

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**  
**Departamento de Física de los Materiales**



**PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y  
RESPUESTA MAGNÉTICA DE NANOFERRITAS  
EMBEBIDAS EN MATRICES PARTICULADAS.**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**  
**PRESENTADA POR**

**Aldo Franco Rebolledo Velasco**

Bajo la dirección del doctor

Pedro Trataj Salvador

**Madrid, 2011**

**ISBN: 978-84-694-5898-3**

© Aldo Franco Rebolledo Velasco, 2010

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE  
MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS**

**Departamento de Física de los Materiales**



**PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y  
RESPUESTA MAGNÉTICA DE NANOFERRITAS  
EMBEBIDAS EN MATRICES PARTICULADAS**

*MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR*

*PRESENTADA POR:*

**Aldo Franco Rebolledo Velasco**

Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC

Instituto de Ciencia de los Materiales de Madrid, ICMM

Departamento de Biomateriales y Materiales Bioinspirados

Madrid, 2010



**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE  
MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS**

**Departamento de Física de los Materiales**



**PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y  
RESPUESTA MAGNÉTICA DE NANOFERRITAS  
EMBEBIDAS EN MATRICES PARTICULADAS**

**Aldo Franco Rebolledo Velasco**

*Director de Tesis*

**Pedro Tartaj Salvador**

Consejo Superior de Investigaciones Científicas, CSIC

Instituto de Ciencia de los Materiales de Madrid, ICMM

Departamento de Biomateriales y Materiales Bioinspirados





## RESUMEN

Ferritas que cristalizan con la estructura tipo espinela ( $AFe_2O_4$ ,  $A = Fe, Mn, Ni, Cu, Co, etc$ ) pueden ser consideradas como uno de los materiales magnéticos más importantes. Estos materiales se utilizan en numerosos dispositivos magnéticos y electrónicos debido a su alta permeabilidad magnética y bajas pérdidas. Además, las ferritas en forma de nanopartículas (nanoferritas) por presentar propiedades magnéticas diferentes al material masivo están siendo utilizadas en otra serie de aplicaciones tales como magnetoóptica, ferrofluidos, espintrónica, separación y aplicaciones biomédicas. De todas las aplicaciones de las ferritas mencionadas nos centramos en esta tesis en aquellas que conllevan fundamentalmente el uso de nanoferritas de un tamaño de partícula por debajo del cual se observan fenómenos de relajación superparamagnética a temperatura ambiente (separación magnética de compuestos disueltos en líquido orgánico o acuoso y agentes de contraste para imagen por resonancia). En aplicaciones relacionadas con almacenamiento de datos las partículas deben poseer un estado magnético estable frente a la agitación térmica (bit de información) capaz de ser cambiado mediante la aplicación de una señal. En el caso de aplicaciones asociadas con la separación magnética de compuestos y la biomedicina en general es preferible utilizar partículas que presentan fenómenos de relajación superparamagnética a temperatura ambiente.

De manera más concreta en esta Tesis Doctoral nos centramos en el estudio (básico y aplicado) de sistemas en los que las nanoferritas se encuentran dispersas en una matriz. Es importante señalar que estamos especialmente interesados en determinar la respuesta magnética en el rango de temperaturas que abarca temperaturas próximas a la ambiente. La ambiente es la temperatura en la cual operan los separadores magnéticos que estudiamos y los agentes de contraste que preparamos y caracterizamos. Así pues, en una primera parte se evalúan las propiedades magnéticas de nanoferritas que presentan fenómenos de relajación superparamagnética dispersas en matrices diamagnéticas de diferentes texturas

(no porosas y porosas con diferente tamaño de poro) y composición química (sílice, carbón y polímeros) que pueden ser utilizadas en separación magnética. Las diferentes matrices nos permiten estudiar la influencia de parámetros tales como la composición química de la matriz y la textura en el comportamiento magnético de los composites. Estos sistemas para poder actuar como separadores deben tener buena respuesta magnética, por lo que no pueden tener muy bajo contenido en nanoferritas. Así pues, se ha procedido a estimar el grado de interacción nanoferrita-nanoferrita con la ayuda de diferentes modelos teóricos.

En este trabajo también se describe la preparación de agregados de nanoferritas que presentan fenómenos de relajación superparamagnética embebidos en matrices porosas con forma uniaxial, así como su caracterización y estudio de las propiedades magnéticas. Medidas de tiempos de relajación de protones nos han permitido determinar que estos sistemas constituyen un buen punto de partida para el desarrollo de nuevos agentes de contraste en imagen por resonancia magnética nuclear. Además, con la finalidad de analizar el origen de la respuesta magnética del material, incluidas interacciones entre nanoferritas y con la matriz porosa que es antiferromagnética, hemos llevado a cabo medidas de magnetización en función de la temperatura con y sin campo magnético aplicado. Con el fin de obtener información más detallada de los procesos de relajación de las muestras también hemos desarrollado medidas de susceptibilidad AC. Varios modelos han sido aplicados para determinar los tiempos característicos del sistema y deducir a través de ellos la validez de estos. De manera más concreta hemos utilizado modelos clásicos basados todos ellos en los conceptos de barreras de energía y de relajación tipo Néel (no interactuantes) o Néel modificados (interactuantes).

## LISTA DE SIMBOLOS

**A** Constante de canje.

$\alpha$  Normalmente se refiere a una constante que incluye la suma de todas las orientaciones posibles en la expresión de la energía dipolar.

$\alpha$  En el caso de la expresión de la energía magnética se refiere al ángulo entre el eje fácil y el momento magnético.

**D** Distancia de separación entre partículas.

**E<sub>B</sub>** Energía magnética. La B proviene porque en el caso general se asocia con una barrera.

**E<sub>d</sub>** Energía dipolar

**H** Se ha asumido como campo aplicado.

**K** Constante de anisotropía magnética.

**k<sub>B</sub>** Constante de Boltzmann.

**M** Magnetización.

**M<sub>s</sub>** Magnetización de saturación.

**r** Radio de partícula.

**r<sub>1</sub>** Relaxividad longitudinal en resonancia magnética nuclear.

**r<sub>2</sub>** Relaxividad transversal en resonancia magnética nuclear.

**T** Temperatura.

**T<sub>B</sub>** Temperatura de bloqueo.

**T<sub>1</sub>** Tiempo de relajación longitudinal o de espín-red en resonancia magnética nuclear.

$T_2$  Tiempo de relajación transversal o de espín-espín en resonancia magnética nuclear.

$\tau_0$  Tiempo característico.

$\tau$  Tiempo de relajación.

$\mu$  Momento magnético.

$\mu_0$  Permitividad magnética.

$V$  Volumen.

$\chi$  Susceptibilidad.

$\chi'$  Parte real o en fase de la susceptibilidad.

$\chi''$  Parte imaginaria o fuera de fase de la susceptibilidad.

# TABLA DE CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO I : MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b>	<b>23</b>
<b>1. MÉTODOS</b>	<b>23</b>
<b>1.1 PREPARACIÓN DE NANOFERRITAS EMBEBIDAS EN MATRICES DIAMAGNÉTICAS MEDIANTE PIRÓLISIS DE AEROSOLES</b>	<b>23</b>
1.1.1. Fundamentos de la Técnica de Pirolisis	23
1.1.2. Equipo Utilizado	25
<b>1.2 PREPARACIÓN DE NANOFERRITAS EMBEBIDAS EN MATRICES DIAMAGNÉTICAS MEDIANTE NANOMOLDEO O NANOCASTING</b>	<b>27</b>
<b>1.3 PREPARACIÓN DE NANOFERRITAS DE DIFERENTE COMPOSICIÓN QUÍMICA EMBEBIDAS EN MATRICES NANOMETRICAS CON FORMA ELONGADA (NANOARROCES)</b>	<b>30</b>
1.3.1. Fundamentos de la Obtención de Partículas con Forma y Tamaño Controlado Mediante Métodos en Solución	30
1.3.2. Ruta de Carbonato para la Preparación de Goetita ( $\alpha$ -FeOOH)	32
1.3.3. Dopado de Goetita Mediante Recubrimientos	34
1.3.3.1. Mecanismos de Adsorción	34
1.3.3.2. Utilización de Polielectrolitos	37
1.3.3.3. Metodología para el Recubrimiento de Goetita	38
1.3.3.4. Deshidratación/Deshidroxilación y Reducción	40
<b>1.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</b>	<b>41</b>
<b>1.5 REFERENCIAS</b>	<b>47</b>

<b>CAPITULO II: NANOFERRITAS DE ÓXIDO DE HIERRO DISPERSAS EN MATRICES DE DIFERENTE COMPOSICIÓN QUÍMICA Y TEXTURA</b>	<b>51</b>
<b>2.1 SÍNTESIS</b>	<b>52</b>
2.1.1 Espinelas de Óxido de Hierro Dispersas en Matrices de Sílice	52
2.1.2 Espinelas de Óxido de Hierro Dispersas en Matrices de Carbón Mesoporoso	53
2.1.3 Espinelas de Óxido de Hierro Dispersas en Matrices de Polímero Mesoporoso	54
<b>2.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL</b>	<b>54</b>
2.2.1 Nanoferritas de Óxido de Hierro Dispersas en Matrices de Sílice	54
2.2.2 Nanoferritas de Óxido de Hierro Dispersas en Matrices de Carbón Mesoporoso	56
2.2.3 Nanoferritas de Óxido de Hierro Dispersas en Matrices de Polímero Mesoporoso	57
<b>2.3 EJEMPLO DE LA UTILIDAD DE LOS COMPOSITOS EN SEPARACIÓN QUÍMICA</b>	<b>60</b>
<b>2.4 PROPIEDADES MAGNÉTICAS</b>	<b>61</b>
2.3.1. Respuesta Magnética Intrínseca o Individual(no derivada de interacciones) de las Nanoferritas Dispersas en las Diferentes Matrices	61
2.3.2. Respuesta Magnética Colectiva de las Nanoferritas Dispersas en las Diferentes Matrices	67
<b>2.5 CONCLUSIONES</b>	<b>74</b>
<b>2.6 REFERENCIAS</b>	<b>76</b>
<b>CAPITULO III: NANOFERRITAS DISPERSAS EN MATRICES NANOPARTICULADAS POROSAS CON FORMA ACICULAR</b>	<b>89</b>
<b>PARTE 1: Planteamiento General: ¿Por Qué Nanoferritas Embebidas en Hematita Porosa?</b>	<b>79</b>

<b>REFERENCIAS</b>	<b>85</b>
<b>PARTE 2: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL PRECURSOR</b>	<b>87</b>
<b>3.P2.1 PRODUCCIÓN DEL PRECURSOR</b>	<b>87</b>
3.P2.1.1 Formación del Precursor	87
3.P2.1.2 Caracterización del Precursor	88
<b>3.P2.2. INCORPORACIÓN DE CATIONES AL PRECURSOR DE GOETITA POR DOPADO</b>	<b>91</b>
<b>3.P2.3. INCORPORACIÓN DE CATIONES AL PRECURSOR DE GOETITA MEDIANTE RECUBRIMIENTO</b>	<b>92</b>
3.P2.3.1 Metodología	95
3.P2.3.2 Análisis y Resultados de Adsorción	97
3.P2.3.2.1 Primer Recubrimiento	97
3.P2.3.2.2 Segundo Recubrimiento	101
<b>3.P2.4 TRANSFORMACIÓN DE LAS MUESTRAS A HEMATITA POROSA</b>	<b>103</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>105</b>
<b>PARTE 3. PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN, PROPIEDADES MAGNETICAS Y RELAXOMETRICAS DE LAS NANOFERRITAS EMBEBIDAS EN HEMATITA POROSA</b>	<b>107</b>
<b>3.P3.1 FORMACIÓN DE AGREGADOS DE NANOFERRITAS EN MATRICES POROSAS DE HEMATITA CON FORMA ACICULAR</b>	<b>107</b>
<b>3.P3.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLOGICA, COMPOSICIONAL Y ESTRUCTURAL</b>	<b>108</b>
3.P3.2.1 Difracción de Rayos X	108
3.P3.2.2 Espectroscopia Mössbauer	110
<b>3.P3.3 PROPIEDADES MAGNETICAS DE AGREGADOS DE NANOFERRITAS EN MATRICES POROSAS DE HEMATITA CON FORMA ACICULAR</b>	<b>116</b>

3.P3.3.1 Medidas de Magnetización en Función del Campo Aplicado	116
3.P3.3.2 Curvas de Magnetización a Bajo Campo en Función de la Temperatura Enfriando sin Campo (ZFC) y con Campo (FC)	123
3.P3.3.3 Medidas de Susceptibilidad AC	129
<b>3.P3.4 MEDIDAS DE RELAXIVIDAD O RELAJACIÓN PROTONICA</b>	<b>137</b>
<b>3.P3.5 CITOTOXICIDAD Y ESTABILIDAD DE NANOPARTICULAS EN MEDIO BIOLOGICO</b>	<b>140</b>
<b>3.P3.6 CONCLUSIONES</b>	<b>143</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>145</b>
<b>CONCLUSIONES GENERALES</b>	<b>147</b>
<b>APENDICES</b>	<b>151</b>
<b>PUBLICACIONES</b>	<b>160</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	

## INTRODUCCIÓN

Ferritas que cristalizan con la estructura tipo espinela ( $AFe_2O_4$ ,  $A = Fe, Mn, Ni, Cu, Co$ , etc) pueden ser consideradas como uno de los materiales magnéticos más importantes. Estos materiales se utilizan en numerosos dispositivos magnéticos y electrónicos debido a su alta permeabilidad magnética y bajas pérdidas.<sup>1</sup> Además, las ferritas en forma de nanopartículas (que en este trabajo de tesis vamos a denominar como nanoferritas) debido a que exhiben propiedades magnéticas y magnetoeléctricas asociadas a fenómenos de superficie, efectos de tamaño finito, fenómenos colectivos y propiedades de transporte inusuales,<sup>2,3</sup> están siendo ampliamente estudiadas debido a su posible explotación comercial en otra serie de aplicaciones tales como magnetoóptica,<sup>4</sup> ferrofluidos,<sup>5</sup> espintrónica,<sup>6</sup> separación química asistida magnéticamente tanto en medio acuoso como orgánico,<sup>7</sup> y aplicaciones biomédicas.<sup>8</sup> Incluso las nanoferritas despiertan un elevado interés en aplicaciones no relacionadas con sus propiedades magnéticas o magnetoeléctricas como por ejemplo ánodos para baterías de ion Litio,<sup>9</sup> y sobre todo como catalizadores, como adsorbentes para eliminar gases tóxicos o como sensores de gases.<sup>10-13</sup>

El origen de la amplia funcionalidad magnética de las nanoferritas radica en que sus propiedades magnéticas dependen fuertemente tanto de su composición química como de la manera en la que los cationes se distribuyen en la estructura tipo espinela. La estructura tipo espinela está basada en una disposición cúbica centrada en las caras de los átomos de oxígeno, en la que los cationes llenan los huecos tetraédricos (A) u octaédricos (B) dejados por los átomos de oxígeno. Más concretamente, existen 32 sitios octaédricos de los cuales 16 están ocupados y 64 sitios tetraédricos de los cuales únicamente 8 están ocupados. Los compuestos de este tipo pueden cristalizar de acuerdo a una estructura espinela normal, inversa o incluso una mezcla de ambas. En una espinela normal los iones

$\text{Fe}^{3+}$  ocupan los huecos octaédricos mientras que los iones  $\text{M}^{2+}$  ocupan los tetraédricos. En el caso de la espinela inversa los huecos octaédricos están ocupados por todos los iones  $\text{M}^{2+}$  y la mitad de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  mientras que los tetraédricos están ocupados por la otra mitad de los iones  $\text{Fe}^{3+}$ . En el caso de la maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) que cristaliza también en forma de espinela todos los cationes son de  $\text{Fe}^{3+}$  aunque la estructura lo compensa con vacantes que se distribuyen en las posiciones octaédricas (Apéndice II)

De todas las aplicaciones de las ferritas mencionadas anteriormente, en este trabajo de tesis nos centramos en aquellas que conllevan fundamentalmente el uso de nanoferritas de un tamaño de partícula por debajo del cual se observan fenómenos de relajación superparamagnética a temperatura ambiente (aplicaciones fundamentalmente relacionadas con el campo de la separación magnética de compuestos disueltos en medio acuoso o en líquidos orgánicos y aplicaciones en biomedicina). En aplicaciones relacionadas con almacenamiento de datos, las partículas deben poseer un estado magnético estable frente a la agitación térmica, capaz de ser cambiado mediante la aplicación de una señal (bit de información). En el caso de aplicaciones asociadas con la separación magnética de compuestos y la biomedicina, es preferible utilizar partículas que presentan fenómenos de relajación superparamagnética a temperatura ambiente (baja o nula remanencia junto con alta susceptibilidad, esto es, buena respuesta magnética). Como explicaremos más adelante, ya que el comportamiento superparamagnético depende del tiempo de medida, lo más correcto es hablar en la gran mayoría de los casos de partículas que presentan fenómenos de relajación superparamagnética por la acción de la agitación térmica, que relaja rápidamente los momentos. De hecho esta es una de las dos razones por la que en este trabajo de tesis hablamos de fenómenos de relajación superparamagnética. La otra razón es que, como también veremos más adelante, en los sistemas aquí estudiados la interacción dipolar debe ser tenida en cuenta en el estudio de su respuesta magnética (de hecho en una de las aplicaciones lo que buscamos es incrementarla

significativamente). Hablando de manera estricta un sistema determinado sólo podría presentar un comportamiento superparamagnético ideal en ausencia de interacciones. Así pues, cuando nos referimos a sistemas superparamagnéticos, el lector de este trabajo de Tesis debería considerar, que lo que queremos decir es sistemas que presentan fenómenos de relajación superparamagnética.

