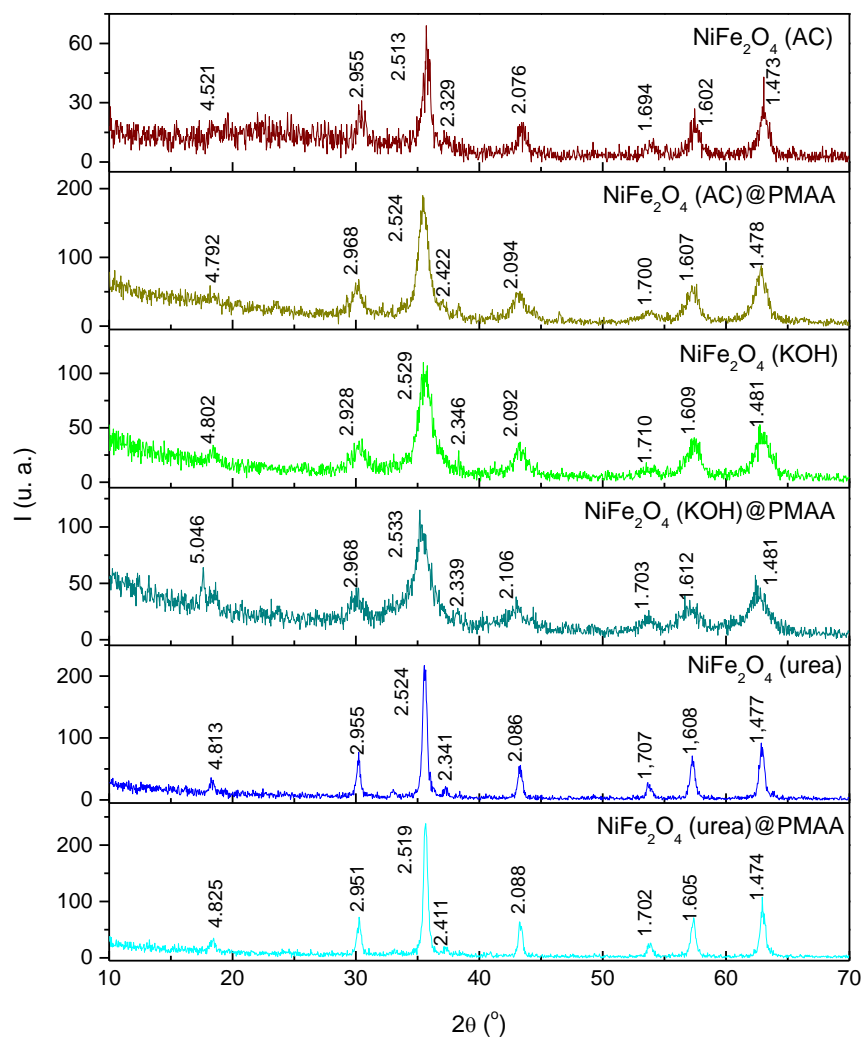
En definitiva, los espectros de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) obtenidas son característicos de óxidos con estructura tipo espinela y, en particular, de muestras de ferrita de níquel. Los resultados sugieren que el tamaño de partícula de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) es más pequeño que el de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea), tal y como ya se ha determinado por DRX y a partir de las imágenes de TEM, y que, en ambas muestras, la distribución catiónica es diferente. Esto último se justifica también atendiendo al menor valor de  $M_s$  determinado en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH).

## 5.2. ESTUDIOS DE MUESTRAS $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ RESULTANTES DESPUÉS DE LOS INTENTOS DE ENSAYO DE RECUBRIMIENTO.

### 5.2.1. Muestras $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ @PMMA.

#### 5.2.1.1. Difracción de Rayos X.

En la Figura 16 se exponen, de forma comparativa, los perfiles de DRX de las muestras de ferrita de níquel sintetizadas sin recubrir y después de realizar los ensayos de recubrimiento con PMAA.



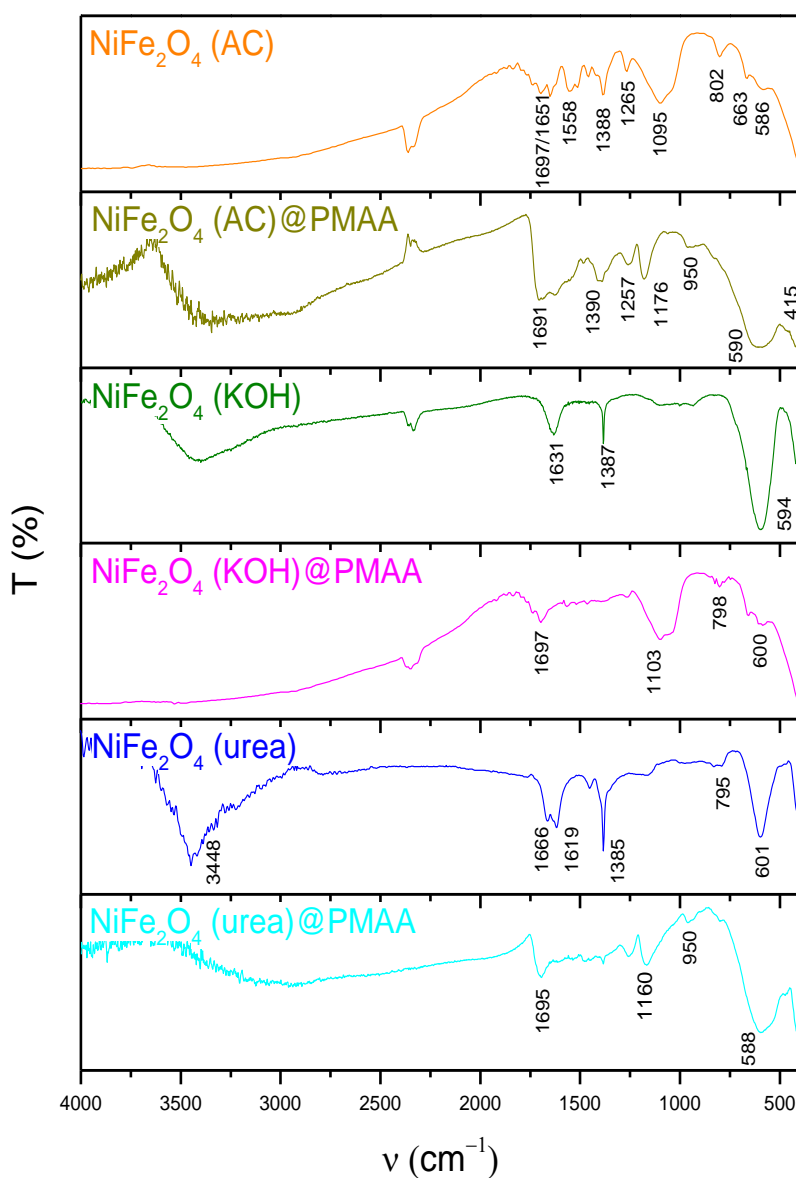
**Figura 16.** Perfiles de DRX de las muestras no recubiertas y recubiertas con PMAA.

En la Figura 16 se puede constatar que el recubrimiento con PMAA prácticamente no ha afectado ni a los máximos de difracción de rayos X ni a su intensidad y que se sigue

manteniendo la estructura tipo espinela en las muestras tras hacerlas reaccionar con PMMA.

### 5.2.1.2. Espectroscopia IR.

En la Figura 17 se presentan, de forma comparativa, los espectros de infrarrojo de las muestras de ferrita de níquel sintetizadas sin recubrir y después de realizar los ensayos de recubrimiento con PMAA.



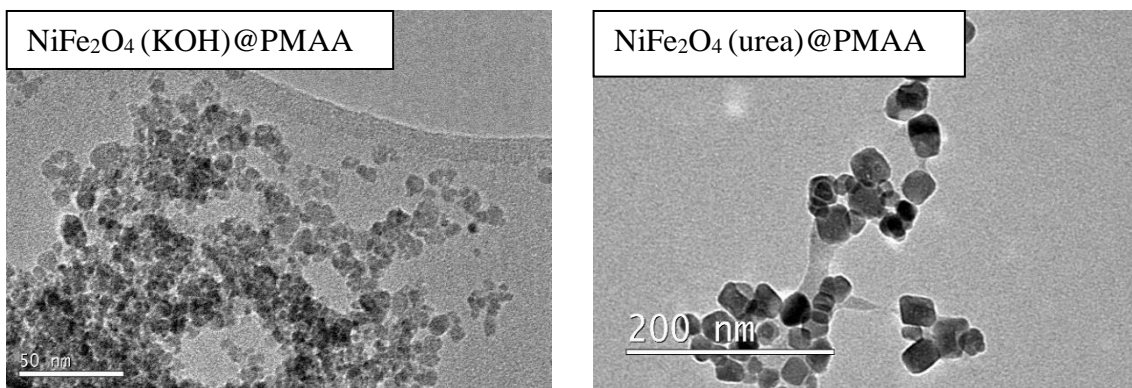
**Figura 17.** Espectros IR de los núcleos de ferrita de níquel con recubrimiento de PMAA.

En los tres espectros de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  @PMAA se observan las bandas equivalentes a las que están presentes en los de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , aunque se ve una reducción de la intensidad de las bandas visualizadas en torno a  $415\text{ cm}^{-1}$  que se han asignado a las vibraciones de tensión de los enlaces M-O de los cationes  $\text{Fe}^{3+}$  ubicados en posiciones octaédricas, siendo ahora apenas perceptible [56]. Estas bandas parecen presentar ligeras variaciones debidas a una local distribución catiónica que puede afectar a su mayor o menor intensidad en el correspondiente espectro [57]. La banda en torno a  $1150\text{ cm}^{-1}$ , que también aparece en los tres espectros de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  @PMAA, se puede asociar con la vibración de tensión simétrica de los enlaces C-O-C presentes en el PMMA.

En los espectros infrarrojos de muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC)@PMAA y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@PMAA se visualiza una banda a  $950\text{ cm}^{-1}$ , asignable a la vibración de flexión del enlace C-H. Esta banda no se observa en el espectro de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH), en la que si puede apreciarse una banda a  $800\text{ cm}^{-1}$ , que también aparecía en la muestra sin recubrir y que se asignaba a una vibración de flexión ( $\gamma$ -OH). En los tres espectros de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  @PMAA se aprecia la banda en torno a  $1695\text{ cm}^{-1}$ , que puede ser atribuida a la vibración de tensión del doble enlace C=O constitutivo de los grupos del ácido carboxílico del PMAA [58]. Este resultado puede indicar que el PMMA está de alguna forma presente en las muestras obtenidas, pero no confirma que las nanopartículas magnéticas se hayan recubierto. Por otra parte, cabe señalar que la información que proporcionan estos espectros no es muy buena porque, debido a la baja resolución del espectrofotómetro empleado, apenas se observan las bandas en torno a  $2900\text{ cm}^{-1}$  y  $2800\text{ cm}^{-1}$ , asignables a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H, que, de algún modo, también confirmarían la presencia de PMAA asociado, en forma de recubrimiento o no, a las partículas magnéticas [59].

**5.2.1.3. Microscopía electrónica de transmisión.**

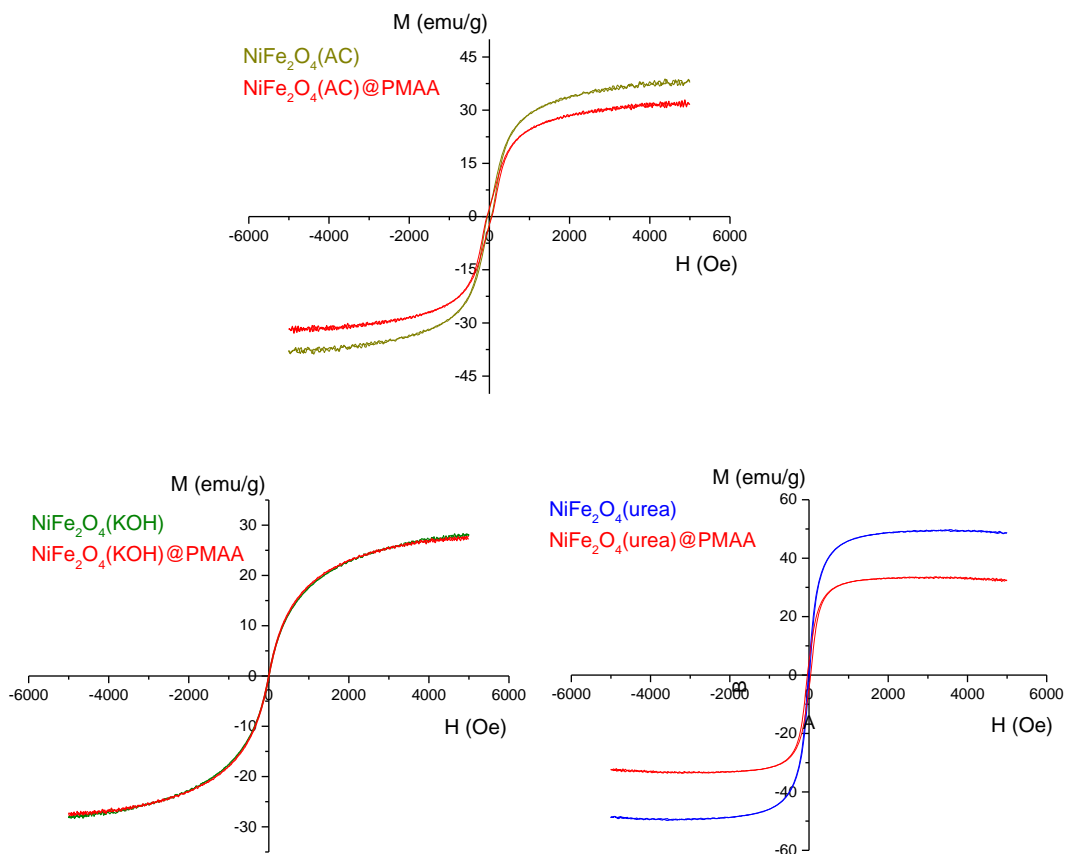
En la Figura 18 se muestran las imágenes de TEM de muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@PMAA y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@PMAA, donde en el polvo de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@PMAA se pueden ver partículas de tamaño medio 6.21 nm que se encuentran no recubiertas y dispersas en la matriz orgánica. La resolución obtenida no permite apreciar si existen algunas partículas recubiertas de forma individual. Una situación similar se da en la imagen TEM de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@PMAA, donde se aprecian partículas de 21.07 nm que también se encuentran englobadas dentro de una matriz orgánica.



**Figura 18.** Imágenes TEM de las muestras obtenidas después de los ensayos de intento de recubrimiento con PMMA.

**5.2.1.4. Estudios de comportamiento magnético.**

En la Figura 19 se muestra la variación de la magnetización,  $M$ , con el campo magnético,  $H$ , para las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  @PMMA. Los parámetros magnéticos que se obtienen de dichas curvas se resumen en la Tabla 5.



**Figura 19.** Variación de M vs. H de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@PMAA.

**Tabla 5.** Parámetros magnéticos de recubrimientos NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@PMAA.

Muestra	M <sub>s</sub> * (emu/g)	M <sub>s</sub> (emu/g)	% red M <sub>s</sub>	H <sub>c</sub> * (Oe)	H <sub>c</sub> (Oe)	M <sub>r</sub> (emu/g)	M <sub>r</sub> /M <sub>s</sub>
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (AC)@PMAA	38.1	31.8	16.6	45.8	62.9	2.4	0.07
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (KOH)@PMAA	28.2	27.7	1.7	7.8	8.4	0.4	0.01
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@PMAA	48.8	32.3	33.9	11.8	41.8	4.5	0.14

M<sub>s</sub>\*: magnetización a la saturación de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

H<sub>c</sub>\*: campo coercitivo de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Al analizar el comportamiento magnético de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{PMAA}$  se observa (ver Figura 19 y Tabla 5) que este comportamiento es similar al encontrado en las muestras sin recubrir [60]. No obstante, sí que se ve una pequeña reducción en el valor de  $M_s$  determinado para la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{AC})@\text{PMAA}$ , donde se pasa de 38.1 emu/g a 31.8 emu/g, lo que supone un 16.58% de reducción. En la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{PMAA}$  esta reducción es de un 33.85% (de 48.8 emu/g se pasa a 32.3 emu/g). Los valores de porcentaje de reducción de  $M_s$  determinados en esta tesis son del orden de los encontrados por Rana y col. [61], quienes obtuvieron una reducción del 23.2% al recubrir nanopartículas de ferrita de níquel con PMAA empleando un método similar, aunque utilizando una menor cantidad de muestra y adicionando al medio de reacción una mayor cantidad del iniciador persulfato potásico ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ). Porcentajes de reducción de  $M_s$  del orden indicado no se determinan en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{PMAA}$ , donde, según lo reflejado en la Tabla 6, se pasa de 28.2 emu/g a 27.7 emu/g, lo que supone una reducción mínima en el valor de  $M_s$ . Este resultado es acorde con lo que se ha observado en su imagen de TEM (Figura 18), en la que parece no observarse la presencia de PMAA recubriendo nanopartículas. Por tanto, cabe indicar que la reducción encontrada en el valor de  $M_s$  en las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{PMAA}$  obtenidas, tras los ensayos de intento de recubrimiento, parece deberse a la presencia de la capa de material orgánico y no magnético en el que se encuentran inmersas las nanopartículas del óxido  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [62], tal y como confirman los espectros IR (ver Figura 17), las imágenes de TEM (Figura 18) y los efectos en la superficie de la partícula descritos en numerosos trabajos [63].

En la Tabla 5 también se puede observar que los valores del campo coercitivo,  $H_c$ , se incrementan tras los ensayos de recubrimiento: en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{AC})@\text{PMAA}$  se pasa de 45.8 Oe a 62.9 Oe, en la  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{PMAA}$  de 7.8 Oe a 8.4 Oe y en la  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{PMAA}$  de 11.8 Oe a 41.8 Oe. Este resultado parece considerar una posible interacción de material orgánico adherido con los espines presentes en la superficie de las nanopartículas, dificultando así su orientación con el campo magnético aplicado [64]. El aumento más significativo ocurre para la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{PMAA}$ , constituida por partículas de mayor tamaño y donde la presencia de PMMA modifica su comportamiento al de un material ferrimagnético ( $H_c = 41.8$  Oe). En cambio, en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{PMAA}$  se sigue conservando el comportamiento fundamentalmente superparamagnético ( $H_c = 8.4$  Oe).

Los comportamientos magnéticos encontrados en las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> @PMAA también se pueden explicar, a su vez, mediante la relación que se puede establecer entre H<sub>C</sub> y M<sub>S</sub> [65]:

$$H_C = \frac{2K_1}{\mu_0 M_S} \quad [5.4]$$

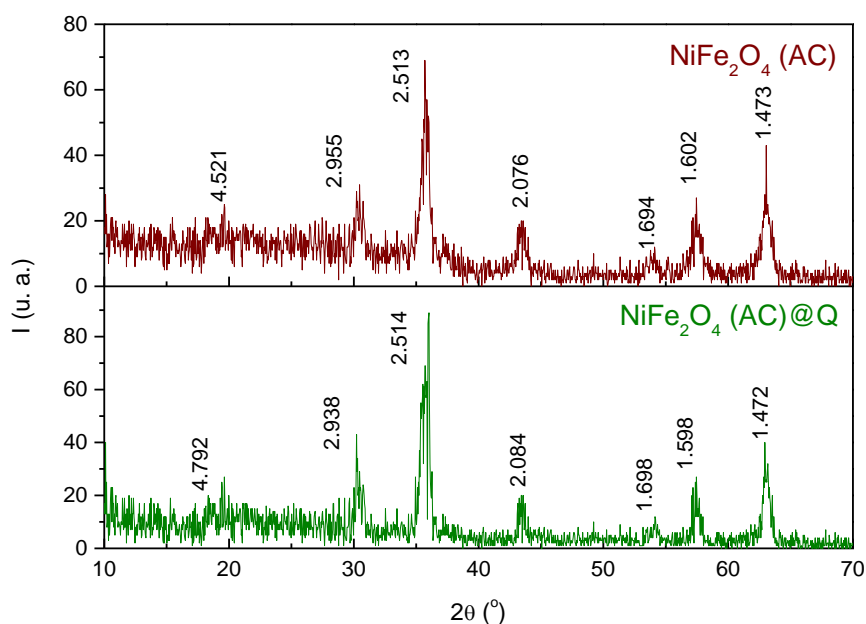
donde se constata que ambas cantidades son inversamente proporcionales, con lo que, debido a que la disminución en M<sub>S</sub> es más acusada para la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@PMAA, también lo será el incremento en H<sub>C</sub>. Sin embargo, para la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH)@PMAA apenas se observa variación en su valor de H<sub>C</sub>, lo que demostraría, de nuevo, que en esta muestra que no existen partículas que se hayan recubierto de con PMMA.

## 5.2.2. Muestras $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ @ Quitosano y $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ @ Quitosano-PVA.

### 5.2.2.1. Muestras $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ @ Q

#### 5.2.2.1.1. Difracción de Rayos X.

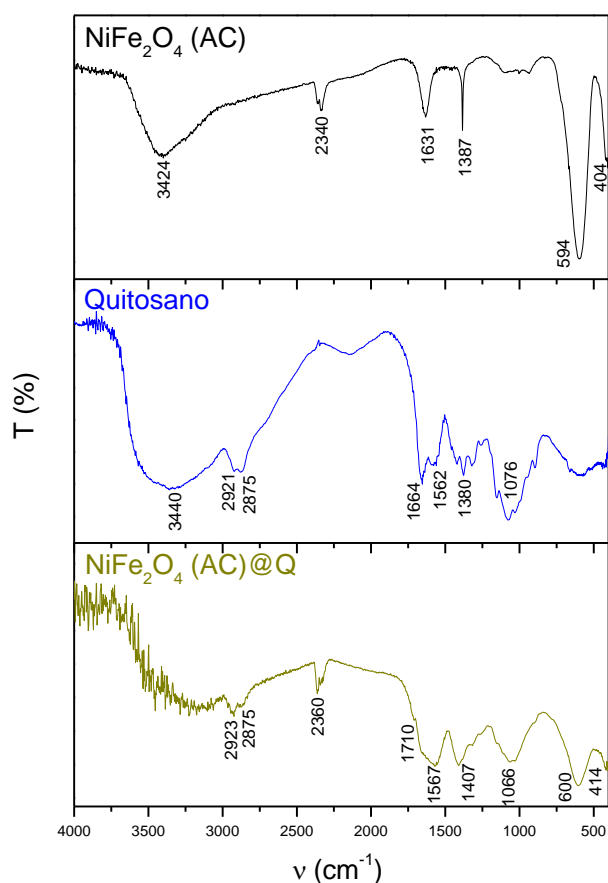
En la Figura 20 se presentan los perfiles de DRX de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC)@Q, donde se hacen, de nuevo, visibles las reflexiones indexadas en el perfil de difracción de la muestra la  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC), de simetría cúbica y grupo espacial Fd-3m, compatibles con la estructura tipo espínela inversa. Este resultado pone de manifiesto que la pureza de la muestra no se ha visto alterada al intentar poner un recubrimiento de quitosano en el entorno de las nanopartículas constituyentes.



**Figura 20.** Perfiles de DRX de muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC)@Q.

## 5.2.2.1.2. Espectroscopia IR.

En la Figura 21 se presenta el espectro de infrarrojo del quitosano y de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC)@Q, donde se pueden observar bandas a unos  $600\text{ cm}^{-1}$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ , ligeramente desplazadas en un espectro y en el otro, tal y como otros autores también han encontrado. Como ya se indicó al describir el espectro de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC), esas bandas pueden asignarse a las vibraciones de tensión de los enlaces  $(\text{Ni}^{2+}/\text{Fe}^{2+ \text{ y } 3+})\text{-O}$  correspondientes a huecos tetraédricos y octaédricos de la estructura tipo espinela inversa que adopta el óxido  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [66]. En el espectro infrarrojo de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC)@Q también se aprecian las bandas características del quitosano a  $2923\text{cm}^{-1}$  y a  $2875\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a vibraciones C-H de los grupos metileno  $-\text{CH}_2$  [67].

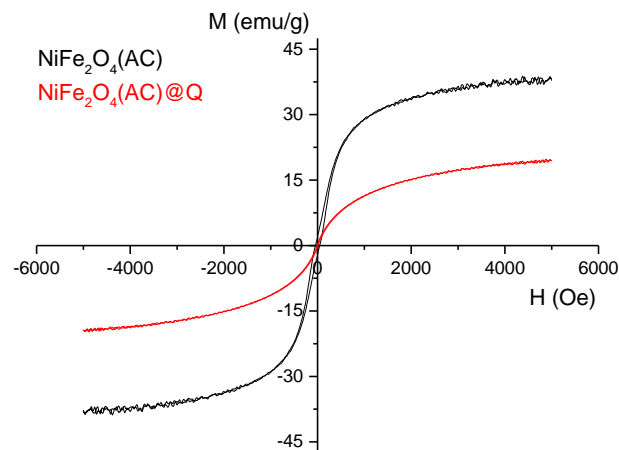


**Figura 21.** Espectros IR del quitosano y de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC)@Q.

Las bandas a  $1631\text{ cm}^{-1}$  y  $1387\text{ cm}^{-1}$  han quedado enmascaradas por las del quitosano y también la banda correspondiente al  $\text{CO}_2$  que se haría visible en torno a  $2350\text{ cm}^{-1}$ . Se hacen visibles las bandas a  $1560\text{ cm}^{-1}$  y  $1407\text{ cm}^{-1}$  que se asocian a los grupos amino del polímero, concretamente, a vibraciones de flexión de los enlaces N-H y C-N, y las bandas a  $1560\text{ cm}^{-1}$  y  $1407\text{ cm}^{-1}$  que se asocian a vibraciones de flexión de los enlaces N-H y C-N, respectivamente, además de una banda a  $1066\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de tensión simétrica de los enlaces C-O-C que es característica del quitosano [68].

### 5.2.2.1.3. Estudios del comportamiento magnético.

En la Figura 22 se presenta, para su comparación gráfica, la variación de la magnetización con el campo magnético aplicado de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{AC})$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{AC})@\text{Q}$ . En la Tabla 6 se exponen los parámetros magnéticos obtenidos de las curvas de magnetización representadas.



**Figura 22.** Variación de M vs. H de muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{AC})$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{AC})@\text{Q}$ .

**Tabla 6.** Parámetros magnéticos de recubrimientos NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AC)@Q.

Muestra	M <sub>S</sub> * (emu/g)	M <sub>S</sub> (emu/g)	% red M <sub>S</sub>	H <sub>c</sub> * (Oe)	H <sub>c</sub> (Oe)	M <sub>r</sub> (emu/g)	M <sub>r</sub> /M <sub>S</sub>
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (AC)@Q	38.1	19.5	48.9	45.8	8.5	0.3	0.01

M<sub>S</sub>\*: magnetización a la saturación de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

H<sub>c</sub>\*: campo coercitivo de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

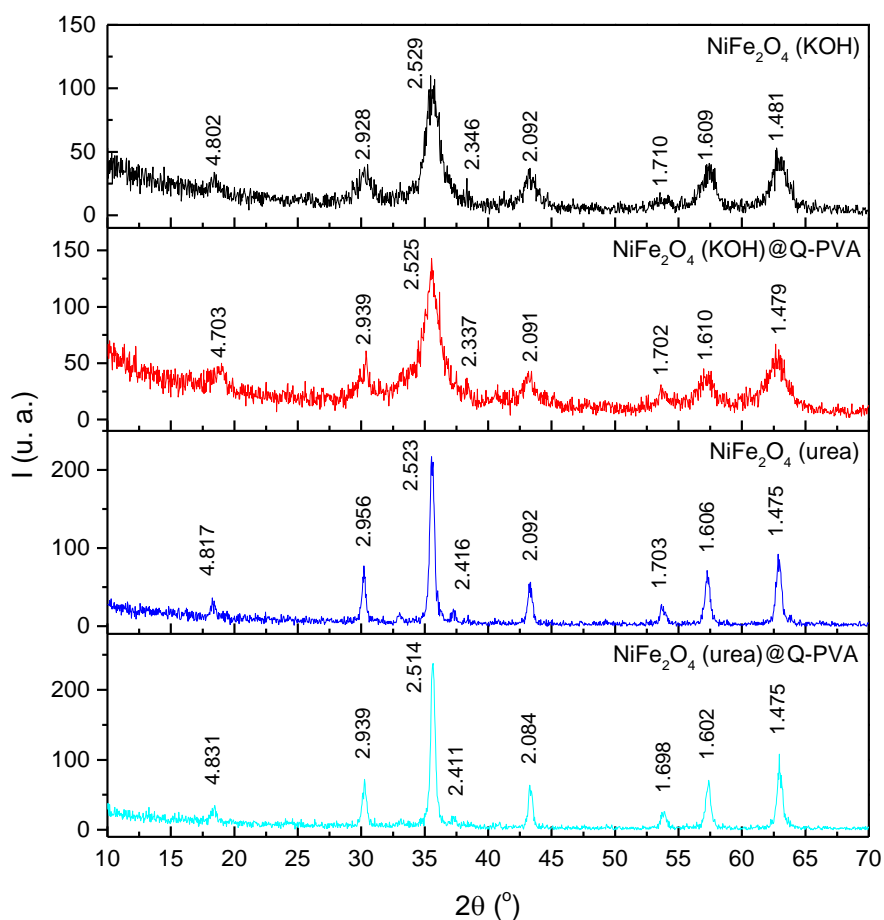
Al igual que ocurría en el caso de la asociación de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AC) con PMAA, el valor de M<sub>S</sub> de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AC)@Q se reduce (19.5 emu/g) (ver Tabla 7) con respecto al valor de M<sub>S</sub> de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AC) (M<sub>S</sub>\* = 38.1 emu/g), lo que supone una reducción de casi un 50% en el valor de M<sub>S</sub> (% red M<sub>S</sub>), poniendo así en evidencia, según se ha podido estudiar de igual modo en la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AC)@PMMA, la presencia de gran cantidad de materia orgánica y no magnética en la superficie de las partículas que es lo que provoca la reducción de M<sub>S</sub> observada. Meng y col. [69], determinaron reducciones en M<sub>S</sub> aún mayores en muestras preparadas también con quitosano, pero empleando un método asistido por microondas y síntesis de tipo hidrotermal.

En cuanto al campo coercitivo determinado resulta ser muy inferior al que presenta la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AC). Este resultado no es consistente con lo expuesto en la ecuación [5.4], en la que se expresa que H<sub>C</sub> es inversamente proporcional a M<sub>S</sub>, por lo que, al disminuir M<sub>S</sub>, H<sub>C</sub> debería aumentar. Sin embargo, la relación M<sub>r</sub>/M<sub>S</sub> determinada para la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AC)@Q es muy baja (0.01), inferior a la determinada en la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AC) de 0.05, lo que puede indicar que la mayor parte de las partículas constitutivas de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (AC)@Q presentan un comportamiento superparamagnético, con campo coercitivo prácticamente nulo. Esta reducción en H<sub>C</sub> también ha sido observada por Xie y col. [68] en estudios de recubrimientos con quitosano de nanotubos de ferrita. Estos autores mantienen que el recubrimiento podría afectar a la densidad de electrones en la superficie de la nanopartícula magnética, con notable incidencia en los procesos de relajación magnética que se ponen en juego en su entorno más próximo.

### 5.2.2.2. Muestras $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ @Q-PVA

#### 5.2.2.2.1. Difracción de Rayos X.

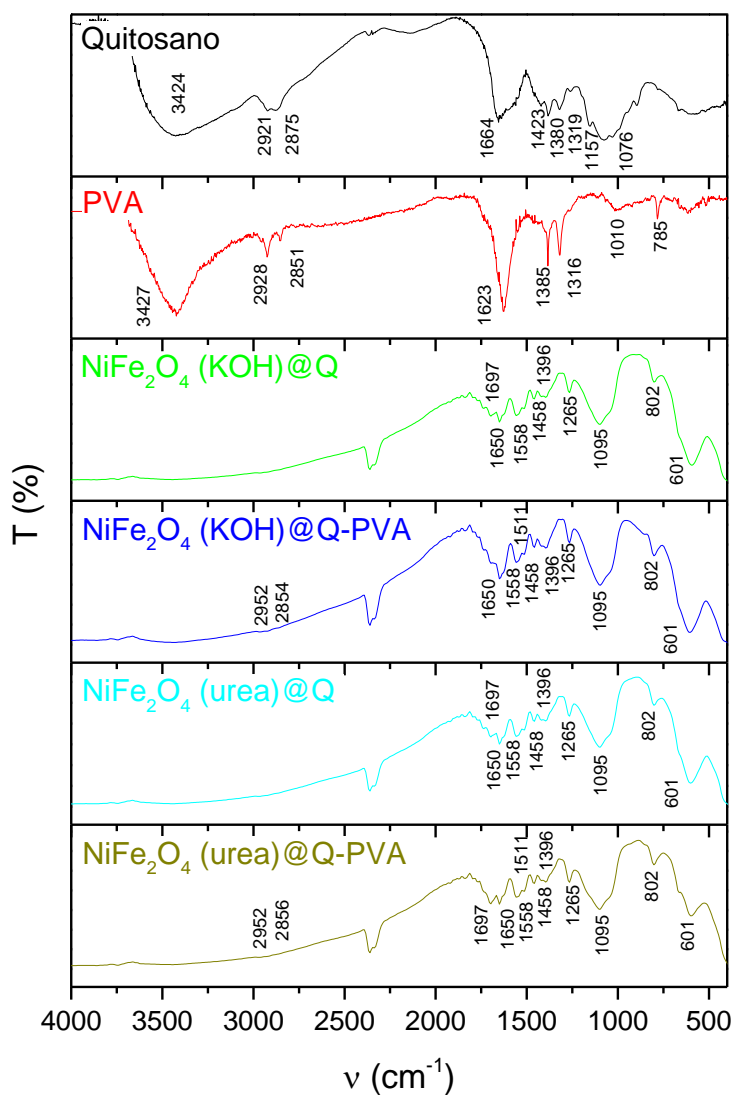
En la Figura 23 se presentan los perfiles de DRX de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@Q-PVA y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@Q-PVA. Puede observarse que, después de los ensayos de intento de recubrimiento, las muestras obtenidas presentan máximos de difracción semejantes sin que se aprecien reflexiones adicionales, lo que confirma que el material orgánico que, posiblemente se ha adherido, no ha afectado a la estructura tipo que presentan las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ .



**Figura 23.** Perfiles de DRX de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ @Q y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ @Q-PVA.

## 5.2.2.2.2. Espectroscopia IR.

En la Figura 24 se presentan los espectros infrarrojos del quitosano y de las muestras que se intentaron recubrir con una asociación de quitosano y PVA.