De manera más concreta en esta tesis nos centramos en el estudio de sistemas en los que las nanoferritas se encuentran dispersas en una matriz. Estos composites han generado un fuerte interés durante la última década. Las nanoferritas superparamagnéticas implementan al composite con la apropiada funcionalidad magnética (vectorización, separación, monitorización, calentamiento), mientras que las matrices mejoran la estabilidad (sedimentación, apantallamiento), la funcionalidad química y la compatibilidad química. Así pues, los composites que presentan fenómenos de relajación superparamagnética representan un buen ejemplo de cómo la adecuada combinación de al menos dos elementos puede solucionar o ayudar a comprender problemas de tipo básico o aplicado. Las matrices actualmente utilizadas se pueden clasificar en dos grupos: orgánicas e inorgánicas. Las matrices orgánicas tales como liposomas, micelas y microcápsulas imparten alta funcionalidad. No obstante estas matrices presentan alta sensibilidad a los factores externos, como son la acidez o alcalinidad del medio, variaciones de la temperatura, contaminación o ataques microbianos.<sup>14</sup> Por otro lado las matrices inorgánicas aunque más difíciles de funcionalizar tienen una alta resistencia a las variaciones de la temperatura y del pH, además de ser inmunes a los ataques por microorganismos.<sup>15</sup>

El interés básico de los composites magnéticos radica en que su comportamiento magnético puede variar significativamente con el tamaño de las nanopartículas magnéticas dispersas en su interior (espinelas magnéticas), la cantidad de nanopartículas magnéticas (interacción nanopartícula-nanopartícula) y la interacción entre las nanopartículas y las matrices. Cuando el tamaño de las

partículas magnéticas se hace comparable (tamaño nanométrico) a la longitud de algunos fenómenos relevantes, como la anchura de la pared de dominios o la longitud de intercambio magnético, es lógico pensar que el comportamiento magnético debe ser diferente al del material masivo.<sup>16</sup> Las propiedades de los materiales que contienen nanopartículas magnéticas es también lógico pensar que deben ser el resultado de las propiedades intrínsecas (individuales) de las nanopartículas (estas propiedades pueden estar fuertemente influenciadas por su elevada superficie) y de las interacciones entre dichas nanopartículas especialmente en sistemas con un alto contenido de nanopartículas.<sup>17</sup> Por ejemplo, la magnitud del momento magnético por átomo en metales ferromagnéticos puede cambiar drásticamente como resultado de la menor coordinación de los átomos de superficie.<sup>18,19</sup> Sin embargo, en compuestos iónicos es de esperar que el momento magnético de cada ión sea menos sensible a su localización (i.e. proximidad a la superficie) dado que la distribución de los electrones de valencia está altamente localizada. No obstante, la orientación de cada momento se puede ver significativamente alterada por la presencia de interacciones de intercambio asociadas con la coordinación reducida de los iones presentes en la superficie. Esto puede resultar en una configuración de espines desordenada en la superficie y un momento magnético menor que el del material masivo.<sup>20-24</sup>

En este trabajo de tesis estamos fundamentalmente interesados en composites que contienen nanoferritas de un tamaño de partícula por debajo del cual se observan fenómenos de relajación superparamagnética a temperatura ambiente. El primer aspecto del superparamagnetismo a destacar es que es un efecto de tamaño finito. Frenkel y Dorfmann fueron los primeros autores en predecir que una partícula de un material ferromagnético por debajo de un volumen crítico no puede formar más de un dominio magnético, y debería ser descrita como un monodominio.<sup>25</sup> El radio crítico,  $r_c$ , por debajo del cual una partícula magnética se comporta como un monodominio viene dado por la expresión:

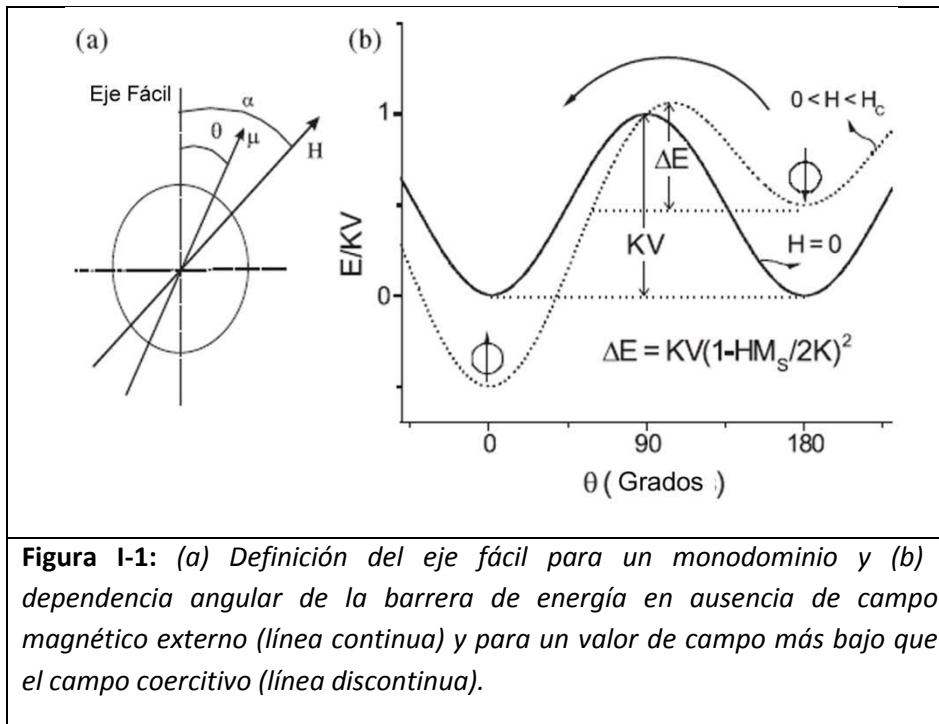
$$r_c \approx 9 \frac{(AK)^{1/2}}{\mu_0 M_s^2} \quad (\text{Ecuación I-1})$$

donde  $A$  es la constante de canje,  $K$  una constante de anisotropía uniaxial efectiva,  $\mu_0$  es la permitividad magnética y  $M_s$  es la magnetización de saturación por unidad de volumen.<sup>26</sup> En materiales típicos los diámetros pueden oscilar desde 10 nm a 1000 nm. Por ejemplo,  $r_c$  para el Fe metálico es del orden de 15 nm, para maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) es del orden de 30-40 nm mientras para una aleación  $\text{SmCo}_5$  es del orden de 750 nm.<sup>27</sup> Las propiedades magnéticas de una distribución de partículas monodominio se suele estudiar encuadrada en la teoría superparamagnética, nombre acuñado por Bean y Livingston,<sup>28</sup> por analogía con los sistemas paramagnéticos. La teoría superparamagnética considera que todos los momentos magnéticos dentro de la partícula rotan coherentemente, es decir, el momento magnético puede ser representado por un vector clásico único, con magnitud  $\mu = \mu_{\text{at}}N$  donde  $\mu_{\text{at}}$  es el momento magnético del átomo y  $N$  es el número de átomos magnéticos que forman parte de la partícula. La suposición más simple es considerar una constante de anisotropía uniaxial efectiva,  $K$ , que conduce a una barrera de energía para la rotación de la magnetización la cual es proporcional a  $KV$ , donde  $V$  es el volumen de la partícula monodominio. El término anisotropía magnética básicamente es utilizado para describir la dependencia de la energía interna con la dirección de la magnetización espontánea, creando por tanto direcciones o ejes de fácil y difícil magnetización. Para una partícula monodominio con anisotropía uniaxial la energía magnética puede ser estimada mediante la expresión:

$$E_B = KV \sin^2 \theta - \mu H \cos(\alpha - \theta) \quad (\text{Ecuación I-2})$$

donde, como se ilustra en la Figura I-1,  $\theta$  es el ángulo entre el momento magnético de la partícula,  $\mu$ , y el eje fácil ( $\alpha$  entre el campo aplicado y el eje fácil).  $KV$  es la barrera de energía que separa ambos estados de equilibrio a campo cero,  $\theta = 0$  y  $\pi$ , y  $H$  es el campo aplicado. En ausencia de una perturbación externa, el

momento magnético de la partícula puede residir en cualquier de los dos estados de equilibrio.



**Figura I-1:** (a) Definición del eje fácil para un monodominio y (b) dependencia angular de la barrera de energía en ausencia de campo magnético externo (línea continua) y para un valor de campo más bajo que el campo coercitivo (línea discontinua).

La relajación de la magnetización de estas partículas puede ser descrita por una ley tipo Arrhenius:

$$M(t) = M_0 \exp(-t/\tau) \quad (\text{Ecuación I-3})$$

donde  $M_0$  es la magnetización inicial y  $\tau$  es el tiempo de relajación característico. Dicho tiempo de relajación es una función de la barrera de energía y la temperatura y constituye la ampliamente conocida como ecuación de Néel-Brown:<sup>29,30</sup>

$$\tau = \tau_0 \exp(E_B/k_B T) = \tau_0 \exp(KV/k_B T) \quad (\text{Ecuación I-4})$$

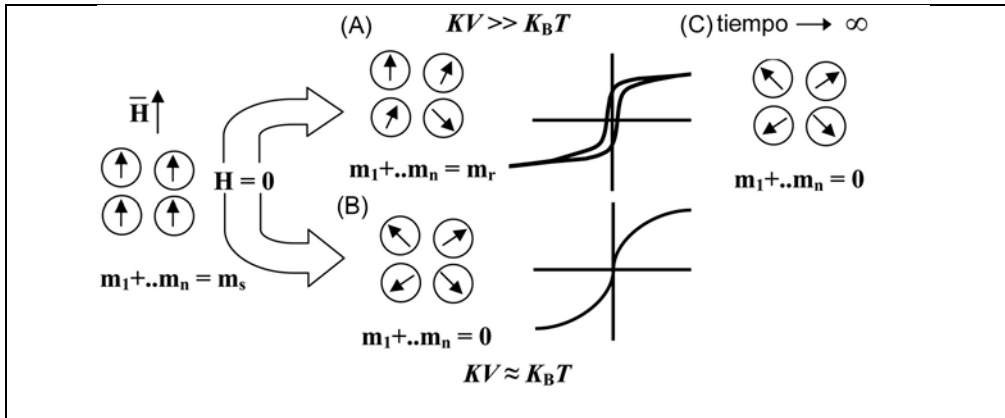
donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann, y  $\tau_0$  es inversamente proporcional a la frecuencia de salto de los momentos magnéticos entre las direcciones opuestas

de los ejes de fácil imanación y por simplicidad se asume que es constante ( $\tau_0$  varía entre  $10^{-9}$  y  $10^{-10}$  s). Es importante mencionar que la aportación de Brown a la expresión para el tiempo de relajación radica en que la generalizó para el caso de cualquier tipo de anisotropía.

Desde el punto de vista práctico la Ecuación I-4 aparece en forma lineal tomando la forma:

$$T \ln \tau = T \ln \tau_0 + \frac{KV}{k_B} \quad (\text{Ecuación I-5})$$

En el marco de la teoría superparamagnética es fácil explicar cuándo en un monodominio se produce el efecto superparamagnético. Para que una partícula monodominio de volumen,  $V$ , mantenga su polarización magnética frente a la agitación térmica es necesario que su energía de anisotropía magnética,  $KV$ , sea significativamente mayor que la energía térmica  $k_B T$ . Néel en el año 1949,<sup>29</sup> ya apuntó que cuando una partícula es suficientemente pequeña las fluctuaciones térmicas son capaces de invertir espontáneamente la dirección de la magnetización incluso en ausencia de un campo magnético aplicado. Este fenómeno por analogía con el comportamiento paramagnético de átomos es lo que se conoce como efecto superparamagnético (Figura I-2). La temperatura que divide ambos regímenes (el bloqueado del no bloqueado) es la temperatura de bloqueo,  $T_B$ , y depende del tiempo de medida. La ventana de tiempos experimentales,  $\tau_M$ , puede variar desde tiempos relativamente largos (100 s para medidas de magnetización en función del campo aplicado llevadas a cabo por ejemplo en magnetómetro de muestra vibrante) a tiempos relativamente cortos ( $10^{-8}$  s para Mössbauer). Si  $\tau_M \gg \tau$  la relajación es rápida lo que permite que el sistema alcance su equilibrio termodinámico. Si por el contrario  $\tau \gg \tau_M$  la relajación transcurre muy lentamente y el sistema está bloqueado.