**Figura 24.** Espectros IR del quitosano, del PVA y de muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> @Q-PVA.

En los espectros de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH)@Q y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@Q se observan las bandas propias del quitosano, que se desplazan hacia menores frecuencias, obteniéndose espectros muy semejantes. En concreto, se observan las bandas a 1650, 1396, y 1095 cm<sup>-1</sup> representativas de la vibración de tensión del enlace C=O, de deformación del enlace C-H y de tensión del enlace C-O, respectivamente [70] que también están presentes en el espectro infrarrojo del quitosano. La banda en torno a

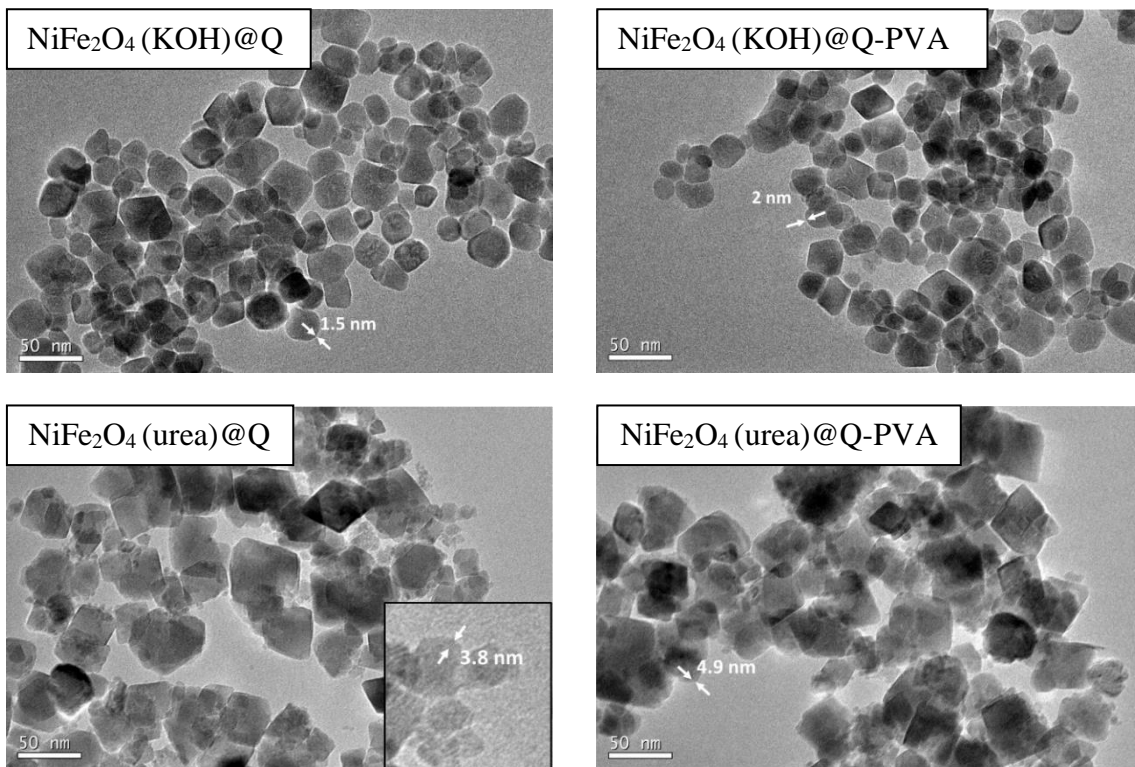
1550  $\text{cm}^{-1}$  se puede asignar a la vibración de flexión del enlace N-H y la centrada en torno a 1400  $\text{cm}^{-1}$  a la vibración de tensión del enlace -C-O del grupo alcohólico primario del quitosano [71]. Finalmente, las bandas en torno a 400  $\text{cm}^{-1}$  y 600  $\text{cm}^{-1}$  siguen siendo asignables a vibraciones de tensión del enlace M-O, correspondiente a los cationes ubicados en posiciones octaédricas y tetraédricas de la estructura tipo espinela inversa de estas muestras.

En el espectro del PVA se observa una banda ancha entre 3100 y 3750  $\text{cm}^{-1}$  que se asocia a la tensión de los grupos OH de los enlaces inter e intra-moleculares del hidrógeno. Para el PVA puro, la vibración correspondiente al enlace O-H tiene lugar a 3351  $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas a 2928 y 2851  $\text{cm}^{-1}$  se corresponden con tensiones simétricas y asimétricas de los grupos alquilo  $\text{CH}_3$ -,  $-\text{CH}_2$ - y  $\text{CH}$ - [72], mientras que la banda a 1623  $\text{cm}^{-1}$  es asignable a la vibración de flexión de los -OH. Por su parte, las bandas observadas a 1385  $\text{cm}^{-1}$  y 1316  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de los enlaces C-O-H y C-O-C [73], respectivamente. La banda 1010  $\text{cm}^{-1}$  se puede asignar a la tensión del enlace C-O del alcohol secundario [74] y la banda a 785  $\text{cm}^{-1}$  puede estar asociada a tensiones del enlace C-C.

En los espectros de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{Q-PVA}$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{Q-PVA}$  se visualizan dos pequeñas bandas a 2952  $\text{cm}^{-1}$  y 2850  $\text{cm}^{-1}$ , apenas perceptibles en el espectro de la segunda muestra, tal y como se ha observado por autores como Shafiu y col. [75] cuando estudiaban nanopartículas de ferrita de manganeso recubiertas con PVA, que pueden ser atribuidas a tensiones asimétricas del enlace C-H. A 1096  $\text{cm}^{-1}$  se observa una banda que puede ser atribuida a la vibración asimétrica del enlace M-O-C, que también han sido observadas por otros autores en el espectro de infrarrojo de muestras que se recubren con PVA [76]. Estos mismos autores ya describieron el desplazamiento de la banda característica ( $\nu(\text{CH}_2)$ ) hacia frecuencias más bajas, atribuyéndolo a que, las cadenas de hidrocarburos en el polímero que está en contacto con la nanopartícula, se encuentran en un estado cristalino de empaquetamiento compacto, lo que, según estos autores, confirma la existencia de PVA en la superficie de las partículas, aunque no sea de una manera homogénea.

### 5.2.2.2.3. Microscopía electrónica de transmisión.

En la Figura 25 se exponen las imágenes TEM de las asociaciones de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) con quitosano y PVA. En la imagen de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@Q se visualizan partículas de ferrita de níquel un un tamaño medio de 12 nm. Este tamaño es mayor que el que se determinó en otras muestras equivalentes preparadas anteriormente de forma semejante  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) (6.21 Å) y, como se ha comentado en el apartado 5.1.2.3, de este capítulo, este hecho estuvo relacionado con un cambio en la estufa que se había utilizado, hasta ese momento, en las síntesis anteriores. Por el contrario, este cambio en el uso de una nueva estufa no afectó al tamaño medio de partícula presente en la de muestras preparadas  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) puesto que, en el análisis del polvo, se continuaron encontrando partículas de un tamaño medio de 22 nm.



**Figura 25.** Imágenes TEM de las muestras tratadas con quitosano y PVA.

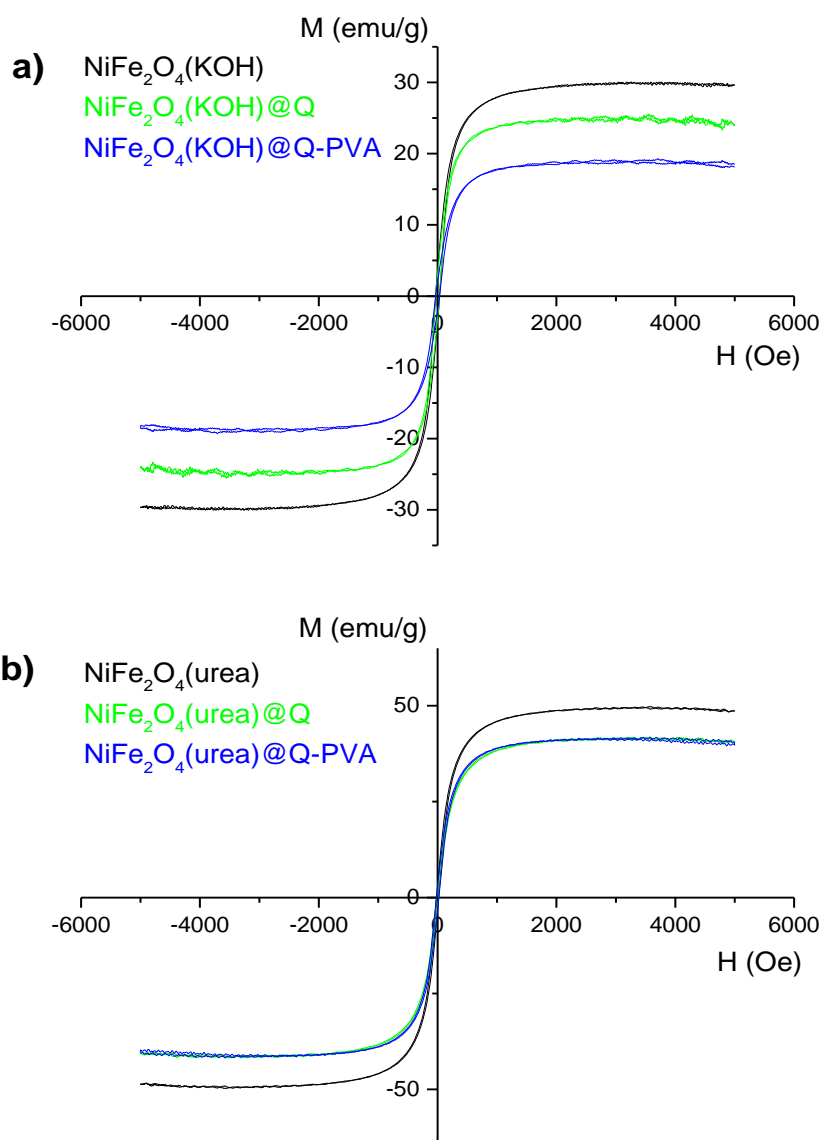
En las micrografías del polvo resultante tras los ensayos de intento de recubrimiento, al ser analizadas mediante el programa ImageJ, se puede observar una capa fina superficial alrededor de las nanopartículas de ferrita de níquel. Esta capa que, en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@Q es de 1.5 nm de espesor, pasa a ser de 2 nm en la

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH)@Q-PVA; mientras que en la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@Q este grosor es de 3.8 nm, pasando a ser de 4.9 nm en la NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@Q-PVA.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que, aunque si bien se observa una capa de polímero rodeando a las nanopartículas de ferrita de níquel, esta capa es prácticamente despreciable y todo indica que, probablemente, el quitosano en medio ácido no ha llegado a recubrir las partículas. Es posible que la presencia de un medio ácido no permita un recubrimiento eficiente de nanopartículas de ferrita de níquel. Este recubrimiento sí que se consigue en medio básico, tal y como lo describieron Badry y col. [77] cuando en sus ensayos adicionaron NaOH a una suspensión de nanopartículas magnéticas y quitosano disuelto en ácido acético 1.75M. Del mismo modo, Pham y col. [78] describieron las imágenes TEM de nanopartículas de magnetita recubiertas con quitosano, que fueron obtenidas tras haber sometido a agitación la mezcla de las mismas en quitosano y en 100 ml de solución al 1% de ácido acético.

#### 5.2.2.2.4. Estudios de comportamiento magnético.

La variación de la magnetización con el campo magnético aplicado para los núcleos  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  se presenta en la Figura 26, junto con los resultados correspondientes a las asociaciones de estos núcleos con quitosano y PVA. Los parámetros magnéticos obtenidos a partir de estas curvas se presentan en la Tabla 7.



**Figura 26.** Variación de M vs. H de muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (negro) y de sus asociaciones con quitosano y PVA

**Tabla 7.** Parámetros magnéticos de muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Q y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Q-PVA.

Muestra	M <sub>s</sub> (emu/g)	M <sub>s</sub> * (emu/g)	% red M <sub>s</sub>	M <sub>r</sub> (emu/g)	M <sub>r</sub> /M <sub>s</sub>	H <sub>c</sub> (Oe)	H <sub>c</sub> * (Oe)
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (KOH)@Q	24.0	29.6	19	3.1	0.13	31.1	34.3
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (KOH)@Q-PVA	18.2		38	2.0	0.11	32.8	
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@Q	40.9	48.8	16	2.3	0.06	16.8	16.7
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@Q-PVA	39.7		19	3.0	0.07	20.9	

M<sub>s</sub>\*: magnetización a la saturación de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

H<sub>c</sub>\*: campo coercitivo de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

En ambas muestras, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH) y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea), la funcionalización con quitosano provoca una disminución en los valores de M<sub>s</sub> debido a la adhesión de una capa no magnética en el entorno de las nanopartículas. Esta reducción de M<sub>s</sub> es ligeramente mayor en la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH) (ver Tabla 8) (de 19%), en relación con la determinada en la NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) (16%). Utilizando un método de preparación semejante, Shagholani y col. han descrito una disminución de hasta el 50% en partículas de magnetita totalmente recubiertas con quitosano [71].

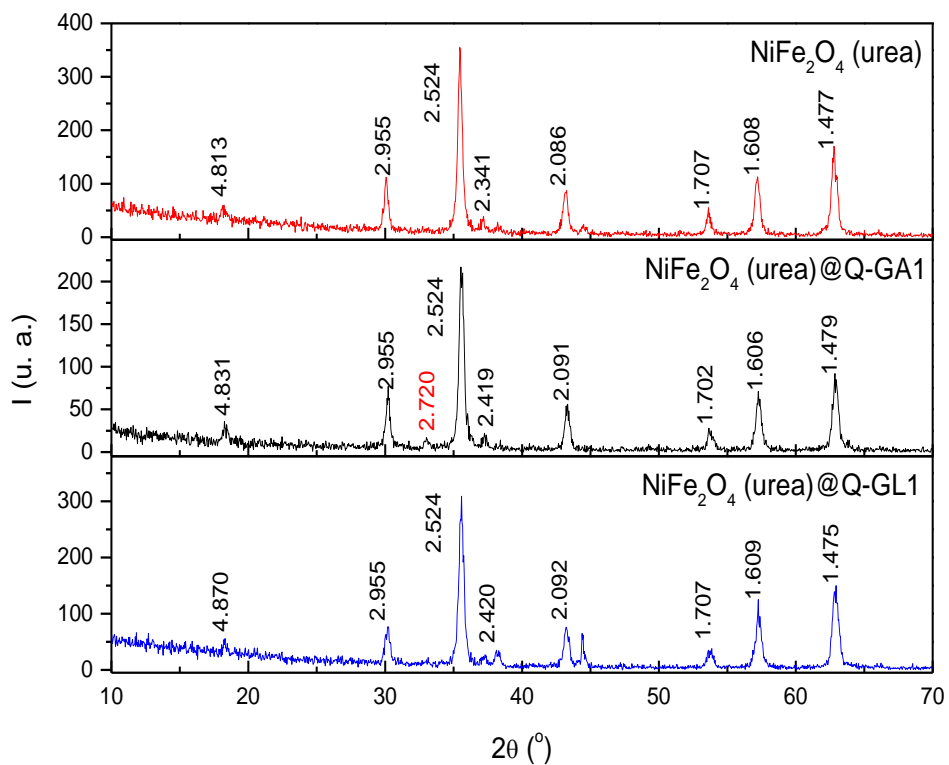
En la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH)@Q-PVA la reducción de M<sub>s</sub> es del 38% (ver Tabla 8) con respecto a la determinada en la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH)-Q, lo que indicaría que el PVA ha interactuado con el quitosano, incrementando de ese modo la capa de material no magnético en el entorno de las nanopartículas. En el caso de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@Q-PVA el valor de M<sub>s</sub> apenas disminuye (39.7 emu/g), suponiendo un 19% de reducción con respecto a la muestra sin recubrir, pero tan solo un 3% respecto al valor determinado en la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@Q (40.9 emu/g). A raíz de este resultado, es posible pensar que en esta muestra el PVA apenas ha interactuado con el quitosano o que la capa de PVA añadida es tan pequeña que apenas es estadísticamente detectable en cuanto se considera el valor de M<sub>s</sub> [79]. Este resultado podría estar relacionado con lo que se ve en el espectro infrarrojo de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@Q-PVA (ver Figura 24), donde las bandas asignables al PVA, en torno a 2900 y 2800 cm<sup>-1</sup>, apenas se visualizan, mientras que si lo hacen débilmente en el espectro obtenido para la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH)@Q-PVA. Del mismo modo, al visualizar las imágenes TEM de la Figura 25, se induce que el recubrimiento con PVA en la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@Q-PVA es probablemente muy irregular, ya que apenas se visualiza en algunas de las nanopartículas presentes en estas imágenes

En relación a los valores del campo coercitivo determinado,  $H_c$ , puede apreciarse en la Tabla 8 que se mantienen bajos, del mismo orden que los obtenidos para las muestras  $NiFe_2O_4$ . La magnetización remanente ( $M_r$ ) tampoco aumenta de manera apreciable en el intento de recubrir las nanopartículas de las muestras de ferrita de níquel y, por lo tanto, el cociente de perpendicularidad  $M_r/M_s$  exhibe un bajo valor que sigue poniendo de manifiesto el carácter superparamagnético de las muestras  $NiFe_2O_4$  (urea)@Q,  $NiFe_2O_4$  (urea)@Q-PVA, con la excepción de las  $NiFe_2O_4$  (KOH)@Q y  $NiFe_2O_4$  (KOH)@Q-PVA, que, con un valores de 0.13 y 0.11 de forma respectiva, parecerían mostrar un comportamiento ferrimagnético.

### **5.3. ESTUDIO DE NANOCOMPOSITES MAGNÉTICOS $NiFe_2O_4$ @Q CON GLUTARALDEHIDO Y GLIOXAL.**

#### **5.3.1. Difracción de Rayos X.**

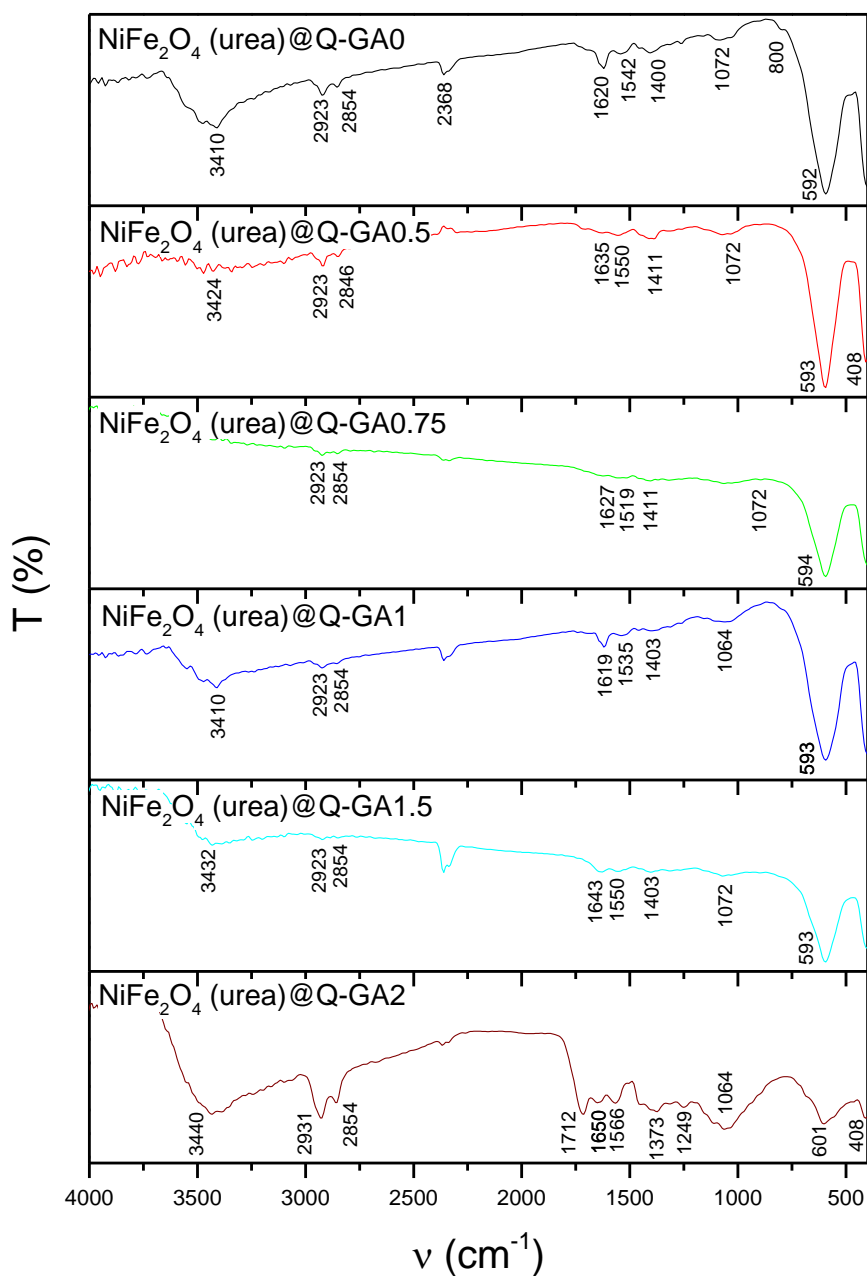
En la Figura 27 se muestran los perfiles de DRX de la muestra  $NiFe_2O_4$  (urea) y de algunos de sus nanocomposites resultantes de su reacción con quitosano y con los agentes entrecruzantes glutaraldehído o glioxal. En todos los difractogramas se observan reflexiones que pueden indexarse en base a una simetría cúbica, compatible con la estructura de tipo espinela inversa de la ferrita de níquel. Se concluye que, tras los ensayos de recubrimiento, la estructura de la muestra  $NiFe_2O_4$  (urea) no se ve alterada y tan sólo es apreciable una pequeña disminución en la intensidad de las reflexiones visualizadas, junto con la aparición de un pequeño máximo de difracción a  $2.72 \text{ \AA}$ , que puede ser asignable a la fase oxidada del óxido de hierro (hematita) y que es apenas perceptible en el difractograma de la muestra  $NiFe_2O_4$  (urea)@Q-GA1 e insignificante en el de la  $NiFe_2O_4$  (urea)@Q-GL1.



**Figura 27.** Perfiles de DRX de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) y de dos de los nanocomposites obtenidos por reacción con glutaraldehído y glicoxal.

### 5.3.2. Espectroscopia IR.

En la Figura 28 se muestran los espectros infrarrojos de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@Q-GA, obtenidas con adición en el medio de reacción de diferentes cantidades de glutaraldehído para facilitar el entrecruzamiento de las cadenas de quitosano.



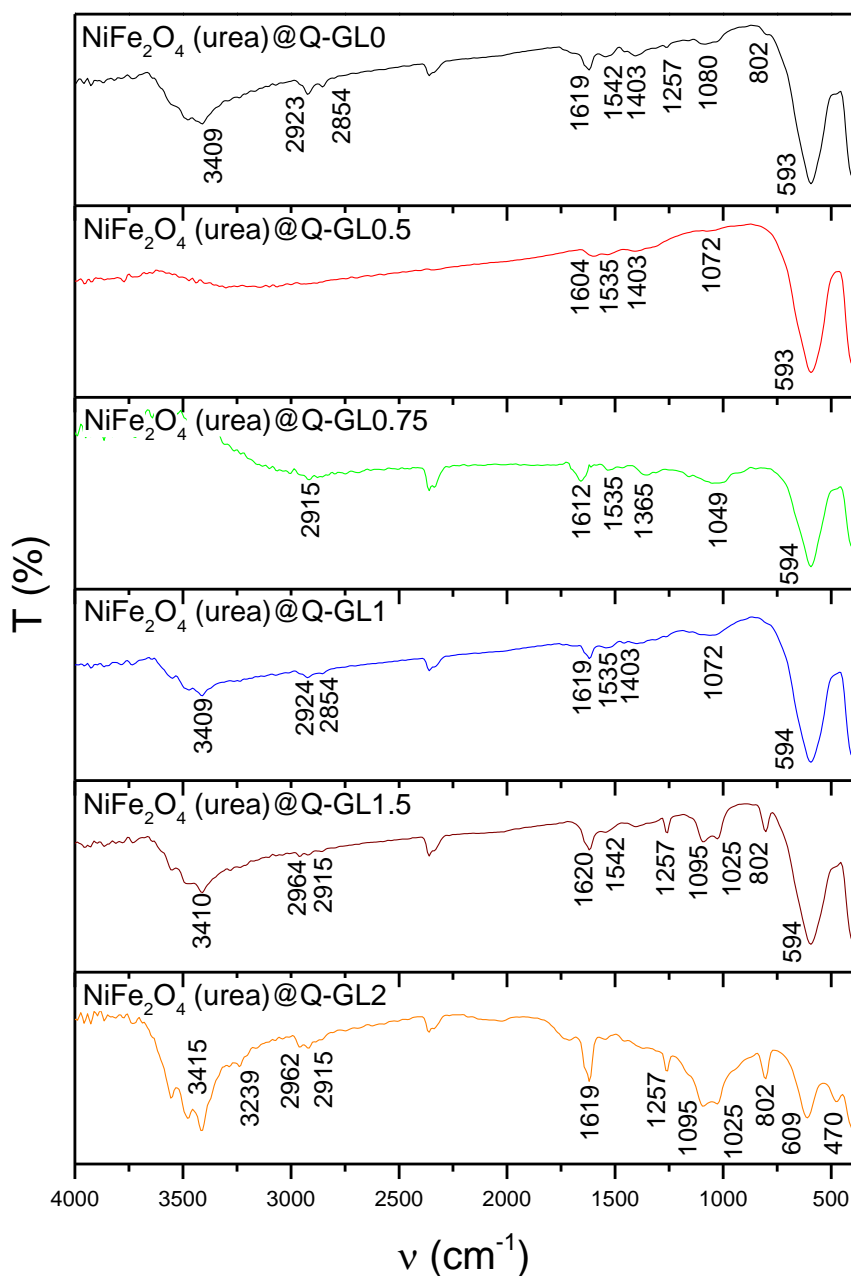
**Figura 28.** Espectros IR de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@Q-GA preparadas con adición de distintas cantidades de glutaraldehído.

En todos los espectros registrados y que se muestran en la Figura 28 se observan bandas características del quitosano en torno a  $3400\text{ cm}^{-1}$  y  $1550\text{ cm}^{-1}$ , perfectamente asignables a las vibraciones de aminas primarias presentes en el quitosano ( $-\text{NH}_2$ ). La banda a  $3400\text{ cm}^{-1}$  también puede asociarse a vibraciones de tensión de los enlaces O-H, mientras que las bandas a  $2923\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  a vibraciones de tensión del enlace C-O y de los grupos  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{CH}_2$ , respectivamente, que también están presentes en el quitosano [80]. Con respecto a la banda visualizada en torno a  $1550\text{ cm}^{-1}$ , se podría atribuir a la vibración que tendría lugar a partir de la interacción iónica de los grupos amino del quitosano, que se encuentran cargados positivamente, con los grupos de átomos metálicos que tienen asociada una carga negativa [81]. Las bandas en torno a  $1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $1400\text{ cm}^{-1}$  y  $1070\text{ cm}^{-1}$  se corresponden con vibraciones de tensión del enlace C=O, con deformaciones de los enlaces C-H y con vibraciones de tensión del enlace C-O, respectivamente [81].

En los espectros de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{Q-GA1}$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{Q-GA1.5}$ , las bandas correspondientes al quitosano se ven acentuadas, haciéndose, además, visible otra banda a  $1712\text{ cm}^{-1}$ , que puede ser asignada a vibraciones de tensión del enlace C=N producidas por el alto porcentaje de glutaraldehído adicionado en su preparación [82]. Esta banda se aprecia mucho más en el espectro de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{Q-GA2}$  debido, posiblemente, al exceso de glutaraldehído presente en la misma. Cabe indicar que en todos los espectros se visualiza una banda en torno a los  $600\text{ cm}^{-1}$ , que puede asignarse a la vibración de tensión del enlace M-O de los iones metálicos ubicados en los huecos tetraédricos de la estructura tipo espinela inversa que presentan todas las muestras investigadas ( $\text{Fe} \leftrightarrow \text{O}$ ) y otra más débil en torno a los  $400\text{ cm}^{-1}$  asignable la vibración de tensión del enlace M-O de los iones metálicos situados en los huecos octaédricos ( $\text{Ni/Fe} \leftrightarrow \text{O}$ ), tal y como también se indicó en el apartado 5.1.2. de este capítulo.

Considerando los espectros registrados de muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{Q-GA}$ , se confirma la presencia de ferrita de níquel, de quitosano y de GA, sobre todo, cuando las muestras se preparan empleando altos porcentajes de este agente entrecruzante.

En la Figura 29 se muestran los espectros de infrarrojo de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{Q}$  que fueron preparadas empleando diferentes cantidades de glicoxal como agente entrecruzante.



**Figura 29.** Espectros IR las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{Q}$ -GL utilizando distintas cantidades de glicoxal.

En los espectros de infrarrojo registrados que se exponen en la Figura 29 se observan las bandas correspondientes al quitosano, presentes también en los espectros mostrados en la Figura 28. En concreto, se observan las bandas ya comentadas en torno a los  $3400\text{ cm}^{-1}$  y  $1550\text{ cm}^{-1}$  que se asignan a vibraciones de aminas primarias presentes en el quitosano ( $-\text{NH}_2$ ). La banda a  $3400\text{ cm}^{-1}$  puede asignarse, a su vez, a vibraciones de tensión de los enlaces O-H y la banda a  $1550\text{ cm}^{-1}$  a vibraciones de los grupos amino del quitosano en presencia de cationes metálicos, como ya se comentó en el apartado anterior. En todos los espectros se observan, igualmente, las bandas en torno a  $1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $1400\text{ cm}^{-1}$  y  $1070\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a vibraciones de tensión del enlace C=O, vibraciones de deformación de los enlaces C-H y a vibraciones de tensión del enlace C-O, respectivamente, junto con bandas a  $2923\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  asignables a vibraciones de tensión del enlace C-O y de los grupos  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{CH}_2$ , respectivamente, que están presentes en el quitosano, pero que se hacen poco visibles en espectro de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{Q-GL0.5}$ .

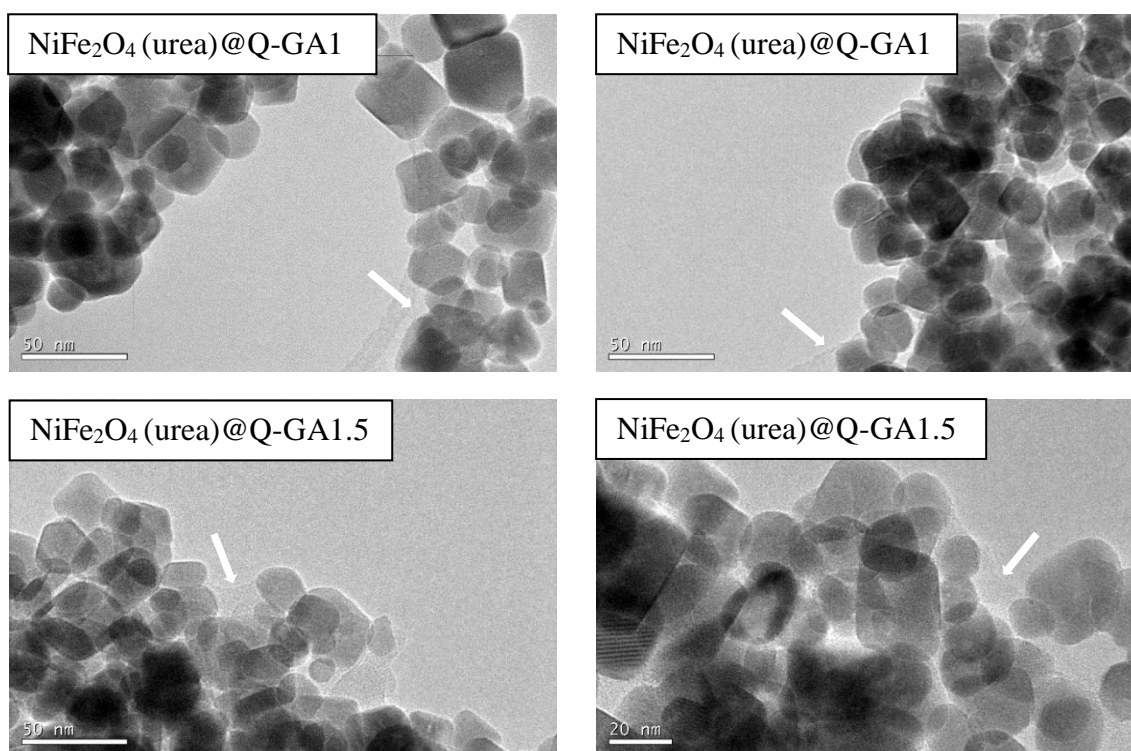
Al igual que ocurría en las preparaciones de estas muestras al emplear glutaraldehído como entrecruzante de las cadenas del quitosano, el incremento de glioxal utilizado provoca un aumento progresivo en la intensidad de las bandas visualizadas en los espectros infrarrojos. En los de muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{Q-GL1.5}$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{Q-GL2}$ , puede observarse una banda a  $1257\text{ cm}^{-1}$  que puede asignarse a vibraciones del grupo amida y también se aprecia el aumento en intensidad de la banda a  $1619\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a vibraciones de flexión  $-\text{NH}_2$  [83]. La banda a  $1400\text{ cm}^{-1}$  atribuible a vibraciones de flexión del grupo de aminas primarias  $-\text{NH}_2$  aparece muy atenuada en todos los espectros, mientras que la banda a  $800\text{ cm}^{-1}$  que puede ser asignada a vibraciones de flexión del enlace C-H y que está presente en el espectro de infrarrojo del glioxal [84], aumenta en intensidad con el incremento de la proporción añadida del mismo. Se observan de nuevo las bandas asignables a la ferrita de níquel, en torno a  $600\text{ cm}^{-1}$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a las vibraciones ( $\text{Fe} \leftrightarrow \text{O}$ ) y ( $\text{Ni/Fe} \leftrightarrow \text{O}$ ), respectivamente, como ya se comentó en el apartado anterior, si bien es cierto que la vibración en torno a  $400\text{ cm}^{-1}$  apenas es perceptible, probablemente debido al rango de medición del equipo.

Considerando los espectros registrados de muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{Q-GL}$ , también en estos espectros se confirma la presencia de ferrita de níquel, de quitosano y de

glutaraldehído, sobre todo, cuando las muestras se preparan empleando altos porcentajes de este agente entrecruzante.

### 5.3.3. Microscopía electrónica de transmisión.

En la Figura 30 se exponen imágenes obtenidas por microscopía electrónica TEM de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})$  y sus asociaciones con quitosano cuando se preparan utilizando glutaraldehído como agente entrecruzante. Concretamente, se exhiben las imágenes TEM de las muestras más susceptibles de haberse recubierto con quitosano al haberse utilizado mayor cantidad de glutaraldehído.

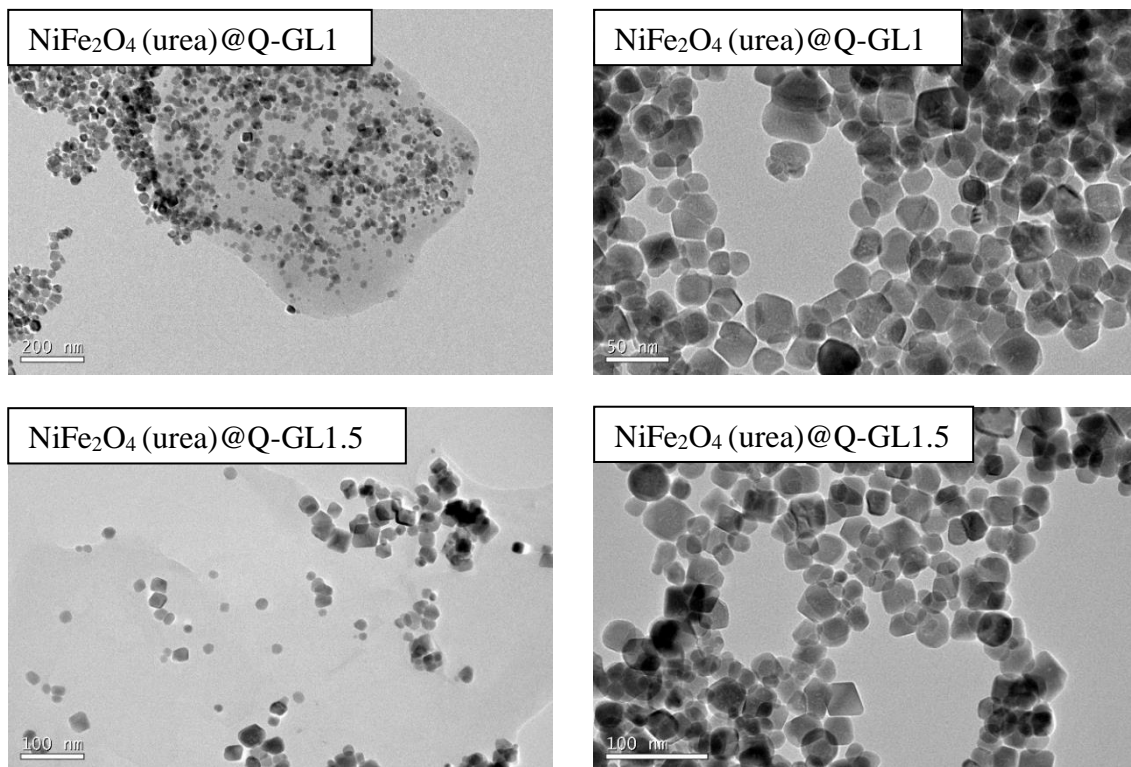


**Figura 30.** Imágenes TEM sin ampliación y ampliadas de muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@Q\text{-GA}$ .

En todas las micrografías se visualizan las partículas de un tamaño medio de 21 nm, distribuidas de manera dispersa sobre una capa de material orgánico que se señala en las imágenes mediante una flecha blanca. Un resultado similar fue obtenido por Moghaddam y col. [87] al utilizar GA y chitosan con óxido de grafeno para la absorción cromo en soluciones acuosas. Kong y col. [90] también obtuvieron una matriz amorfa de

quitosano rodeando nanopartículas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  al utilizar GA como entrecruzante.

En la Figura 31 se presentan las imágenes TEM de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) que se hicieron reaccionar con quitosano utilizando glioxal como entrecruzante. Concretamente, al igual que se ha hecho con las muestras que se preparan con glutaraldehído, tan sólo se exponen las imágenes de muestras en las que se utilizó una cantidad equivalente de glioxal. Se visualizan también partículas de un tamaño medio de 21 nm, que se encuentran dispersas sobre una capa de material orgánico, esta distribución se hace especialmente visible en la imagen TEM de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@Q-GL1.5.



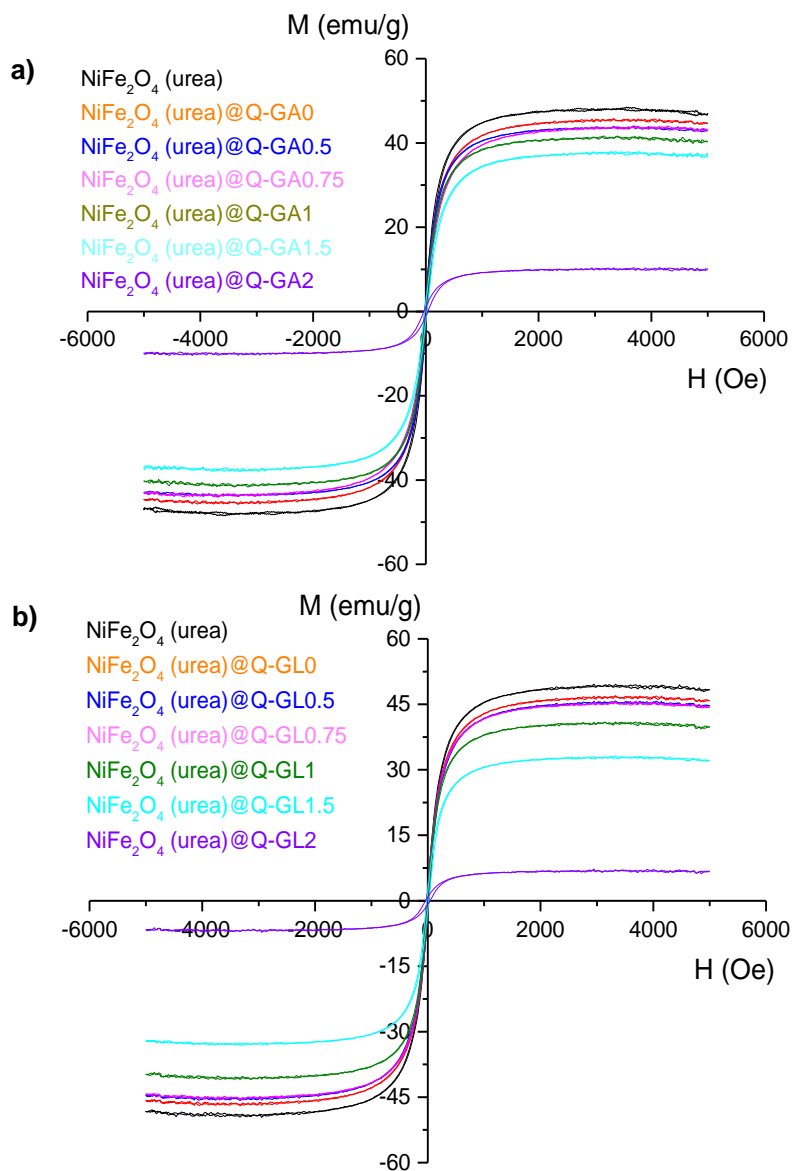
**Figura 31.** Imágenes TEM sin ampliación y ampliadas de muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@Q-GL.

Mohammad y col. [91] y utilizando glioxal como entrecruzante, obtuvieron nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dispersadas en una matriz polimérica. De la misma manera, Abdulhameed y col. [92] obtuvieron imágenes de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dispersadas en la matriz polimérica para la adsorción de tintes reactivos.

Las imágenes TEM de las Figuras 30 y 31 parecen confirmar que en esas muestras no ha sido efectivo el recubrimiento de partículas magnéticas individualizadas y que una gran cantidad de agente entrecruzante en el medio de reacción provoca la segregación de la materia orgánica. Por este motivo, las nanopartículas magnéticas se ven ocluidas y dispersas en una capa de material orgánico.

### 5.3.4. Estudios del comportamiento magnético.

En la Figura 32 se presenta la variación de la magnetización con el campo magnético aplicado para las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@Q-GA y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@Q-GL y en la Tabla 8 se exponen los parámetros magnéticos extraídos de las curvas representadas.



**Figura 32.** Variación de  $M$  vs.  $H$  de muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)-Q que se prepararon utilizando diferentes cantidades de (a) glutaraldehído y (b) glioxal.

**Tabla 8.** Parámetros magnéticos de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Q-GA y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Q-GL.

Muestra	M <sub>s</sub> (emu/g)	M <sub>s</sub> * (emu/g)	% red M <sub>s</sub>	M <sub>r</sub> (emu/g)	M <sub>r</sub> /M <sub>s</sub>	H <sub>c</sub> (Oe)	H <sub>c</sub> * (Oe)
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@Q-GA0	44.7	47.1	0.95	2.4	0.05	14.3	18.5
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@Q-GA0.5	42.9		0.91	2.7	0.06	15.3	
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@Q-GA0.75	42.9		0.91	2.3	0.05	17.7	
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@Q-GA1	40.9		0.87	2.5	0.06	17.3	
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@Q-GA1.5	37.4		0.79	2.1	0.06	19.5	
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@Q-GA2	10.2		0.22	1.1	0.10	34.5	
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@Q-GL0	45.9	48.3	0.95	2.4	0.05	14.3	17.7
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@Q-GL0.5	44.7		0.93	2.4	0.05	14.3	
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@Q-GL0.75	44.2		0.92	3.0	0.07	18.6	
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@Q-GL1	39.8		0.82	2.5	0.06	16.3	
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@Q-GL1.5	32.1		0.66	2.1	0.07	18.3	
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@Q-GL2	6.7		0.14	0.8	0.12	40.3	

M<sub>s</sub>\*: magnetización a la saturación de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

H<sub>c</sub>\*: campo coercitivo de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

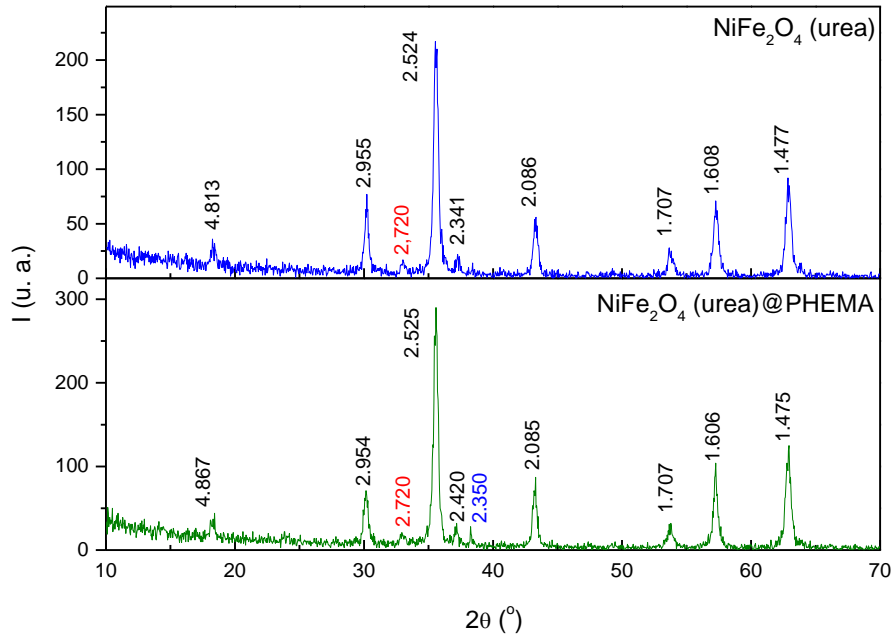
En la Tabla 8 se observa cómo la magnetización a la saturación, M<sub>s</sub>, de todos los nanocomposites se ve reducida conforme se aumenta la cantidad de entrecruzante empleada. Esta reducción es especialmente relevante en las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@Q-GA1.5, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@Q-GA2, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@Q-GL1.5 y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@Q-GL2, debido a la alta cantidad de materia orgánica que está presente en estas muestras y que provoca disminuciones de hasta el 78% y del 85% del valor de M<sub>s</sub>. Se constata, a su vez, que la magnetización remanente M<sub>r</sub> también disminuye en estas muestras, mientras que se mantiene aproximadamente constante para las restantes. El valor de H<sub>c</sub> determinado para todas las muestras aumenta ligeramente con la cantidad de entrecruzante añadida en la preparación de estas muestras, aunque el incremento más significativo se encuentra en las muestras sintetizadas utilizando mayor cantidad de entrecruzante., donde los valores que se determinan en las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@Q-GA2 (34.5 Oe) y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@Q-GL2 (40.3 Oe) confirman su comportamiento ferrimagnético. Mientras que los valores que se determinan en las muestras restantes, comprendidos entre 15.3 y 19.5 Oe, siguen poniendo de manifiesto su comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. En muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@Q-GL0.5 y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@Q-GL0.75 estos resultados son acordes con lo que visto en las imágenes TEM de la Figura 32, puesto que un recubrimiento homogéneo y fino de quitosano, apenas modifica el valor de H<sub>c</sub> de la muestra

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) sin recubrir ( $H_c = 14.3$  Oe) y, por consiguiente, tampoco el carácter superparamagnético de las que se recubrieron con quitosano con adición de pequeños porcentajes de GA en su preparación.

## 5.4. ESTUDIO DE NANOCOMPOSITES MAGNÉTICOS NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ PHEMA.

### 5.4.1. Difracción de Rayos X.

En la Figura 33 se presentan los perfiles de DRX de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) y del polvo resultante después de realizar los ensayos de recubrimiento con PHEMA.

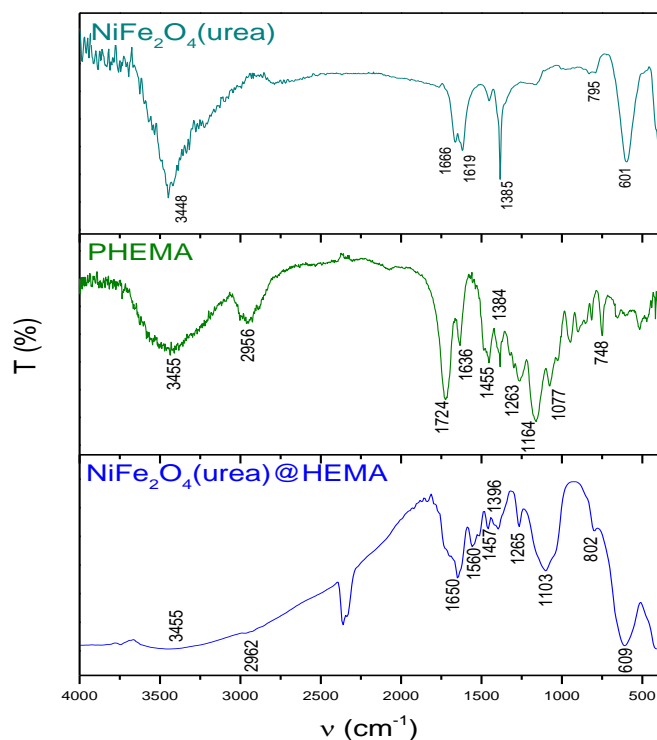


**Figura 33.** Perfiles DRX de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@PHEMA.

También en este caso, los máximos de difracción presentes en los difractogramas de la Figura 34 pueden indexarse en base a una simetría cúbica del grupo espacial de la ferrita de níquel, sin que se aprecie ninguna otra reflexión adicional, exceptuando la reflexión incipiente que, de nuevo, se hace visible a 2.72 Å, asignable a la fase oxidada del óxido de hierro (hematita), junto con otro a 2.35 Å, asignable al aluminio del portamuestras utilizado a la hora de registrar los datos de difracción [93]. El intento de recubrimiento con PHEMA de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) conduce a otra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@PHEMA cuyo perfil de difracción es equivalente, aunque presenta una ligera reducción en la intensidad de esas reflexiones. Este resultado viene a señalar que ni la estructura tipo espinela inversa de la muestra ni su pureza se ven alteradas tras los ensayos de intento de recubrimiento con PHEMA.

### 5.4.2. Espectroscopia IR.

En la Figura 34 se presenta el espectro infrarrojo del PHEMA y de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(urea) y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(urea)@PHEMA. En el espectro del PHEMA se observan todas las bandas características de este material. Las bandas a 3455 cm<sup>-1</sup> y a 1636 cm<sup>-1</sup> son características de las flexiones β-H<sub>2</sub>O, de la vibración de los grupos hidroxilo y de la flexión del enlace O-H [94]. Las bandas a 2958 cm<sup>-1</sup> 1724 cm<sup>-1</sup> pueden asignarse a las vibraciones de tensión de los enlaces C=O de los grupos ésteres y carbonilo y a las vibraciones de tensión de los enlaces C-H de los grupos CH, CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>, característicos del PHEMA [95]. Las bandas a 1263 cm<sup>-1</sup> y a 1164 cm<sup>-1</sup> pueden atribuirse a las vibraciones de tensión del enlace C-O y de flexión de los enlaces C-O-C, respectivamente [96]. Las bandas a 1455 y 1384 cm<sup>-1</sup> se pueden asignar a las flexiones simétrica y asimétrica del CH<sub>2</sub>, mientras que la banda presente a 1077 cm<sup>-1</sup> puede ser atribuida a la vibración de tensión del enlace C-OH.

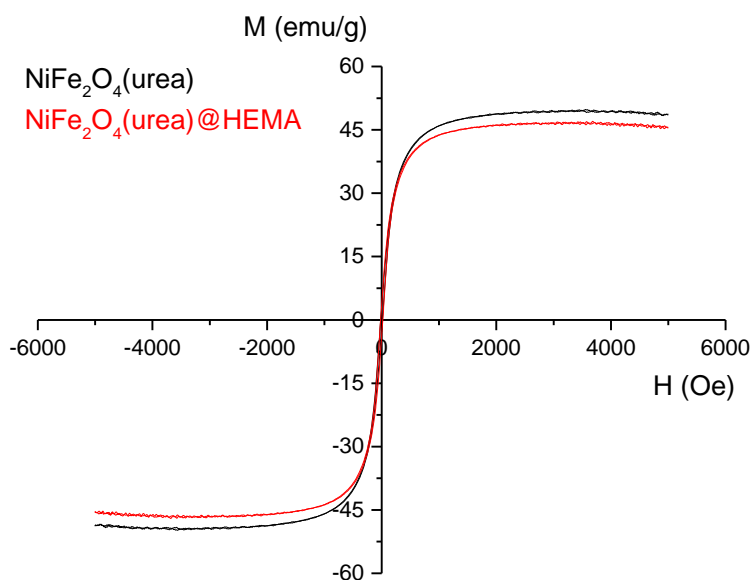


**Figura 34.** Espectros IR del PHEMA y de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(urea) y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(urea)@PHEMA.

Las bandas del PHEMA también se hacen visibles en el espectro de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@PHEMA, observándose las mismas bandas que se visualizan en el espectro infrarrojo de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea), en torno a  $800\text{ cm}^{-1}$  y  $600\text{ cm}^{-1}$ , que son propias de las vibraciones de flexión ( $\gamma\text{OH}$ ) y de tensión del enlace M-O de los cationes situados en los huecos tetraédricos de la estructura del óxido  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , respectivamente.

#### 5.4.3. Estudio de comportamiento magnético.

En la Figura 35 se presenta la variación de la magnetización, M, con el campo aplicado, H, de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@PHEMA y en la Tabla 9 se recogen los parámetros extraídos de estas curvas.



**Figura 35.** Variación de M vs. H de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@PHEMA.

Tabla 9. Parámetros magnéticos de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@PHEMA.

Muestra	M <sub>s</sub> (emu/g)	M <sub>s</sub> * (emu/g)	% red M <sub>s</sub>	M <sub>r</sub> (emu/g)	M <sub>r</sub> /M <sub>s</sub>	H <sub>c</sub> (Oe)	H <sub>c</sub> * (Oe)
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@PHEMA	45.4	48.8	93	3.6	0.08	18.5	16.7

M<sub>s</sub>\*: magnetización a la saturación de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

H<sub>c</sub>\*: campo coercitivo de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Con respecto a la M<sub>s</sub> determinada en la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea), se observa (Tabla 10) una reducción de un 7% con respecto a la determinada en la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@PHEMA, lo que parece indicar, de acuerdo con su espectro de infrarrojo (Figura 34), que en la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@HEMA, tan solo una pequeña parte de la capa orgánica no magnética se ha adherido a las partículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea). Por su parte, los valores determinados de M<sub>r</sub>/M<sub>s</sub> y H<sub>c</sub> indican que el comportamiento de una gran parte de las nanopartículas constituyentes de esa muestra sigue siendo de naturaleza superparamagnética [97].

A pesar de que existen numerosos artículos que versan sobre asociaciones de PHEMA con nanopartículas no magnéticas que resultan de potencial utilidad en aplicaciones tan diversas como la reparación de lesiones en la médula espinal [98], no se encuentran muchos trabajos que describan asociaciones de nanopartículas magnéticas con PHEMA. Entre los existentes, la mayoría aluden a muestras de magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> recubiertas y se describen reducciones de M<sub>s</sub> superiores a las que aquí se han comentado. Así, Gupta y col. [96] intentando recubrir con PHEMA nanopartículas de magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> determinaron reducciones de M<sub>s</sub> de un 75 % y Kumar y col. [68] reducciones del 65%. Otros autores, como Khoee y col. [99], al recubrir con PHEMA y con policaprolactona un muestra de magnetita para su empleo en el transporte de fármacos, determinaron reducciones de M<sub>s</sub> del 51%.

## **5.5. MUESTRAS CON ELEVADO POTENCIAL DE EMPLEO.**

### **5.5.1 Muestras $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ .**

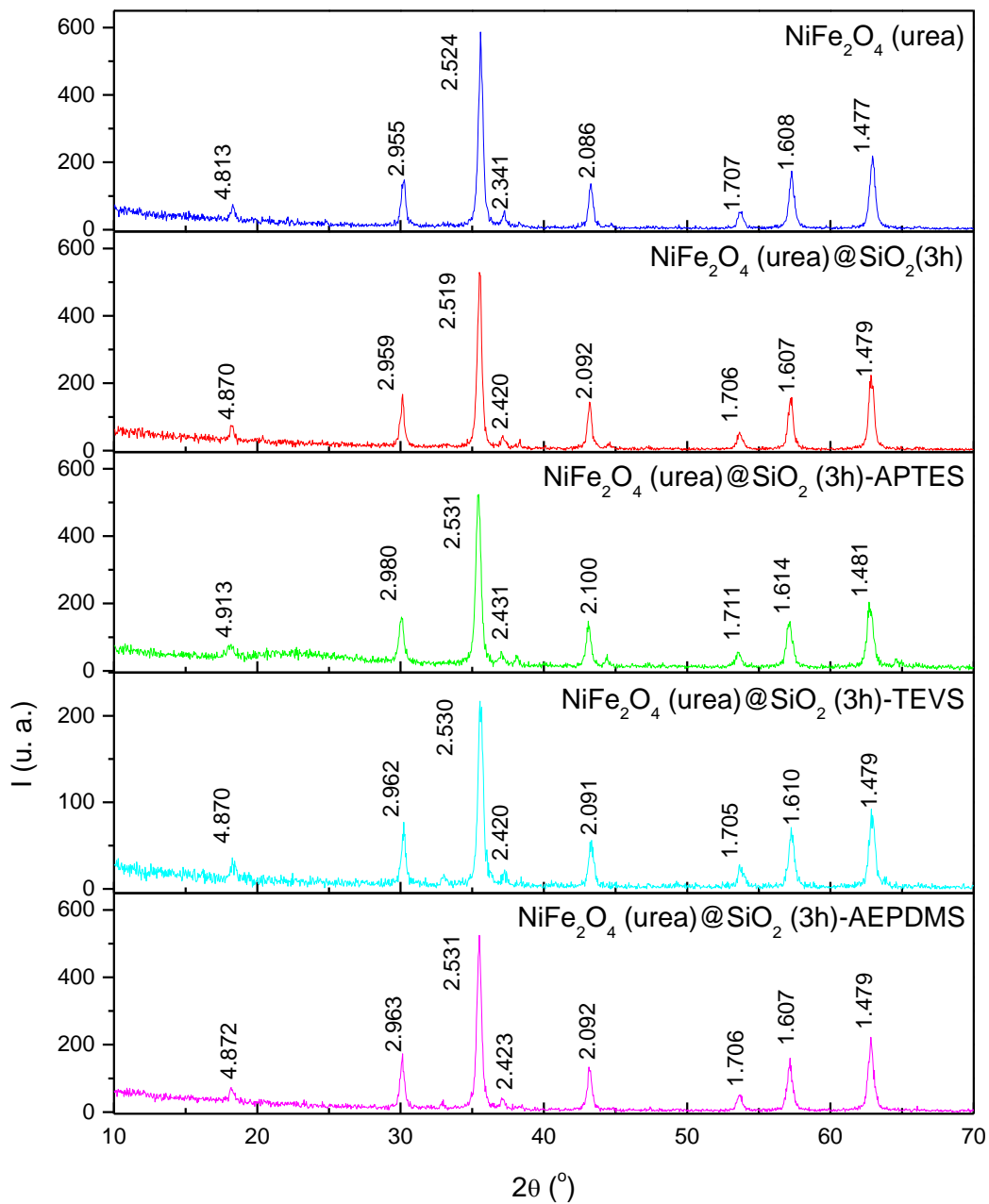
Se describen en este apartado los resultados más relevantes que se obtuvieron relacionados con los ensayos de recubrimiento con sílice de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , junto con los correspondientes a su posterior funcionalización con diferentes agentes de silano. Finalmente, se estudia el potencial empleo de estos materiales, en disolución acuosa, como membranas adsorbentes de cationes metálicos contaminantes.

#### **5.5.1.1. Muestras $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ y $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -Agente de silano diferente.**

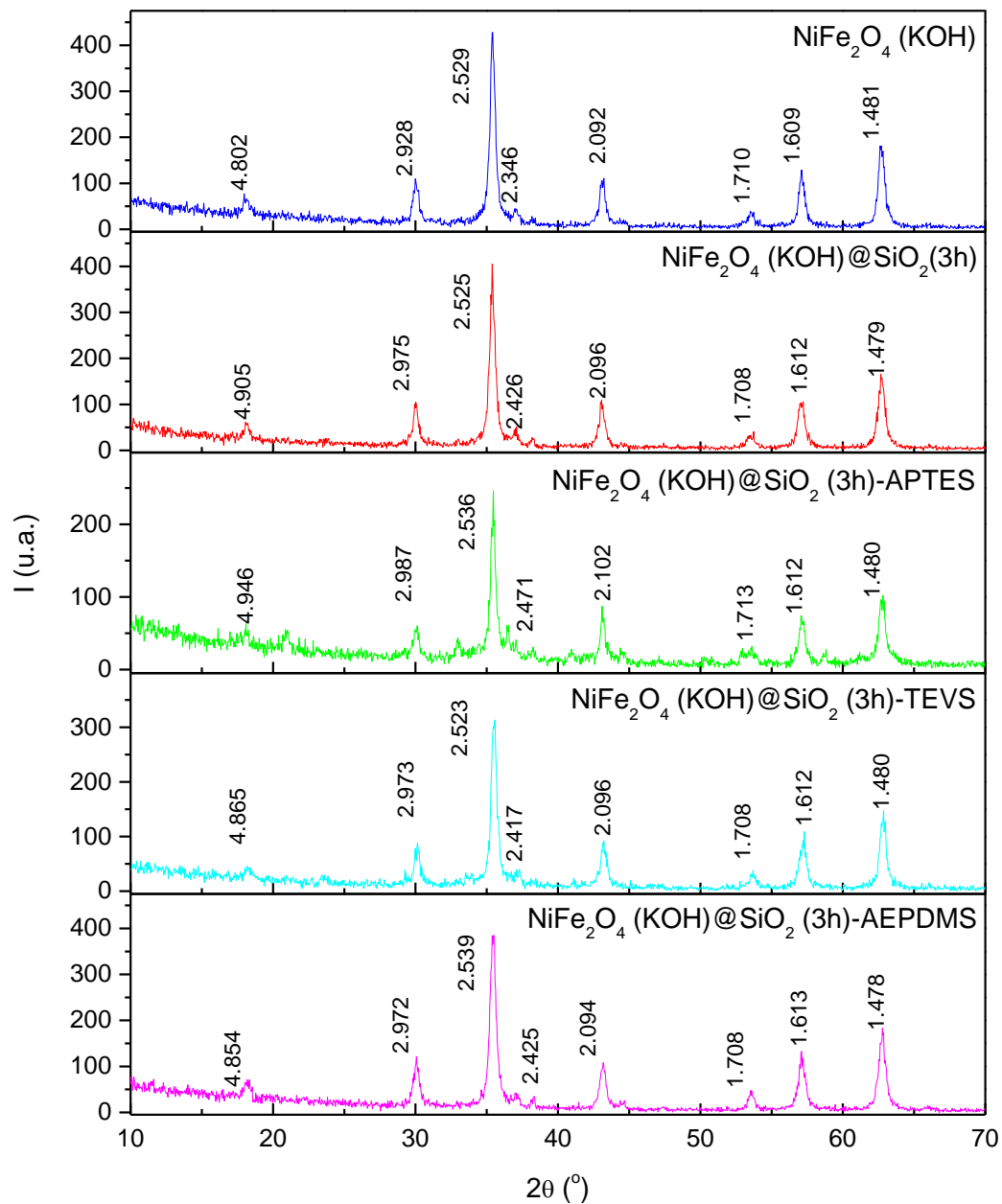
##### *5.5.1.1.1. Difracción de Rayos X.*

En la Figuras 36 y 37 se exhiben los perfiles de DRX de las muestras de ferrita de níquel, de ferrita de níquel con recubrimiento de sílice y de las funcionalizadas con tres agentes de silano diferentes: APTES, TEVS y AEPDMS.

En todos los difractogramas se observan reflexiones que pueden indexarse en base a una simetría cúbica de grupo espacial Fd-3m, compatible con el tipo estructural espinela inversa de la ferrita de níquel. Se observa que el recubrimiento con sílice rebaja, en todos los casos, la intensidad de los máximos de difracción y que esta intensidad se rebaja aún más en los perfiles de difracción de las muestras que se funcionalizan con silanos. En este punto se ha de recalcar que para la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $@ \text{SiO}_2$  (3h) -agentes de silano, la funcionalización con APTES y AEPDMS rebaja menos la intensidad de esos máximos que cuando la funcionalización se lleva a cabo con TEVS (Figura 36). Contrariamente, en los difractogramas de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) $@ \text{SiO}_2$  (3h) -agentes de silano, una mayor reducción en la intensidad de los máximos de difracción se observa para la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) $@ \text{SiO}_2$  (3h) -APTES, resultando una menor reducción de la intensidad en el difractograma de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) $@ \text{SiO}_2$  (3h)-AEPDMS.



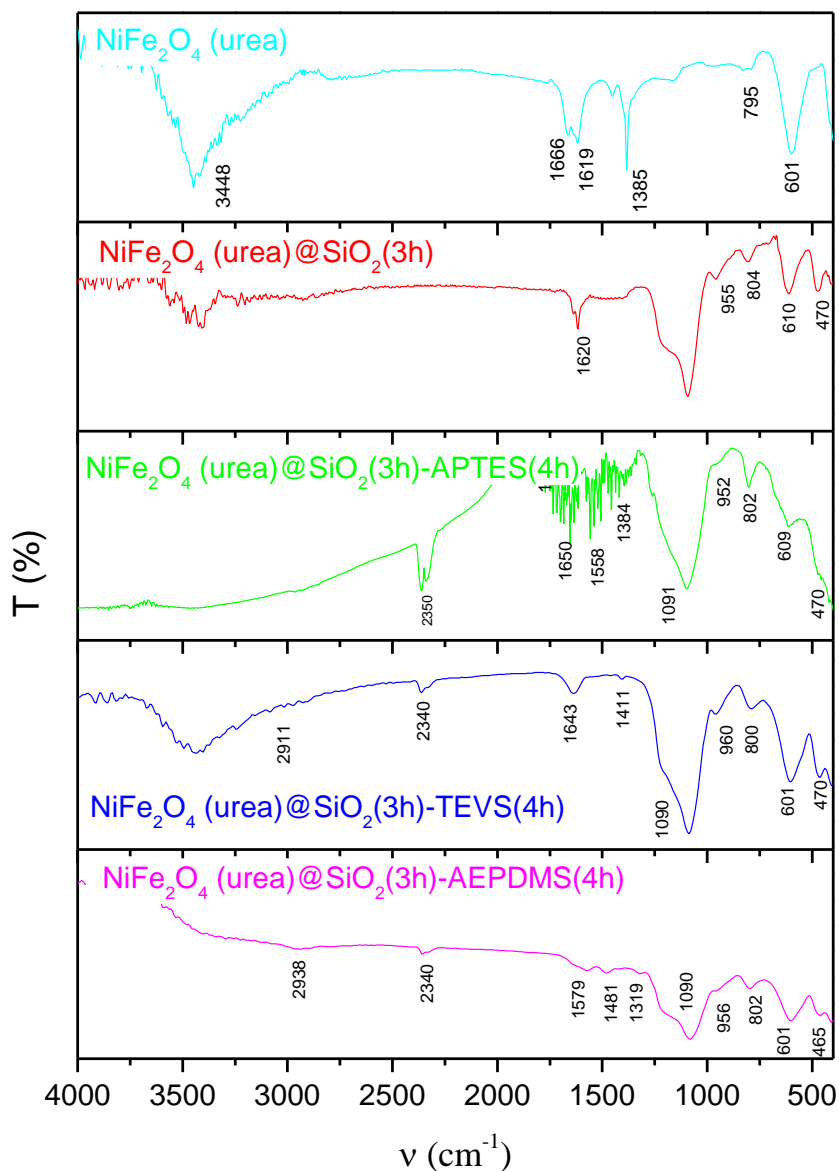
**Figura 36.** Perfiles de DRX de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) @ $\text{SiO}_2$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) @ $\text{SiO}_2$ -agentes de silano.



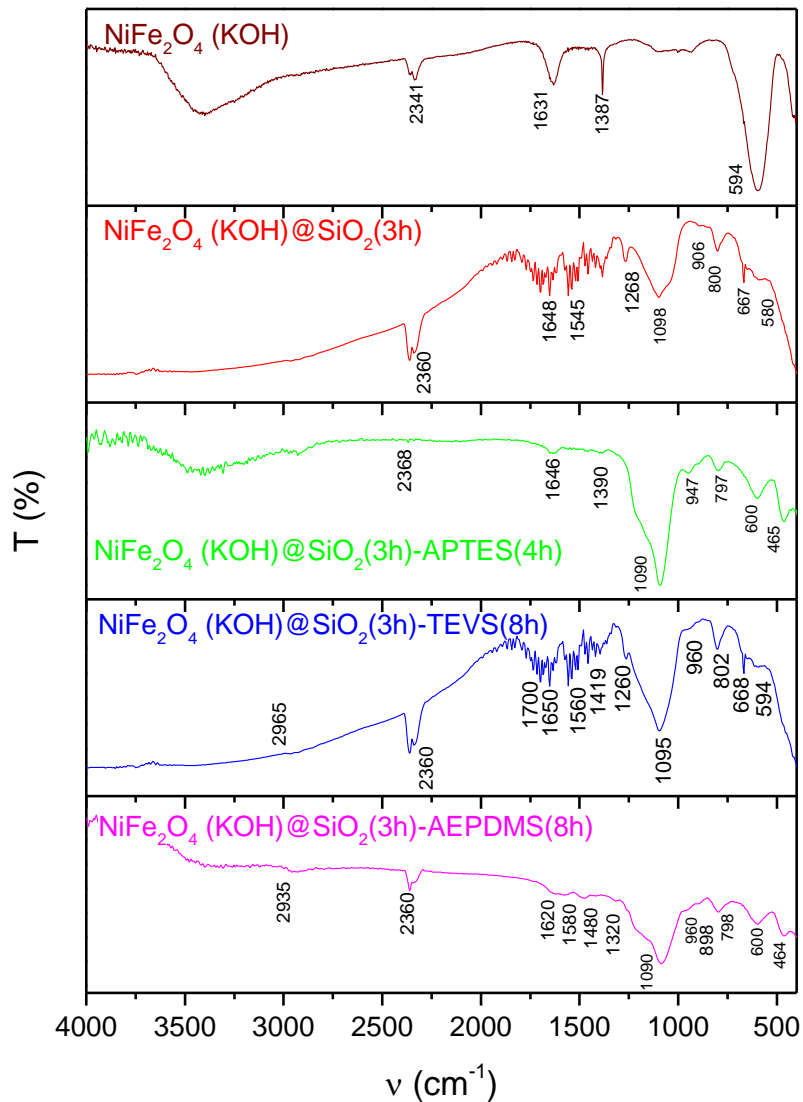
**Figura 37.** Perfiles de DRX de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) @ $\text{SiO}_2$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) @ $\text{SiO}_2$ -agentes de silano.

## 5.5.1.1.2. Espectroscopía IR.

En la Figura 38 y 39 se presentan los espectros de infrarrojo de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH), de esas mismas recubiertas con sílice y de las que, además, están funcionalizadas con diferentes agentes de silano.