**Figura I-2:** Representación esquemática del efecto superparamagnético en ausencia de interacciones entre partículas. Después de aplicar un campo magnético suficientemente intenso todos los momentos se alinean con el campo (suponiendo que no hay fenómenos de desorden superficial típicos de nanoferritas con estructuras desordenadas) y el momento magnético alcanza su valor más alto. Una vez desconectado el campo dos situaciones pueden ocurrir. En la situación mostrada en la parte de arriba (A) la energía térmica ( $k_B T$ ) no es suficiente para remontar la barrera impuesta por la energía de anisotropía ( $KV$ ) y una memoria magnética es establecida. La suma de momentos magnéticos se iguala a la llamada remanencia (experimentalmente el típico ciclo de histéresis es observado). En la situación mostrada abajo (B) la energía térmica ( $k_B T$ ) es suficiente para remontar la barrera impuesta por la energía de anisotropía ( $KV$ ) en un intervalo de tiempo “suficientemente rápido” y no se observa memoria magnética (efecto superparamagnético). Esto se traduce en que el momento magnético promedia a cero (experimentalmente observamos reversibilidad, no hay histéresis). Como mencionamos en el texto los dos escenarios mostrados en la Figura son dependientes del tiempo de medida (técnica experimental empleada). Es importante mencionar que si se dejase cualquier sistema sin perturbar por suficiente tiempo (digamos años) la energía térmica relajaría dicho sistema a sus condiciones de equilibrio termodinámico (Escenario mostrado en C). Todos los momentos por la acción de la energía térmica apuntarían a sus respectivos ejes fáciles y promedarían a cero porque los monodominios están orientados al azar (pérdida de información en un disco duro se estima en unos 10 años de promedio actualmente). El criterio típico para grabación es que  $KV/k_B T$  sea mayor de 50-80.<sup>31</sup>

Volviendo a la Ecuación I-2, ésta representa el caso general de la energía magnética de un monodominio. Es interesante, sin embargo, desarrollarla para el caso superparamagnético ideal (comportamiento como un paramagnético), es decir, para el caso en el que  $KV \ll k_b T$ . En este caso como  $KV \ll k_b T$  todos los momentos apuntan a su eje fácil es decir el ángulo entre el eje fácil y el momento magnético es cero y por tanto la ecuación I-2 se convierte en:

$$E_B = -\mu H \cos \theta \quad (\text{Ecuación I-6})$$

donde  $\theta$  es el ángulo que forma el vector momento magnético de la partícula (o su eje fácil) y el campo  $H$ . A partir de esta expresión y teniendo en cuenta el efecto de la temperatura (desarrollo de Langevin) se puede expresar el momento magnético como:

$$M = n\mu \left[ \text{Coth} \left( \frac{\mu H}{k_b T} \right) - \left( \frac{k_b T}{\mu H} \right) \right] = n\mu L \left( \frac{\mu H}{k_b T} \right) \quad (\text{Ecuación I-7})$$

donde  $L$  representa la función de Langevin que puede ser expandida en serie y en el caso de altas temperaturas y bajo campo (régimen de Curie) se puede truncar al primer término y expresarla como:

$$M = \frac{N\mu^2 H}{3k_b T} \quad (\text{Ecuación I-8})$$

o en términos de susceptibilidad,  $\chi$

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3k_b T} \quad (\text{Ecuación I-9})$$

Es importante señalar, como veremos frecuentemente que las condiciones implícitas para estimar las Ecuaciones I-8 e I-9 se pueden cumplir en esta tesis en el caso de las medidas a bajo campo, tanto en estáticas (ZFC, FC, M vs H a bajo campo) como dinámicas (susceptibilidad AC), donde  $\chi$  responde linealmente.

Las figuras I-1 e I-2 representan el caso de sistemas diluidos en los que el comportamiento magnético sólo depende de las propiedades magnéticas de las

partículas individuales. Sin embargo, los sistemas a estudiar en esta Tesis son composites con un bajo contenido de material magnético. En particular, en un caso son sistemas utilizados en separación química en los que una adecuada respuesta magnética es necesaria. Si diluimos mucho se tardaría mucho tiempo en separar el composite de la fase líquida con los típicos imanes comerciales y no sería de utilidad práctica. Por otro lado, como se describirá de forma más detallada en el Capítulo 3, en otro de los sistemas estudiados la agregación es esencial para producir agentes de contraste para imagen por resonancia con una excelente capacidad de contraste. Así pues es de esperar que el comportamiento magnético de los composites preparados en esta Tesis sea el resultado de la energía de anisotropía y del acoplamiento con sus vecinos.

Las interacciones entre nanopartículas pueden modificar la dinámica de los composites preparados. En primer lugar pueden afectar la altura de la barrera de energía y por tanto el tiempo de relajación. En segundo lugar la barrera de energía puede evolucionar a medida que el sistema se relaja. Finalmente si la magnitud de las interacciones es alta pueden incluso generar un estado magnético colectivo de naturaleza similar al estado vítreo a temperaturas bajas.<sup>2,32,33</sup> Las principales interacciones que se pueden presentar en sistemas granulares (como son los preparados para esta tesis) son:<sup>27</sup> a) interacciones dipolo-dipolo las cuales siempre existen; b) interacciones de intercambio a través de la superficie de las partículas que están en contacto; y c) interacciones de superintercambio a través de matrices aislantes vía átomos o iones (ej. oxígeno) que pueden darse cuando la matriz forma un enlace entre dos partículas magnéticas. Las interacciones RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida) sólo se dan cuando el núcleo y la matriz son metálicos. Todo este tipo de interacciones hace que la modelización de la respuesta magnética de estos materiales llegue a ser compleja, incluso en el caso de sistemas en los que la respuesta magnética surge de una contribución de la respuesta individual e interacciones dipolo-dipolo. Así pues, modelos basados en diferentes tipos de aproximaciones de campo medio predicen o bien un

aumento o bien una disminución de la temperatura de bloqueo,  $T_B$ , con el aumento de las interacciones dipolares.<sup>34-36</sup> Morup atribuye esta aparente contradicción a la magnitud de las interacciones dipolares que pueden promover una transición a una “fase vítrea”.<sup>37</sup> Como veremos en lo sucesivo con más detalle, nuestros sistemas, al menos en el rango de temperaturas de interés, parecen comportarse como sistemas en los que la respuesta magnética es contribución de la respuesta individual y de interacciones dipolares de magnitud débil o media. Es importante señalar que el rango de temperaturas de interés en nuestro caso abarca temperaturas próximas a la ambiente. La ambiente es la temperatura en la cual operan los separadores magnéticos y los agentes de contraste.

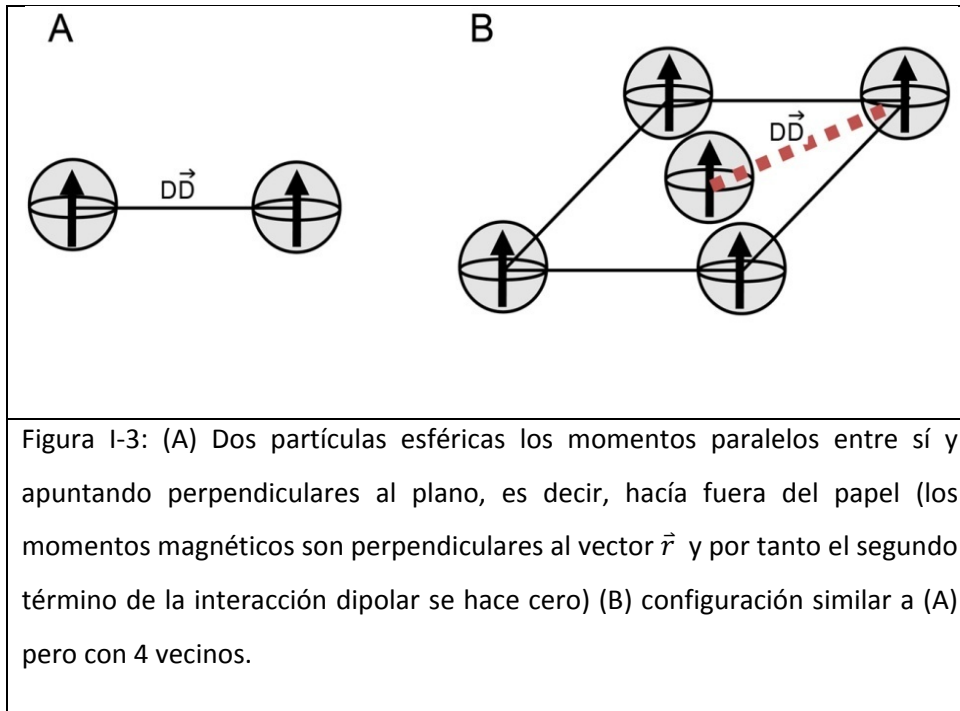
La energía de interacción dipolar,  $E_d$ , entre dos dipolos magnéticos con momentos  $\vec{m}_1$  y  $\vec{m}_2$  separados por un vector  $\vec{D}$  viene dada por la expresión:<sup>38</sup>

$$E_d = (\mu_0/4\pi D^3) [\vec{m}_1 \vec{m}_2 - (3/D^2)(\vec{m}_1 \vec{D})(\vec{m}_2 \vec{D})] \quad (\text{Ecuación I-10})$$

Antes de pasar a comentar en más detalle esta expresión simplemente mencionar que el vector  $\vec{D}$  suele aparecer en la bibliografía como vector  $\vec{r}$ . Sin embargo,  $r$  lo vamos a utilizar frecuentemente referido al radio de las partículas. Por tanto, hemos preferido que aparezca como  $D$  (distancia).

La primera reflexión que surge de la Ecuación I-10 es que esta interacción es de largo alcance y anisotrópica en naturaleza. Se puede estimar fácilmente la magnitud de la energía dipolar de dos momentos paralelos con  $\vec{m}_1$  y  $\vec{m}_2 \approx 1 \mu_B$  (magnetones de Bohr) y separados por  $D \approx 0.1$  nm. El valor es de  $\approx 10^{-23}$  J, o su equivalente en temperatura (1 K). Frecuentemente  $E_d$  se expresa en términos de temperatura simplemente usando la expresión  $E_d/k_B$ . Para nanopartículas magnéticas monodominio en las que el momento magnético es del orden de  $10^3$ - $10^5 \mu_B$  la energía puede adquirir valores de unas decenas de Kelvins. Por ejemplo,  $E_d/k_B$  es  $\approx 45$  K para dos partículas esféricas con la configuración mostrada en la Figura I-3A con un momento magnético,  $m$ , de  $5000 \mu_B$  ( $\approx$  partícula de 6 nm de

maghemita suponiendo momento similar al material masivo y una densidad de  $5 \text{ g cm}^{-3}$ ) y una distancia,  $D$ , centro a centro de  $7 \text{ nm}$ . Lógicamente, si se tiene en cuenta la contribución de más de 1 nanopartícula vecina el valor es más alto.<sup>27</sup> Por ejemplo,  $E_d/k_B$  es  $\approx 180 \text{ K}$  (4 veces el de 1 vecino) en el caso de 4 primeros vecinos con la configuración plano cuadrada y las mismas condiciones que las mencionadas para un vecino (Figura I3-B).



En el caso más general la energía de interacción dipolar se puede expresar mediante la ecuación:<sup>39</sup>

$$E_d = \alpha \mu^2 / D^3 \quad (\text{Ecuación I-11})$$

donde  $\alpha$  es simplemente una constante que incluye la suma de todas las orientaciones posibles (término referido a los productos escalares que aparecen en la Ecuación I-11).

Mencionadas ya las razones por las que son importantes los composites que presentan fenómenos de relajación superparamagnéticos; desde un punto de vista básico pasamos a resumir su importancia en aplicaciones en separación y en biomedicina. La separación magnética de compuestos disueltos en líquidos orgánicos o acuosos es especialmente adecuada en el campo de la catálisis y biocatálisis (fundamentalmente enzimas).<sup>7</sup> Esta técnica es más rápida y más económica que los métodos de centrifugación y filtración para la recuperación/separación de compuestos, especialmente cuando los compuestos superparamagnéticos se preparan en el rango submicrométrico. Por ejemplo, catalizadores de paladio insertados en un carbón magnético con porosidad altamente accesible, muestran elevada actividad y estabilidad para la hidrogenación de octano siendo fácilmente recuperados mediante la aplicación de un campo magnético.<sup>40</sup>

La nanotecnología y la nanociencia están permitiendo a físicos, químicos, biólogos, ingenieros y médicos trabajar a nivel molecular y celular con el fin último de producir beneficios en la salud del ser humano.<sup>41</sup> Aplicaciones reales de los materiales nanoparticulados en medicina son todavía escasas en la actualidad. No obstante, las propiedades únicas de estos materiales cuando se comparan con las del material masivo sugieren un futuro (o quizá ya un presente) prometedor. En este tipo de aplicaciones se requiere rapidez y alta sensibilidad ya que muchos de los procesos biológicos son no lineales y especialmente rápidos.<sup>42</sup> Por ejemplo, un gen puede ser expresado por un periodo corto de tiempo, en un sitio específico y en poca cantidad. La utilización de nanoferritas embebidas en matrices podría mejorar la eficiencia de estos procesos. Por otro lado, nanoferritas pueden ser utilizadas en aplicaciones terapéuticas. La síntesis de nuevos compuestos ha conducido a una fuerte demanda de vectores capaces de proteger, transportar y depositar de manera selectiva dichos compuestos.<sup>43,44</sup> La ventaja de utiliza nanoferritas es que el sistema puede ser localizado mediante el empleo de campos magnéticos.<sup>45</sup> Además, las nanoferritas pueden ser utilizadas

para erradicación de tumores mediante el calentamiento (hipertermia) que se produce cuando materiales magnéticos con baja conductividad eléctrica son colocados en un campo magnético AC externo.<sup>46,47</sup> Finalmente, pueden ser utilizados como agentes de contraste en imagen por resonancia, que a continuación explicamos de una manera más detallada, pues alguno de los composites preparados en este trabajo podría ser utilizado como tal.

La técnica de MRI (imagen mediante resonancia magnética nuclear) se ha convertido en una técnica muy importante en el campo de la investigación biomédica y biofísica. Por ejemplo en la página web de la academia sueca que otorga los premios Nobel se puede ver el discurso del premio Nobel Paul C. Lauterbur<sup>†</sup> en el año 2005. El núcleo de un átomo está compuesto de un número de protones y neutrones. Puesto que las partículas atómicas se agrupan en pares que rotan en diferentes direcciones, átomos con un número par de protones y neutrones presentan espín nulo. Por otro lado, núcleos con número impar tales como los de  $H^1$ ,  $F^{19}$  o  $P^{31}$ , sí muestran un valor no cero del espín. Entre las sustancias que hay en el cuerpo humano que son importante para MRI ( $H^1$ ,  $F^{19}$  o  $P^{31}$ ), el  $H^1$  ( $H_2O$ ) es el que con diferencia da la señal más fuerte pues se encuentra en los tejidos y órganos en gran cantidad.

Todo objeto al que se le puede inducir una oscilación, oscila más eficientemente (relación amplitud/fuerza maximizada) bajo la influencia de una fuerza aplicada a la misma frecuencia que la frecuencia natural de resonancia del objeto (clásico ejemplo del niño en un columpio). Un efecto de resonancia similar ocurre cuando los núcleos son sometidos a ondas de radiofrecuencia iguales a su frecuencia de vibración. Así pues, cuando núcleos de elementos con espín no cero son colocados en un campo magnético externo homogéneo se alinean con la dirección del campo. Cuando un campo magnético adicional es aplicado en la dirección perpendicular y a la frecuencia natural del sistema (frecuencia de Larmor), los núcleos se alejan de su dirección de equilibrio y precesionan alrededor de la dirección del campo magnético. Durante este desplazamiento de

la orientación de equilibrio los núcleos absorben energía. Cuando la señal de radio frecuencia es removida, los núcleos se reorientan en la dirección del campo magnético homogéneo. La constante de tiempo que describe el movimiento de retorno de un grupo de núcleos hacia la dirección del campo, o dirección longitudinal, se conoce como tiempo de relajación longitudinal o de espín-red,  $T_1$ . Dado que la fuerza del campo magnético local no es homogénea debido a la presencia de átomos vecinos, los núcleos precesionan a frecuencias ligeramente diferentes. Esto produce un desfase entre ellos por lo que, aunque aún rotando, los núcleos rápidamente adoptan diferentes orientaciones en el espacio. Se produce así una fuerte interferencia en las señales de resonancia emitidas desde los núcleos, lo que resulta en un rápido decaimiento de la señal recibida. La constante de tiempo que describe este proceso es conocida como tiempo de relajación transversal o de espín-espín,  $T_2$ .  $T_1$  y  $T_2$  dependen de la temperatura, la fuerza del campo magnético y la naturaleza del compuesto químico al cual el átomo está enlazado. En el caso de agentes de contraste se suele expresar su capacidad por su relaxividad (inversas de los tiempos de relajación) donde  $r_1 = 1/T_1$  y  $r_2 = 1/T_2$ .