**Figura 38.** Espectros de IR de las muestras las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) @ $\text{SiO}_2$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) @ $\text{SiO}_2$  -agentes de silano



**Figura 39.** Espectros de IR de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH), NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH) @SiO<sub>2</sub> y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH) @SiO<sub>2</sub>-agentes de silano.

En los dos espectros de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH) se observan la banda característica torno a 600 cm<sup>-1</sup> que es atribuible a vibraciones de tensión del enlace Fe-O de los iones metálicos ubicados en los huecos tetraédricos de la estructura tipo espinela del óxido NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [100], así como las banda a 400 cm<sup>-1</sup> asignable a vibraciones de tensión del enlace Fe/Ni-O de los iones metálicos situados en los huecos octaédricos.

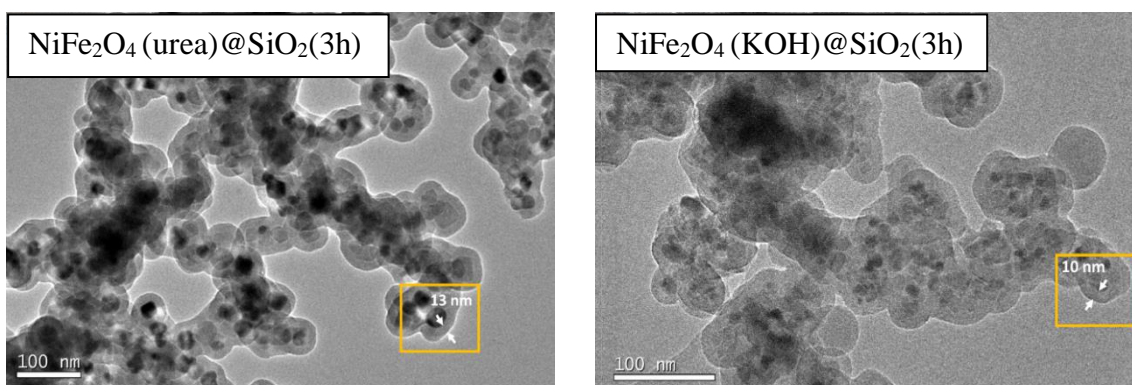
En los dos espectros de las muestras recubiertas con sílice, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub> (3h) y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH)@SiO<sub>2</sub> (3h), además de las bandas a 600 cm<sup>-1</sup> y 400 cm<sup>-1</sup> que están presentes en los espectros de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH), se puede apreciar una banda en torno a los 470 cm<sup>-1</sup> que puede atribuirse a la flexión del enlace Si-O y otra a unos 800 cm<sup>-1</sup> asignable a la tensión asimétrica de los enlaces O-Si-O [101]. Asimismo, se aprecian otras dos bandas, una a unos 1096 cm<sup>-1</sup>, asignable a los modos de vibración asimétrica de los enlaces O-Si-O y Si-O-Si y otra a 954 cm<sup>-1</sup> atribuible al grupo de silanol libre, que se encuentra presente en la superficie de las muestra recubiertas con sílice [102][103].

En cuanto a las muestras funcionalizadas con los diferentes silanos, en todos los espectros de infrarrojo se observa una banda en el intervalo entre 850 cm<sup>-1</sup> y 700 cm<sup>-1</sup> atribuible a la vibración del balanceo del grupo NH<sub>2</sub>, que es característica de las aminas primarias, y, además, las bandas anteriormente comentadas. En concreto, en los espectros de muestras funcionalizados con APTES se observa la banda a 470 cm<sup>-1</sup> asignable a la vibración de flexión del enlace Si-O. También se observa una banda a 1390 cm<sup>-1</sup>, que es menos intensa en el espectro de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH) y que se encuentra ligeramente enmascarada en el de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) debido a la no buena resolución del equipo, siendo asignable a la vibración de flexión simétrica del grupo CH<sub>2</sub>, que pone en evidencia la presencia de APTES en ambas muestras. Por su parte, en los espectros de infrarrojo de muestras funcionalizadas con TEVS se observan bandas en torno a 1411 cm<sup>-1</sup> asignables a vibraciones en el plano del grupo CH<sub>2</sub> y otra a 1260 cm<sup>-1</sup> que pueden ser atribuidas a flexiones de los enlaces C-H [104]. Se observan bandas en torno a 2950 cm<sup>-1</sup> asignables a vibraciones de tensión simétricas. La banda a 960 cm<sup>-1</sup> puede atribuirse a la tensión del enlace C-O de los grupos alcoxi (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O-) [105], mientras que el conjunto de bandas que aparecen entre 1700 cm<sup>-1</sup> y 1560 cm<sup>-1</sup> se pueden asociar a vibraciones de tensión de los enlaces C=O y C=C, respectivamente [106]. Cabe indicar que la indefinición observada en estos espectros se debe la falta de resolución instrumental. El espectro de infrarrojo de las muestras funcionalizadas con AEPDMS muestra, además de las bandas características de la ferrita de níquel y de la sílice, una banda a 2935 cm<sup>-1</sup> que aparece en el espectro del AEPDMS líquido y que puede ser atribuida a vibraciones de flexión del enlace C-H [107]. Las bandas en torno a 1600 cm<sup>-1</sup> y 1500 cm<sup>-1</sup> se pueden asignar a los modos de vibración de tensión del enlace N-H [108] y otra a 1320 cm<sup>-1</sup> que puede asociarse a vibraciones de tensión del enlace C-N

En todos los casos, los espectros infrarrojos de muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 @\text{SiO}_2$  (3h) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 @\text{SiO}_2$  (3h)-agente de silano evidencian la presencia de las diferentes especies, aunque no dan información en relación al recubrimiento homogéneo de las nanopartículas magnéticas.

#### 5.5.1.1.3. Microscopía electrónica de transmisión.

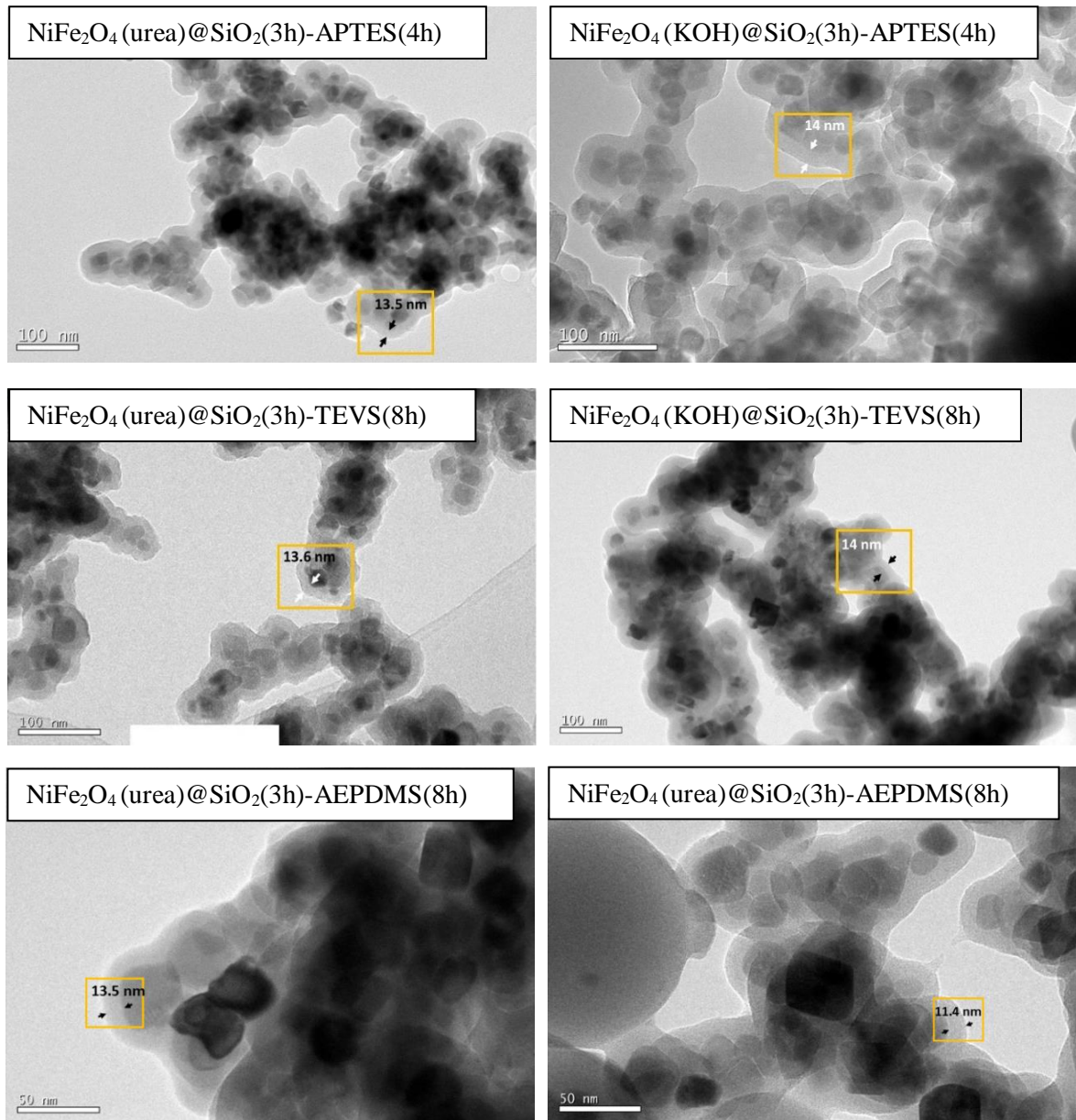
En la Figura 40 se exponen las imágenes TEM de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $@\text{SiO}_2$  (3h) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) $@\text{SiO}_2$ (3h). En los dos casos, se puede observar un recubrimiento homogéneo y completo de sílice en torno a nanopartículas magnéticas agregadas en forma de hileras, de un tamaño medio de 22 nm en la imagen de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $@\text{SiO}_2$ (3h) y de tamaño 5 nm en la de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) $@\text{SiO}_2$  (3h).



**Figura 40.** Imágenes TEM de muestras recubiertas con sílice.

El grosor del recubrimiento, medido en varios puntos de estas imágenes utilizando el programa informático *ImageJ*, es ligeramente superior en el polvo de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $@\text{SiO}_2$  (3h) (13 nm) en relación con el que se mide en la imagen de la  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) $@\text{SiO}_2$  (3h) (10 nm) cuyo polvo presenta partículas de menor tamaño (5nm). Este resultado indica que, a menor tamaño de partícula, el grosor del recubrimiento tiende a ser menor, lo que se puede justificar considerando que las hileras de asociaciones de nanopartículas magnéticas recubiertas se pliegan más y, de esa manera, no permiten que se genere un recubrimiento de sílice de excesivo grosor.

La Figura 41 presenta las imágenes TEM de las muestras de ferrita de níquel recubiertas con sílice y funcionalizadas con los diferentes agentes de silano: APTES, TEVS y AEPDMS.



**Figura 41.** Imágenes TEM de las muestras recubiertas con sílice y funcionalizadas.

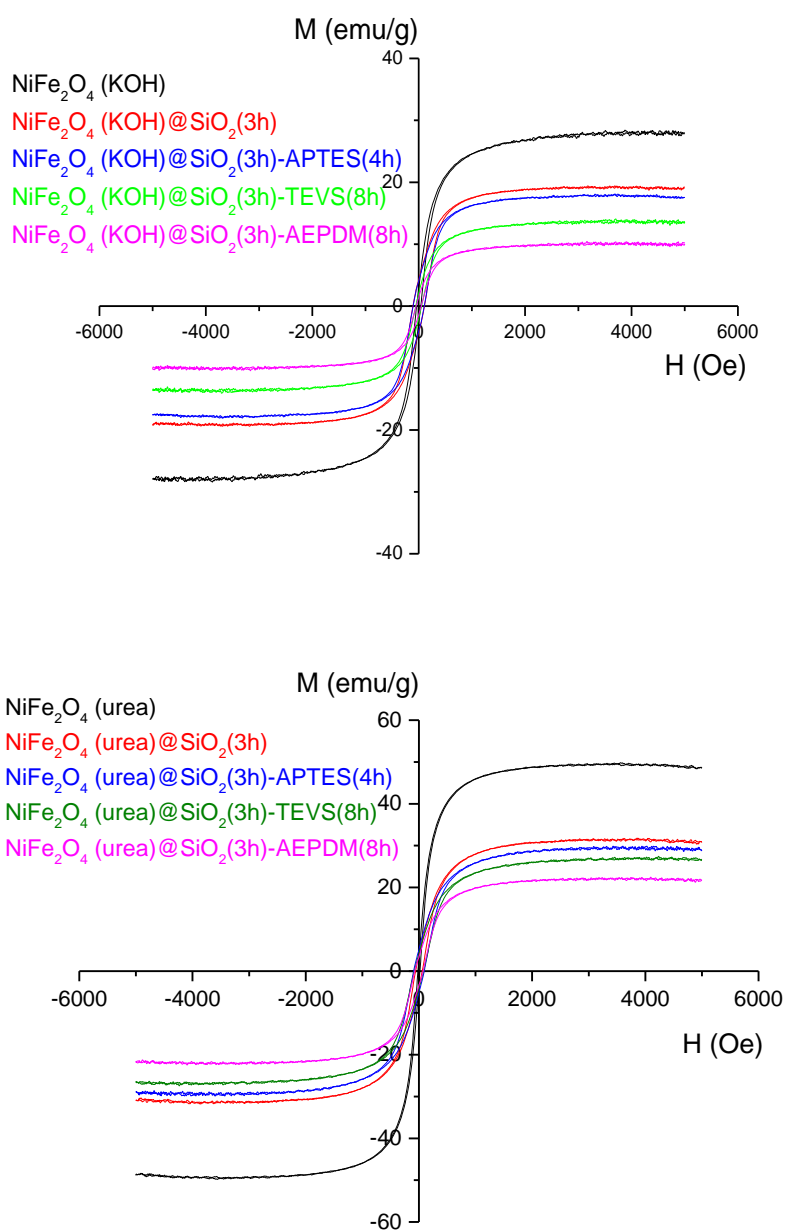
En las micrografías de la Figura 41 se continúan visualizando agrupaciones de nanopartículas en forma de hileras que se encuentran recubiertas, pero ahora el grosor de los recubrimientos se ha incrementado con respecto al visualizado en las imágenes de las Figura 40, lo que puede ser indicativo de que las nanopartículas magnéticas recubiertas con sílice se han funcionalizado con éxito. Así, en las imágenes de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2(3\text{h})$  el grosor del recubrimiento original es de 13 nm y, cuando el APTES se adhiere por reacción química, este grosor pasa a ser de 13.5 nm. Este grosor también se incrementa de 10 nm a 14 nm en el polvo de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-APTES}$ . Estos resultados pueden, en principio, sorprendernos pues son contrarios al que se observado en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{SiO}_2(3\text{h})$ . Y esto es así porque la posterior funcionalización con APTES conduce a un grosor de recubrimiento homogéneo en el entorno de agrupaciones de nanopartículas que siguen dispuestas en forma de hileras, pero este grosor es mayor en agregados de nanopartículas que con menor tamaño; es decir en las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{SiO}_2$ . Este resultado que muestra que el APTES se engancha mejor cuanto menor es el grosor del recubrimiento de sílice, es indicativo de que en la reacción de funcionalización se originan más grupos silanol en superficie y, ello favorece la reacción química y los enlaces que se establecen con el respectivo agente de silano.

Resultados equivalentes al que se ha encontrado en las muestras que se funcionalizan con APTES y grosores de recubrimiento del mismo orden se observan en las imágenes de las muestras que se funcionalizan con TEVS (Figura 41). En estos casos, los grosores pasan de 13 nm a 13.6 nm o de 13 a 14 nm en la  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-TEVS}(8\text{h})$ . Este recubrimiento parece ser más homogéneo en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-TEVS}(8\text{h})$  que en la  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-TEVS}(8\text{h})$ , pero, a pesar de la falta de homogeneidad, en ningún caso se aprecian nanopartículas sin recubrir.

Del mismo modo (ver Figura 41), la funcionalización con AEPDMS conduce a grosores de recubrimiento de un mismo orden, de 13.5 nm en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-AEPDMS}(8\text{h})$  y de 11.4 nm en la  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-AEPDMS}(8\text{h})$ . De nuevo, se determina un grosor neto algo superior y un recubrimiento más homogéneo en la muestra constituida por hileras de asociaciones de nanopartículas magnéticas más grandes.

#### 5.5.1.1.4. Estudios del comportamiento magnético.

En la Figura 42 se presenta la variación de la magnetización,  $M$ , con el campo aplicado,  $H$ , para las muestras de ferrita de níquel sin recubrir, para las recubiertas con sílice y para las funcionalizadas con distintos agentes de silano. En la Tabla 10 se presentan los parámetros magnéticos que se derivan de estas representaciones.



**Figura 42.** Variación de  $M$  vs.  $H$  de las muestras no recubiertas, de las que se recubren con sílice y de las que se funcionalizan con diferentes agentes de silano.

**Tabla 10.** Parámetros magnéticos de las muestras obtenidas.

Muestra	e (nm)	M <sub>s</sub> (emu/g)	M <sub>s</sub> * (emu/g)	% red M <sub>s</sub>	M <sub>r</sub> (emu/g)	M <sub>r</sub> /M <sub>s</sub>	H <sub>c</sub> (Oe)	H <sub>c</sub> * (Oe)
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (KOH)@SiO <sub>2</sub> (3h)	10.0	19.2	27.9	70.37	4.2	0.22	107.9	38.7
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (KOH)@SiO <sub>2</sub> (3h)-APTES(4h)	14.0	17.6		63.02	4.0	0.23	104.4	
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (KOH)@SiO <sub>2</sub> (3h)-TEVS(8h)	13.6	13.6		48.71	2.0	0.15	54.4	
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (KOH)@SiO <sub>2</sub> (3h)-AEPDMS(8h)	11.4	10.0		35.90	1.4	0.14	47.3	
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@SiO <sub>2</sub> (3h)	13.0	30.9	48.8	63.38	3.5	0.11	59.0	16.7
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@SiO <sub>2</sub> (3h)-APTES(4h)	13.5	29.0		59.39	5.1	0.17	93.3	
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@SiO <sub>2</sub> (3h)-TEVS(8h)	14.0	26.8		54.82	4.1	0.15	81.4	
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@SiO <sub>2</sub> (3h)-AEPDMS(8h)	13.5	21.7		44.43	3.4	0.15	74.2	

M<sub>s</sub>\*: magnetización a la saturación de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

H<sub>c</sub>\*: campo coercitivo de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Se observa en la Tabla 11, en la que se indica el grosor del recubrimiento determinado a partir de las imágenes de TEM, que los valores de la magnetización de saturación, M<sub>s</sub>, de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH)@SiO<sub>2</sub> (3h)-silano se encuentran comprendidos entre 19 y 10 emu/g, mientras que en la NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub> (3h)-silano estos valores se encuentran comprendidos entre 31 y 22 emu/g. Como era de esperar, el valor más elevado de M<sub>s</sub> se determina en las muestras recubiertas exclusivamente con sílice, encontrándose que estos valores en relación a los de las muestras sin recubrir con sílice es del 70.37% para la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH) y de 63.38% para la NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea). Esta variación puede explicarse teniendo en cuenta la menor relación superficie/volumen que muestran las nanopartículas constitutivas de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (KOH), lo que provoca la menor adhesión de la sílice, que, al ser un material no magnético, reducirá en menor grado este valor de la magnetización de saturación en comparación con el que se determina en la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea). Los valores de magnetización remanente siguen la misma tendencia, disminuyen con la reducción de la magnetización a la saturación, encontrándose que esta disminución es más acusada en las muestras de ferrita de níquel que se prepararon con urea, como también se refleja en el menor valor de la relación M<sub>r</sub>/M<sub>s</sub>. Asimismo, se observa una disminución del valor de M<sub>s</sub> conforme se funcionalizan las muestras, lo que era de esperar al incrementarse en su entorno la capa de material orgánico no magnético [109]. La menor reducción de M<sub>s</sub> en las muestras recubiertas con sílice con respecto a la mostrada por las muestras funcionalizadas con

APTES se determina en las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-APTES}(4\text{h})$  (% de  $M_s$  respecto a la muestra sin recubrir = 63.02 %) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-APTES}(4\text{h})$  (% red en  $M_s$  = 59.39 %), que fueron obtenidas empleando 4h en los ensayos de funcionalización, no habiéndose conseguido en ese tiempo la funcionalización empleando los otros dos silanos, TEVS y AEPDMS, aunque sí que se logró funcionalizar las muestras con estos agentes de incorporación de silano tras 8 h de reacción.

Puede observarse en la Tabla 10 que, cuando se comparan las muestras funcionalizadas con TEVS y AEPDMS, las mayores reducciones de  $M_s$  se determinan en las muestras funcionalizadas con AEPDMS. Este resultado puede ser explicado considerando que la cadena principal de este agente es más larga. Esta es una tendencia se cumple en las muestras funcionalizadas con los tres silanos, aunque también podría deberse a un factor relacionado con la densidad del grosor de la coraza orgánica adherida. En concreto, los porcentajes de los valores de  $M_s$  obtenidos respecto al de la muestra sin recubrir para cada muestra fueron:  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-TEVS}(8\text{h})$  (% red en  $M_s$  = 48.71 %),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-AEPDMS}(8\text{h})$  (% red en  $M_s$  = 35.90 %),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-TEVS}(8\text{h})$  (% red en  $M_s$  = 54.82 %) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-AEPDMS}(8\text{h})$  (% red en  $M_s$  = 44.43 %). En todos los casos se determinan reducciones mayores de  $M_s$  que las que se han encontrado en las muestras que se funcionalizaron con APTES. Este resultado puede explicarse teniendo en cuenta el menor tiempo de reacción (3 h) empleado al funcionalizar con este último silano.

Los valores de la magnetización remanente para las muestras funcionalizadas con los diferentes silanos siguen una tendencia similar a la de los valores determinados de  $M_s$ , disminuyendo conforme lo hace  $M_s$ , de manera que el mayor valor de  $M_r$  se encuentra en las muestras que se funcionalizaron con APTES. En concreto, para la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-silano}$  se observan reducciones del 36.98 %, 51.29 % y 64.09 % al funcionalizar con APTES, TEVS y AEPDMS, respectivamente y, para la  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-silano}$ , estas mismas reducciones de  $M_r$  son del 40.61 %, 45.18 % y 55.57 %. Los valores de la relación  $M_r/M_s$  se mantienen aproximadamente constantes, siendo esta relación menor para las muestras que se funcionalizan con TEVS y AEPDMS frente a la funcionalizada con APTES. En concreto son un 34.78 % y 39.13% menores para las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-TEVS}$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-AEPDMS}$  respectivamente, y de un 11.76 % para las

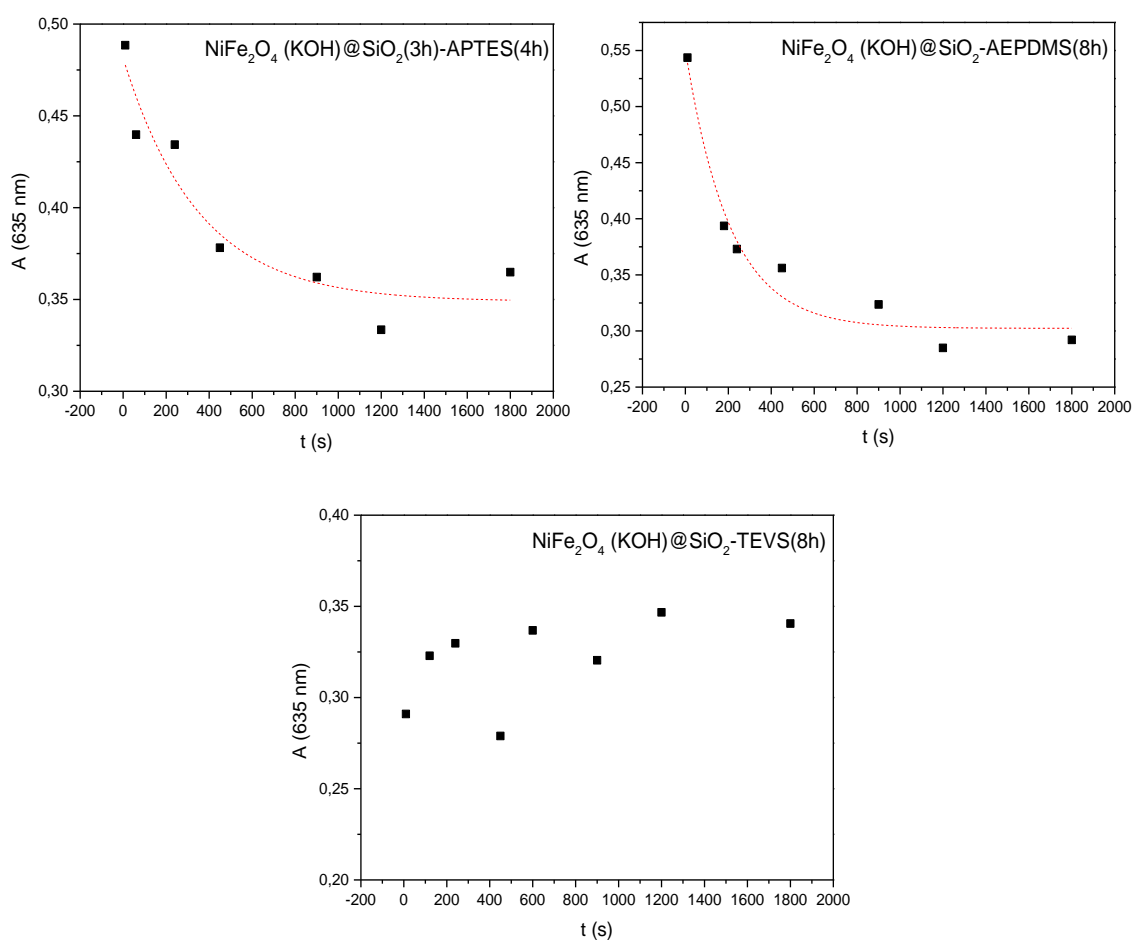
muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-TEVS}$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-AEPDMS}$  frente a las funcionalizadas con APTES.

Por su parte, el campo coercitivo determinado en las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})$  funcionalizadas disminuye con respecto al que se determina en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{SiO}_2(3\text{h})$ , mientras que en el caso de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})$ , aumenta respecto al determinado en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2(3\text{h})$ . En ambos casos, el valor del campo coercitivo de las muestras funcionalizadas con los diferentes silanos es mayor para la muestra funcionalizadas con APTES, disminuyendo para las funcionalizadas con TEVS y dando el menor valor para las funcionalizadas con AEPDMS. El valor del campo coercitivo no supera los 100 Oe, con la excepción del que se determina en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{KOH})@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-APTES}(4\text{h})$ , donde este valor se supera ligeramente, lo que indica su claro comportamiento ferrimagnético.

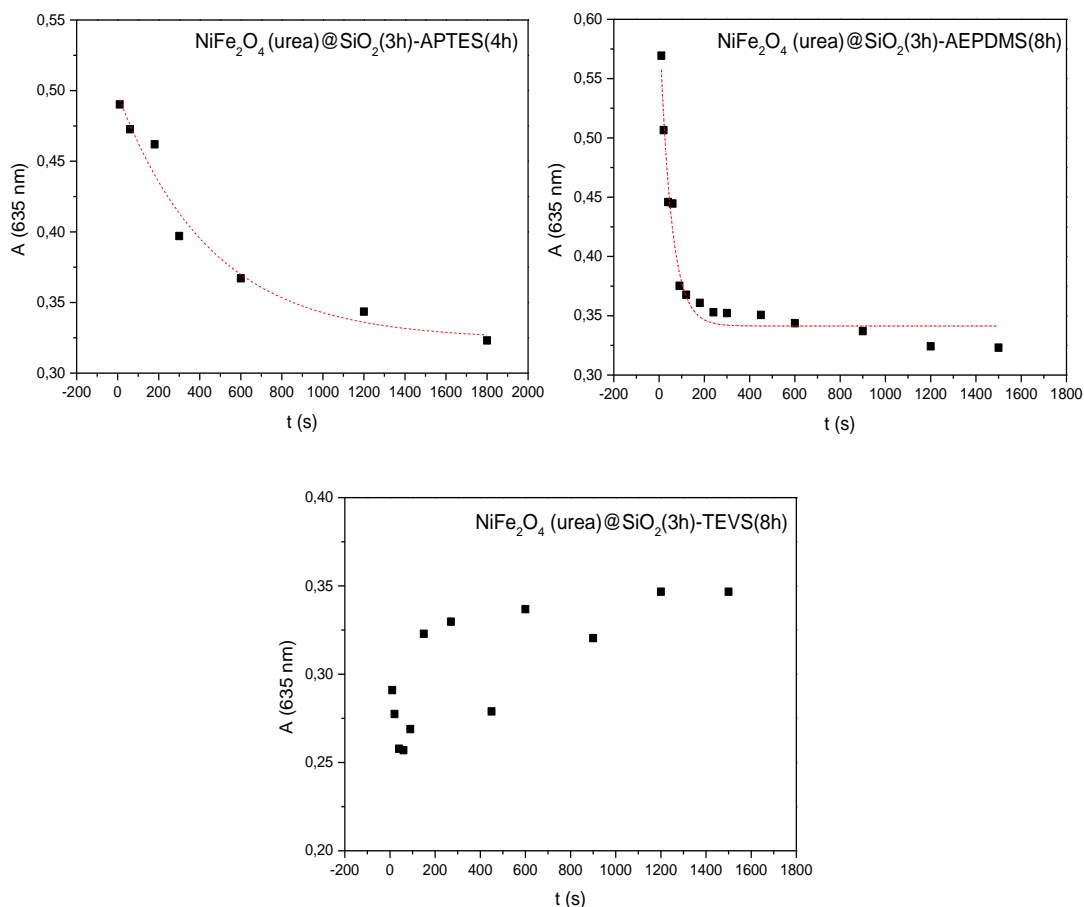
En estudios realizados por Isasi y col. [110] o por Hakami y col. [111] se encontraron valores similares de magnetización a la saturación y de campo coercitivo al recubrir con sílice y funcionalizar con APTES nanopartículas de ferrita de níquel Houshangi y col. [112] también obtuvieron nanocomposites magnéticos funcionalizados con TEVS para el tratamiento de aguas contaminadas, observando valores significativos de  $H_c$ , mientras que Akbarzadeh y col. [113] observaron una disminución similar en  $M_s$  al funcionalizar nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  con TEVS. Por su parte, Kralj y col. [114] o Ibrahim y col [115] en el estudio de nanocomposites magnéticos recubiertos con sílice y funcionalizados con AEPDMS, describieron una disminución de  $M_s$  muy similar a la que aquí se describe.

5.5.1.1.5. Ensayos de viabilidad de absorción de cationes  $\text{Cu}^{2+}$  por parte de las muestras funcionalizadas con los diferentes silanos.

En la Figura 43 se presenta la variación de la absorbancia de cationes  $\text{Cu}^{2+}$  con el tiempo cuando las muestras funcionalizadas ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-APTES(4h),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-TEVS(8h) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-AEPDMS(8h)) se sumergen en una disolución de cobre. Esta misma variación se presenta en la Figura 44 para las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-APTES(4h),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-TEVS(8h) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-AEPDMS(8h).



**Figura 43.** Variación de la absorbancia de iones  $\text{Cu}^{2+}$  con el tiempo de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@ $\text{SiO}_2$ -agente de silano.



**Figura 44.** Variación de la absorbancia de iones  $\text{Cu}^{2+}$  con el tiempo de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ -agente de silano.

En los gráficos de las Figuras 43 y 44 se evidencia un descenso de la absorbancia con el tiempo tanto para las muestras que se funcionalizaron con APTES como para las funcionalizadas con AEPDMS, lo que demuestra la buena capacidad de absorción de cationes  $\text{Cu}^{2+}$  en disolución por parte de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@ $\text{SiO}_2$  (3h)-APTES (4h),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@ $\text{SiO}_2$  (3h)-AEPDMS (8h),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-APTES (4h),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-AEPDMS (8h). Si se ajustan los datos de absorbancia a una curva de decaimiento exponencial, las curvas obtenidas presentan inicialmente una pendiente muy acusada, es decir, existe una rápida disminución de la absorbancia durante los primeros segundos. La pendiente de esas curvas va disminuyendo con el tiempo debido a que los grupos funcionales presentes en la superficie del recubrimiento se saturan y, de ese modo, se alcanza finalmente el mayor

porcentaje de cationes  $\text{Cu}^{2+}$  que puede ser retenido por las muestras. En las funcionalizadas con TEVS,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-TEVS(8h) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-TEVS(8h), no se aprecia que haya absorción. Este resultado puede explicarse considerando, por una parte el carácter hidrofóbico del TEVS [116], de forma que la tensión superficial existente entre él y el agua lo impide, pero es que también se da el caso de que el TEVS no presenta grupos  $\text{NH}_2$  capaces de formar compuestos de coordinación con los cationes  $\text{Cu}^{2+}$  [117].

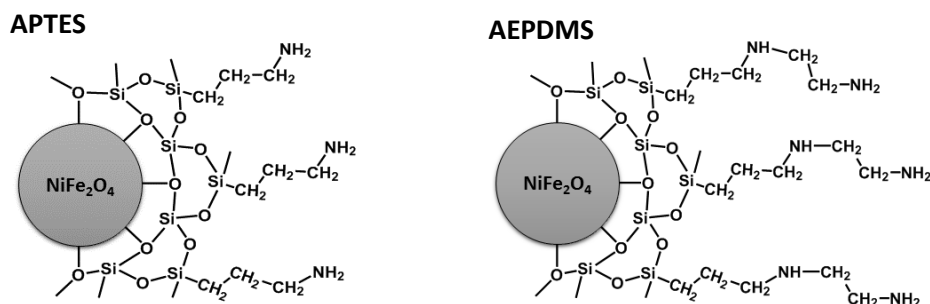
A partir del ajuste de los datos experimentales a las curvas exponenciales o curvas de calibrado, se ha determinado la proporción de iones  $\text{Cu}^{2+}$  absorbida por gramo de muestra funcionalizada presente en la disolución de cobre y estos valores se exponen en la Tabla 11.

**Tabla 11.** Parámetros obtenidos del estudio de absorción de cobre por los nanocomposites indicados.

Muestra	mg $\text{Cu}^{2+}$ /g NC
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (KOH)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-APTES (4h)	142.4
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (KOH)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-TEVS (8h)	-
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (KOH)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-AEPDMS (8h)	209.8
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-APTES (4h)	105.3
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-TEVS (8h)	-
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-AEPDMS (8h)	214.3

Como se observa en la Tabla 12, los valores 142.4 mg  $\text{Cu}^{2+}$ /g NC, 209.8 mg  $\text{Cu}^{2+}$ /g NC, 105.3 mg  $\text{Cu}^{2+}$ /g NC y 214.3 mg  $\text{Cu}^{2+}$ /g NC, indican que las muestras funcionalizados con APTES y AEPDMS son adecuadas para la absorción de cationes  $\text{Cu}^{2+}$ , pero como, dadas las características de estas muestras en forma de nanoarquitecturas constituidas por asociaciones de núcleos de  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  recubiertos con una capa de sílice y otra de materia orgánica, dicha absorción no tiene lugar en todo el volumen de la muestra y si en su superficie, de manera que se puede indicar que también son adecuadas para su empleo como membranas adsorbentes de cationes  $\text{Cu}^{2+}$ , siendo, por tanto, de utilidad para la retirada de esos cationes en disolución acuosa. Estas muestras presentan una capacidad de adsorción de más de un 10 % de su propio peso, ya que su capacidad supera los 100

mg de cationes cobre por gramo de muestra. Tanto en las gráficas de las Figuras 43 y 44, como en los datos de la Tabla 11, se visualiza que la capacidad de adsorción de la muestra funcionalizada con AEPDMS es muy superior, prácticamente el doble, a la de la funcionalizada con APTES. Este resultado puede explicarse considerando la presencia de los grupos amino presentes en la estructura de los dos agentes de silano que se han incorporado en su superficie (ver Figura 45).



**Figura 45.** Nanoarquitectura esquemática de la distribución en el espacio de nanopartículas  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  recubiertas con sílice y funcionalizadas con APTES y AEPDMS.

A partir de la Figura 45 se infiere que una mayor cantidad de grupos amino en la cadena, tal y como ocurre al funcionalizar con AEPDMS, conduce al incremento de la adsorción observado. Y esto es así, ya que el AEPDMS proporciona más grupos amino a la nanoarquitectura y, por tanto, más puntos de unión para que los cationes  $\text{Cu}^{2+}$  puedan unirse por formación de compuestos de coordinación [117].

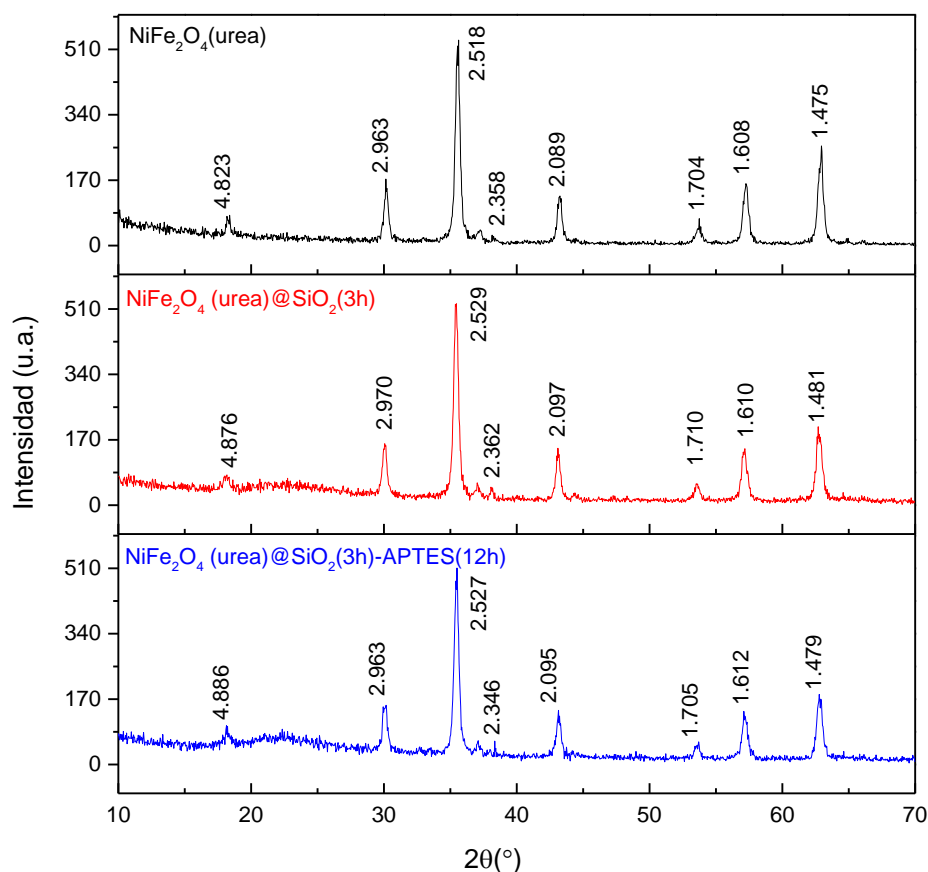
Los valores determinados que se recogen en la Tabla 11, son comparables, aunque, en general, superiores a los que Mehdinia y col. [118] describen en el estudio de muestras  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MCM-41-NH}_2$  (93 mg  $\text{Cu}^{2+}/\text{g}$ ). Quang y col. [119] que funcionalizaron sílice con un aminosilano, encontraron valores más bajos de 33.45 mg/g. Y en muestras  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{quitosano}$ , Horst y col. [120] determinaron adsorciones de 190 mg/g de muestra, valor que es comparable al de las muestras investigadas.

### 5.5.1.2. Muestras $\text{NiFe}_2\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-APTES}$ . Funcionalización con variación del tiempo de reacción.

Se describen a continuación los resultados de los ensayos de intentos de recubrimiento con sílice de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) y de su posterior funcionalización con APTES. Estos ensayos se realizaron variando el tiempo, tanto en la reacción de recubrimiento con sílice como en la de la posterior funcionalización con APTES. Finalmente, se muestra la evaluación del empleo de algunas de las muestras obtenidas en estos ensayos para su uso como membranas adsorbentes de cationes  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ .

#### 5.5.1.2.1. Difracción de rayos X.

En la figura 46 se presentan los diagramas de difracción de rayos X de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $@\text{SiO}_2$ (3h) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $@\text{SiO}_2$ (3h)-APTES(12h).

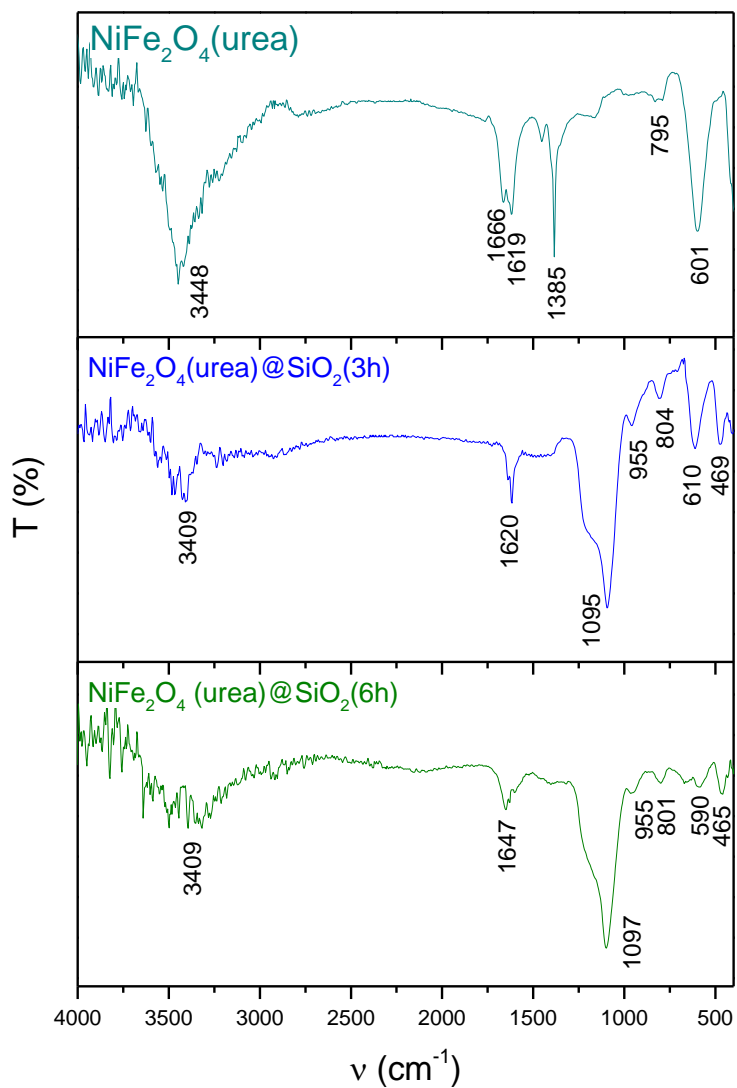


**Figura 46.** Patrones de difracción de rayos X de las muestras de ferrita de níquel sin recubrir, recubierta con  $\text{SiO}_2$  y funcionalizada con APTES.

Como puede apreciarse en la Figura 46, tanto la incorporación del recubrimiento de sílice como la posterior funcionalización SiO<sub>2</sub>-APTES no modifica el valor de 2θ(°) al que se observan los máximos de difracción en la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea). Por otra parte, en el difractograma de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h)-APTES(12h), también se evidencia una pequeña reducción en la intensidad de las reflexiones y un ligero incremento de su anchura a medida que se adiciona un mayor grosor de coraza inorgánica-orgánica. Puede visualizarse que el máximo de difracción más intenso en el difractograma de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) (534 u.a.) se reduce a 511 u.a. en el difractograma de su nanocomposite. Este resultado parece indicar que un grosor mayor de coraza origina una menor cristalinidad del material así sintetizado. Además, la curva observada en los difractogramas de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h)-APTES(12h), en el entorno de 22° en unidades de 2θ (°) propia de la sílice, también fue observada y descrita por C. Santhosh y E. Daneshvar [121] en estudios realizados en nanocomposites del tipo SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>.

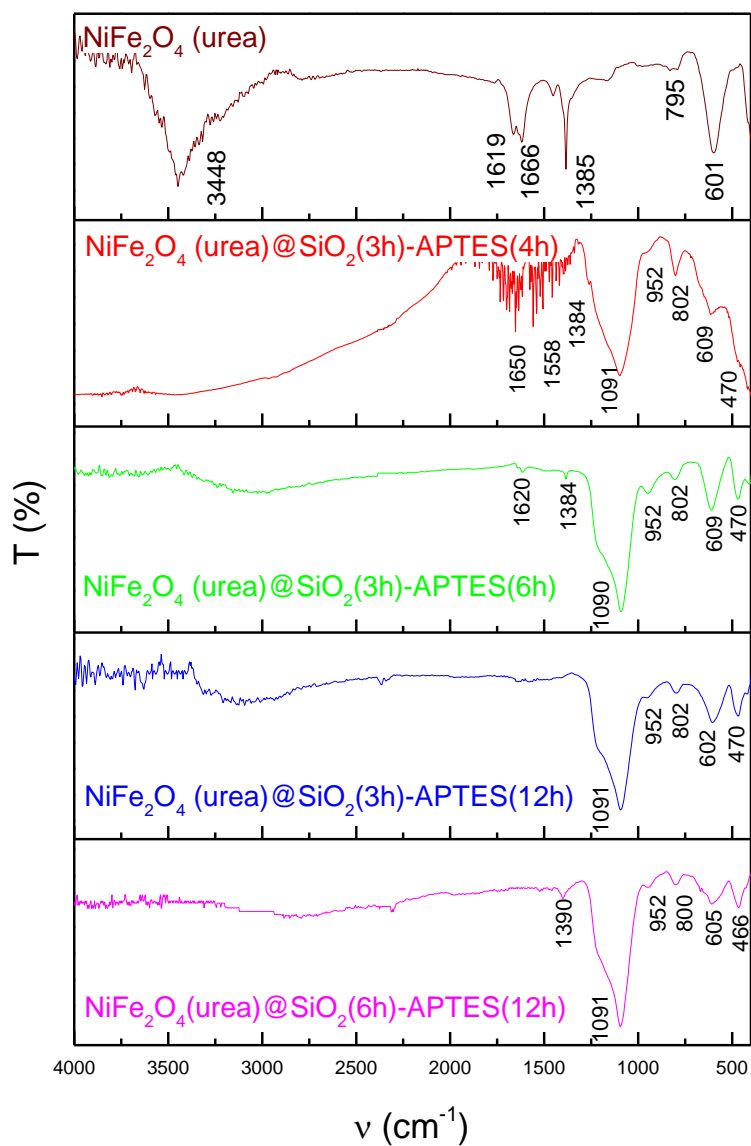
#### 5.5.1.2.2. Espectroscopia IR.

En la Figura 47 se presentan los espectros infrarrojos de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) sin recubrir y recubiertas con SiO<sub>2</sub> tras dejar transcurrir 3 y 6 h en las reacciones de recubrimiento con TEOS. Puede observarse que en el espectro de las muestras recubiertas se siguen observando las bandas que estaban presentes en el espectro de la muestra no recubierta: la banda a 600 cm<sup>-1</sup> atribuida a las vibraciones de tensión del enlace M-O, correspondiente a cationes ubicados en los huecos tetraédricos de la estructura tipo espinela inversa, y la banda a 800 cm<sup>-1</sup> asignable a vibraciones de flexión (γ-OH). También se aprecia la banda característica de la sílice a 1095 cm<sup>-1</sup> que, como ya se ha señalado, se puede asignar a los modos de vibración asimétrica de los enlaces O-Si-O y Si-O-Si. y las bandas atribuibles a la tensión simétrica de los enlaces O-Si-O y a la flexión del enlace Si-O, que están presentes a 800 y 470 cm<sup>-1</sup>, junto con la banda a 954 cm<sup>-1</sup> que puede ser atribuido a la presencia del grupo de silanol libre en superficie. Finalmente, la banda en torno a 1600 cm<sup>-1</sup> se puede asignar a la vibración tensión del enlace N-H y la banda a 3400 cm<sup>-1</sup> a vibraciones de tensión de los enlaces O-H del agua contenida en el bromuro utilizado en la preparación de la muestra.



**Figura 47.** Espectros infrarrojos de muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2$ .

En la Figura 48 se muestran los espectros de infrarrojo de muestras recubiertas con sílice y funcionalizadas con APTES empleando diferentes tiempos de reacción.



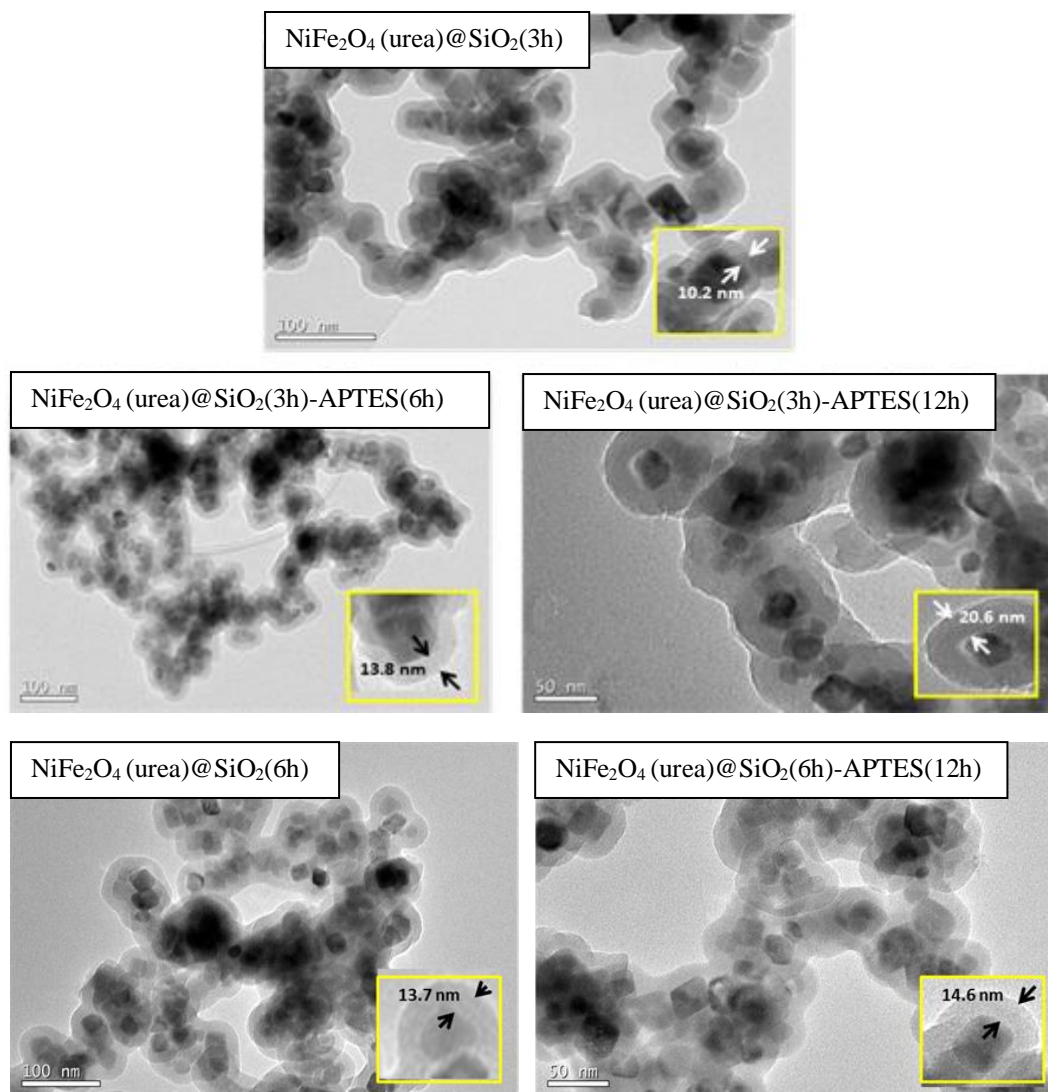
**Figura 48.** Espectros infrarrojos de muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $\text{@SiO}_2$ , y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $\text{@SiO}_2$ -APTES:

En todos los espectros se aprecia la banda característica de la sílice ( $\sim 1096 \text{ cm}^{-1}$ ), así como las bandas a  $\sim 1390 \text{ cm}^{-1}$ , que queda enmascarada en el espectro de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $\text{@SiO}_2$ (3h)-APTES(12h), y que es asignable a la vibración de flexión

simétrica del grupo  $\text{CH}_2$ . Esta banda denota la presencia de APTES, mientras que la banda a  $952\text{ cm}^{-1}$  puede atribuirse a la vibración del enlace Si-OH del grupo de silanol libre en superficie. La banda en torno a los  $800\text{ cm}^{-1}$ , que también se aprecia en todos los espectros de la Figura 47, puede atribuirse a la vibración de balanceo del grupo  $\text{NH}_2$  característica de las aminas primarias. La banda a  $600\text{ cm}^{-1}$  es característica la estructura tipo espínela inversa de la ferrita de níquel. Por último, la banda a unos  $470\text{ cm}^{-1}$  puede ser atribuida a la vibración de flexión del enlace Si-O. Estos resultados ponen de manifiesto la presencia de las diferentes especies en las muestras obtenidas.

#### *5.5.1.2.3. Microscopía de transmisión electrónica.*

En la Figura 49 se muestran las imágenes TEM de las muestras recubiertas con sílice y funcionalizadas con APTES empleando diferentes tiempos de reacción. En todas ellas se observa el recubrimiento homogéneo que envuelve completamente a asociaciones de nanopartículas  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  de un tamaño medio, calculado mediante el uso del programa *ImageJ* (NIH, Bethesda, Maryland, Estados Unidos), de 22.1 nm. Las nanopartículas magnéticas se disponen en forma de hileras alargadas que se van trenzando y, según se constata, el grosor del recubrimiento se incrementa en la funcionalización. Esta misma tendencia se observa al incrementar el tiempo de reacción con APTES. En concreto, se ha obtenido un recubrimiento de grosor 10.2 nm en la imagen de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h), que se incrementa a 13.8 nm al funcionalizar con APTES empleando un tiempo de reacción de 6 horas (muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-APTES(6h)) y, más aún, hasta los 20.6 nm cuando la funcionalización se lleva a cabo a lo largo de 12 horas (muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-APTES(12h)).



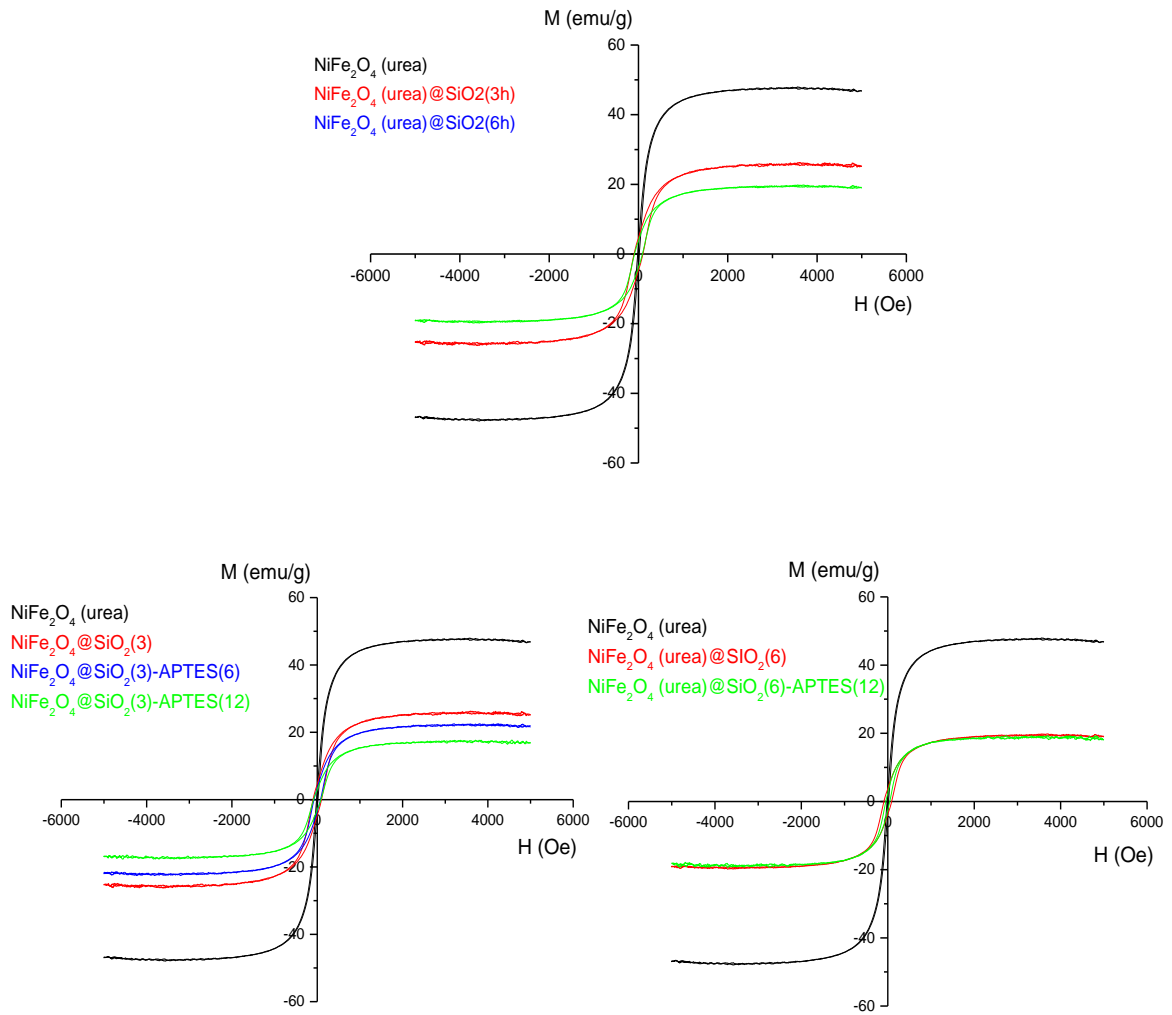
**Figura 49.** Imágenes de TEM de las muestras recubiertas con sílice y funcionalizadas con APTES.

En las imágenes de la Figura 49 correspondientes a las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (6h) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (6h)-APTES(12h) pueden visualizarse grosores del recubrimiento semejantes de 13.7 y 14.6 nm, respectivamente. Este resultado parece indicar que para un tiempo de reacción de 12 horas de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (6h) con APTES, tras 6 horas de reacción con TEOS para generar la coraza de sílice, prácticamente no se produce incremento en el grosor del recubrimiento. Este incremento sí que se produce cuando se emplean 3h de reacción con TEOS para generar la corteza de sílice, pues el grosor aumenta de 13.8, que se observa en la imagen de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h), a 20.6 nm en la funcionalizada  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-APTES(12h). Es posible que un menor tiempo de reacción con

TEOS modifique la configuración de carga superficial negativa y positiva del TEOS y APTES, respectivamente [122], de forma que, todo ello, propicie el mayor recubrimiento con APTES observado a menor tiempo de reacción.

*5.5.1.2.4. Estudios de comportamiento magnético.*

En la Figura 50 se muestra la variación de la magnetización con el campo aplicado para la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) y sus nanocomposites. En todos los casos, se observan estrechos ciclos de histéresis o sigmoides que evidencian el carácter prácticamente superparamagnético de las muestras obtenidas. Los parámetros magnéticos determinados (magnetización a la saturación  $M_s$  y campo coercitivo  $H_c$ ) a partir de estas representaciones se exponen en la Tabla 12.



**Figura 50.** Variación de M vs. H de muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) sin recubrir, recubiertas con  $\text{SiO}_2$  y funcionalizadas con APTES.

**Tabla 12.** Parámetros magnéticos determinados en muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) recubiertas con sílice y en sus nanocomposites.

Muestra	e (nm)	M <sub>s</sub> (emu/g)	M <sub>s</sub> * (emu/g)	% red M <sub>s</sub>	M <sub>r</sub> (emu/g)	M <sub>r</sub> /M <sub>s</sub>	H <sub>c</sub> (Oe)	H <sub>c</sub> * (Oe)
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@SiO <sub>2</sub> (3h)	10.2	25.3	46.9	53.84	4.6	0.18	100.1	17.1
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@SiO <sub>2</sub> (3h)-APTES(6h)	13.8	21.8		46.43	3.4	0.16	76.6	
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@SiO <sub>2</sub> (3h)-APTES(12h)	20.6	16.8		35.83	2.9	0.17	88.4	
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@SiO <sub>2</sub> (6h)	13.7	19.2		41.03	3.7	0.19	88.6	
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@SiO <sub>2</sub> (6h)-APTES(12h)	14.6	18.0		38.39	2.4	0.14	45.2	

M<sub>s</sub>\*: magnetización a la saturación de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

H<sub>c</sub>\*: campo coercitivo de las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

En la Tabla 12 se observa que los valores de magnetización a la saturación, M<sub>s</sub>, están comprendidos entre 46.9 y 16.8 emu/g. Como era de esperar, el máximo valor de M<sub>s</sub> se determina en la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea) (46.9 emu/g). Tanto en la Figura 50 como en la Tabla 12 se puede apreciar el efecto de un mayor grosor del recubrimiento sobre el valor de M<sub>s</sub> determinado. Mientras que, en la muestra no recubierta, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea), este valor es de 46.9 emu/g y de 25.3 emu/g en la NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h), en la NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(6h) este valor se reduce a 19.2 emu/g. Este resultado está de acuerdo con el mayor grosor de la corteza de sílice amorfa que se ha visualizado en la imagen de microscopía electrónica de transmisión (Figura 49) de 13.7 nm en la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(6h) frente a los 10.2 nm medidos en el polvo de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h).

Esta disminución de M<sub>s</sub> se hace mucho más evidente en las muestras funcionalizadas, en concreto, en la NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h)-APTES(6h) donde se pasa de 25.3 emu/g a 21.8 emu/g, lo que supone un 13.7%. Y esta reducción se hace mucho más evidente en la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(urea)@SiO<sub>2</sub>(3h)-APTES(12h), donde se pasa a 16.8 emu/g, lo que supone un 33.4% de reducción. Si se relacionan estos resultados con los grosores medidos en las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de estas muestras (Figura 49) NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h), (10.2nm), NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h)-APTES(6h), (13.8 nm) y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h)-APTES(12h) (20.6 nm), se infiere que en la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h), con un grosor de SiO<sub>2</sub> de 10.2 nm, la reducción de M<sub>s</sub> es del 46%. Posteriormente, al funcionalizarla con APTES, se obtiene la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h)-APTES(6h) y se observa que tal funcionalización modifica

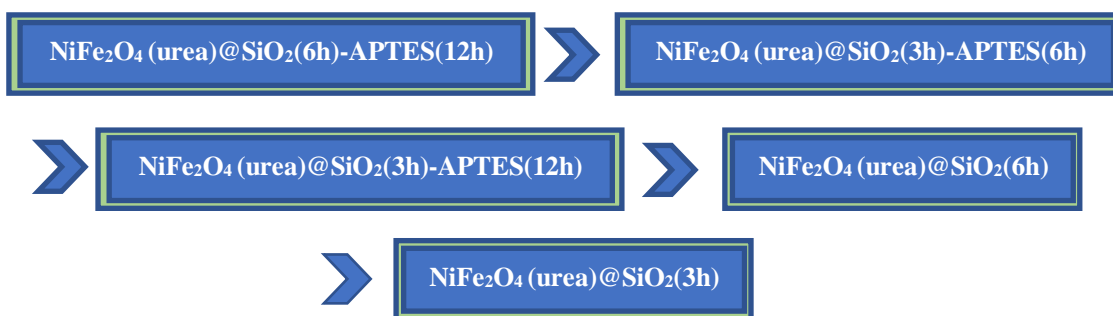
muy poco el grosor de materia orgánica en el entorno de las nanopartículas de ferrita de níquel (13.8 nm), lo que se traduce en la pequeña reducción de  $M_s$  observada (14%) que se corresponde con una reducción del 54% con respecto a la de la muestra sin recubrir ni funcionalizar ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)). Si se continúan analizando los datos expuestos en la Tabla 12, puede verse que el grosor del recubrimiento se acentúa en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-APTES(12h), que pasa a ser de 20.6 nm, lo que se traduce en una reducción de 23% de  $M_s$  (equivalente a un porcentaje del 64% en relación a la magnetización a la saturación medida en la muestra sin recubrir ni funcionalizar. Todos estos resultados ponen de manifiesto que, a mayor proporción de APTES incorporado en el recubrimiento, se produce una mayor reducción del valor de  $M_s$ . Sin embargo, este mismo fenómeno no parece hacerse evidente si se comparan los valores de  $M_s$  de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-APTES(12h), donde  $M_s = 16.8$  emu/g y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (6h)-APTES(12h) (con  $M_s = 18.0$  emu/g). No obstante, en estos casos, las micrografías TEM hacen visibles recubrimientos de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) cuyos grosores son de 14.6 nm en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (6h)-APTES(12h) y de 20.6 nm en la  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-APTES(12h). De este resultado se deduce que el incrementar el tiempo de reacción con APTES de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (urea)@ $\text{SiO}_2$ (6h) con APTES no va a hacer crecer el grosor del material orgánico circundante, algo que sí que sucede para la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h), lo que indica que, un pequeño grosor de recubrimiento de sílice posibilita el mejor el anclaje del APTES.

Valores comparables a los obtenidos en este trabajo se han descrito por P. Arévalo [123] en muestras de ferrita de níquel funcionalizadas con APTES. Resultados semejantes también se han descrito por C. Santhosh y col. [121] en muestras de ferrita de cobalto que se recubren con sílice y se funcionalizan con APTES, justificándose, en ambos casos, esos valores en base a los enlaces establecidos entre los grupos no magnéticos, es decir, la sílice y el APTES.

Con relación a los valores de  $H_C$  tabulados en la Tabla 12, se observan valores comprendidos en el intervalo entre 17.1 Oe para la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) y 100.1 Oe para la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3). Los bajos valores determinados de magnetización remanente,  $M_r$ , también siguen esta tendencia (2.7-4.6 emu/g). En el primer caso, estos valores indican el comportamiento prácticamente superparamagnético de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea); no obstante, el recubrimiento con material orgánico

perturba el comportamiento magnético, pasando todos los nanocomposites sintetizados a comportarse como materiales ferrimagnéticos.

El estudio del comportamiento magnético que se ha realizado en las muestras funcionalizadas pone de manifiesto, en virtud de su mayor valor de  $M_s$ , que los materiales más idóneos por presentar mayor capacidad para ser dirigidos y controlados utilizando un campo magnético externo, una vez que hayan ejercido su función como membranas adsorbentes de cationes metálicos contaminantes, siguen este orden:

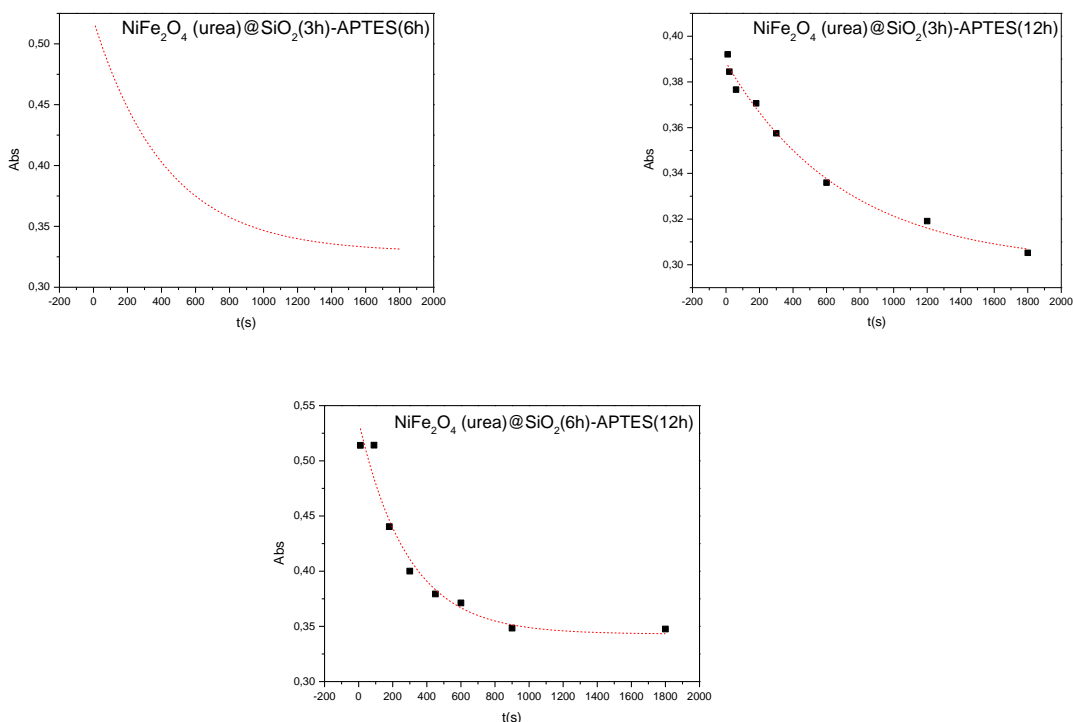


*5.5.1.2.5. Ensayos de absorción de iones  $Cu^{2+}$  por parte de las muestras funcionalizadas con APTES.*

Para evaluar el potencial de empleo de los nanocomposites magnéticos funcionalizados con APTES y poder decidir acerca de su utilización como membranas adsorbentes de iones metálicos contaminantes, se realizaron ensayos en los que se evaluaba la absorción de iones  $Cu^{2+}$  o de iones  $Zn^{2+}$  en disolución. En concreto, se evaluó la absorción de las muestras  $NiFe_2O_4$  (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h)-APTES(6h),  $NiFe_2O_4$  (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h)-APTES(12h) y  $NiFe_2O_4$  (urea)@SiO<sub>2</sub>(6h)-APTES(12h).

Estudios de espectroscopia ultravioleta-visible.

En la Figura 51 se muestra la variación de la absorbancia con el tiempo de las muestras investigadas al ser sumergidas en una disolución de iones  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Figura 51.** Variación de la absorbancia con el tiempo de muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>-APTES.