El principio físico por el cual compuestos que presentan fenómenos de relajación superparamagnética son utilizados como agentes de contraste en MRI es el cambio en el tiempo de relajación de núcleos adyacentes (protones del solvente) a dichos compuestos. Los compuestos superparamagnéticos fueron utilizados por primera vez como agentes de contraste hace unas dos décadas,<sup>48</sup> y son fundamentalmente utilizados por su alta capacidad para acortar los tiempos de relajación  $T_2$  (altas relaxividades,  $r_2$ ). Básicamente, moléculas de agua cercanas a compuestos superparamagnéticos experimentan una fuerte variación en el campo magnético local, esto produce una más rápida pérdida de fase entre espines que después de ser excitados con un pulso adecuado permanecían en fase. De hecho lo que se busca en este tipo de agentes de contraste es altos valores de  $r_2$  y bajos valores de  $r_1$  (altos valores del cociente  $r_2/r_1$ ).<sup>49</sup> Los agentes comerciales que

existen en la actualidad presentan valores de  $r_2$  que oscilan entre 50-150  $\text{Fe mM}^{-1} \text{s}^{-1}$  y valores de  $r_2/r_1$  entre 3-7.<sup>49</sup>

En esta Tesis Doctoral nos centramos en el estudio (básico y aplicado) de sistemas en los que nanoferritas se encuentran dispersas en una matriz (aplicación en separación magnética y agentes de contraste). En el Capítulo 1 describimos la metodología experimental desarrollada para obtener los diferentes composites así como las técnicas de caracterización. En particular describimos la preparación de nanoferritas dispersas en matrices coloidales de sílice mediante una técnica de pirólisis de aerosoles líquidos. En muchas ocasiones la cantidad producida está limitada al volumen de reactor siendo su escalado a nivel industrial difícil de llevar a cabo. Los métodos de aerosoles tienen la ventaja de que son continuos y por tanto escalables. "Casting" es un anglicismo para describir un proceso a escala macroscópica que requiere necesariamente un molde rígido o blando. Cuando todo este proceso ocurre a escala nanométrica, el proceso es conocido como "nanocasting".<sup>50</sup> En el Capítulo 1 describimos como hemos utilizado las técnicas de nanocasting para producir matrices porosas de polímero y de carbón que posteriormente son infiltradas con nanoferritas. En el Capítulo 1 también describimos la metodología para la preparación de precursores (goetita,  $\alpha\text{-FeOOH}$  dopada) adecuados para la obtención de agregados de nanoferritas que presentan fenómenos de relajación superparamagnética embebidas en matrices porosas con forma acicular. Existen diversos métodos para la obtención de goetita mediante síntesis química.<sup>51-53</sup> En el presente trabajo hemos seguido el método en solución desarrollado por Pozas, Morales, Serna y Ocaña<sup>54</sup> aunque con variaciones relacionadas con el dispositivo experimental. El dopado de la goetita se ha llevado a cabo mediante ensamblajes de capas intercaladas de polielectrolitos y cationes. En particular nos basamos en un método basado en heteronucleación (adsorción del catión y posterior nucleación sobre la superficie del sustrato) y no en el típicamente empleado cuando se utilizan polielectrolitos que es la heterocoagulación (autoensamblado dirigido por fuerzas

electrostáticas),<sup>55</sup> pues entendemos conduce a recubrimientos más homogéneos. Finalmente, describimos de manera breve las técnicas experimentales utilizadas.

En el Capítulo 2 se describen las propiedades magnéticas de nanoferritas de óxido de hierro dispersas en matrices diamagnéticas con diferentes texturas (porosas y no porosas, porosas monomodales y bimodales) y composición química (sílice, carbón y polímeros) que pueden ser utilizadas en separación magnética de compuestos químicos. Las diferentes matrices nos permiten estudiar la influencia de parámetros tales como la composición química de la matriz y la textura en el comportamiento magnético de composites de interés comercial. El contenido en óxido de hierro referido al porcentaje en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se fijó en todos los casos a un valor próximo al 25% en peso (adecuada respuesta magnética a campos magnéticos externos originados por imanes comerciales de bajo coste). Para llevar a cabo el estudio en primer lugar se describen las condiciones de síntesis de los diferentes composites. Posteriormente, se describen las características microestructurales y cristaloquímicas de estos composites. Más tarde, se realiza una caracterización magnética detallada con el fin de determinar la respuesta magnética asociada a la propia nanopartícula magnética (individual) y aquella asociada a la interacción con otras nanopartículas (colectiva). En el presente trabajo la interacción entre las nanopartículas magnéticas a temperaturas en las que muestran fenómenos de relajación superparamagnética es estimada mediante un modelo de campo medio ISP (Interacting Superparamagnetic).<sup>56-58</sup> Este modelo es utilizado en sistemas constituidos por nanopartículas superparamagnéticas en las que se supone que las interacciones predominantes entre nanopartículas son de tipo dipolar. Este tipo de interacciones se pueden cuantificar mediante un parámetro,  $T^*$  ( $E_d/k_B$ ) que aparece dentro de la ecuación modificada de Langevin como una perturbación en la magnetización. Recordemos que estamos especialmente interesados en determinar la respuesta magnética en el rango de temperaturas que abarca temperaturas próximas a la ambiente. La ambiente es la temperatura en la cual operan los separadores magnéticos.

En el Capítulo 3 se describe la preparación de manera detallada de agregados de nanoferritas que presentan fenómenos de relajación superparamagnética embebidos en matrices porosas de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) con forma acicular, así como su caracterización y estudio de las propiedades magnéticas. Estos sistemas como veremos en el capítulo 3 constituyen un buen punto de partida para el desarrollo de nuevos agentes de contraste en imagen por resonancia magnética nuclear (MRI). En primer lugar el composite es púramente inorgánico y como veremos fundamentalmente compuesto de óxidos de hierro (mezcla de polimorfos y no de compuestos químicamente diferentes). En segundo lugar, tanto la porosidad como los agregados de nanoferritas superparamagnéticas y la matriz rígida de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  son generadas a partir de una única fase de óxido de hierro. Así pues, el tamaño de los agregados de nanoferritas no debería cambiar con el tiempo. Es de esperar también que las interacciones sean sólo significativas entre las nanoferritas que forman los agregados dentro de cada partícula uniaxial de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Finalmente, es de esperar que la naturaleza porosa de la matriz junto con su carácter hidrofílico favorezca el contacto entre los protones y los agregados que presentan fenómenos de relajación superparamagnética. Con la finalidad de analizar el origen de la respuesta magnética del material, incluidas interacciones entre nanoferritas y con la matriz porosa de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  que es antiferromagnética, hemos llevado a cabo medidas de magnetización en función de la temperatura con y sin campo magnético aplicado. Además, con el fin de obtener información más detallada de los procesos de relajación de las muestras hemos llevado a cabo medidas de susceptibilidad AC. Varios modelos han sido aplicados para determinar los tiempos característicos del sistema y deducir a través de ellos la validez de estos. De manera más concreta hemos utilizado modelos clásicos basados todos ellos en los conceptos de barreras de energía y de relajación tipo Néel (no interactuantes) o Néel modificados (interactuantes). Recordemos de nuevo que estamos especialmente interesados en determinar la respuesta magnética en el rango de temperaturas que abarca temperaturas

próximas a la ambiente. La ambiente es la temperatura en la cual operan los agentes de contraste.

## REFERENCIAS

---

- <sup>1</sup> L. J. Berchmans, R. K. Selvan Kumar, C. O. , Augustin , J. Magn. Mater. 2004, 279, 103.
- <sup>2</sup> X. Batlle, A. Labarta, J. Phys. D: Appl. Phys. 2002, 35, R15.
- <sup>3</sup> O. Iglesias, A. Labarta, X. Batlle, J. Nanosc. Nanotech. 2008, 8, 2761.
- <sup>4</sup> E. Tirosh, G. Shemer , G . Markovich, Chem. Mater. 2006, 18, 465.
- <sup>5</sup> R .E Rosenweig, Ferrohydrodynamics , Dover Publications ,1985.
- <sup>6</sup> U. Luders, A. Barthelemy, M. Bibes, K. Bouzehouane, S. Fusil, E . Jacquet, J .P. Contour, J .F Bobo, J. Fontcuberta, A. Fert , Adv. Mater, 2006, 18, 1733.
- <sup>7</sup> A.H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 1222.
- <sup>8</sup> S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet, J. Mater. Chem, 2004, 14, 2161.
- <sup>9</sup> R .K Selvan, N. Kalaiselvi, C.O Augustin ,C .H. Doh, Electrochem. Solid State Lett. 2006, 9, A390.
- <sup>10</sup> E. Manova, T. soncheva, D. Paneva , I. Mitov, K. Tenchev, L. Petrov, Appl. Catal. A. 2004, 277, 119.
- <sup>11</sup> C. S Hwang , N .C Wang, Mater. Chem. Phys , 2004, 88, 258.
- <sup>12</sup> S. Komarneni Tsuji, Y. Wada , Y. Tamaura, J. Mater. Chem. 1997, 7, 2339.
- <sup>13</sup> L. Satyanarayana, K. M. Reddy, S. V. Manorama , Mater. Chem. Phys. 2003, 82 , 21.
- <sup>14</sup> M. Arruebo, M.Galan, N. Navascues, C. Tellez, C. Marquina, M.R. Ibarra, J. Santamaria, Chem. Mater. 2006, 18, 1911.
- <sup>15</sup> H. Weatal, Biochim Biophys acta, 1970, 212, 1.
- <sup>16</sup> M. Brands, G. Dumpich, J. Appl. Phys, 2005, 98, 014309.
- <sup>17</sup> R. Komdaa , J. Magn. Mater., 1999, 200, 359.
- <sup>18</sup> I. Billas, A. Chatelain, W.A. de Heer, Science, 1994, 265, 1682.
- <sup>19</sup> I. Billas, A.Chatelain, W.A. de Heer, J. Magn. Mater, 1997, 168, 64.
- <sup>20</sup> R.H Kodama, A.E Berkowitz, E. McNiff , J. Foner, Phys. Rev. Lett, 1996, 77, 394.

- 
- <sup>21</sup> B. Martinez, X. Obradors , L.I. Balcells , A. Rovinet, C. Monty, Phys. Rev. Lett, 1998, 80, 181.
- <sup>22</sup> M.P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M.I. Montero, C.J. Serna, A. Roig Casas, B. Martinez, F. Sandiumenge, Chem. Mater, 1999, 11, 3058.
- <sup>23</sup> P. Tartaj, T. Gonzalez-Carreño, C.J. Serna, Adv. Mater., 2001, 13, 1620.
- <sup>24</sup> E. Tronc, D. Fiorani, M. Nogues, A.M. Testa, F. Lucari, F. D’Orazio, J.M. Greneche, W. Wernsdorfer, N. Galvez, C. Chaneac , D. Mailly, J.P. Jolivet, J. Magn. Mater, 2003, 262, 6.
- <sup>25</sup> J. Frenkel , J. Dorfman, Nature, 1930, 126, 274.
- <sup>26</sup> E. H. Frei, S. Shtrikman, D. Treves, Phys. Rev., 1957, 106, 446.
- <sup>27</sup> S. Bedanta, W. Kleeman, J. Phys. D: Appl. Phys, 2009, 42, 013001.
- <sup>28</sup> P. Bean , J.D. Livingston, J. Appl. Phys. 1959, 30, 120.
- <sup>29</sup> L. Néel, Ann. Geophys, 1949, 5, 99.
- <sup>30</sup> W. F. Brown, Phys. Rev. 1963, 130, 1677.
- <sup>31</sup> T. W. McDaniell, J. Phys: Condens. Matter. 2005, 17, R315.
- <sup>32</sup> M. Ulrich, J. Garcia-Otero, J. Rivas , A. Bunde , Phys. Rev. B 2003, 67, 024416.
- <sup>33</sup> J. O. Andersson, T. Jonsson , J. Mattsson, Phys. Rev. B ,1996, 54, 9912.
- <sup>34</sup> J .L. Dormann, L. Bessais , D. Fiorani , J. Phys. C: Solid State Phys, 1988, 21, 2015.
- <sup>35</sup> J .L. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Nogues, L. Lucari, F. D’Orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tronc , J. P.Jolivet, J. Magn. Mater, 1998, 187, L139.
- <sup>36</sup> S. Morup, E. Tronc, Phys. Rev. Lett, 1994, 72, 3278.
- <sup>37</sup> S. Morup , Europhys. Lett., 1994, 28, 671.
- <sup>38</sup> S. Blundell, 2001 Magnetism in Condensed Matter (New York: Oxford University Press) .
- <sup>39</sup> C. Kittel, Introducción a la Física del Estado Sólido, Wiley, New York, 1968.
- <sup>40</sup> A.-H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. Bönnermann, B.Splithoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer, F. Schüth, Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 4303.
- <sup>41</sup> C. M. Niemeyer, Angew. Chem. Int. Ed. 2001, 40, 4128.
- <sup>42</sup> E.T. Lagally, R.A. Mathies, J. Phys. D: Appl. Phys, 2004, 37, R245.

- 
- <sup>43</sup> K. Kostarelos, *Adv. Coll. Interf. Sci*, 2003, 106, 147.
- <sup>44</sup> D.A. Lavan, T. McGuire, R. Langer, *Nature Biotech*, 2003, 21, 1184.
- <sup>45</sup> Q.A. Pankhurst, A.J Connolly, S.K. Jones, Dobson, J. J. *Phys. D: Appl. Phys*, 2003, 36, R167.
- <sup>46</sup> P. Wust, B.Hildebrandt, G. Sreenivasa, B. Rau, J. Gellermann, H. Riess, R. Felix, P.M. Schlag, *Lancet Oncol*, 2002 , 3, 487.
- <sup>47</sup> I. Hilger, R. Hergt, W.A. Keiser, *IEE Proc. Nanobiotechnol.*, 2005,152, 33.
- <sup>48</sup> M. H. Mendonca, P. C. Lauterbur, *Magn. Resonance Imag.* 1986, 3, 328.
- <sup>49</sup> S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, R. N. Muller, *Chem. Rev.* 2008, 108, 2064.
- <sup>50</sup> R. Ryoo, S.H Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 7743.
- <sup>51</sup> C. Sudakar, G. Nagarajarao Subbama, T. R. Narayanan Kuttly, *J Mater. Chem*, 2002 12, 107.
- <sup>52</sup> Y. Katsumi, H. Kurokawa, H. Tosiharu, I. Kazuhiza, S. Hideaki, M. Tomohisa, K. Junichi, Y. Kogyo, Corp. Japan Patent JP, 1991. 157831.
- <sup>53</sup> R. Veich, J. Ilmer, A. Lenz, W. Richter, *J. Magn. Mater*,1999, 193, 279.
- <sup>54</sup> R. Pozas, M. Ocaña, M. P. Morales, C. J. Serna, *J. Colloids Interf. Sci.*, 2002 ,87, 254.
- <sup>55</sup> F. Caruso, *Adv. Mater.*, 2001, 13, 11.
- <sup>56</sup> P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto, F. Viani, M. Knobel , M. A. Novak, W.C. Nunez, *Phys, Rev. B*, 2001, 64, 144420.
- <sup>57</sup> C. Binns, M. J. Maher, Q. A. Pankhurst, D. Kechrakos, K. N. Trohidou, *Phys. Rev. B*, 2002, 66, 184413.
- <sup>58</sup> M. Knobel, W. C. Nunes, A. L. Brandl, J. M. Vargas, L. M. Socolovsky, D. Zanchet, *Physica B*, 2004, 354, 80.