En los gráficos de la Figura 51 se observa en las tres muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h)-APTES(6h), NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h)-APTES(12h) y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(urea)@SiO<sub>2</sub>(6h)-APTES(12h) la absorbancia se reduce a medida que transcurre el tiempo, constatando que la absorción de iones cobre en disolución, por parte de esas muestras, va disminuyendo con el tiempo. Esta reducción que es inicialmente muy acusada se va suavizando conforme los iones  $\text{Cu}^{2+}$  van reaccionando con los grupos amino procedentes del APTES que están presentes en superficie. La absorción se paraliza cuando esos grupos funcionales se saturan. Y dicha saturación marca el valor máximo de iones  $\text{Cu}^{2+}$  que cada una de las muestras es capaz de retener. A partir de las

correspondientes curvas de calibrado que se muestran en la Figura 51 se calcularon estas cantidades, mostradas en la Tabla 13.

**Tabla 13.** Parámetros de absorción de cobre determinados por espectroscopia UV/Vis para las muestras NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>-APTES.

Muestra	$\Delta(\text{Abs})$	$\Delta[\text{Cu}^{2+}]$ (mM)	mg Cu <sup>2+</sup> /g
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@SiO <sub>2</sub> (3h)-APTES(6h)	0.187	2.5	158.9
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@SiO <sub>2</sub> (3h)-APTES(12h)	0.087	1.0	63.5
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@SiO <sub>2</sub> (6h)-APTES(12h)	0.166	2.0	127.1

En la Tabla 14 se puede apreciar, considerando los valores de mg Cu<sup>2+</sup>/g de muestra, que las nanocomposites obtenidos se pueden comportar como membranas adsorbentes de iones Cu<sup>2+</sup>, demostrando así su utilidad en cuanto a su eficaz retirada de disoluciones acuosas. De los tres nanocomposites analizados, dos de ellos superan una capacidad de absorción de más de 100 mg de Cu por gramo de muestra, lo que supone más de un 10% de su propio peso. En concreto NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h)-APTES(6h) y NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(6h)-APTES(12h) cumplen esta particularidad. Contrariamente, la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h)-APTES(12h) presenta una menor absorción, lo que podría justificarse en base a la menor relación área/volumen del polvo, tal y como describen Henrique y col. [124]. Estos autores encuentran que, a medida que se disminuyen las dimensiones en un material nanométrico, se mejoran las interacciones en su superficie. En este contexto, la disminución de la absorción con el mayor grosor de membrana adsorbente en la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h)-APTES(12h) (20.6 nm) se puede justificar por la menor relación área/volumen del polvo, que puede suponer la existencia de una mayor cantidad de grupos amino que están enlazados y una menor cantidad de grupos amino presentes en superficie con capacidad de complejar a los iones Cu<sup>2+</sup> de las disoluciones que se emplearon para llevar a cabo los ensayos de viabilidad. Por otra parte, si se compara el valor de 158.9 mg Cu<sup>2+</sup>/g de nanocomposite, valor de adsorción que se ha determinado en la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h)-APTES(6h), con los 127.1 mg Cu<sup>2+</sup>/g NC, valor determinado en la muestra

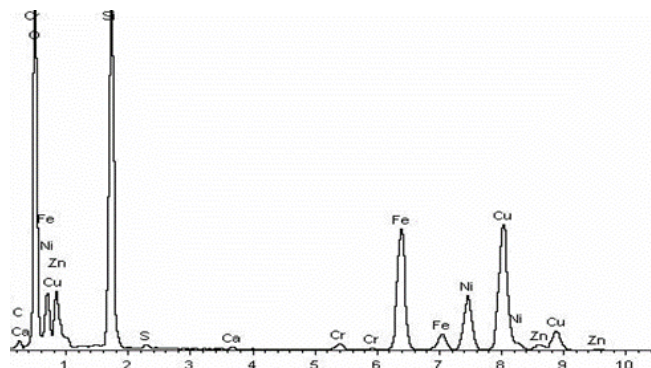
NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(6h)-APTES(12h), y, además, se consideran los grosores de las corazas inorgánicas-orgánicas que se han visualizados en las imágenes TEM de estos nanocomposites (Figura 49), que son de 13.8 nm en el polvo de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h)-APTES(6h) y de 14.6 nm en el de la NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(6h)-APTES(12h), se infiere que un mayor grosor del recubrimiento de APTES no conduce a una mayor absorción, siendo el nanocomposite NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h)-APTES(6h), el idóneo de, entre todos los estudiados, para su empleo como membrana adsorbente de iones Cu<sup>2+</sup>.

Cabe indicar que los valores de absorción que se han determinado en esta tesis son comparables e, incluso más elevados, que los que se han obtenido por otros autores en otros en estudios de adsorción de sustancias contaminantes por medio de nanopartículas de núcleo magnético recubiertas con sílice y también funcionalizadas con APTES. Entre estos trabajos se puede citar el de A. Hozhabr y col. [125], en el que se determinan adsorciones de 83.33 y 62.5 mg/g para dos contaminantes orgánicos del grupo sulfónico en disolución acuosa: Negro Reactivo 5 (RB5) y el dodecilmencenosulfonato de sodio (SDBS).

#### *5.5.1.2.6. Estudios de espectroscopía de dispersión de energías de rayos x (XEDS).*

Se muestra en la Figura 52 el espectro EDS de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h)-APTES(6h) una vez realizados los ensayos de absorción que, tal y como se ha descrito, resultó ser la idónea para la absorción de iones Cu<sup>2+</sup>. En este espectro se evidencia la presencia del hierro constitutivo de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea), de níquel, procedente tanto de la rejilla como de la ferrita. de silicio procedente del

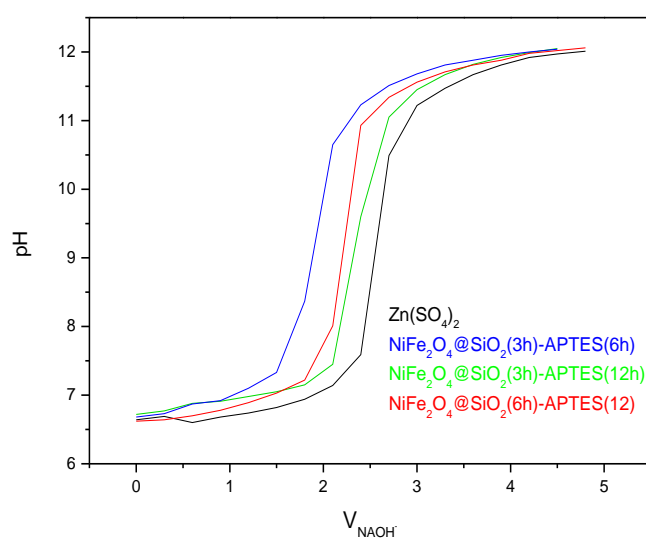
recubrimiento con sílice, y cobre, confirmándose así, una vez más, la eficacia de la absorción en el ensayo realizado.



**Figura 52.** Espectro EDS de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-APTES}(6\text{h})$ .

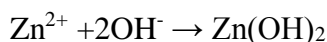
#### 5.5.1.2.7. Valoración potenciométrica.

Se evaluó también la utilidad de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-APTES}(6\text{h})$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $@\text{SiO}_2(3\text{h})\text{-APTES}(12\text{h})$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) $@\text{SiO}_2(6\text{h})\text{-APTES}(12\text{h})$  como membranas adsorbentes de cationes  $\text{Zn}^{2+}$ . En la Figura 53 se presentan curvas que muestran la variación de pH de una serie de disoluciones con el volumen de NaOH añadido. Las disoluciones valoradas contenían  $\text{ZnSO}_4$  0.01M (que se tomaba como referencia) y  $\text{ZnSO}_4$  0.01M y, a las mismas, se fueron adicionando los diferentes nanocomposites sintetizados.



**Figura 53.** Curvas de valoración de pH en función del volumen de NaOH añadido a las disoluciones de las muestras investigadas.

A partir de las curvas de valoración de la Figura 53 y considerando la reacción y las relaciones siguientes:



$$2 \cdot C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot V_{\text{Zn}^{2+}} = C_{\text{OH}^-} \cdot V_{\text{OH}^-}$$

se determinó la concentración de cationes  $\text{Zn}^{2+}$  adsorbidos en la capa superficial de los nanocomposites investigados. Estos valores se muestran en la Tabla 14.

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{OH}^-] \cdot V(\text{OH}^-)}{2 \cdot V(\text{Zn}^{2+})} = \frac{0.1 \text{ M} \cdot V(\text{OH}^-)}{2 \cdot 10 \text{ mL}}$$

**Tabla 14.** Magnitudes determinadas a partir de las curvas de valoración de los nanocomposites investigados.

Muestra	$V_{\text{OH}^-}$ /(mL)	$[\text{Zn}^{2+}]$ (M)	$\Delta[\text{Zn}^{2+}]$ (mM)	mg $\text{Zn}^{2+}$ /g
( $\text{ZnSO}_4$ , 0.01M)	2.57	0.01285	-	-
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-APTES(6h)	1.90	0.00950	3.35	219.0
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-APTES(12h)	2.34	0.01170	1.15	75.2
$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (urea)@ $\text{SiO}_2$ (6h)-APTES(12h)	2.21	0.01105	1.80	117.7

Los valores de cationes  $\text{Zn}^{2+}$  adsorbidos por gramos de muestra, expuestos en la Tabla 14, confirman el empleo de estos nanocomposites como membranas adsorbentes de cationes  $\text{Zn}^{2+}$ . De todas las muestras obtenidas, la más eficiente en cuanto a la adsorción de cationes  $\text{Zn}^{2+}$  es la  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-APTES(6h) que presenta un grosor de coraza amorfa de 13.8 nm (ver Figura 48). Esta muestra arroja una adsorción de 219.0 mg  $\text{Zn}^{2+}$ /g de nanocomposite, valor que supone un 86% más elevado de adsorción que la que se determina en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (6h)-APTES(6h) y hasta un 291% superior a la de la muestra que arroja el peor resultado, que es la  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-APTES(12h), con un grosor de coraza amorfa de 20.6 nm y adsorción de 75.2 mg  $\text{Zn}^{2+}$ /g de nanocomposite, lo que, al igual que en los ensayos realizados de absorción de iones  $\text{Cu}^{2+}$ , podría justificarse por el hecho de poseer una mayor relación área/volumen. En muestras  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @MCM-41- $\text{NH}_2$ , Mehdinia y col. [118]

determinan valores de adsorción de 82.2 mg  $Zn^{2+}$ /g de muestra, valor que es comparable a los 75.2 mg de  $Zn^{2+}$  adsorbidos por gramo de nanocomposite que se han obtenido para la muestra que se ha preparado en este trabajo  $NiFe_2O_4$  (urea)@ $SiO_2$ (3h)-APTES(12h), que, es la que menos adsorción presenta,

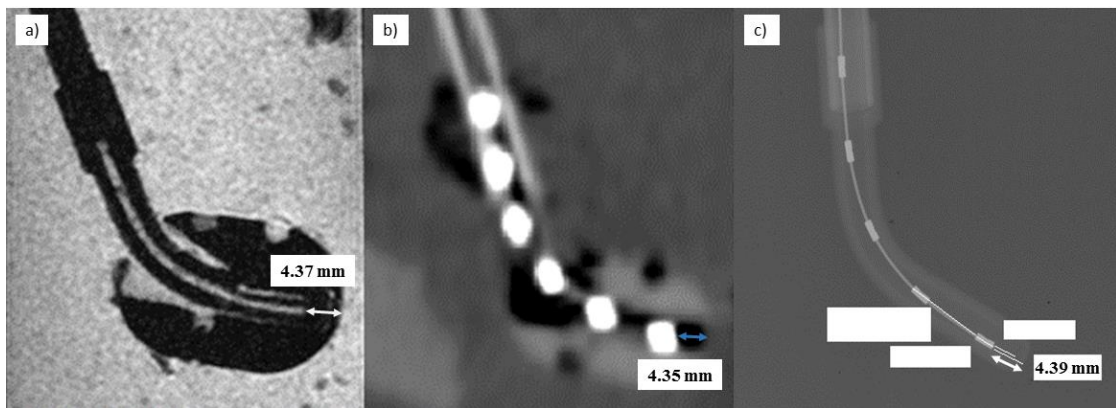
En la Tabla 14 también se visualiza cómo la adsorción de la muestra  $NiFe_2O_4$ (urea)@ $SiO_2$ (3h)-APTES(12h), con un grosor de coraza de 14.6 nm, es algo más baja que la de la muestra  $NiFe_2O_4$  (urea)@ $SiO_2$ (3h)-APTES(6h), en cuyo recubrimiento presenta menor contenido de APTES. Estos resultados indica que cuanto más APTES se incorpore en la funcionalización, la adsorción de cationes  $Zn^{2+}$  por parte de los nanocomposites investigados tiende a reducirse. En muestras de  $Fe_3O_4$  y quitosano M. F. Horst y col. [120] encuentran adsorciones de 87 mg de catión  $Zn^{2+}$  por gramo, valores inferiores a los que se han determinado en las muestras que aquí se han obtenido  $NiFe_2O_4$  (urea)@ $SiO_2$ (3h)-APTES(6h) y  $NiFe_2O_4$  (urea)@ $SiO_2$ (6h)-APTES(12h).

### 5.5.2. Muestras $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2$ y empleo como agentes de contraste en Braquiterapia.

Se realizaron una serie de ensayos para evaluar la posible utilidad de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2(3\text{h})$  en el relleno de catéteres o agujas plásticas con vistas a reducir el tiempo empleado en la adquisición de la imagen.

#### 5.5.2.1. Reconstrucción de catéteres.

En la Figura 54a se expone la imagen sagital del aplicador ginecológico de la solución de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2(3\text{h})$  y agar obtenida mediante resonancia magnética por reconstrucción de la imagen. En la Figura 54b se muestra la imagen sagital del aplicador con las *dummies* en su interior obtenida por Tomografía Computarizada (TC) y en la Figura 54c se expone la imagen de la radiografía por Rayos X realizada al catéter junto con las *dummies*.



**Figura 54.** Imágenes del aplicador ovoide obtenidas mediante (a) RM, (b) TC y (c) RX.

Como se aprecia en la Figura 54a, el catéter en el interior del ovoide es perfectamente visible, y la distancia de la última posición de la fuente, medida con el programa ImageJ (Figuras 54 a y c) y con el sistema planificador de tratamientos (TPS) de braquiterapia Oncentra (Figura 54 b), coincide en los tres casos con una desviación estándar de 0.02 mm. Las etiquetas en blanco correspondían a datos que no atañen a la aplicación desarrollada en esta tesis.

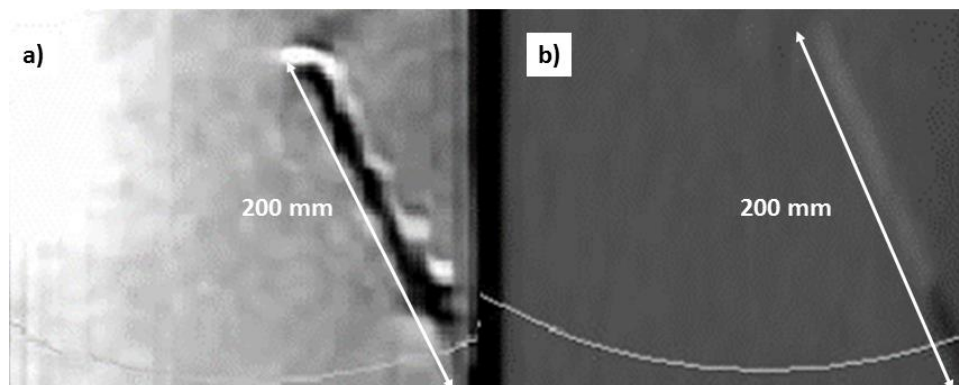
Se puede observar en la Figura 54a que al rellenar el catéter 6F con la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2(3\text{h})$ , se consigue un resultado similar al obtenido por Pérez-Calatayud y col. [126] cuando rellenan esos catéteres con agua salina. Otros autores también han estudiado diferentes opciones de rellenar los catéteres como una solución de sulfato de cobre  $\text{CuSO}_4$  [127] o glicerina [128], determinando que la señal más intensa

se obtiene al rellenar con la solución de  $\text{CuSO}_4$  [129]. Cabe señalar que esta señal es equivalente a la que se ha obtenido al emplear la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2(3\text{h})$ .

Utilizando la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2(3\text{h})$ , el contraste que se obtuvo al realizar estos experimentos fue suficiente para seguir el camino recorrido por la fuente radiactiva con suma precisión y realizar así su reconstrucción en el TPS. Estos resultados sugieren que, en un futuro, el uso de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2(3\text{h})$  permitirá llevar a cabo la planificación del tratamiento a la paciente, realizando la imagen T2 de RM y sin necesidad de realizar una imagen por TC, lo que incrementaría la eficacia del tratamiento.

### **5.5.2.2. Reconstrucción de agujas plásticas.**

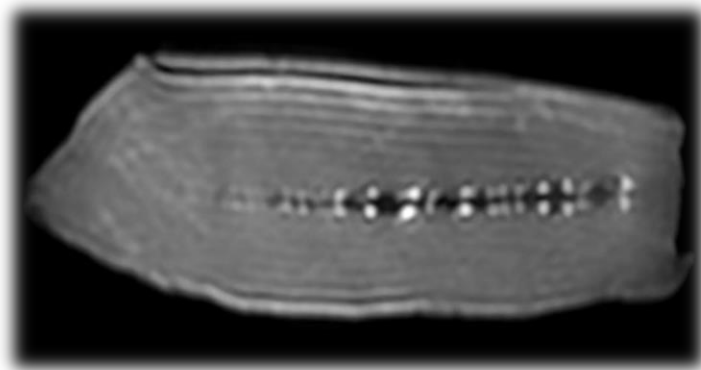
En la Figura 55 se muestran las imágenes obtenidas al realizar imágenes T2 por RM y por TC a un maniquí de agar con una aguja plástica ProGuide 4F que se inserta en su interior y que se rellena con una solución de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2(3\text{h})$  y agar. Puede observarse cómo la señal obtenida por la muestra en el interior de la aguja intersticial, a pesar de su pequeño tamaño, es suficiente para que sea registrada por RM (ver Figura 55a), de manera que se puede apreciar el camino de la fuente tanto en el interior de la aguja como su punta final. El dispositivo elaborado para llevar a cabo estos experimentos, rellenando la aguja con la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea})@\text{SiO}_2(3\text{h})$  es mucho más sencillo y pequeño que el que se usa en agujas de titanio, que son las que se emplean en la actualidad en este tipo de determinaciones [130].



**Figura 55.** Imágenes de la aguja intersticial obtenidas mediante (a) RM y (b) TC.

En la imagen obtenida por TC (Figura 55b), de nuevo, se hace visible la aguja intersticial rellena con la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h). La diferencia de coeficientes de atenuación existentes entre el maniquí de agar y la solución de la muestra es suficiente como para confirmar que el polvo  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h) podría ser empleado también como agente de contraste y biomarcador en TC [131].

En la Figura 56 se expone la imagen de un tubo plástico de 1 mm de diámetro que se rellenó con la solución mezcla de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h) y agar. Se trataba de comprobar si la señal emitida era suficiente intensa cuando este tubo se introducía en un tejido lo más parecido al humano, en este caso se utilizó carne de cerdo. La imagen obtenida confirma que la señal producida por la muestra tiene intensidad suficiente como para localizar cualquier tubo plástico que se pudiera insertar. Estos resultados sugieren el empleo de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h) en los tratamientos de Braquiterapia Intraoperatoria (IORT), en la que una serie de catéteres son implantados en la cavidad quirúrgica tras la extracción del tumor [132]. La visualización de puntos donde la señal es más intensa se debe al relleno insuficiente del tubo plástico, dada la dificultad que conlleva esta tarea [126].



**Figura 56.** Imagen de un pequeño tubo relleno de solución de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h) y agar obtenida por RM.

En definitiva, los ensayos realizados que se han descrito en este apartado permiten confirmar que la solución de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h) y agar permite, una vez introducida en agujas plásticas o catéteres, localizar correctamente el final en punta

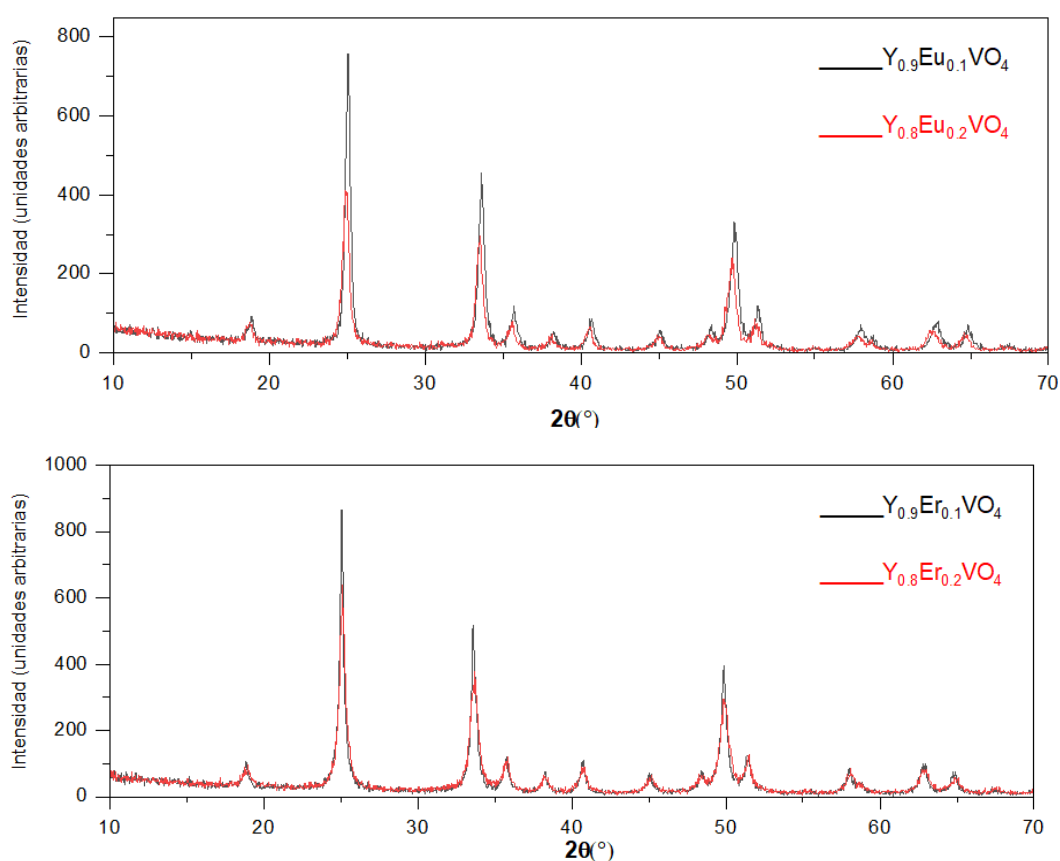
de la aguja y, por lo tanto, la posición más distal de la fuente radiactiva, así como el camino de la fuente en el caso de IORT. Esta solución también puede utilizarse para el rellenado de los catéteres, ya que estos se visibilizan correctamente en tratamientos que combinan aplicadores con catéteres y agujas, reduciendo así, de manera significativa, el tiempo de tratamiento empleado en la adquisición de la imagen al necesitarse exclusivamente las imágenes axial y longitudinal por RM en T2, sin necesidad de tener que obtenerse una imagen de TC, reduciendo la incertidumbre en la posición de la fuente radiactiva. Además, dado el pequeño tamaño de las nanopartículas empleadas, la distorsión se ve reducida frente a la obtenida al emplear titanio, como se lleva a cabo en la actualidad [133].

### 5.5.3 Muestras $[(Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4/NiFeO_4) (urea)]@SiO_2$ y $[(Y_{0.8}Ln_{0.2}VO_4/NiFeO_4 (urea))@SiO_2]$ con Ln = Eu y Er.

Se describen en este apartado los ensayos realizados para la obtención de materiales bifuncionales, superparamagnéticos y fluorescentes, capaces de ser dirigidos por la acción de un campo magnético externo y de permitir la visualización con base a la fluorescencia que muestran.

#### 5.5.3.1. Difracción de rayos X.

En la Figura 57 se presentan los perfiles de difracción de rayos X de las muestras fluorescentes de composición  $Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4$  y  $Y_{0.8}Ln_{0.2}VO_4$  con Ln = Eu o Er. Los máximos de difracción se asignan todos a los planos correspondientes a la ficha (JCPDS n° 072-0274) del ortovanadato  $YVO_4$  de simetría tetragonal y grupo espacial  $I4_1/amd$  con  $Z = 4$ . En la Tabla 15 se presentan los parámetros reticulares y el volumen de celdilla determinado para estas muestras a partir es esos difractogramas.



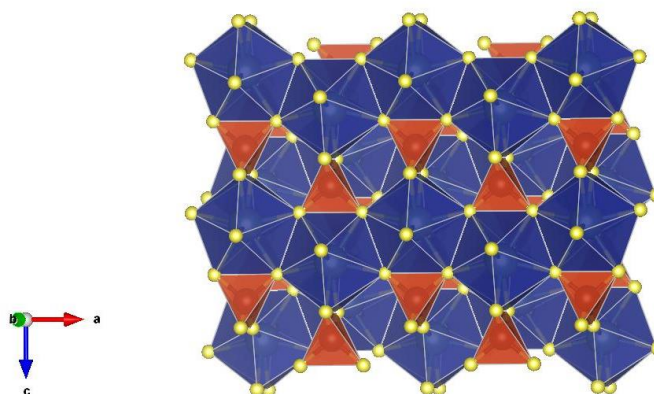
**Figura 57.** Perfiles de DRX de las muestras  $Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4$  y  $Y_{0.8}Ln_{0.2}VO_4$ .

**Tabla 15.** Parámetros cristalográficos determinados en las muestras sintetizadas.

Muestra	$a_{\text{medio}} = b_{\text{medio}}$ (Å)	$c_{\text{medio}}$ (Å)	$V_{\text{medio}}$ (Å <sup>3</sup> )
YVO <sub>4</sub> [134]	7.103	6.272	316.4
Y <sub>0,9</sub> Eu <sub>0,1</sub> VO <sub>4</sub>	7.10(8)	6.27(5)	317.7(1)
Y <sub>0,8</sub> Eu <sub>0,2</sub> VO <sub>4</sub>	7.13(9)	6.30(3)	321.3(1)
Y <sub>0,9</sub> Er <sub>0,1</sub> VO <sub>4</sub>	7.10(6)	6.27(1)	317.6(1)
Y <sub>0,8</sub> Er <sub>0,2</sub> VO <sub>4</sub>	7.09(2)	6.27(3)	317.1(1)

Los parámetros de red de las muestras de ortovanadato dopados con un 10 % de catión lantánido son del orden de los del YVO<sub>4</sub>, aunque se incrementan en las muestras dopadas con un 20% europeo. Estas variaciones son acordes con el valor de los radios iónicos de Shannon para esos iones en un entorno de coordinación ocho [ $r(\text{Y}^{3+})=1.019$ ,  $r(\text{Eu}^{3+})=1.066$  Å y  $r(\text{Er}^{3+})=1.004$  Å][135].

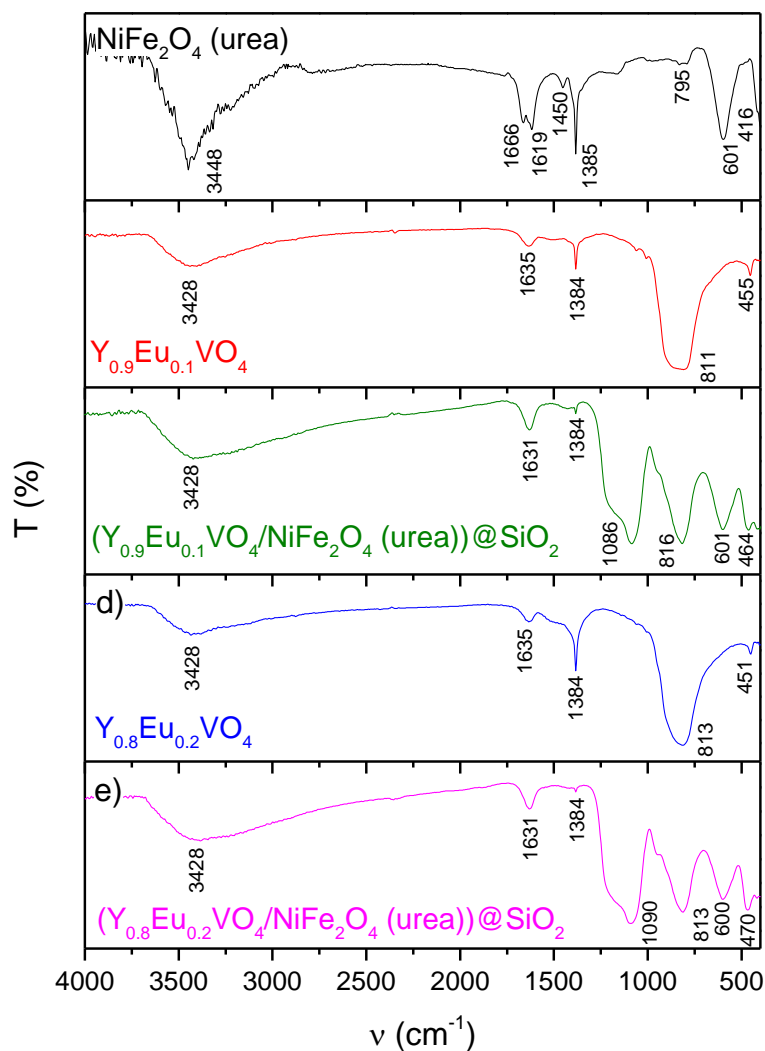
Las cuatro muestras sintetizadas cristalizan en una estructura tipo zircón (Figura 58), en la que los átomos de itrio y europio o erbio están situados y distribuidos al azar en bisdisfenoides o centros de coordinación ocho (LnO<sub>8</sub>) algo deformados, mientras que, el vanadio está situado en centros de coordinación cuatro o tetraédrica (VO<sub>4</sub>). Estos bisdisfenoides están unidos por aristas, formando cadenas en zigzag que se unen, a su vez, a través de tetraedros con los que comparten aristas.



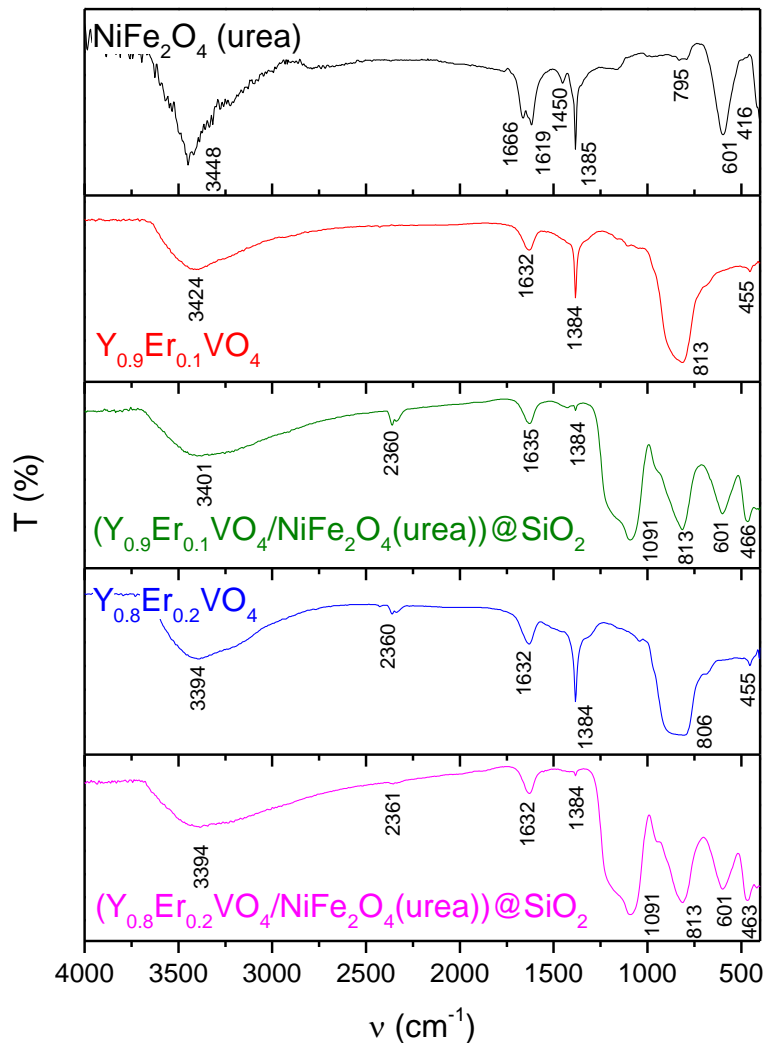
**Figura 58.** Proyección en el plano ac de la estructura tipo zircón que se ha dibujado empleando el programa VESTA. Se observan las cadenas en zigzag de bisdisfenoides que se encuentran unidos entre sí por tetraedros.

### 5.5.3.2. Espectroscopía IR.

Una porción de las muestras obtenidas de composiciones  $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$  y  $Y_{0.8}Eu_{0.2}VO_4$  se mezclaron, de forma independiente, con otra porción de la muestra  $NiFe_2O_4$  (urea), obtenida en el desarrollo del trabajo realizado en esta tesis. Posteriormente, se hizo lo mismo, pero mezclando en este caso la muestra de ferrita de níquel con las fluorescentes de composición  $Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$  y  $Y_{0.8}Er_{0.2}VO_4$ , también de manera independiente. Más tarde, estas mezclas se recubrieron con sílice. En la Figuras 59 y 60 se presenta una comparativa de los espectros de infrarrojo de las muestras sintetizadas, de las mezclas realizadas y de las mezclas recubiertas con sílice.



**Figura 59.** Espectros de infrarrojo de las muestras investigadas.



**Figura 60.** Espectros de infrarrojo de las muestras investigadas.

En todos los espectros pueden observarse bandas de absorción entorno a los 3400 y 1630  $\text{cm}^{-1}$  que pueden asignarse a las vibraciones de tensión simétrica y de flexión de los grupos -OH presentes en el agua [136] contenida en el bromuro potásico KBr que se utilizó para elaborar las pastillas. Además, existen bandas de absorción de intensidad variable a 1384  $\text{cm}^{-1}$  y 2360  $\text{cm}^{-1}$ , que son asignables a las vibraciones de flexión simétrica de los grupos  $\text{CH}_3$  y  $\text{CO}_2$  contenido en la cámara de medida, respectivamente [137].

En los espectros de  $\text{Y}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{VO}_4$  y  $\text{Y}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{VO}_4$  se visualizan bandas muy características que se repiten aun variando el dopante y la estequiometría, por ejemplo: las bandas aproximadas a 810  $\text{cm}^{-1}$  que pueden ser atribuidas a la vibración de tensión asimétrica del enlace V-O [138] y las bandas a 454  $\text{cm}^{-1}$  que pueden ser asignadas a la vibración de tensión de los enlaces Er-O, Eu-O, Y-O [139].

En el espectro de la muestra de ferrita de níquel pueden observarse bandas a  $1663\text{ cm}^{-1}$ ,  $1619\text{ cm}^{-1}$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$  [137], que pueden asignarse a las vibraciones de tensión del enlace C=O y a las de flexión de los enlaces N-H de los grupos  $\text{NH}_2$ , pertenecientes, estas últimas, a posibles restos de urea adheridos en la superficie de las nanopartículas. Además, se observa una banda a unos  $600\text{ cm}^{-1}$  que puede atribuirse a la vibración de tensión del enlace M-O de los iones ubicados en huecos tetraédricos y otra en el entorno de los  $400\text{ cm}^{-1}$ , atribuible a la vibración de tensión del enlace M-O de los iones ubicados en huecos octaédricos, ambos de la estructura tipo espinela inversa del  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [140].

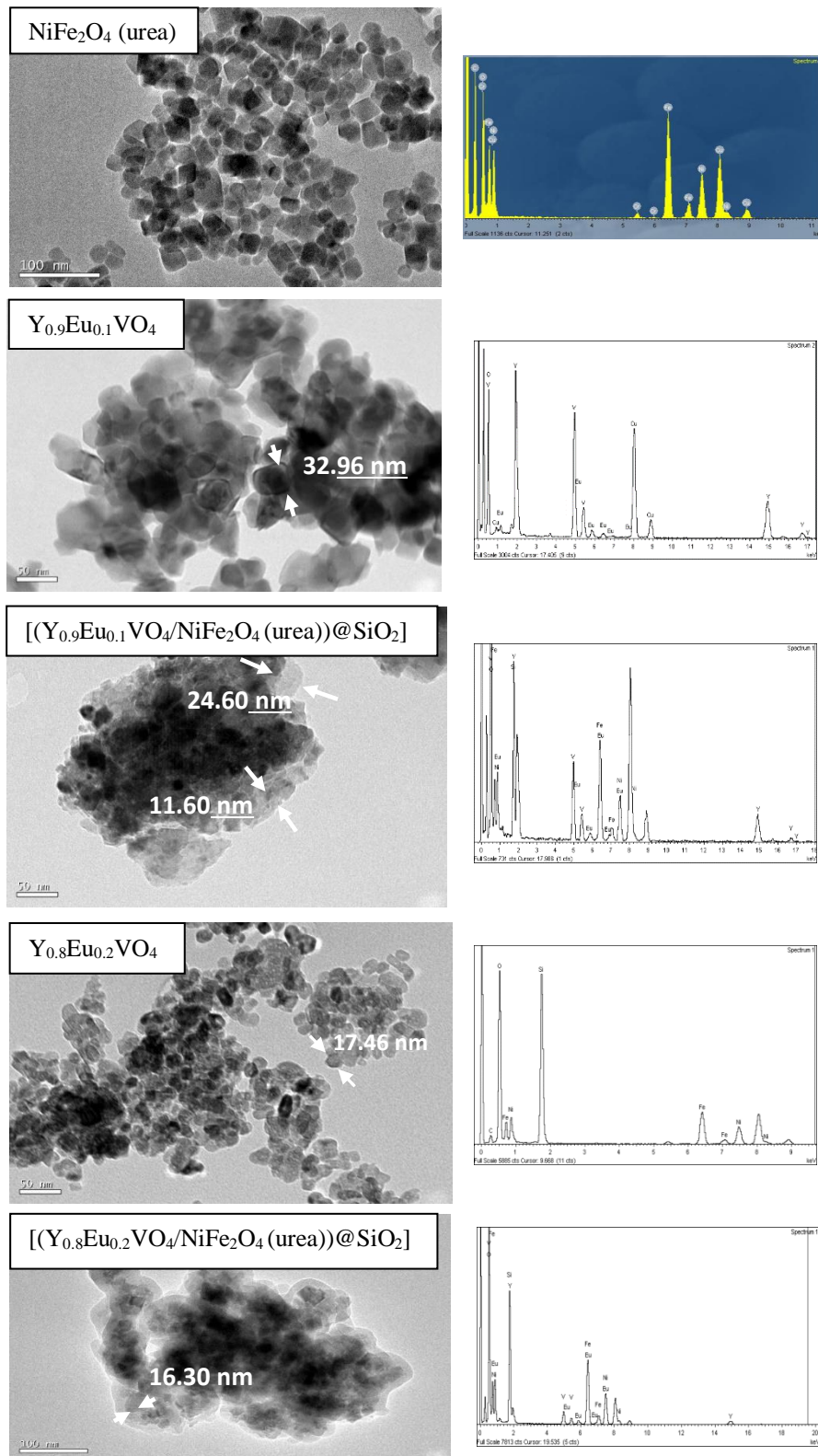
En los espectros de las muestras  $[(\text{Y}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{VO}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{ (urea)})@\text{SiO}_2]$  y  $[(\text{Y}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{VO}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{ (urea)})@\text{SiO}_2]$  se puede apreciar bandas a  $1080 - 1090\text{ cm}^{-1}$ , que pueden ser atribuidas a vibraciones de tensión simétrica de los enlaces O-Si-O, Si-O-Si y otra banda, en torno de  $470\text{ cm}^{-1}$ , asignable a la vibración de flexión del enlace Si-O [141]. Esta banda aparece ensanchada por la combinación con la banda de vibración de tensión de los enlaces Er-O, Eu-O, Y-O.

El estudio realizado por esta técnica permite confirmar que existe la asociación de nanopartículas  $\text{Y}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{VO}_4$ ,  $\text{Y}_{0.8}\text{Ln}_{0.2}\text{VO}_4$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{ (urea)}$  con la sílice, aunque no permite confirmar que la sílice se encuentre recubriendo a la mezcla de nanopartículas.

### ***5.5.3.3. Caracterización morfológica del polvo por TEM.***

En las Figuras 61 a 64 se presentan las imágenes TEM de las muestras obtenidas. Se incluyen los respectivos análisis EDS que permiten confirmar su composición. A modo de ejemplo, en la Tabla 16 se recogen los porcentajes atómicos teóricos y experimentales de muestras  $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$ , y  $\text{Y}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{VO}_4$ .

En la imagen de la muestra  $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$  se visualizan nanopartículas de un tamaño medio  $32.96\text{ nm}$ , mientras que en la del polvo  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{ (urea)}$ , tal y como se ha descrito en el apartado 5.1.2.3. de esta tesis, las nanopartículas tienen un tamaño medio de  $21.07\text{ nm}$  y forma casi cuadrada. Estas partículas se hacen visibles en la imagen de la mezcla de ambas muestras recubiertas con sílice (muestra nombrada como  $[(\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{ (urea)})@\text{SiO}_2]$ ). También en micrografía se ve cómo estas nanopartículas quedan englobadas en bolsas de sílice de grosor variable, comprendido dicho grosor entre los  $11.60$  y  $24.60\text{ nm}$ .

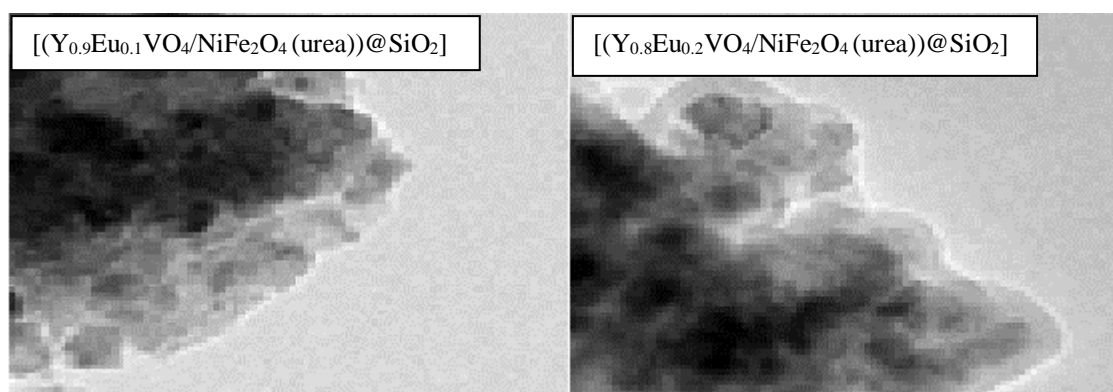


**Figura 61.** Imágenes TEM y espectros EDS de las muestras:  $Y_{1-x}Eu_xVO_4$ ,  $NiFe_2O_4$  (urea) y  $[(Y_{1-x}Eu_xVO_4/NiFe_2O_4$  (urea))@ $SiO_2$ ].

**Tabla 16.** Porcentajes atómicos teóricos y experimentales.

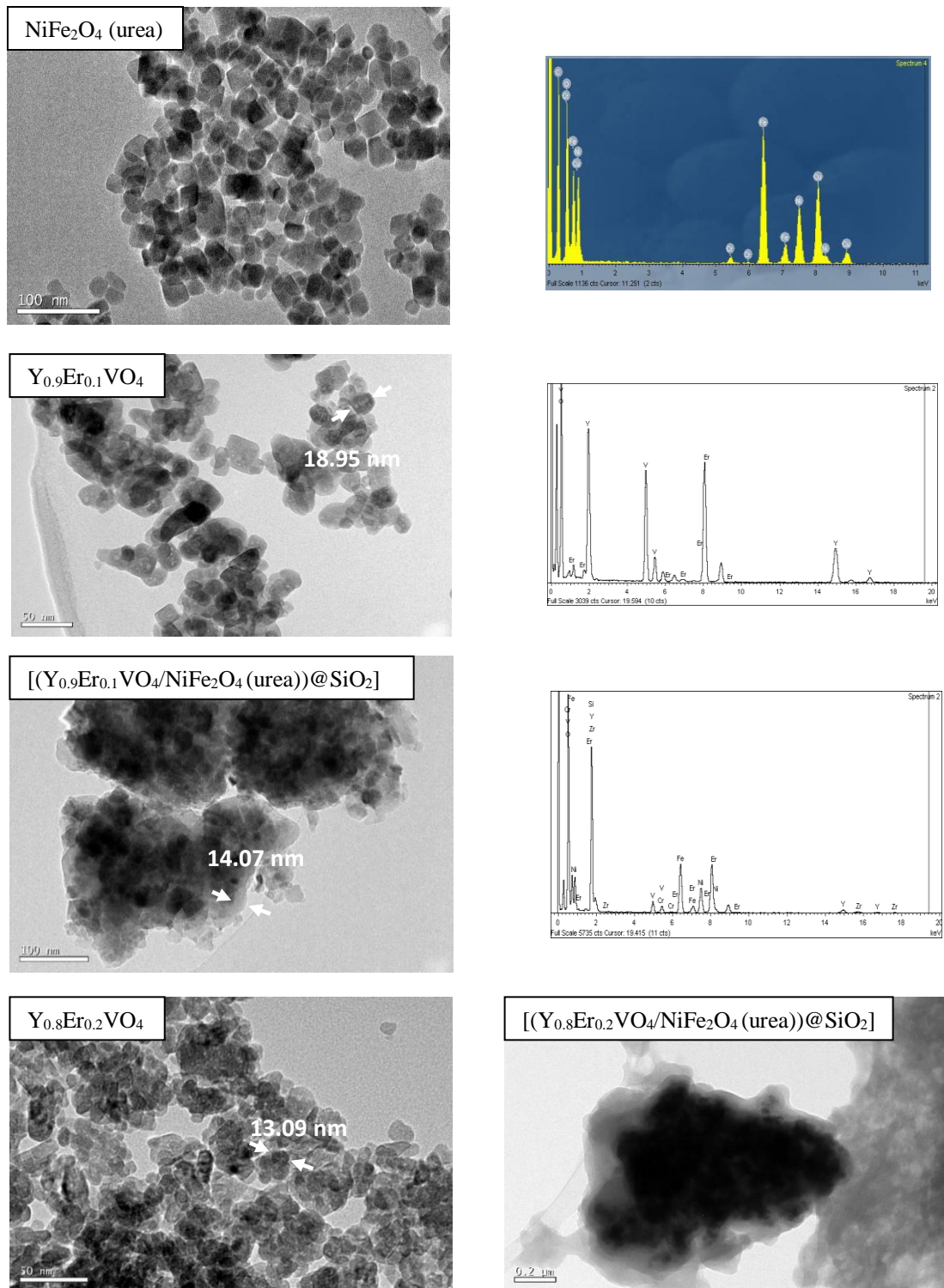
$Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$	% <i>peso</i>	% <i>atom</i> <i>real</i>	% <i>atom</i> <i>teorico</i>	<i>Relación</i> <i>atómica real</i>
V	32.04	46.03	50	1.00
Y	62.20	51.2	45	1.11
Eu	5.76	2.77	5	0.06
$Y_{0.8}Eu_{0.2}VO_4$	% <i>peso</i>	% <i>atom</i> <i>real</i>	% <i>atom</i> <i>teorico</i>	<i>Relación</i> <i>atómica real</i>
V	32.39	46.57	50	1.00
Y	60.99	50.24	40	1.08
Eu	6.62	3.19	10	0.07

En la imagen de la muestra  $Y_{0.8}Eu_{0.2}VO_4$  mostraba también en la Figura 61, pueden observarse nanopartículas de un tamaño medio 17.46 nm, mientras que en la imagen de la muestra  $[(Y_{0.8}Eu_{0.2}VO_4/NiFe_2O_4 \text{ (urea)})@SiO_2]$  se puede apreciar muy bien el recubrimiento de la mezcla  $Y_{0.8}Eu_{0.2}VO_4/NiFe_2O_4 \text{ (urea)}$  que presenta un grosor medio de 16.30 nm. Además, en una ampliación de esa imagen (ver Figura 62), se aprecia cierta dispersión de las nanopartículas recubiertas, con una ligera tendencia a formar agregados que, sin embargo, permite distinguir las nanopartículas de manera individual.



**Figura 62.** Ampliación de las imágenes TEM de muestras  $[(Y_{1-x}Eu_xVO_4/NiFe_2O_4 \text{ (urea)})@SiO_2]$ .

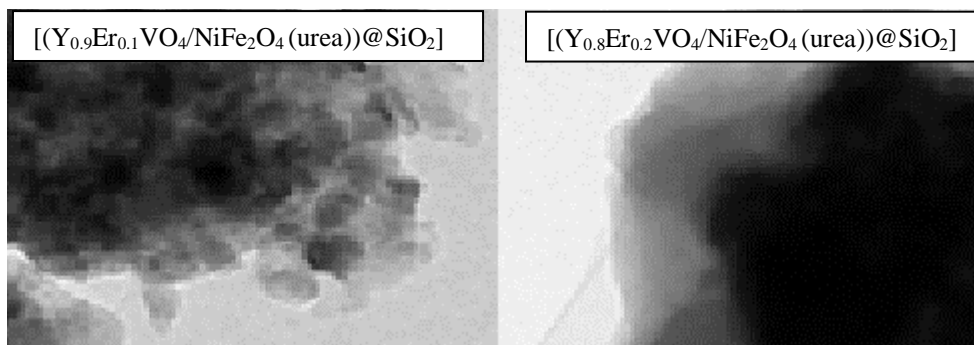
En la micrografía de la muestra  $Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$  (Figura 63) se hacen visibles nanopartículas de un tamaño medio de 18.95 nm y de 13.09 nm en la de la muestra  $Y_{0.8}Er_{0.2}VO_4$ . Mientras que en las muestras recubiertas con sílice se observan bolsas que contienen nanopartículas magnéticas y fluorescentes en forma de agregados más que como nanopartículas dispersas. El recubrimiento de sílice, en estos casos, presenta un grosor medio de 14.07 nm (ver imágenes ampliadas en Figura 64)



**Figura 63.** Imágenes TEM y espectros EDS de las muestras:  $Y_{1-x}Er_xVO_4$ ,  $NiFe_2O_4$  (urea) y  $[(Y_{1-x}Er_xVO_4/NiFe_2O_4$  (urea))@ $SiO_2$ ].

Como se puede apreciar mejor en la imagen ampliada de la muestra  $[(Y_{0.8}Er_{0.2}VO_4/NiFe_2O_4$  (urea))@ $SiO_2$ ] (Figura 64) no es posible determinar un grosor de

recubrimiento debido al exceso de sílice. Las partículas se muestran en forma de agregados, rodeadas de sílice, formando grandes bolsas que contienen nanopartículas fluorescentes y magnéticas.



**Figura 64.** Ampliación de las imágenes TEM de muestras  $[(Y_{1-x}Er_xVO_4/NiFe_2O_4 (urea))@SiO_2]$ .

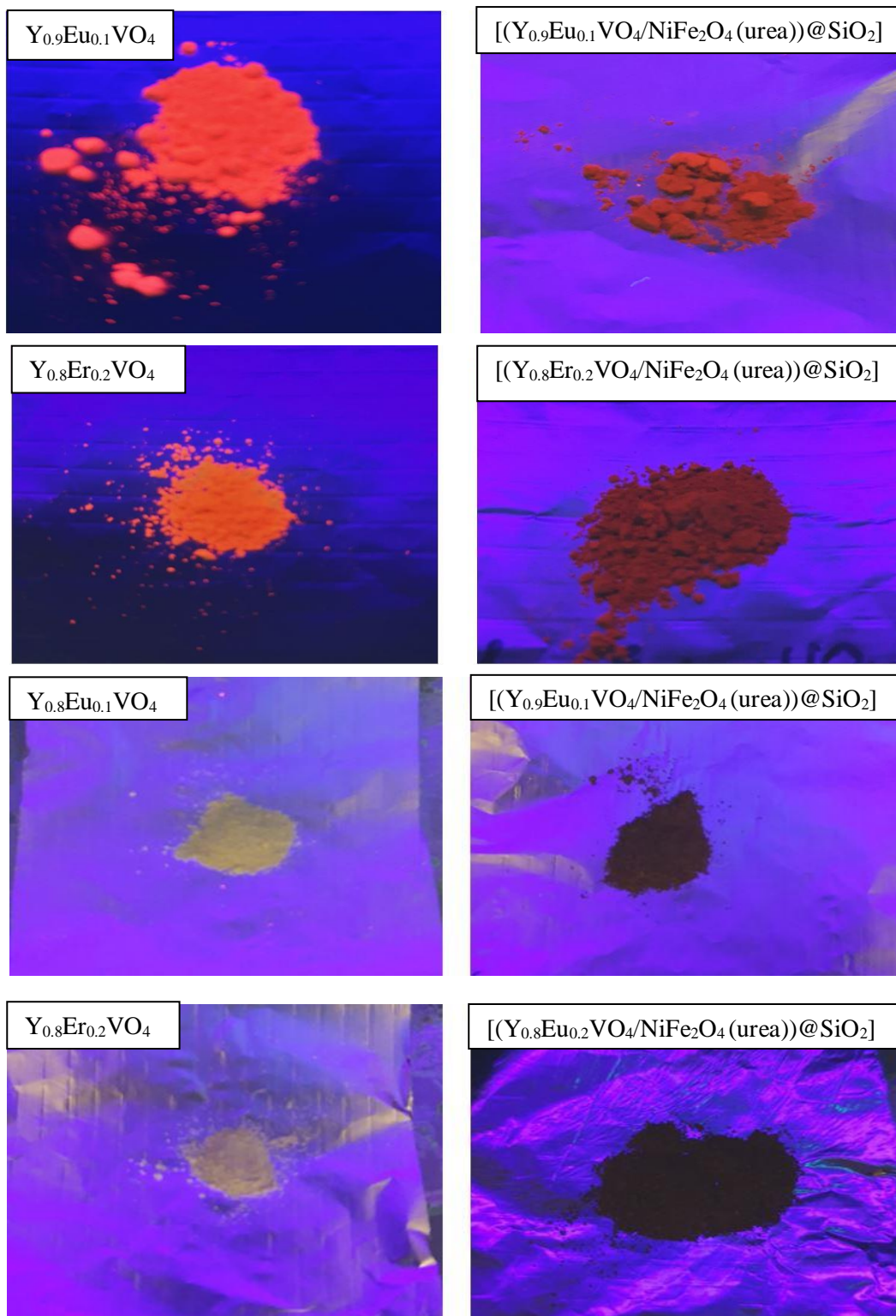
#### 5.5.3.4. Evaluación del comportamiento bifuncional de las muestras $[(Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4/NiFe_2O_4 (urea))@SiO_2]$ y $[(Y_{0.8}Ln_{0.2}VO_4/NiFe_2O_4 (urea))@SiO_2]$ .

Se describen en este apartado los ensayos que se han realizado para determinar el carácter bifuncional de las muestras sintetizadas, que incluye su uso como material fluorescente que puede permitir la visualización en tejidos de células enfermas y como material con capacidad para ser dirigido en presencia de un campo magnético externo en base a su comportamiento superparamagnético.

##### 5.5.3.4.1. Evaluación de la intensidad de emisión fluorescente

En la Figura 65 se puede observar una comparativa de la emisión fluorescente de las muestras  $Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4$ ,  $Y_{0.8}Ln_{0.2}VO_4$  y de las que incorporan ortovanadato, ferrita de níquel y sílice  $[(Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4/NiFe_2O_4 (urea))@SiO_2]$  y  $[(Y_{0.8}Ln_{0.2}VO_4/NiFe_2O_4 (urea))@SiO_2]$ , tras ser sometidas a excitación por radiación ultravioleta. En las muestras que se dopan con europio se observa el color rojo característico de la emisión correspondientes al tránsito del nivel  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ . Puede observarse cómo al incrementar el porcentaje de dopaje a 0,2 de europio, el color rojo se oscurece y provoca una inhibición parcial de la emisión de luminiscencia o *quenching*, atribuido al ligero desplazamiento

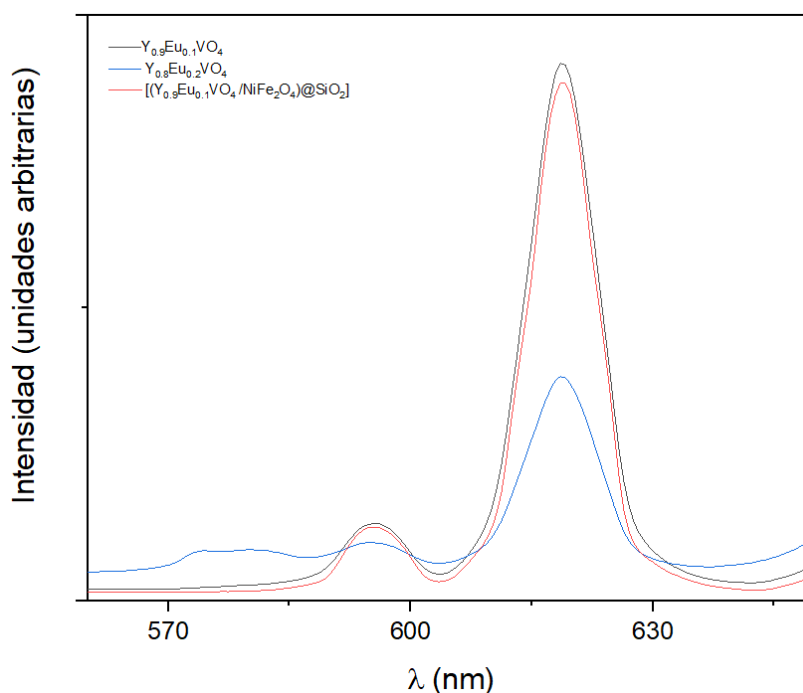
entre los estados excitados y el nivel fundamental.[142]. Este efecto es más acusado en la muestra recubierta con sílice  $[(Y_{0.8}Eu_{0.2}VO_4/NiFe_2O_4 \text{ (urea)})@SiO_2]$ .



**Figura 65.** Emisión fluorescente de las muestras obtenidas.

En las muestras que se dopan con erbio se observa el color verde característico de la emisión, pero muy pálido, correspondiente al tránsito del nivel  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ . Este color también es muy pálido en la muestra con mayor contenido en erbio. Con respecto a la emisión observada en las muestras de las mezclas recubiertas con sílice, se aprecia que la emisión parece extinguirse, a raíz del color negro observado, lo que puede deberse al alto contenido en sílice, tal como bien se refleja en las imágenes de TEM (Figuras 63 y 64)

Para confirmar que la emisión observada es debida a los tránsitos electrónicos ocurridos entre los niveles 4f-4f de los iones lantánidos presentes en la composición de las muestras sintetizadas, es decir,  $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Er}^{3+}$ , se realizó un estudio por espectroscopia de fotoluminiscencia irradiando estas muestras con radiación ultravioleta de  $\lambda = 333 \text{ nm}$ . En la Figura 66 se presentan, de forma comparativa, los espectros de PL de las muestras dopadas con distinta proporción de europio y de una de las mezclas.



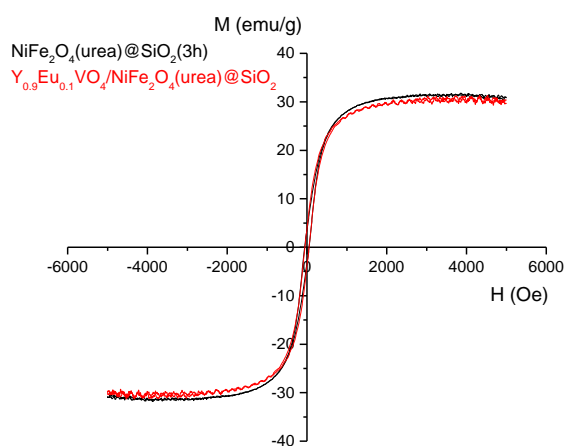
**Figura 66.** Espectros de PL de muestras  $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4$ ,  $\text{Y}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{VO}_4$ , y  $[(\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{VO}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4(\text{urea}))@\text{SiO}_2]$ .

En todos los casos, las líneas de emisión observadas en los espectros de PL se corresponden con tránsitos entre niveles 4f-4f del catión  $\text{Eu}^{3+}$  situados en un entorno de

simetría  $D_{2d}$ , por sustitución de  $Y^{3+}$  en la red del óxido  $YVO_4$  [143][144]. Se observa una banda de intensa emisión a 585 nm que se corresponde con la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , junto con otra menos intensa a 620 nm que se atribuye a la transición  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Estos tránsitos electrónicos entre los niveles 4f-4f sitúan la emisión de PL del ion  $Eu^{+3}$  en el color rojo del espectro visible [145]. En la Figura 65 también puede apreciarse una mayor intensidad de emisión PL en la muestra dopada con un 10 % de ion europeo con respecto a la dopada con un 20 %, efecto que ya se había puesto en evidencia en las imágenes resultantes al irradiar estas muestras con luz ultravioleta. Sin embargo, en la muestra  $[(Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4/NiFe_2O_4 \text{ (urea)})@SiO_2]$  se observa una intensidad de emisión luminiscente ligeramente menor, pero muy semejante a la de la muestra  $Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4$ , resultado que pone de manifiesto que ambas muestras son buenos materiales fluorescentes y que el hecho de haber sintetizado un material bifuncional prácticamente no ha alterado la intensidad de emisión. La emisión fluorescente de las muestras dopadas con erbio es prácticamente nula y en las mezclas hay una emisión fluorescente insignificante. En este caso, se pone de manifiesto que las muestras de las mezclas obtenidas no son buenos materiales fluorescentes.

#### 5.5.3.4.2. Evaluación de la intensidad del comportamiento magnético.

En la Figura 67 se presenta la variación de la magnetización,  $M$ , frente al campo,  $H$ , para la muestra de  $NiFe_2O_4$  (urea) y  $[(Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4/NiFe_2O_4 \text{ (urea)})@SiO_2]$ . Los valores que se extraen de las curvas de magnetización se exponen en la Tabla 17.



**Figura 67.** Variación de  $M$  vs.  $H$  de las muestras  $NiFe_2O_4$  (urea) y  $[(Y_{0.9}Eu_{0.1}VO_4/NiFe_2O_4 \text{ (urea)})@SiO_2]$ .

**Tabla 17.** Parámetros magnéticos de las muestras indicadas.

Muestra	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Mr/Ms	Hc (Oe)
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@SiO <sub>2</sub> (3h)	30.9	3.5	0.11	59.0
Y <sub>0.9</sub> Eu <sub>0.1</sub> VO <sub>4</sub> /NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (urea)@SiO <sub>2</sub>	30.3	3.7	0.12	54.6

En la Figura 66 y en la Tabla 17 se evidencia el carácter superparamagnético de ambas muestras al presentar ambas la forma sigmoideal característica. El leve descenso en  $M_s$  respecto al valor de la muestra NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>(3h) (reducción en  $M_s$  del 2 %) puede ser debida al recubrimiento de sílice que envuelve a las nanopartículas de material magnético y fluorescente, que es un material no magnético. La variación en  $H_C$  apenas es significativa y se puede atribuir a la incertidumbre inherente al sistema de medida.

Los resultados obtenidos en relación con el comportamiento magnético y a la emisión fluorescente de las muestras sintetizadas ponen de manifiesto que la que presenta un mejor comportamiento bifuncional es la [Y<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>VO<sub>4</sub>/NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (urea)@SiO<sub>2</sub>], por lo que esta muestra parece resultar ser la idónea para permitir la visualización y para ser dirigida en presencia de un campo magnético externo.

**5.6. REFERENCIAS.**

- [1] M. M. S. The Minerals, *TMS 2012 141st Annual Meeting and Exhibition: Supplemental Proceedings*, vol. 1. Wiley, 2012.
- [2] M. Parishani, M. Nadafan, Z. Dehghani, R. Malekfar, and G. H. H. Khorrami, “Optical and dielectric properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles under different synthesized temperature,” *Results Phys.*, vol. 7, pp. 3619–3623, 2017.
- [3] H. T. Jeng and G. Y. Guo, “First-principles investigations of the electronic structure and magnetocrystalline anisotropy in strained magnetite (formula presented),” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 65, no. 9, pp. 1–9, 2002.
- [4] X. Shen, Z. Zhou, F. Song, and X. Meng, “Synthesis and magnetic properties of nanocomposite Ni<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-BaTiO<sub>3</sub> fibers by organic gel-thermal decomposition process,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 53, no. 2, pp. 405–411, 2010.
- [5] K. Nejati and R. Zabihi, “Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method,” *Chem. Cent. J.*, vol. 6, no. 1, p. 23, 2012.
- [6] P. Sivagurunathan and K. Sathiyamurthy, “Effect of Temperatures on Structural, Morphological and Magnetic Properties of Zinc Ferrite Nanoparticles,” *Can. Chem. Trans. Year*, vol. 4, no. 2, pp. 244–254, 2016.
- [7] G. Madras and B. J. McCoy, “Temperature effects on the transition from nucleation and growth to Ostwald ripening,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, no. 13, pp. 2753–2765, 2004.
- [8] X. Xue, R. L. Penn, E. R. Leite, F. Huang, and Z. Lin, “Crystal growth by oriented attachment: Kinetic models and control factors,” *CrystEngComm*, vol. 16, no. 8, pp. 1419–1429, 2014.
- [9] A. Alarifi, N. M. Deraz, and S. Shaban, “Structural, morphological and magnetic properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-particles,” *J. Alloys Compd.*, vol. 486, no. 1–2, pp. 501–506, 2009.
- [10] N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, “Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution,” *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 15, pp. 7610–7630, 2014.

- [11] H. Mehranpour, M. Askari, and M. Sasani, "Nucleation and Growth of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles," in *Nanomaterials*, 2011.
- [12] X. Jing, T. Liu, D. Wang, J. Liu, and L. Meng, "Controlled synthesis of water-dispersible and superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanomaterials by a microwave-assisted solvothermal method: from nanocrystals to nanoclusters," *CrystEngComm*, vol. 19, no. 34, pp. 5089–5099, 2017.
- [13] Y. Wang, L. Li, Y. Zhang, X. Chen, S. Fang, and G. Li, "Growth Kinetics, Cation Occupancy, and Magnetic Properties of Multimetal Oxide Nanoparticles: A Case Study on Spinel NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 35, pp. 19467–19477, 2017.
- [14] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*. Prentice hall New Jersey, 2001.
- [15] S. Singhal, J. Singh, S. K. Barthwal, and K. Chandra, "Preparation and characterization of nanosize nickel-substituted cobalt ferrites (Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)," *J. Solid State Chem.*, vol. 178, no. 10, pp. 3183–3189, 2005.
- [16] G. Nabiyouni, M. J. Fesharaki, M. Mozafari, and J. Amighian, "Characterization and magnetic properties of nickel ferrite nanoparticles prepared by ball milling technique," *Chinese Phys. Lett.*, vol. 27, no. 12, 2010.
- [17] M. Manivannan and S. Rajendran, "Investigation of Inhibitive Action of Urea-Zn<sup>2+</sup> System in the Corrosion Control of," *Int. J. Eng. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 11, pp. 8048–8060, 2011.
- [18] M. G. Naseri, E. B. Saion, H. A. Ahangar, M. Hashim, and A. H. Shaari, "Simple preparation and characterization of nickel ferrite nanocrystals by a thermal treatment method," *Powder Technol.*, vol. 212, no. 1, pp. 80–88, 2011.
- [19] E. Pretsch, P. Bühlmann, and M. Badertscher, *Structure determination of organic compounds: Tables of spectral data*. 2009.
- [20] K. C. B. Naidu and W. Madhuri, "Hydrothermal synthesis of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Structural, morphological, optical, electrical and magnetic properties," *Bull. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 2, pp. 417–425, 2017.
- [21] M. Mouallem-Bahout, S. Bertrand, and O. Peña, "Synthesis and characterization of Zn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels prepared by a citrate precursor," *J. Solid State Chem.*, vol. 178, no. 4, pp. 1080–1086, 2005.

- [22] S. Krehula *et al.*, “Synthesis and Properties of Ni-doped Goethite and Ni-doped Hematite Nanorods,” *Croat. Chem. Acta*, vol. 91, no. 3, pp. 389–401, 2018.
- [23] T. Shanmugavel, S. Gokul Raj, G. Ramesh Kumar, G. Rajarajan, and D. Saravanan, “Cost effective preparation and characterization of nanocrystalline nickel ferrites (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) in low temperature regime,” *J. King Saud Univ. - Sci.*, vol. 27, no. 2, pp. 176–181, 2015.
- [24] S. Maensiri, C. Masingboon, B. Boonchom, and S. Seraphin, “A simple route to synthesize nickel ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using egg white,” *Scr. Mater.*, vol. 56, no. 9, pp. 797–800, 2007.
- [25] M. K. A. Kar, F. Manteghi, and M. Ghahari, “Nickel ferrite nanoparticle as a magnetic catalyst: Synthesis and dye degradation,” in *Proceeding of the The 21 st International Electronic Conference on Synthetic. Organic Chemistry*, 2017, vol. 21.
- [26] P. Arévalo-Cid, J. Isasi, M. Alcolea Palafox, and F. Martín-Hernández, “Comparative structural, morphological and magnetic study of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopowders prepared by different synthesis routes,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 123, 2020.
- [27] M. Salvalaglio, T. Vetter, M. Mazzotti, and M. Parrinello, “Controlling and predicting crystal shapes: The case of urea,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 50, pp. 13369–13372, 2013.
- [28] Z. Karcioğlu Karakaş, R. Boncukcuoğlu, I. H. Karakaş, and M. Ertuğrul, “The effects of heat treatment on the synthesis of nickel ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using the microwave assisted combustion method,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 374, pp. 298–306, 2015.
- [29] K. An and G. A. Somorjai, “Size and Shape Control of Metal Nanoparticles for Reaction Selectivity in Catalysis,” *ChemCatChem*, vol. 4, no. 10, pp. 1512–1524, 2012.
- [30] G. Wulff, “Xxv. zur frage der geschwindigkeit des wachstums und der auflösung der krystallflächen,” *Zeitschrift für Krist. Mater.*, vol. 34, no. 1–6, pp. 449–530, 1901.
- [31] M. Salvalaglio, T. Vetter, F. Giberti, M. Mazzotti, and M. Parrinello, “Uncovering molecular details of urea crystal growth in the presence of additives,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 41, pp. 17221–17223, 2012.