**CAPÍTULO 1:**  
**MÉTODOS Y TÉCNICAS**  
**CARACTERIZACIÓN**



# CAPÍTULO 1: MÉTODOS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

## 1. MÉTODOS

### 1.1. PREPARACIÓN DE NANOFERRITAS EMBEBIDAS EN MATRICES DIAMAGNETICAS MEDIANTE PIRÓLISIS DE AEROSOLES

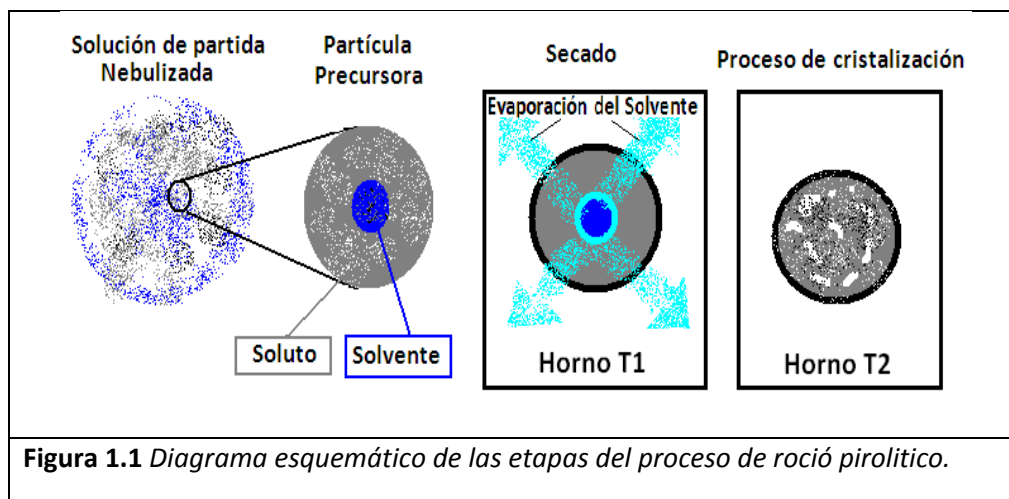
#### *1.1.1. Fundamentos de la Técnica de Pírolisis*

Existen diversidad de técnicas para producir partículas en un amplio rango de tamaños que van desde micrómetros hasta nanómetros.<sup>1-3</sup> Muchas de estas técnicas tienen el inconveniente de su posible escalado a nivel industrial o semi-industrial. Por ejemplo, en muchas ocasiones la cantidad producida está limitada al volumen de reactor siendo su escalado a nivel industrial difícil de llevar a cabo. Una propuesta para la solución a este problema ha sido la combinación de las técnicas en solución y térmicas mediante la introducción, en la parte inicial del proceso, de aerosoles obtenidos a partir de soluciones homogéneas que permiten una amplia variedad de componentes. Estas soluciones posteriormente se someten al proceso de precipitación y termólisis, consistente en separar el solvente del precipitado mediante reacciones endotérmicas, controlando condiciones de presión y temperatura en una sola etapa. En otras palabras, a partir de una solución homogénea, la técnica sólo necesita el control de las etapas de termólisis y sinterización para la formación de partículas inorgánicas.

En general, las técnicas que consisten en descomposición química mediante procesos térmicos son conocidas como pírolisis. En el caso del presente trabajo, la técnica es conocida como rocío pirolítico, nebulización-pírolisis o spray-pírolisis e incluye la producción de aerosoles a partir de una solución madre y un proceso posterior de pírolisis. Esta técnica tomó fuerza en los años 1970 y durante los años 1980,<sup>4,5</sup> no siendo retomada de forma generalizada hasta el final de los años 1990 cuando se demostró que además de ser simple, continua y por tanto

fácilmente escalable a nivel industrial era muy versátil. En concreto el detonante fue el trabajo del grupo de Brinker publicado en Nature en el año 1999 en el que demostraba que se podía utilizar para la obtención de materiales con porosidad controlada.<sup>6</sup> A modo de ejemplo del interés actual de esta técnica además del grupo de Brinker, los grupos de Suslick y Clement Sanchez están utilizando este tipo de métodos para la producción de materiales de interés en diferentes campos tecnológicos.<sup>7,8</sup>

Una de las principales ventajas que tienen las técnicas de pirolisis de aerosoles, radica en el proceso de romper la solución de partida en gotas independientes mediante la atomización, donde cada gota contiene la estequiometría y composición de la solución original. Luego, los procesos de formación de la partícula sólida producida por la termólisis afectan por igual a cada gota de forma independiente. Por consiguiente, cada una de las partículas sólidas contiene las mismas características en composición y estequiometría de la solución de partida. La microestructura de las partículas inorgánicas puede variar sutilmente dependiendo de las condiciones iniciales. Los procesos de precipitación interna de la gota producen partículas sólidas o huecas, con microporosidades en la superficie que dependen del volumen específico de la sal inorgánica y del solvente, como también de los procesos de descomposición y cristalización de la sal inorgánica. En la figura 1.1 , vemos de forma esquemática la variedad de posibilidades en el proceso de precipitación que afecta la morfología y microestructura de la partícula.

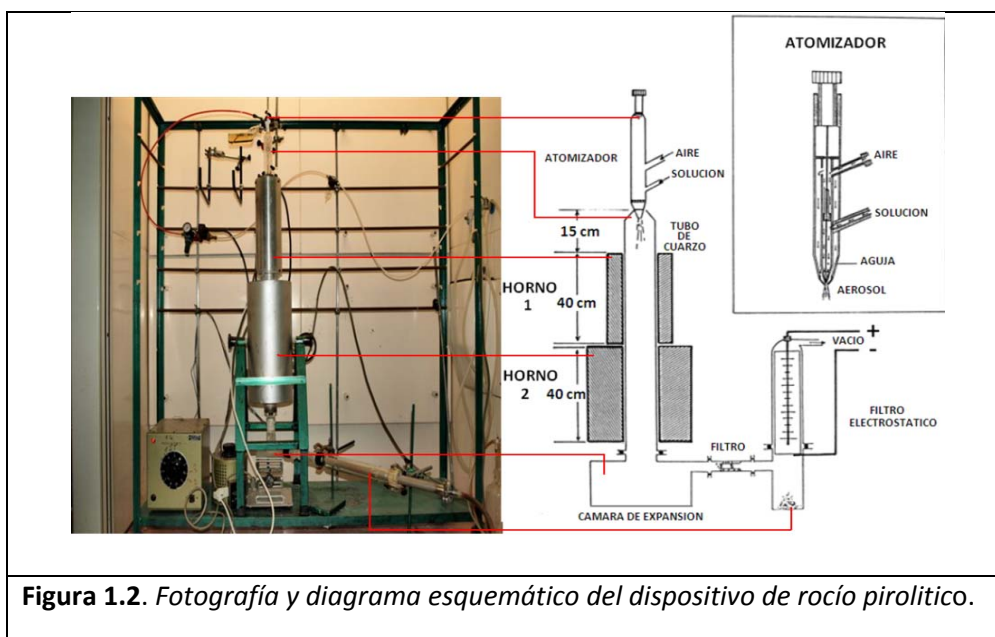


Entre las etapas de mayor relevancia en el proceso de pirólisis se encuentran las siguientes: *la preparación de la solución de partida o precursor, la atomización, la evaporación, el secado, la coagulación, la termólisis y la sinterización*. Una revisión excelente de esta técnica fue publicada por el grupo de Messing en Penn State en el año 1993.<sup>5</sup>

#### 1.1.2. Equipo Utilizado

En el presente trabajo, las muestras producidas mediante la técnica de spray pirólisis han sido obtenidas en el equipo diseñado y construido por la Dra. Teresita Carreño-González y el Dr. Carlos Serna, quienes lo patentaron con el número de patente española 9801401 bajo el título: “Sistema para la obtención de óxidos microcristalinos de tamaño controlado por pirólisis de aerosoles”, expedido en 1990. A partir de este modelo, se han producido una diversidad de materiales nanométricos o micrométricos con forma esférica<sup>9-13</sup> o ya más recientemente materiales magnéticos con diseños más refinados como son bolas huecas de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) recubiertas de sílice,<sup>14</sup> o nanopartículas metálicas dispersas en diferentes matrices mediante el uso de soluciones conteniendo apoferritina reconstruida.<sup>15</sup>

El dispositivo utilizado es mostrado en la Figura 1.2, junto con un diagrama esquemático. El equipo de spray pirólisis tiene una disposición vertical similar al diseño propuesto por Ruthner<sup>4</sup>. En la parte superior se instala el atomizador neumático, o nebulizador, donde el tamaño de la gota es controlado por el diámetro de la aguja de condensación y la distancia entre la boquilla de salida y la punta de la aguja. La velocidad de salida de la gota es calibrada por la presión de entrada y el diámetro de la boquilla de salida, obteniendo una velocidad promedio de 1.6 mL/min con una presión de aire de 1.7 kg cm<sup>2</sup>. El aerosol producido es direccionado mediante un tubo de cuarzo, material elegido por su poca reactividad y su resistencia a relativamente altas temperaturas.



**Figura 1.2.** Fotografía y diagrama esquemático del dispositivo de rocío pirólítico.

Este aerosol entra a un primer horno tubular, que se encuentra a una temperatura de 250°C, donde es sometido al proceso de secado descrito anteriormente. El tiempo de secado es el mismo tiempo de caída o de vuelo de las gotas, a lo largo de los 40 cm de longitud del horno 1. Una vez terminada la etapa de secado, se procede a la termólisis de las “gotas secas” en el horno 2, que se encuentra a una temperatura de 500 °C, produciéndose así las partículas sólidas, que finalmente son enfriadas y recolectadas mediante el uso de filtros metálicos.

## 1.2. PREPARACIÓN DE NANOFERRITAS EMBEBIDAS EN MATRICES DIAMAGNÉTICAS MEDIANTE NANOMOLDEO O NANOCASTING

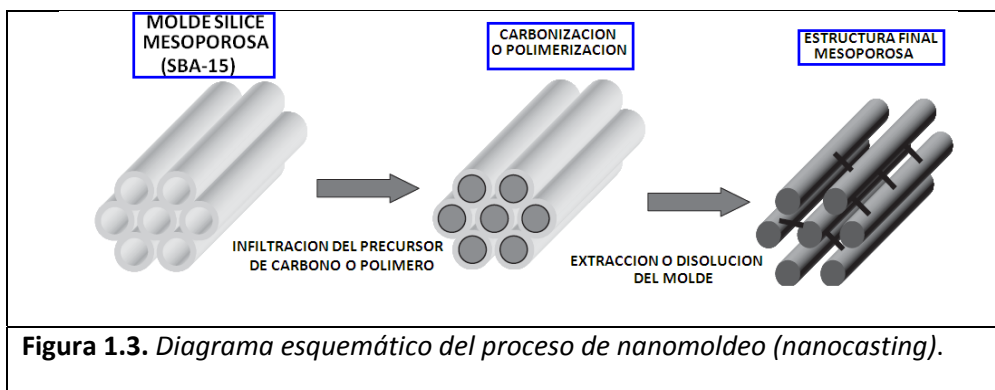
“Casting” es un anglicismo para describir un proceso a escala macroscópica, que requiere necesariamente un molde rígido o blando. Este molde se llena con otro material conocido como precursor que posteriormente, al remover el molde o plantilla, se obtiene como producto final el material del precursor con la forma “negativa” del molde. Cuando todo este proceso ocurre a escala nanométrica, el proceso es conocido como “nanocasting” o “nanotemplate”.

Los primeros moldes diseñados fueron los moldes blandos (Soft-templante), consistentes en cristales líquidos. Este tipo de moldes presenta una alta fragilidad cuando se desarrolla el llenado con el precursor. Los moldes rígidos (hard template) son más resistentes a su llenado con una gran variedad de precursores. Además, tienen mayor resistencia a las temperaturas de síntesis, llegándose a producir replicas “negativas” idénticas en mayores cantidades. El precursor de llenado también debe cumplir con ciertas condiciones básicas para el proceso del nanocasting. La primera condición es que se debe poder infiltrar en la estructura mesoporosa del molde. Por tanto, no pueden ser ni una fase gaseosa ni una fase líquida con alta solubilidad para evitar reducciones de volumen durante su solidificación y para que la réplica permanezca semejante al molde. La segunda condición es que el precursor no puede reaccionar con el molde tanto en el proceso de formación como en el de extracción.

El molde rígido más utilizado por su versatilidad es la sílice mesoporosa debido a que puede ser fabricado con diferentes formas (agujas, esferas, fibras o cilindros) y diferentes tamaños (obtención de matrices particuladas).<sup>16</sup> Otra ventaja adicional de las plantillas de sílice es su fácil extracción mediante su disolución en medio alcalino o en medio HF (lógicamente estaría restringido para el caso de sólidos que no se disuelven en medio alcalino o en medio, HF). Otro tipo de moldes muy utilizados son las membranas porosas de alúmina obtenidos por métodos electroquímicos,<sup>17</sup> que también pueden disolverse fácilmente. Estas

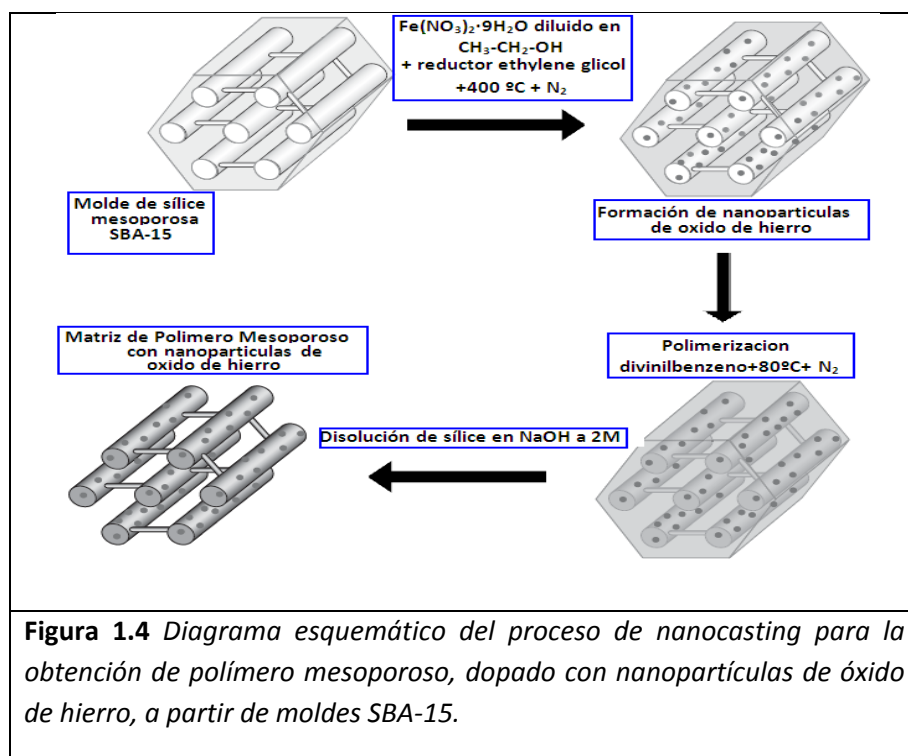
matrices aunque muy fáciles de producir tienen el inconveniente frente a las de sílice en su poca versatilidad cuando se trata de obtener matrices particuladas.