- [32] M. H. Mahmoud, A. M. Elshahawy, S. A. Makhlof, and H. H. Hamdeh, "Synthesis of highly ordered 30 nm NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles by the microwave-combustion method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 369, pp. 55–61, 2014.
- [33] J. Jiang and Y. M. Yang, "Facile synthesis of nanocrystalline spinel NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via a novel soft chemistry route," *Mater. Lett.*, vol. 61, no. 21, pp. 4276–4279, 2007.
- [34] K. Maaz, S. Karim, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, J. Liu, and J. L. Duan, "Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 12, pp. 1838–1842, 2009.
- [35] M. George, A. M. John, S. S. Nair, P. A. Joy, and M. R. Anantharaman, "Finite size effects on the structural and magnetic properties of sol-gel synthesized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 302, no. 1, pp. 190–195, 2006.
- [36] F. Bødker, S. Mørup, and S. Linderoth, "Surface effects in metallic iron nanoparticles," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 72, no. 2, pp. 282–285, 1994.
- [37] D. Kumar, J. Narayan, A. V. Kvit, A. K. Sharma, and J. Sankar, "High coercivity and superparamagnetic behavior of nanocrystalline iron particles in alumina matrix," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 232, no. 3, pp. 161–167, 2001.
- [38] Z. Zhang, Y. Liu, G. Yao, G. Zu, and Y. Hao, "Synthesis and characterization of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles via solid-state reaction," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 10, no. 1, pp. 142–149, 2013.
- [39] M. H. Mahmoud, A. M. Elshahawy, S. A. Makhlof, and H. H. Hamdeh, "Mössbauer and magnetization studies of nickel ferrite nanoparticles synthesized by the microwave-combustion method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 343, pp. 21–26, 2013.
- [40] B. B. V. S. Vara Prasad, K. V. Ramesh, and A. Srinivas, "Structural and magnetic properties of nanocrystalline nickel ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) synthesized in sol-gel and combustion routes," *Solid State Sci.*, vol. 86, pp. 86–97, 2018.
- [41] F.-C. Lin and J. I. Zink, "Probing the Local Nanoscale Heating Mechanism of a Magnetic Core in Mesoporous Silica Drug-Delivery Nanoparticles Using Fluorescence Depolarization," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 142, no. 11, pp. 5212–5220, 2020.
- [42] S. Kamalzare *et al.*, "Optimization of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles-Trimethyl Chitosan (SPION-TMC) as a siRNA Carrier to Inhibit HIV-1 nef," *Pathobiol. Res.*, vol. 23, no. 2, pp. 109–116, 2020.

- [43] R. B. Kamble, V. Varade, K. P. Ramesh, and V. Prasad, "Domain size correlated magnetic properties and electrical impedance of size dependent nickel ferrite nanoparticles," *AIP Adv.*, vol. 5, no. 1, 2015.
- [44] A. Pradeep, P. Priyadharsini, and G. Chandrasekaran, "Production of single phase nano size NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles using sol-gel auto combustion route by optimizing the preparation conditions," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 112, no. 2, pp. 572–576, 2008.
- [45] C. Caizer and M. Stefanescu, "Magnetic characterization of nanocrystalline Ni-Zn ferrite powder prepared by the glyoxylate precursor method," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 35, no. 23, pp. 3035–3040, 2002.
- [46] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [47] A. Ceylan, S. Ozcan, C. Ni, and S. Ismat Shah, "Solid state reaction synthesis of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 6, pp. 857–863, 2008.
- [48] J. G. S. Duque, E. A. Souza, C. T. Meneses, and L. Kubota, "Magnetic properties of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles produced by a new chemical method," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 398, no. 2, pp. 287–290, 2007.
- [49] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. Mc Niff, and S. Foner, "Surface Spin Disorder in NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 2, pp. 394–397, 1996.
- [50] C. N. Chinnasamy *et al.*, "Grain size effect on the Néel temperature and magnetic properties of nanocrystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 238, no. 2–3, pp. 281–287, 2002.
- [51] P. K. Choudhury, S. Banerjee, S. Ramaprabhu, K. P. Ramesh, and R. Menon, "Variations in magnetic properties of nanostructured nickel," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 13, no. 12, pp. 8162–8166, 2013.
- [52] K. D. Bakoglidis, K. Simeonidis, D. Sakellari, G. Stefanou, and M. Angelakeris, "Size-dependent mechanisms in AC magnetic hyperthermia response of iron-oxide nanoparticles," in *IEEE Transactions on Magnetism*, 2012, vol. 48, no. 4, pp. 1320–1323.
- [53] S. M. Dadfar *et al.*, "Size-isolation of superparamagnetic iron oxide nanoparticles improves MRI, MPI and hyperthermia performance," *J. Nanobiotechnology*, vol. 18, no. 1, 2020.

- [54] T. Ishizaki, K. Yatsugi, and K. Akedo, "Effect of particle size on the magnetic properties of Ni nanoparticles synthesized with trioctylphosphine as the capping agent," *Nanomaterials*, vol. 6, no. 9, 2016.
- [55] D. Kechrakos and K. N. Trohidou, "Competition between dipolar and exchange interparticle interactions in magnetic nanoparticle films," in *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2003, vol. 262, no. 1, pp. 107–110.
- [56] W. Luo, S. R. Nagel, T. F. Rosenbaum, and R. E. Rosensweig, "Dipole interactions with random anisotropy in a frozen ferrofluid," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, no. 19, pp. 2721–2724, 1991.
- [57] R. E. Vandenberghe and E. De Grave, "Mössbauer Effect Studies of Oxidic Spinel," in *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, 1989, pp. 59–182.
- [58] M. Sánchez-Arenillas *et al.*, "Bulk and surface characterisation of micrometer-thick cobalt ferrite films grown by IR PLD," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 470, pp. 917–922, 2019.
- [59] M. A. F. Ramalho *et al.*, "X-ray diffraction and mössbauer spectra of nickel ferrite prepared by combustion reaction," in *Journal of Materials Science*, 2007, vol. 42, no. 10, pp. 3603–3606.
- [60] H. Salazar-Tamayo, K. E. García, and C. A. Barrero, "New method to calculate Mössbauer recoilless f-factors in NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Magnetic, morphological and structural properties," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 471, pp. 242–249, 2019.
- [61] V. M. Gaikwad and S. A. Acharya, "Novel perovskite-spinel composite approach to enhance the magnetization of LaFeO<sub>3</sub>," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 19, pp. 14366–14373, 2015.
- [62] M. Ristic, S. Krehula, M. Reissner, M. Jean, B. Hannover, and S. Musić, "Synthesis and properties of precipitated cobalt ferrite nanoparticles," *J. Mol. Struct.*, vol. 1140, pp. 32–38, 2017.
- [63] J. Zhang and N. A. Peppas, "Molecular interactions in poly(methacrylic acid)/poly(N-isopropyl acrylamide) interpenetrating polymer networks," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 82, no. 5, pp. 1077–1082, 2001.
- [64] S. V. Bhosale *et al.*, "Electrokinetic properties of PMAA functionalized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by thermal plasma route," in *AIP Conference Proceedings*, 2014, vol. 1591, pp. 1694–1695.

- [65] S. Bhosale, S. Bhoraskar, and V. Mathe, “BSA adsorption equilibrium and kinetics using PMAA functionalized nanoparticles of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> synthesized by thermal plasma route,” *Adv. Sci. Lett.*, vol. 22, no. 4, pp. 722–729, 2016.
- [66] S. Rana, A. Gallo, R. S. Srivastava, and R. D. K. Misra, “On the suitability of nanocrystalline ferrites as a magnetic carrier for drug delivery: Functionalization, conjugation and drug release kinetics,” *Acta Biomater.*, vol. 3, no. 2, pp. 233–242, 2007.
- [67] R. Kaiser and G. Miskolczy, “Magnetic properties of stable dispersions of subdomain magnetite particles,” *J. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 3, pp. 1064–1072, 1970.
- [68] S. Kumar *et al.*, “Self-emulsion polymerization of amphiphilic monomers—a green route to synthesis of polymeric nanoscaffolds,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 57, no. 11, pp. 1165–1172, 2019.
- [69] G. Utkan, F. Sayar, P. Batat, S. Ide, M. Kriechbaum, and E. Pişkin, “Synthesis and characterization of nanomagnetite particles and their polymer coated forms,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 353, no. 2, pp. 372–379, 2011.
- [70] M. A. Gabal, S. Kosa, and T. S. Almutairi, “Cr-substitution effect on the structural and magnetic properties of nano-sized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared via novel chitosan route,” *J. Magn. Mater.*, vol. 356, pp. 37–41, 2014.
- [71] I. Prakash, N. Nallamuthu, P. Muralidharan, M. Venkateswarlu, and N. Satyanarayana, “Nanocrystalline NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles synthesized by citrate-urea assisted combustion process,” in *Nanotechnology 2009: Fabrication, Particles, Characterization, MEMS, Electronics and Photonics - Technical Proceedings of the 2009 NSTI Nanotechnology Conference and Expo, NSTI-Nanotech 2009*, 2009, vol. 1, pp. 129–132.
- [72] H. Abdolmohammad-Zadeh, Z. Ayazi, and Z. Naghdi, “Nickel oxide/chitosan nano-composite as a magnetic adsorbent for pre-concentration of Zn(II) ions,” *J. Magn. Mater.*, vol. 488, p. 165311, 2019.
- [73] Y. Xie *et al.*, “Preparation and electromagnetic properties of chitosan-decorated ferrite-filled multi-walled carbon nanotubes/polythiophene composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 99, pp. 141–146, 2014.
- [74] Y. Meng, D. Chen, Y. Sun, D. Jiao, D. Zeng, and Z. Liu, “Adsorption of Cu<sup>2+</sup> ions using chitosan-modified magnetic Mn ferrite nanoparticles synthesized by microwave-assisted hydrothermal method,” *Appl. Surf. Sci.*, 2015.

- [75] T. C. Coelho, R. Laus, A. S. Mangrich, V. T. de Fávère, and M. C. M. Laranjeira, “Effect of heparin coating on epichlorohydrin cross-linked chitosan microspheres on the adsorption of copper (II) ions,” *React. Funct. Polym.*, vol. 67, no. 5, pp. 468–475, 2007.
- [76] H. Shagholani, S. M. Ghoreishi, and M. Mousazadeh, “Improvement of interaction between PVA and chitosan via magnetite nanoparticles for drug delivery application,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 78, pp. 130–136, 2015.
- [77] J. Fu, J. Qiao, H. Lv, J. Ma, X.-Z. Yuan, and H. Wang, “Alkali Doped Poly(vinyl alcohol) (PVA) for Anion-exchange Membrane Fuel Cells: Ionic Conductivity, Chemical Stability and FT-IR Characterizations,” *ECS Trans.*, vol. 25, no. 13, pp. 15–23, 2019.
- [78] T. Wang *et al.*, “Preparation of flexible reduced graphene oxide/poly(vinyl alcohol) film with superior microwave absorption properties,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 108, pp. 88958–88964, 2015.
- [79] M. A. Rezvani, M. Shaterian, and M. Aghmasheh, “Catalytic oxidative desulphurization of gasoline using amphiphilic polyoxometalate@polymer nanocomposite as an efficient, reusable, and green organic–inorganic hybrid catalyst,” *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 41, no. 10, pp. 1219–1231, 2020.
- [80] S. Shafiu, R. Topkaya, A. Baykal, and M. S. Toprak, “Facile synthesis of PVA-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite: Its magnetic investigation,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 10, pp. 4066–4071, 2013.
- [81] M. Rahimi, P. Kameli, M. Ranjbar, and H. Salamati, “The effect of polyvinyl alcohol (PVA) coating on structural, magnetic properties and spin dynamics of Ni<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 347, pp. 139–145, 2013.
- [82] M. D. Badry, M. A. Wahba, R. Khaled, M. M. Ali, and A. A. Farghali, “Synthesis, characterization, and in vitro anticancer evaluation of iron oxide/chitosan nanocomposites,” *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.*, vol. 47, no. 3, pp. 405–411, 2017.
- [83] X. N. Pham, T. P. Nguyen, T. N. Pham, T. T. N. Tran, and T. V. T. Tran, “Synthesis and characterization of chitosan-coated magnetite nanoparticles and their application in curcumin drug delivery,” *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 4, 2016.

- [84] R. López *et al.*, “Chitosan-coated magnetic nanoparticles prepared in one step by reverse microemulsion precipitation,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 14, no. 10, pp. 19636–19650, 2013.
- [85] M. R. Lasheen, I. Y. El-Sherif, M. E. Tawfik, S. T. El-Wakeel, and M. F. El-Shahat, “Preparation and adsorption properties of nano magnetite chitosan films for heavy metal ions from aqueous solution,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 80, pp. 344–350, 2016.
- [86] R. Laus, T. G. Costa, B. Szpoganicz, and V. T. Fávere, “Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 183, no. 1–3, pp. 233–241, 2010.
- [87] A. Zeraatkar Moghaddam, E. Esmaeilkhani, and M. Shakourian-Fard, “Immobilizing magnetic glutaraldehyde cross-linked chitosan on graphene oxide and nitrogen-doped graphene oxide as well-dispersible adsorbents for chromate removal from aqueous solutions,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 128, pp. 61–73, 2019.
- [88] A. H. Jawad, S. S. A. Norrahma, B. H. Hameed, and K. Ismail, “Chitosan-glyoxal film as a superior adsorbent for two structurally different reactive and acid dyes: Adsorption and mechanism study,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 135, pp. 569–581, 2019.
- [89] T. Shimanouchi, “Tables of molecular vibrational frequencies. Consolidated volume II,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 6, no. 3, pp. 993–1102, 1977.
- [90] A. Kong, P. Wang, H. Zhang, F. Yang, S. Huang, and Y. Shan, “One-pot fabrication of magnetically recoverable acid nanocatalyst, heteropolyacids/chitosan/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, and its catalytic performance,” *Appl. Catal. A Gen.*, 2012.
- [91] A. K. T. Mohammad, A. S. Abdulhameed, and A. H. Jawad, “Box-Behnken design to optimize the synthesis of new crosslinked chitosan-glyoxal/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: Methyl orange adsorption and mechanism studies,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 129, pp. 98–109, 2019.
- [92] A. S. Abdulhameed, A. T. Mohammad, and A. H. Jawad, “Modeling and mechanism of reactive orange 16 dye adsorption by chitosan-glyoxal/ tio<sub>2</sub> nanocomposite: Application of response surface methodology,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 164, pp. 346–360, 2019.

- [93] M. Salazar, R. Perez, and G. Rosas, "Environmental embrittlement characteristics of the AlFe and AlCuFe intermetallic systems," *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, vol. 8, no. 2, pp. 97–100, 2005.
- [94] J. C. Yu, L. Zhang, Z. Zheng, and J. Zhao, "Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 11, pp. 2280–2286, 2003.
- [95] V. K. Thakur, E. J. Tan, M. F. Lin, and P. S. Lee, "Poly(vinylidene fluoride)-graft-poly(2-hydroxyethyl methacrylate): A novel material for high energy density capacitors," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 11, pp. 3751–3759, 2011.
- [96] M. K. Gupta, J. Bajpai, and A. K. Bajpai, "The biocompatibility and water uptake behavior of superparamagnetic poly(2-Hydroxyethyl methacrylate) - Magnetite nanocomposites as possible nanocarriers for magnetically mediated drug delivery system," *J. Polym. Res.*, vol. 21, no. 8, p. 518, 2014.
- [97] S. Bedanta and W. Kleemann, "Supermagnetism," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 1, 2009.
- [98] Š. Kubinová, "Biomaterials and magnetic stem cell delivery in the treatment of spinal cord injury," *Neurochem. Res.*, vol. 45, no. 1, pp. 171–179, 2020.
- [99] S. Khoee and M. Jalaiean Bashirzadeh, "Preparation of Janus-type superparamagnetic iron oxide nanoparticles modified with functionalized PCL/PHEMA via photopolymerization for dual drug delivery," *J. Appl. Polym. Sci.*, 2020.
- [100] M. J. Livani, M. Ghorbani, and H. Mehdipour, "Preparation of an activated carbon from hazelnut shells and its composites with magnetic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles," *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.*, vol. 33, no. 6, pp. 578–586, 2018.
- [101] J. Lin, J. A. Siddiqui, and R. M. Ottenbrite, "Surface modification of inorganic oxide particles with Silane coupling agent and organic dyes," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 12, no. 5, pp. 285–292, 2001.
- [102] A. M. Donia, A. A. Atia, W. A. Al-amrani, and A. M. El-Nahas, "Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica," *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 2–3, pp. 1544–1550, 2009.

- [103] J. A. A. Sales and C. Airoidi, "Epoxide silylant agent ethylenediamine reaction product anchored on silica gel--thermodynamics of cation--nitrogen interaction at solid/liquid interface," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 330, no. 1–3, pp. 142–149, 2003.
- [104] Y. S. Li, P. B. Wright, R. Puritt, and T. Tran, "Vibrational spectroscopic studies of vinyltriethoxysilane sol-gel and its coating," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 60, no. 12, pp. 2759–2766, 2004.
- [105] N. A. Agudelo, L. D. Perez, and B. L. Lopez, "A novel method for the synthesis of polystyrene-graft-silica particles using random copolymers based on styrene and triethoxyvinylsilane," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 20, pp. 8581–8586, 2011.
- [106] H. J. Naghash, A. Karimzadeh, A. R. Momeni, A. R. Massah, and H. Alian, "Preparation and properties of triethoxyvinylsilane-modified styrene - Butyl acrylate emulsion copolymers," *Turkish J. Chem.*, vol. 31, no. 3, pp. 257–269, 2007.
- [107] W. Xu *et al.*, "Amine surface modifications and fluorescent labeling of thermally stabilized mesoporous silicon nanoparticles," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 42, pp. 22307–22314, 2012.
- [108] M. Shinohara, K. Amano, N. Maruno, Y. Yoshida, Y. Matsuda, and H. Fujiyama, "Infrared absorption spectroscopic study on reaction between self-assembled monolayers and atmospheric-pressure plasma," *J. Spectrosc.*, vol. 2015, 2015.
- [109] D. K. Kim, M. Mikhaylova, Y. Zhang, and M. Muhammed, "Protective coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 8, pp. 1617–1627, 2003.
- [110] J. Isasi, P. Arévalo, E. Martín, and F. Martín-Hernández, "Preparation and study of silica and APTES–silica-modified NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for removal of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 91, no. 3, pp. 596–610, 2019.
- [111] O. Hakami, Y. Zhang, and C. J. Banks, "Thiol-functionalised mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for high efficiency removal and recovery of Hg from water," *Water Res.*, vol. 46, no. 12, pp. 3913–3922, 2012.
- [112] A. Houshangi, S. Jamehbozorgi, M. Yousefi, and R. Ghiasi, "Preparation of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/sawdust and NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/sawdust magnetic nanocomposites for removal of oil from the water surface," *J. Chinese Chem. Soc.*, vol. 67, no. 2, pp. 288–297, 2020.

- [113] A. Akbarzadeh *et al.*, “Synthesis, characterization, and in vitro evaluation of novel polymer-coated magnetic nanoparticles for controlled delivery of doxorubicin,” *Nanotechnol. Sci. Appl.*, vol. 5, no. 1, pp. 13–25, 2012.
- [114] S. Kralj, M. Drogenik, and D. Makovec, “Controlled surface functionalization of silica-coated magnetic nanoparticles with terminal amino and carboxyl groups,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, no. 7, pp. 2829–2841, 2011.
- [115] A. S. S. Ibrahim, A. A. Al-Salamah, A. M. El-Toni, M. A. El-Taye, and Y. B. Elbadawij, “Cyclodextrin glucanotransferase immobilization onto functionalized magnetic double mesoporous core-shell silica nanospheres,” *Electron. J. Biotechnol.*, vol. 17, no. 2, pp. 55–64, 2014.
- [116] S. Cui *et al.*, “Preparation and Adsorption Capacity of Vinyltriethoxysilane Modified Silica Aerogels,” *Curr. Nanosci.*, vol. 8, no. 5, pp. 797–800, 2012.
- [117] J. Isasi, *Química general. Ensayos virtuales*. Dextra S.L., 2018.
- [118] A. Mehdinia, S. Shegefti, and F. Shemirani, “Removal of lead(II), copper(II) and zinc(II) ions from aqueous solutions using magnetic amine-functionalized mesoporous silica nanocomposites,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 26, no. 11, pp. 2249–2257, 2015.
- [119] D. V. Quang, J. K. Kim, P. B. Sarawade, D. H. Tuan, and H. T. Kim, “Preparation of amino-functionalized silica for copper removal from an aqueous solution,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 18, no. 1, pp. 83–87, 2012.
- [120] M. F. Horst, M. Alvarez, and V. L. Lassalle, “Removal of heavy metals from wastewater using magnetic nanocomposites: Analysis of the experimental conditions,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 3, pp. 550–563, 2016.
- [121] C. Santhosh, E. Daneshvar, P. Kollu, S. Peräniemi, A. N. Grace, and A. Bhatnagar, “Magnetic SiO<sub>2</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles decorated on graphene oxide as efficient adsorbents for the removal of anionic pollutants from water,” *Chem. Eng. J.*, vol. 322, pp. 472–487, 2017.
- [122] U. Sakulku *et al.*, “Significance of surface charge and shell material of superparamagnetic iron oxide nanoparticle (SPION) based core/shell nanoparticles on the composition of the protein corona,” *Biomater. Sci.*, vol. 3, no. 2, pp. 265–278, 2015.
- [123] P. Arévalo-Cid, “Preparación y estudio de nanocomposites magnéticos con diferente potencial de empleo,” 2016.

- [124] P. H. C. Camargo, K. G. Satyanarayana, and F. Wypych, “Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities,” *Materials Research*, vol. 12, no. 1. pp. 1–39, 2009.
- [125] S. Hozhabr Araghi and M. H. Entezari, “Amino-functionalized silica magnetite nanoparticles for the simultaneous removal of pollutants from aqueous solution,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 333, pp. 68–77, 2015.
- [126] J. Perez-Calatayud *et al.*, “Exclusive MRI-based tandem and colpostats reconstruction in gynaecological brachytherapy treatment planning,” *Radiother. Oncol.*, vol. 91, no. 2, pp. 181–186, 2009.
- [127] S. Haack, S. K. Nielsen, J. C. Lindegaard, J. Gelineck, and K. Tanderup, “Applicator reconstruction in MRI 3D image-based dose planning of brachytherapy for cervical cancer,” *Radiother. Oncol.*, vol. 91, no. 2, pp. 187–193, 2009.
- [128] C. Chargari *et al.*, “Physics Contributions and Clinical Outcome With 3D-MRI-Based Pulsed-Dose-Rate Intracavitary Brachytherapy in Cervical Cancer Patients,” *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.*, vol. 74, no. 1, pp. 133–139, 2009.
- [129] J. Schindel, M. Muruganandham, F. C. Pigge, J. Anderson, and Y. Kim, “Magnetic resonance imaging (MRI) markers for MRI-guided high-dose-rate brachytherapy: Novel marker-flange for cervical cancer and marker catheters for prostate cancer,” *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.*, vol. 86, no. 2, pp. 387–393, 2013.
- [130] J. Richart *et al.*, “Review of strategies for MRI based reconstruction of endocavitary and interstitial applicators in brachytherapy of cervical cancer,” *Reports of Practical Oncology and Radiotherapy*, vol. 23, no. 6. pp. 547–561, 2018.
- [131] T. Reuveni, M. Motiei, Z. Romman, A. Popovtzer, and R. Popovtzer, “Targeted gold nanoparticles enable molecular CT imaging of cancer: an in vivo study.,” *Int. J. Nanomedicine*, vol. 6, pp. 2859–2864, 2011.
- [132] M. C. Tom *et al.*, “The American Brachytherapy Society consensus statement on intraoperative radiation therapy,” *Brachytherapy*, vol. 18, no. 3, pp. 242–257, 2019.
- [133] I. Malajovich, S. Anamalayil, O. V. Dolney, B.-K. K. Teo, W. T. Arscott, and N. K. Taunk, “Techniques for and uncertainties of MRI-based reconstruction of titanium tandem and ring brachytherapy applicators,” *Brachytherapy*, vol. 19, no. 5, pp. 651–658, 2020.

- [134] W. Ryba-Romanowski, "YVO<sub>4</sub> crystals - Puzzles and challenges," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 38, no. 3–5, pp. 225–236, 2003.
- [135] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, 1976.
- [136] J. I. Marín, *Video 3. PIMCD\_41/2016-2017. Espectroscopia Infrarroja - YouTube*, vol. 2017. *Innovación en Química y Genética, IP: Josefa Isasi, Youtube, p. El vídeo muestra los fundamentos de la espectroscopia*, 2019. Universidad Complutense, 2019.
- [137] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry: Sixth Edition*. 2008.
- [138] M. Yu *et al.*, "Fabrication, patterning, and optical properties of nanocrystalline YVO<sub>4</sub>:A (A = Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>) phosphor films via sol-gel soft lithography," *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 5, pp. 2224–2231, 2002.
- [139] Y. Liang, J. Ouyang, H. Wang, W. Wang, P. Chui, and K. Sun, "Synthesis and characterization of core-shell structured SiO<sub>2</sub>@YVO<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> microspheres," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 8, pp. 3689–3694, 2012.
- [140] T. Lazarova *et al.*, "Influence of the type of fuel used for the solution combustion synthesis on the structure, morphology and magnetic properties of nanosized NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *J. Alloys Compd.*, vol. 700, pp. 272–283, 2017.
- [141] Y. Wang, W. Qin, J. Zhang, C. Cao, S. Lü, and X. Ren, "Photoluminescence of colloidal YVO<sub>4</sub>:Eu/SiO<sub>2</sub> core/shell nanocrystals," *Opt. Commun.*, vol. 282, no. 6, pp. 1148–1153, 2009.
- [142] M. Hirayama, N. Sonoyama, A. Yamada, and R. Kanno, "Structural investigation of Eu<sup>2+</sup> emissions from alkaline earth zirconium phosphate," *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 4, pp. 730–735, 2009.
- [143] L. Alcaraz and J. Isasi, "Synthesis and study of Y<sub>0.9</sub>Ln<sub>0.1</sub>VO<sub>4</sub> nanophosphors and Y<sub>0.9</sub>Ln<sub>0.1</sub>VO<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> luminescent nanocomposites with Ln=Eu, Dy, Er," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 6, pp. 5311–5318, 2017.

[144] L. Alcaraz, J. Isasi, and C. Díaz-Guerra, “Effects of preparation method and pH variation on the structural characteristics and luminescence properties of  $Y_{0.9}Er_{0.1}VO_4$  and  $Y_{0.9}Er_{0.1}V_{0.9}Cr_{0.1}O_4$  nanopowders,” *J. Lumin.*, vol. 165, pp. 105–114, 2015.

[145] F. Akhtar, L. Andersson, S. Ogunwumi, N. Hedin, and L. Bergström, “Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 7, pp. 1643–1666, 2014.



# **CAPÍTULO 6.**

## **CONCLUSIONES**



Se recogen en este capítulo las conclusiones derivadas de la investigación realizada durante el desarrollo de la presente tesis.

- Empleando un método de síntesis hidrotermal y usando condiciones de reacción diferentes se obtuvieron tres muestras puras de composición  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . El aislamiento de la muestra obtenida con adición de urea hizo necesario un estudio en el que se variaron diferentes parámetros de reacción (cantidad de urea adicionada en el medio de reacción, temperatura y tiempo de reacción). El proceso de obtención con éxito de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea), hasta la fecha no se ha descrito.
- El estudio realizado por difracción de rayos X de las muestras obtenidas, en todos los casos, evidencia difractogramas cuyas reflexiones se indexan en base al grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  de simetría cúbica con  $Z=8$ , lo que indica que las tres muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  sintetizadas cristalizan en una estructura tipo espinela inversa. Se constatan ligeras diferencias en la intensidad de los máximos de difracción en los difractogramas registrados, lo que está relacionado con la diferente cristalinidad de las muestras y, por tanto, con las distintas condiciones de reacción utilizadas para su obtención.
- El análisis morfológico por TEM de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) encuentra una distribución de nanopartículas esféricas en el primer caso y romboidales o cuadradas en el segundo. Los tamaños obtenidos son dependientes de las diferentes condiciones de reacción empleadas para la obtención de estas muestras.
- Las tres muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) sintetizadas son superparamagnéticas, aunque tanto su magnetización a la saturación como la remanente se incrementa con el tamaño de nanopartícula constitutiva. El valor determinado de magnetización a la saturación en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) es próximo al de este material preparado a escala masiva, sin embargo, esto no sucede en su campo coercitivo, cuyo bajo valor pone en evidencia el comportamiento superparamagnético de este material. De tal forma que un elevado valor de  $M_s$  y bajo de  $H_c$  atribuyen a esta muestra características que permiten calificarla como de material idóneo para su empleo en aplicaciones de que impliquen su posibilidad de

direccionamiento bajo la influencia de campos magnéticos externos. Por consiguiente, esta muestra resulta apta para ser recubierta y funcionalizada con el fin de hacer estudios en ese terreno.

- El análisis de las curvas FC/ZFC en las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) permitió determinar una temperatura de bloqueo superior para la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) que está constituida por partículas de menor tamaño y cuyo campo coercitivo es menor. Este resultado puede explicarse en base al desorden de los espines superficiales presente en el polvo de esta muestra.
- Los espectros Mössbauer de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) exhiben las características típicas de óxidos con estructura en espinela inversa. Los campos hiperfinos determinados a 33 K evidencian características propias de la ferrita de níquel y sugieren un mayor tamaño de partícula en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) frente a la  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH), tal y como han confirmado las correspondientes imágenes TEM de estos polvos.
- Los ensayos de intento de recubrimiento de las tres muestras con PMAA originan polvos  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC)@PMMA y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@PMMA que presentan un menor valor de la magnetización a la saturación con respecto a la de muestras no recubiertas, indicando que algunos restos de PMMA se encuentran en el entorno de las nanopartículas. Esto no sucede en el polvo de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@PMMA, indicando que esta muestra apenas contiene polímero.
- En el espectro FITR de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (AC)@Q están presentes bandas de los grupos funcionales del quitosano, lo que indica que el polvo contiene ferrita de níquel y quitosano. Este resultado también se pone de manifiesto por el menor valor de magnetización a la saturación determinado en esa muestra, debido fundamentalmente a la presencia del quitosano que es un material no magnético.
- La magnetización a la saturación de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@Q-PVA y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@Q-PVA apenas disminuye después de funcionalizar con PVA, lo que puede indicar que no se hayan recubierto nada más que con quitosano, aunque el análisis realizado de las imágenes TEM no ha mostrado resultados concluyentes al respecto.

- En las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@Q y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@Q preparadas utilizando glutaraldehído o glioxal como agentes entrecruzantes se ha observado que, al aumentar la cantidad adicionada de agentes entrecruzante, se propicia el grosor del quitosano asociado a nanopartículas de ferrita de níquel. A concentraciones bajas de glutaraldehído, las imágenes TEM de estas muestras hacen visibles nanopartículas recubiertas. Esto no se ha observado en las muestras en las que se utilizó glioxal como agente entrecruzante de las cadenas del quitosano. Todos estos resultados se confirman también al analizar los valores de la magnetización a la saturación, donde se encuentra una mayor reducción de  $M_s$  en la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@Q-GL1.
- El valor de magnetización a la saturación determinado en las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@PHEMA y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ PHEMA, similar al encontrado para las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea), parece indicar que las nanopartículas constitutivas no se han recubierto o que se han recubierto de una ínfima cantidad de polímero no magnético.
- En las reacciones de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH) y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) con TEOS, un mayor tiempo de reacción origina un mayor grosor de la coraza de sílice. Las bandas presentes en los espectros FITR de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@ $\text{SiO}_2$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@  $\text{SiO}_2$  ponen de manifiesto la presencia de la sílice. Sus imágenes de TEM ponen en evidencia el recubrimiento de sus nanopartículas constituyentes, lo que también se confirma por la reducción que experimentan los valores de magnetización a la saturación con el grosor del recubrimiento.
- Se ha comprobado la utilidad de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ : (a) como agentes de contraste en imagen por resonancia magnética, comprobándose que permiten la visualización de los catéteres que se usan en braquiterapia y (b) en el relleno de agujas plásticas intersticiales de 2 mm de diámetro, confirmándose que permiten localizar la punta de las mismas, por lo que este tipo de muestras podrían sustituir a los aplicadores de titanio que se emplean en la actualidad.
- Por funcionalización de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (KOH)@ $\text{SiO}_2$  y  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@  $\text{SiO}_2$  con tres silanos diferentes (APTES, TEVS y

AEPDMS), se han obtenido materiales bifuncionales que son magnéticos y que muestran una elevada capacidad de adsorción de iones metálicos contaminantes. Su comportamiento magnético sigue la misma tendencia con independencia del silano que se haya incorporado al funcionalizar, aunque con una ligera reducción de Ms con respecto a la de las muestras sin funcionalizar. Esta reducción es más acusada en la muestra funcionalizada con AEPDMS que es el agente de silano que muestra la cadena más larga.

- Mediante la espectroscopia UV-Vis se ha demostrado el empleo de las muestras  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$  (3/4/8h)-silanos como membranas adsorbentes de cationes  $\text{Cu}^{2+}$ . En las muestras funcionalizadas con APTES y AEPDMS se han obtenido adsorciones superiores a las que se encuentran descritas en la bibliografía, mientras que en las funcionalizadas con TEVS, debido a que no presentan en su composición grupos amino, no muestran capacidad de adsorción. Una mayor capacidad de adsorción de cationes  $\text{Cu}^{2+}$  se observa en las muestras funcionalizadas con AEPDMS, lo que se justifica por la mayor presencia de grupos amino en su cadena.
- El incremento del tiempo de reacción con APTES para la obtención de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@  $\text{SiO}_2$ -APTES, prácticamente no produce un incremento apreciable del grosor del recubrimiento.
- Una mayor cantidad de APTES en la corteza de la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (3h)-APTES(12h), no implica mayor capacidad de adsorción, siendo la capacidad de adsorción más elevada para la muestra que presenta una coraza de grosor intermedio, es decir,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$ (6h)-APTES(12h).
- El estudio de la capacidad de adsorción de cationes  $\text{Zn}^{2+}$  mediante valoración potenciométrica por parte de las muestras funcionalizadas con APTES encuentra que la muestra  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea)@ $\text{SiO}_2$  (3h)-APTES (6h), es la que tiene mayor capacidad de adsorción, resultado equivalente al que se determinó en los estudios realizados de adsorción de cationes  $\text{Cu}^{2+}$ . Una mayor capacidad de adsorción la ofrecen las muestras obtenidas a menores tiempos de reacción con el agente de silano, lo que conducen a un menor grosor de coraza y una mayor relación superficie/volumen.

- Se han obtenido muestras de materiales bifuncionales constituidos por mezclas de polvos de ortovanadatos dopados con europio o erbio y del óxido  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (urea) que se recubren con sílice. En los difractogramas de las muestras puras de ortovanadatos se encuentran reflexiones que pueden indexarse en base a una simetría tetragonal de grupo espacial  $I4_1/amd$  con  $Z = 4$ , correspondiente a una estructura tipo zircón. Los parámetros de red determinados se ven claramente influenciados por el efecto de la contracción lantánida.
- Las muestras sintetizadas de materiales bifuncionales  $[(Y_{0.9}Ln_{0.1}VO_4/NiFe_2O_4 \text{ (urea)})@SiO_2]$   $[(Y_{0.8}Ln_{0.2}VO_4/NiFe_2O_4 \text{ (urea)})@SiO_2]$ , con  $Ln = Eu^{3+}$  o  $Er^{3+}$ , exhiben un doble comportamiento: (1) son superparamagnéticas por lo que pueden ser fácilmente dirigidas haciendo uso de un campo magnético externo y (2) muestran emisión roja las que contienen europio y verde las de erbio. Esta emisión se oscurece conforme se aumenta el porcentaje de dopaje y con el aumento del espesor del recubrimiento de sílice.