Los moldes de sílice son frecuentemente utilizados (como es el caso de esta tesis) para la producción de moldes de carbón y de polímeros siguiendo el protocolo desarrollado por los grupos de Ryoo (Carbon) y Yu (Polímero).<sup>18,19</sup> El proceso de nanocasting para producir este tipo de materiales porosos se lleva a cabo en varias etapas principales: la obtención del molde, el proceso de llenado con el precursor, polimerización, tratamiento térmico en atmósfera de  $N_2$  si es necesario (carbonización), y la extracción del molde, como se aprecia en la Figura 1.3. Entre los precursores de carbón, los más utilizados suelen ser la sacarosa,<sup>18</sup> el furfurilo,<sup>20</sup> resinas de fenoles<sup>21</sup> y pirirol.<sup>22</sup> En el caso de polímeros el precursor más utilizado es el divinilbenceno utilizando como iniciador para la polimerización el 1,1'-azobis(ciclohexano-carbonitrilo)



En este trabajo hemos utilizado composites magnéticos de nanoferritas embebidas en matrices de carbón y polímeros mesoporosos. Estos composites fueron producidos en el Instituto Nacional del Carbón (CSIC) por el grupo dirigido por el profesor Antonio Fuertes.<sup>20,23</sup> Los detalles específicos de la síntesis se dan en el Capítulo 2. Es importante mencionar que para la producción de composites magnéticos de nanoferritas embebidas en matrices de carbón y poliméricas se utilizaron como precursores el furfurilo y el divinilbenceno. A modo de ejemplo el procedimiento empleado para la producción de nanoferritas embebidas en

matrices poliméricas mesoporosas se representa de manera esquemática en la Figura 1.4. Es importante señalar que el composite magnético con matriz polimérica es hidrofóbico, de hecho puede ser utilizado para la extracción de sustancias disueltas en medios orgánicos como mostraremos a modo de ejemplo en el Capítulo 2.<sup>23</sup> Dado que nuestro interés en este tipo de composites utilizados en separación magnética es fundamentalmente el estudio de sus propiedades magnéticas, este tipo de composites lo hemos utilizado para conocer como influyen en las propiedades magnéticas: a) la naturaleza de la matriz (orgánica frente a inorgánica en el caso de carbón y sílice) y b) las propiedades texturales (la matriz se puede preparar con una distribución de tamaño de poros monomodal o bimodal). Simplemente mencionar que el carbón también es hidrofóbico pero puede ser fácilmente infiltrado con un polímero hidrofílico como es el clorometilestireno funcionalizado con grupos amonio cuaternarios.<sup>20</sup>



### **1.3. PREPARACIÓN DE NANOFERRITAS DE DIFERENTE COMPOSICIÓN QUÍMICA EMBEBIDAS EN MATRICES NANOMETRICAS CON FORMA ACICULAR**

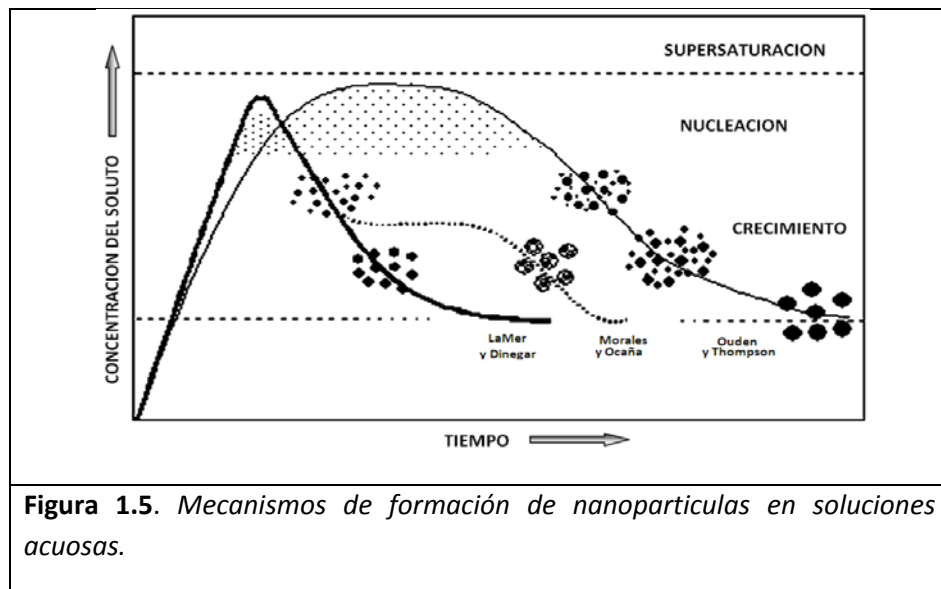
#### *1.3.1. Fundamentos de la Obtención de Partículas con Forma y Tamaño Controlado Mediante Métodos en Solución*

Como hemos mencionado en la Introducción estamos interesados en la preparación de agregados de nanoferritas superparamagnéticas embebidos en matrices porosas de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) con forma acicular. Estos sistemas como veremos en el capítulo 3 constituyen un buen punto de partida para el desarrollo de nuevos agentes de contraste para imagen por resonancia magnética nuclear (MRI). El precursor que hemos elegido para la preparación del composite ha sido la goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) que presenta una morfología acicular la cual se conserva durante los procesos térmicos necesarios para la formación de las diferentes fases.

La síntesis en fase líquida en general es la técnica más utilizada para controlar la forma y tamaño de nanopartículas.<sup>1</sup> De entre los numerosos métodos de síntesis en fase líquida en este trabajo nos centramos en aquellos que producen directamente partículas hidrofílicas (i.e. posibilidad de estabilidad en medio acuoso sin etapa de procesamiento posterior a la síntesis). Así pues excluimos los métodos basados en reacciones químicas a alta temperatura en presencia de disolventes orgánicos y tensioactivos (i.e. surfactantes) adecuados a este tipo de disolventes (la parte hidrofóbica “apunta” al medio). Desde luego este último método conduce a un mejor control microestructural y a una más alta cristalinidad. Sin embargo, esta metodología se complica por el uso de altas temperaturas, el uso de reactivos costosos que además a veces son muy escasos, tóxicos y difíciles de manipular. Como veremos en el Capítulo 3 en nuestro caso particular no necesitamos recurrir a este tipo de métodos.

En general las reacciones de precipitación a partir de una solución acuosa pueden dividirse en cuatro etapas: nucleación, crecimiento, coalescencia y

estabilización.<sup>1</sup> La monodispersidad u homogeneidad en el tamaño y forma de las partículas finales es uno de los aspectos más importantes que se consigue con el refinamiento de los métodos en solución. Varios modelos han sido propuestos para la síntesis de partículas monodispersas (Figura 1.5). En una precipitación homogénea, la nucleación sucede cuando las especies alcanzan el grado de sobresaturación. Posteriormente, los núcleos crecen uniformemente por difusión de solutos desde la solución hacia la superficie hasta alcanzar el tamaño final. Partículas monodispersas pueden ser obtenidas cuando se separan la etapa de nucleación y crecimiento (se debe evitar nucleación durante la etapa de crecimiento). Este es el modelo clásico propuesto por LaMer y Dinegar en 1950 para explicar la formación de sulfuros de naturaleza coloidal (Figura 1.5).<sup>24</sup> No obstante, en algunos sistemas se han conseguido partículas monodispersas después de que múltiples procesos de nucleación hayan tenido lugar. En este caso Den Ouden y Thomson en 1991 sugirieron un mecanismo de coalescencia (Ostwald Ripening) en el que los núcleos con dimensiones inferiores son consumidas por núcleos más grandes (Figura 1.5).<sup>25</sup> Otro mecanismo propuesto por Morales, Serna, Gonzalez-Carreño y Ocaña (1992 y 1995) para explicar la formación de partículas uniformes de óxido de Fe (III) se basa en un mecanismo de agregación de pequeñas sub-unidades (Figura 1.5).<sup>26,27</sup>

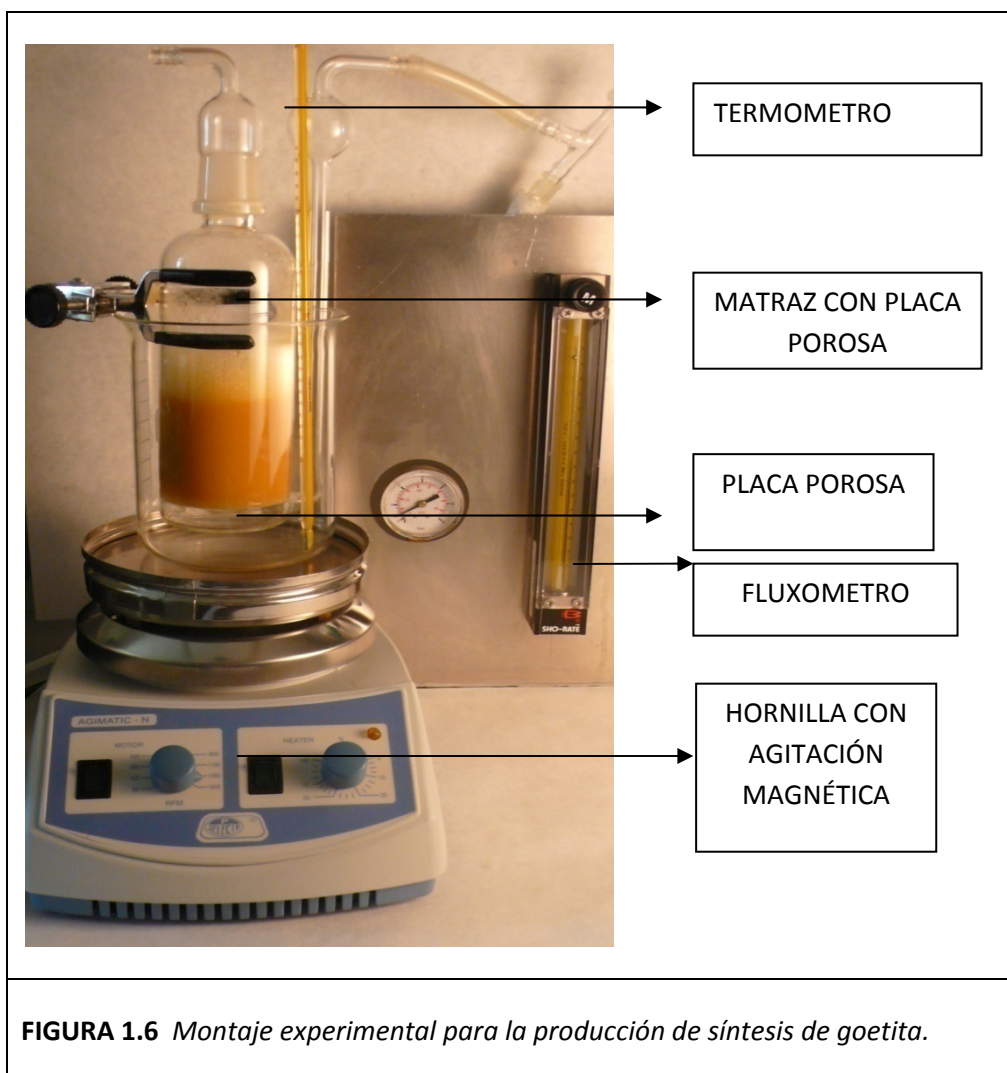


### 1.3.2. Ruta de Carbonato para la Preparación de Goetita ( $\alpha$ -FeOOH)

Existen diversos métodos para la obtención de goetita mediante síntesis química. Uno de ellos, desarrollado por Sudakar y coautores, es la precipitación/oxidación de sulfatos y cloruros de hierro de Fe (II) y Fe (III) en solución acuosa.<sup>28</sup> Este método, sin embargo, es sensible a la formación de otras fases de hidróxidos. Otro método, propuesto por Duvigneaud y Deire en 1980, ha sido la oxidación a alta temperatura del  $\text{FeSO}_4$ , junto con una precipitación mediante la variación de pH inducida con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , donde el producto es pobremente cristalino.<sup>29</sup> Katsumi y colaboradores sintetizan goetita en fase acuosa en dos etapas: la primera, por oxidación del sulfato de ferroso, y la segunda por precipitación secuencial con  $\text{NaOH}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , obteniendo nanopartículas monodispersas con una sola fase. Sin embargo, la síntesis involucra dos etapas fuertemente dependientes del tiempo y la acidez del medio<sup>30</sup>. Otra síntesis muy utilizada es la precipitación por oxidación aeróbica mediante solución acuosa de  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Estos dos componentes son los más estables para generar goetita con una estrecha distribución de tamaños. El inconveniente de esta síntesis es la fuerte dependencia de la concentración de sus componentes y de la temperatura, donde pequeñas variaciones pueden generar mezclas de fases de hidróxidos, como lo sugiere Veitch y colaboradores<sup>31</sup>.

En el presente trabajo hemos seguido el método de Pozas, Morales, Serna y Ocaña.<sup>32</sup> Básicamente la síntesis consiste en la oxidación/precipitación de una mezcla de  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Los detalles de la síntesis se dan en el Capítulo 3. Si que es importante mencionar que el montaje experimental para la síntesis de goetita es diferente al desarrollado por Pozas y colaboradores, y creemos más sencillo, reproducible y más fácilmente de escalar pues no implica el uso de ultrasonidos y la difusión de aire es más homogénea. El montaje desarrollado en este trabajo de tesis para la síntesis de goetita se muestra en la Figura 1.6. El diseño consiste en un matraz de cristal (sistema abierto), inmerso en un baño térmico con temperatura controlada. El matraz en su partir inferior posee una

placa porosa que abarca todo el diámetro del matraz, por donde se difunde de manera muy homogénea el aire (Figura 1.6) que induce la oxidación aeróbica. El flujo de aire fue controlado con un medidor de flujo (referencia: SHO RATE R-2-15 AAA). La mezcla constante de los reactivos se desarrolló con un agitador magnético sobre una placa calefactora magnética.



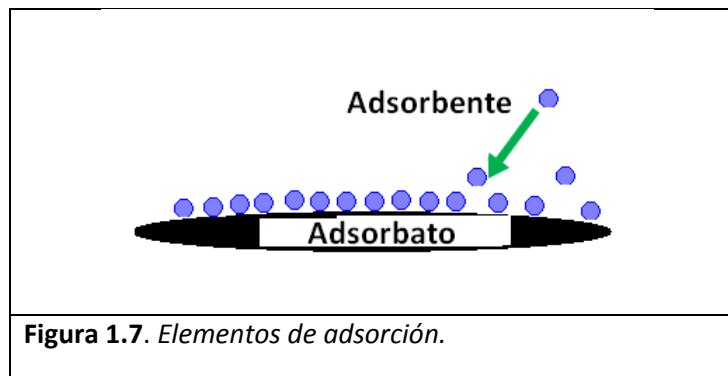
### 1.3.3. Dopado de Goetita Mediante Recubrimientos

Con el fin de obtener agregados de nanoferritas que exhiben relajación superparamagnética a temperatura ambiente la goetita tiene que ser dopada con diferentes cationes (Mn (II), Ni (II), Cu (II) y Sn (IV)). Como veremos en detalle en el capítulo 3, antes de proceder al dopado de goetita con los diferentes cationes seleccionados mediante métodos de deposición en la superficie de las partículas, se realizaron experimentos en los que se introducía el catión dopante durante el proceso de síntesis de goetita. El dopado in-situ variaba significativamente el proceso de formación de goetita, obteniendo como resultado final en la mayoría de los casos una mezcla de fases, y en todos ellos una variación significativa del tamaño y forma de la goetita. Con el fin de obtener goetita con una microestructura controlada, se decidió recurrir al dopado mediante la deposición en la superficie de las partículas. Además, es necesario un recubrimiento adicional con un óxido protector para evitar la sinterización durante el tratamiento térmico necesario para la formación de las nanoferritas embebidas en nanopartículas porosas aciculares. Se eligieron recubrimientos basados en óxidos de aluminio que posteriormente pueden ser fácilmente eliminados mediante un proceso de disolución en medio básico. Se podría también haber elegido la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) que al igual que la alumina también puede ser eliminada en medio básico. Sin embargo, la sílice ya ha sido ampliamente utilizada como recubrimiento en numerosos estudios.<sup>33-36</sup> Entendemos que la alúmina es un sistema menos estudiado que de hecho si se preservase (como acabamos de mencionar en nuestro caso la disolvemos) presenta características muy diferentes a la sílice. La alúmina tiene un punto isoeléctrico que está a pH alrededor de 9,<sup>37</sup> es decir exhibe una carga positiva a pH fisiológico, frente a la sílice que está cargada negativamente.

#### 1.3.3.1. Mecanismos de Adsorción

La adsorción en todas las aplicaciones se define como la acumulación de una sustancia sobre una interfase. El material adsorbido se conoce como *adsorbato* y

la superficie o sustrato sobre la cual se deposita la sustancia se conoce como *adsorbente* (Figura 1.7).



**Figura 1.7.** Elementos de adsorción.

Cuando este proceso de adsorción es controlado por procesos físicos tales como interacciones electrostáticas se conoce como *fisorción*. Por otro lado, cuando las energías de adsorción están relacionadas con enlaces químicos, el proceso es conocido como quimisorción.

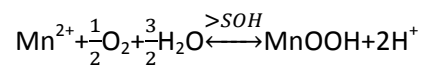
En general, el fenómeno de adsorción involucra varios mecanismos que pueden presentarse simultáneamente:

$$\Delta G_{\text{adsorción}} = \Delta G_{\text{coulombiana}} + \Delta G_{\text{química}} + \Delta G_{\text{solvatación}}$$

donde  $\Delta G_{\text{coulombiana}}$  es la energía coulombiana asociada a las interacciones electrostáticas (aporte mayoritario a los procesos de fisorción).  $\Delta G_{\text{química}}$  es la energía referida al potencial químico, relacionada con la afinidad del catión a la superficie. La quimisorción juega un papel importante en este aporte energético, contribuyendo con las energías de las reacciones en la adsorción específica y no específica. Por último,  $\Delta G_{\text{solvatación}}$ , es la energía de solvatación, que está relacionada con la capacidad de hidratación del catión y la superficie.

Sin embargo, las reacciones presentan una cinética que modula el comportamiento termodinámico de la reacción durante la adsorción. Un ejemplo muy ilustrativo es dado por Junta y Hochella que presentan un estudio de la

adsorción del catión divalente Mn (II).<sup>38</sup> Este catión muestra en solución una velocidad de oxidación homogénea y lenta para pH inferiores a 8.5. Sin embargo, la oxidación se puede acelerar por la presencia de una superficie activa para su adsorción. Esta aceleración se produce por la disociación de átomos de oxígeno desde los grupos hidroxilo en la superficie del sustrato (SOH). Esta disociación genera una transferencia de un electrón al catión Mn (II) y de éste al oxígeno, O<sub>2</sub>, produciendo una hidrólisis del catión metálico con altas velocidades de oxigenación. La reacción propuesta por Junta y Hochella,<sup>38</sup> que describe la oxidación del catión divalente Mn (II) bajo la influencia de una superficie reactiva con grupos hidroxilo, está dada por:



La cinética de oxidación de Mn (II) fue modelada con un polinomio de primer orden de la forma:

$$-\frac{d[\text{Mn(II)}]}{dt} = \sum_{i=1}^3 k_i [\text{Mn(II)}]$$

Donde K<sub>1</sub> es la constante de hidrólisis homogénea, K<sub>2</sub> y K<sub>3</sub> son las constantes autocatalíticas y heterogéneas (hidrólisis inducida por los grupos hidroxilo del sustrato) respectivamente, las cuales se pueden escribir de la forma:

$$K_1 = K_{hom}[\text{OH}^-]^a[\text{O}_2]$$

$$K_2 = K_{auto}[\text{OH}^-]^b[\text{MnO}_x][\text{O}_2]$$

$$K_3 = K_{het}[\text{OH}^-]^c[\text{sustrato}][\text{O}_2]$$

a, b y c oscilan entre 1.5 y 3. El aporte más significativo es dado por la constante *heterogénea* K<sub>het</sub>, debido a los aportes de los grupos hidroxilo del sustrato; seguido por el aporte *autocatalítico*, K<sub>auto</sub>, referida a la velocidad de oxidación

mediante un intercambio de oxígeno en interfase acuosa *durante* el proceso de hidrólisis.<sup>39</sup>

#### 1.3.3.2. Utilización de *ho*

Un polielectrolito, por definición, es una estructura o cadena formada por macromoléculas con naturaleza eléctrica constituidas por grupos aniónicos o cationicos llamados monómeros. Los polielectrolitos comerciales están diseñados con cadenas enlazadas por interacciones electrostáticas entre grupos funcionales, que exhiben una distribución de carga homogénea y que interactúan con las cargas de los grupos funcionales de la nanopartículas, que a su vez varían con el cambio de pH. Aprovechando esta funcionalidad, los polielectrolitos pueden ser utilizados en métodos capa a capa, introduciendo polielectrolitos con una carga opuesta a la superficie dispersa en solución acuosa, para obtener como resultado una superficie con la carga externa del polielectrolito.

La ventaja que presenta este tipo de polímeros, a nivel de la nanotecnología, es la regulación de la carga entre las nanopartículas y el medio en el que se encuentran dispersos, como también entre los grupos funcionales de la partícula y su superficie, lo cual permite regular la adsorción. Esta última ha sido desarrollada tanto teórica como experimentalmente por Saito y colaboradores,<sup>40</sup> quienes desarrollan un modelo de adsorción considerando el potencial electroquímico entre la carga superficial de las nanopartículas, el medio de solución y los grupos funcionales. Unos de los usos principales de los polielectrolitos en la nanoingeniería consiste en variar la carga superficial de las nanopartículas y regular los mecanismos de adsorción, abriendo grandes campos de aplicación, como son: el diseño de componentes de alta dispersión para tareas de purificación de aguas;<sup>41</sup> los recubrimientos bioactivos para aplicaciones farmacéuticas;<sup>42</sup> la inmovilización de proteínas variando la carga de los grupos funcionales fisiológicos de las membranas;<sup>43</sup> la regulación de la adsorción de proteínas en biosensores o implantes médicos<sup>44</sup> y la adhesión de bacterias en superficies inorgánicas para la extracción de contaminantes en medios acuoso.<sup>45</sup>

El uso intensivo de los polielectrolitos para la formación de recubrimiento en partículas fue propuesto por Caruso y Möhwald.<sup>46</sup> Estos autores por ejemplo desarrollan 21 recubrimientos capa a capa (LbL) de dos polielectrolitos de cargas opuestas, depositados secuencialmente sobre las partículas en fase coloidal, tomando ventaja de sus interacciones electrostáticas.<sup>47</sup> Los núcleos de poliestireno que presentan una carga negativa, fueron recubiertos con el polielectrolito cargado positivamente, hidrocloreuro de polialilamina, PAH, seguido por otra capa de polielectrolito con carga negativa, sal sódica de sulfonato y poliestireno, PSS. Luego se depositaron secuencialmente PAH/PSS, hasta completar 21 capas. La deposición de cada capa consistió en saturar el sistema coloidal con el polielectrolito, y posteriormente se lavó, centrifugó y filtró varias veces para quitar los excesos. Aquí es donde se presenta la etapa limitante de este sistema, que es el tiempo invertido entre deposición, lavado y purificación de cada capa de polielectrolito. Una extensa gama de aplicaciones y tipo de polielectrolitos son utilizadas actualmente, con métodos novedosos y estrategias recursivas, las cuales se presentan en un compendio desarrollado por Holman-Caris, con el título de “Polímeros sobre superficies de óxidos nanoparticulados”, (Polymers at the surface of oxide nanoparticles).<sup>48</sup>

### 1.3.3.3. Metodología para el recubrimiento

En este trabajo, hemos desarrollado el recubrimiento capa a capa, partiendo de un precursor acicular de goetita ( $\alpha$ -FeOOH), que ha sido recubierto con un polielectrolito mediante procesos de fisorción. Una vez recubierto el precursor con una primera capa de polielectrolito, procedemos a recubrir con los cationes, mediante mecanismos de adsorción sobre la superficie activa del precursor.

En un modelo basado en heterocoagulación (autoensamblado dirigido por fuerzas electrostáticas) primero se formarían las partículas de óxido/hidróxido y posteriormente se adsorberían en la partícula que actúa como sustrato. Este modelo es puramente electrostático (fisorción) y requiere que el adsorbato y el adsorbente estén cargados con signo contrario. Sin embargo, este modelo basado

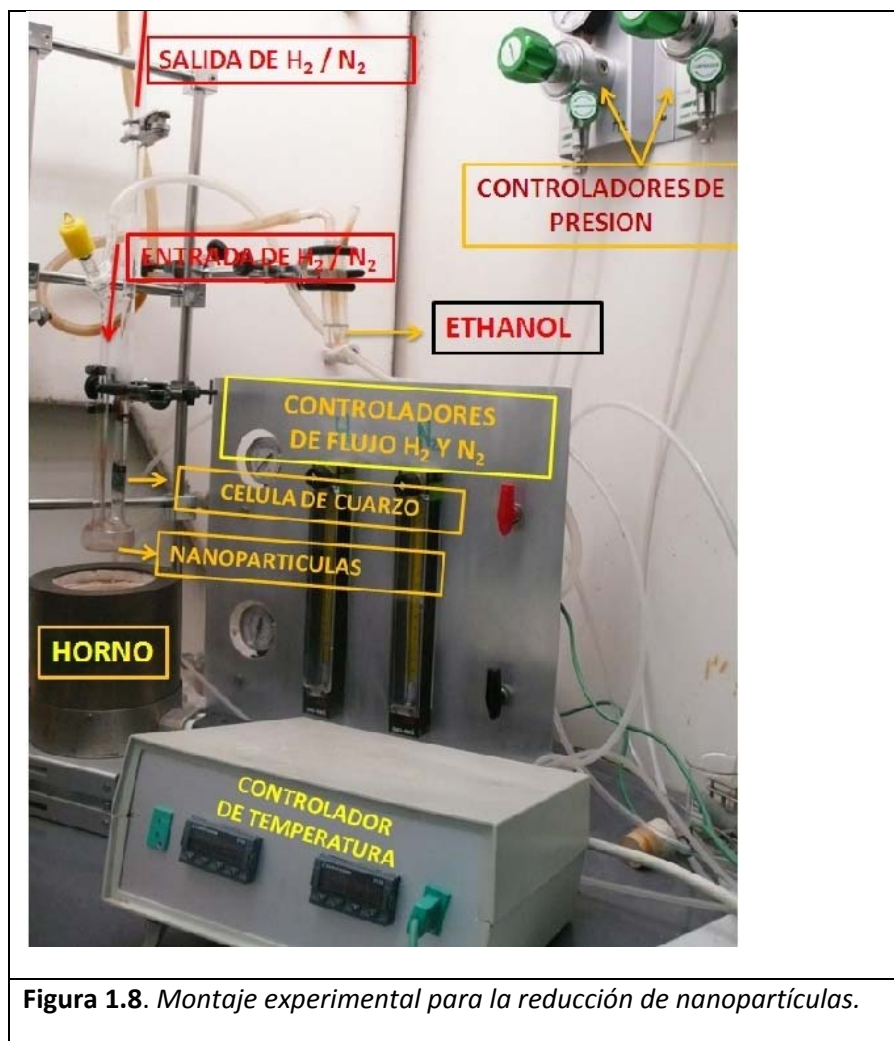
en el trabajo original de Caruso y Möhwald conduce a recubrimientos heterogéneos a nivel de partícula adsorbida.<sup>49</sup> Cabría suponer que la adsorción de cationes en la superficie del sustrato, seguida por su precipitación para formar el óxido/hidróxido, conduzca a recubrimientos más homogéneos. Es por ello que en esta tesis hemos recurrido a desarrollar este tipo de metodología. Básicamente, las condiciones para que los recubrimientos sean homogéneos e induzcan una heteronucleación (adsorción del catión y posterior nucleación sobre la superficie del sustrato) que hemos seguido son las siguientes. Hay que señalar que el límite inferior de pH es 2 debido a posibles disoluciones del adsorbente por debajo de este pH.

- a) Mantener la carga del adsorbente constante para evitar posible agregación entre partículas durante el recubrimiento. Esto se ha logrado mediante un primer recubrimiento con un polielectrolito cargado con el mismo signo en todo el rango de pH utilizado para la deposición del catión correspondiente.
- b) Cuando sea posible partir de cationes con buena solubilidad y de sales de dichos cationes también solubles. Por esta razón hemos trabajado con sales de nitrato y partido de cationes divalentes para el caso de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ . En el caso del Sn tuvimos que partir de una sal de  $\text{SnCl}_4$  (Sn (IV), Cl) que es la sal más estable que se puede obtener comercialmente.
- c) En sistemas en los que sea posible, hay que trabajar en condiciones que favorezcan los procesos de oxidación catalítica del recubrimiento por la superficie del adsorbente, como hemos explicado anteriormente en el caso del Mn (II). De esta forma obtenemos recubrimientos más estables frente a la posible redisolución que nos permiten, como veremos detalladamente en el Capítulo 3, acelerar los procesos de recubrimiento posteriores. Por esta razón, todos los recubrimientos los desarrollamos en un sistema abierto.
- d) Como sistema de seguridad para obtener una hidrólisis completa y evitar la posible desorción del recubrimiento, se procede de la siguiente forma:

una vez inducida la precipitación del adsorbato en la superficie del adsorbente, el sistema se mantiene durante un tiempo adecuado (1 h) en condiciones donde el adsorbato posee una carga superficial de signo opuesto al polielectrolito.

#### *1.3.3.4. Deshidratación/eshidroxición y reducción*

La goetita ( $\alpha$ -FeOOH) dopada debe ser tratada térmicamente para la obtención de agregados de nanoferritas que presentan relajación superparamagnética embebidos en matrices porosas de hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) con forma acicular. El primer tratamiento térmico consiste en un calentamiento en atmósfera de aire (200 °C/2 h a 3 °C/min) para producir la matriz de hematita porosa. La porosidad se desarrolla de manera natural como consecuencia de la deshidroxilación (pérdida de OH<sup>-</sup> en forma de agua). El segundo tratamiento térmico consiste en una reducción parcial en atmósfera de hidrógeno con el fin de producir los agregados de nanoferritas (Figura 1.8).



#### 1.4. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN

##### *Difracción de rayos X (DRX)*

En este trabajo se registraron difractogramas de las muestras obtenidas (polvo) para identificar las fases cristalinas de los óxidos de hierro, su tamaño de cristal y parámetros de red. Para la adquisición de los difractogramas, se utilizó un difractómetro Bruker Axis, D8 advanced, operando a 40 kV y 20mA, con radiación K<sub>α</sub> de cobre y con una matriz de detectores SOLX funcionando en modo continuo. El detector es un discriminador de energía que nos permite eliminar la fluorescencia. Los parámetros utilizados para la adquisición de todos los

difractogramas han sido: pasos de  $2\theta=0.02^\circ$ , tiempo de radiación por paso de 4 segundos.

Para calcular el tamaño de cristal,  $D_{RX}$ , se utilizó la fórmula de Scherrer:

$$D_{RX} = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta}$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación  $K_\alpha$  del cobre, ( $\lambda = 0.15419$  nm),  $\Delta(2\theta)$  es la anchura a media altura del pico de difracción corregido con el estándar. Los parámetros de red fueron obtenidos con un programa de mínimos cuadrados corrigiendo el cero *in situ* con un patrón de silicio (5% en peso con respecto a la muestra).

#### *Microscopía Electrónica de Transmisión, TEM*

El tamaño y forma de las partículas se determinó mediante imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión, TEM. La longitud y el ancho de las nanopartículas y sus correspondientes porcentajes de polidispersividad se determinaron mediante tratamiento estadístico en una población de 100 partículas. Las imágenes TEM fueron obtenidas con un microscopio JEOL 2000 FX, operando a 200 KV. Las imágenes de alta resolución, HRTEM, fueron captadas con un microscopio JEOL 3000 operando a un potencial de 300 KV. Las muestras fueron preparadas en forma de suspensiones acuosas altamente diluidas. Luego se depositó una gota de esta suspensión en una rejilla de cobre previamente polimerizada y recubierta con una fina película de carbón continua (TEM normal) o con agujeros (HRTEM). La rejilla con la gota, se secó durante 6 horas en un horno a 50 °C.

#### *Espectroscopía Infrarroja (IR)*

La espectroscopía infrarroja, IR, se utilizó en las muestras de goetita y hematita, como una técnica de apoyo para la difracción de rayos X, identificando los modos de vibración característicos de los óxidos de hierro y la presencia de carbonatos.

Los espectros infrarrojos se realizaron en un espectrofotómetro infrarrojo Nicolet 20 SXC por transformada de Fourier. Las muestras fueron preparadas en pastillas. Para ello se mezcló un 10 % en peso de material con KBr. El material fue mezclado mediante una molienda suave en un mortero de ágata y posteriormente encapsulado en pastillas mediante una prensa neumática, a una presión de 5000 Kg cm<sup>-2</sup>.

#### *Reducción ceguida Ued " u (TPR)*

Con la finalidad de tener un estimativo de la temperatura de reducción, se desarrollaron medidas de TPR (5% de H<sub>2</sub> + 95% de Ar, flujo de 3 L h<sup>-1</sup>).

#### *Movilidad -lectroforética*

Las medidas se llevaron a cabo en un equipo Nano Sizer Zs de Malvern Instrument, cuyo funcionamiento está basado en dispersión de luz laser con una longitud de onda,  $\lambda=632.8$  nm, con una frecuencia de  $4.7 \times 10^{14}$  Hz y una potencia de 50 mW . Las medidas de carga superficial de las nanopartículas se fundamentan en la medida de la movilidad de las partículas en el medio. Al aplicar una diferencia de potencial, las partículas cargadas tienden a moverse, presentándose el efecto de movilidad electroforética. Esta movilidad es detectada mediante la técnica de dispersión dinámica de luz, que está basada en medidas de velocidad por efecto Doppler. Estas medidas consisten en tener un haz de referencia y un haz incidente, donde la frecuencia de luz dispersada por la nanopartícula en movimiento es diferente de la frecuencia del haz de referencia.

La medida de puntos isoeléctricos se llevaron a cabo tomando 10 mg de muestra y suspendiéndolas en ultrasonido por 30 minutos, en 100 ml de disolución de KNO<sub>3</sub> a 10<sup>-2</sup> M. Ya que la movilidad depende de la fuerza iónica es necesario mantenerla aproximadamente constante, lo que se alcanza mediante la preparación de una disolución de KNO<sub>3</sub>, con una concentración de 10<sup>-2</sup>M. A esta disolución se le varió el pH partiendo de pH ácido, pH=3, mediante aumentos aproximados de medio punto y valoraciones con KOH a diferentes concentraciones, hasta llegar a pH=12.

### *Espectroscopía Mössbauer*

Los espectros de transmisión Mössbauer del isótopo de  $^{57}\text{Fe}$  fueron obtenidos en un espectrómetro convencional de aceleración constante, con una fuente que contiene el isótopo  $^{57}\text{Co}$  inmerso en una matriz de Rh. Para su calibración, se tomó el desplazamiento isomérico (isomer shifts) del centroide del espectro de  $\alpha\text{-Fe}$  a temperatura ambiente, obtenido a partir de una lámina de hierro. Las muestras fueron preparadas en cápsulas con una densidad de aproximadamente  $10\text{ mg cm}^{-1}$  de hierro natural. Los espectros se desarrollaron a temperatura ambiente y a baja temperatura (16 K), que fue lograda con un criogenerador de circuito cerrado de Helio (Air Product<sup>®</sup>). También se tomaron espectros con un núcleo de  $^{119}\text{Sn}$  para el estudio de las muestras recubiertas con estaño. Todos los espectros fueron ajustados por la posición de sus picos y por sus áreas, a partir de modelos de Stone y utilizando como programa de ajustes el Mosfit.

### *Medidas de Superficie Específica (BET)*

Las isotermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  fueron llevadas a cabo a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  con un Micromeritics ASAP 2010. Las medidas de superficie específica, BET (Burnauer, Emmett and-Teller), fueron deducidas en el rango de presión relativa de 0.04 a 0.20. El volumen de poro total fue calculado a partir de la cantidad adsorbida a una presión relativa de 0.99. La distribución del tamaño de poros fue calculada por el método Kruk-Jaroniec-Sayari.<sup>50</sup>

### *Análisis Químico Cuantitativo (ICP)*

La composición cuantitativa de los elementos, tanto del hierro, como de los cationes del primer y segundo recubrimiento, fue determinada por la técnica de espectroscopía de emisión por plasma, ICP (Inductively couple plasma), realizada con un espectrómetro PERKIN ELMER OPTIMA 2100 DV. Las muestras fueron preparadas tomando  $250\text{ }\mu\text{L}$  de coloide y disolviendo todo el material sólido con HCl concentrado ( $50\text{ }\mu\text{L}$ ). Luego se calentó a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  y por último, se rediluyó el

producto resultante en agua destilada, enrasado en un matraz aforado de 25 ml y obteniendo un factor de dilución de 100.

#### *Medidas Magnéticas Estáticas*

Las medidas magnéticas han sido llevadas a cabo en un magnetómetro de muestra vibrante, MLVSM9, MagLab 9 T, Oxford Instruments. Los valores de magnetización de saturación ( $M_s$ ) y campos coercitivos ( $H_c$ ), fueron obtenidos a partir de curvas de magnetización saturadas a 5 Teslas. El protocolo utilizado para las medidas de magnetización dependiente de la temperatura, ZFC-FC (Zero Field Cooling – Field Cooling), consistió en bajar la temperatura del sistema en ausencia de campo magnético hasta 5K, luego se aplicó un campo de 50 Oe, y se incrementó la temperatura hasta llegar a temperatura ambiente (ZFC). Las medidas de enfriamiento con campo, FC, fueron desarrolladas bajando (a partir de temperatura ambiente) la temperatura hasta 5 K con un campo aplicado de 50 Oe.

#### *Medidas de Susceptibilidad AC:*

Las medidas de susceptibilidad con campo alterno, se desarrollaron en un susceptómetro/magnetómetro comercial Lake Shore 7020, con un campo aplicado de 2 Oe a frecuencias de 10 Hz, 100 Hz, 500Hz, 1000 Hz en un intervalo de temperaturas desde 5 K a temperatura ambiente.

#### *Medidas de Relaxividad*

Las medidas de relaxividad  $r_1$  and  $r_2$  (60 MHz) fueron medidas a 1.41 T con un espectrómetro Minispec Mq-60 Bruker. Las medidas de  $T_1$  fueron obtenidas utilizando la secuencia de pulsos estándar “*inversion-recovery*”, que consiste en un pulso de inversión ( $180^\circ$ ) seguido por un pulso de lectura ( $90^\circ$ ) reading pulse. Las medidas de  $T_2$  fueron obtenidas utilizando la secuencia de pulsos Carr–Purcell–Meiboom–Gill (pulso de  $90^\circ$  es seguido de una serie de pulsos de  $180^\circ$

pulses que cubren el decaimiento de la señal). Todos los experimentos fueron llevados a cabo por la Dra. Laurent de la Universidad de Mons en Bélgica.

*Estudios de Citotoxicidad e Internalización de Partículas:*

Estos estudios fueron llevados a cabo en el grupo de la Dra. Villanueva del Departamento de Biología de la Facultad de Ciencias de la UAM (Madrid). Para hacer el estudio de la viabilidad de células de mamífero en presencia de estos compuestos se utilizaron células HeLa (human cervical carcinoma) que fueron crecidas en forma de monocapas en medio DMEM (Dulbecco's modified Eagles's medium) con 50 unidades  $\text{mL}^{-1}$  de penicilina, 50  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de estreptomina y suplementado con suero fetal bovino hasta una concentración de 10%. Todos los componentes fueron suministrados por Gibco (Paisley, UK). Cultivos celulares fueron llevados a cabo en una atmósfera al 5% de  $\text{CO}_2$  a 37 °C y mantenidos en un incubador. Para los experimentos, las células fueron incubadas en placas con 24 pocillos a una densidad inicial de 3500 células/pocillo. Los tratamientos se iniciaron 3 días después de la incubación. La viabilidad de las células (citotoxicidad) fue determinada utilizando un estándar, MTT. Con el fin de analizar la internalización de los compuestos las células fueron incubadas durante 24 h en pacas de vidrio colocadas en los pocillos. Para determinar la localización de las nanopartículas, las células fueron tintadas con azul de Prusia<sup>51</sup>.

## 1.5 REFERENCIAS

- 
- <sup>1</sup> B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. O'Connor, *Chem. Rev.*, 2004, 104, 3893.
  - <sup>2</sup> P. Tartaj, M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, T. González-Carreño, C. J. Serna, *Synthesis, Properties and Applications of Magnetic Nanoparticles*, Handbook of Magnetic Materials, Vol. 16, Ed. K.H.J. Buschow, Elsevier, Cap. 5, 403-482 (2006).
  - <sup>3</sup> M. Grzelczak, J. Perez-Juste, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 1783.
  - <sup>4</sup> M. J. Ruthner, *Ceramic Powder*, Elsevier, 1983.
  - <sup>5</sup> G. L. Messing, S. C. Zhang, G. V. Jaganthi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, 76, 2707.
  - <sup>6</sup> Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Rieker, C. J. Brinker, *Nature*, 1999, 398, 223.
  - <sup>7</sup> Y. T. Didenko, K. S. Suslick, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 12196.
  - <sup>8</sup> B. Julián-López, C. Boissière, C. Chanéac, D. Grosso, S. Vasseur, S. Miraux, E. Duguet, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* 2007, 17, 1563.
  - <sup>9</sup> T. Carreño-Gonzalez, M. P. Morales, C.J. Serna, *J. Mat. Sc. Letters*, 1994, 14, 381.
  - <sup>10</sup> T. Carreño-Gonzalez, M. P. Morales, M. Garcia, C.J. Serna, *Mat. Letters*, 1993, 18, 151.
  - <sup>11</sup> R.I Bickley, L.T Hogg, T. Gonzalez- Carreño, L. Palmisano, *Preparation of Catalysts*, Ed. Elsevier Science, 1995, 6, 589.
  - <sup>12</sup> M. Ocaña, J. Sanz, T. Gonzalez-Carreño, C.J. Serna, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, 76, 2081.
  - <sup>13</sup> T. Gonzalez-Carreño, A. Mifsud, C.J. Serna, J.M Palacios, *Mater. Chem. And Phys*, 1989, 27, 287.
  - <sup>14</sup> P. Tartaj, T. Gonzalez-Carreño, C. J. Serna, *Adv. Mater*, 2001, 21, 1620.
  - <sup>15</sup> P. Tartaj, T. Carreño-Gonzalez, M. L. Ferrer, C. J. Serna, *Angew. Chem. Intl. Ed*, 2004, 43, 6304.
  - <sup>16</sup> A.H. Lu, F. Schuth, *Adv. Mater.* 2006, 18, 1793.
  - <sup>17</sup> C.R. Martin, *Chem. Mater*, 1996, 8, 1739.

- 
- <sup>18</sup> R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 7743.
- <sup>19</sup> J. Y. Kim, S. B. Yoon, F. Kooli, J. S. Yu, *J. Mater. Chem*, 2001, 11, 2912.
- <sup>20</sup> A.B. Fuertes, P. Tartaj, *Small*, 2007, 3, 275.
- <sup>21</sup> J. Lee, S. Yoon, J. Choi, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, 2001, 42, 169.
- <sup>22</sup> C.M. Yang, C. Weidenthaler, B. Spliethoff, M. Mamatha, F. Schüth, *Chem. Mater*, 2005, 17, 335.
- <sup>23</sup> A.B. Fuertes, M. Sevilla, S. Alvarez, T. Valdes-Solis, P. Tartaj, *Adv. Func. Matter*. 2007, 17, 2321.
- <sup>24</sup> V. K. Lamer, R. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc*, 1950, 17, 4847.
- <sup>25</sup> C. J. Den Ouden, R. W. Thompson, *J. Colloid Interface Sci*, 1991, 143, 77.
- <sup>26</sup> M. P. Morales, T. Gonzalez-Carreño, C. J. Serna. *Mat. Res*. 1992, 7, 2538.
- <sup>27</sup> M. Ocaña, R. Rodriguez-Clemente, C.J. Serna. *Adv. Mater*, 1995, 7, 212.
- <sup>28</sup> C. Sudakar, G. Nagarajarao-Subbama, R. Narayanan-Kutty, *J Mater. Chem*, 2002 12, 107.
- <sup>29</sup> D. Duvigneaud, *J. Solid State Chem*. 1980, 34, 323.
- <sup>30</sup> Y. Katsumi, H. Kurokawa, H. Tosiharu, I. Kazuhiza, S. Hideaki, M. Tomohisa and K. Junichi, *Kogyo Corp. Japan Patent JP*. 1991, 157831.
- <sup>31</sup> Veich, R.J. Ilmer, A. Lenz, W. Richter, *J. Magn. Magn. Mater*, 1999, 193, 279.
- <sup>32</sup> R. Pozas, M. Ocaña, M. P. Morales, C. J. Serna, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2002, 87, 254.
- <sup>33</sup> A. P. Philipse, M. P. van Bruggen, C. Pathmamanoharan, *Langmuir*, 1994, 10, 92.
- <sup>34</sup> Y. Lu, Y. Yin, B. T. Mayers, Y. N. Xia, *Nano Lett*, 2002, 2, 183.
- <sup>35</sup> M. Arruebo, R. Fernandez-Pacheco, B. Velasco, C. Marquina, J. Arbiol, S. Irusta, M. R. Ibarra, J. Santamaria, *Adv. Funct. Mater*, 2007, 17, 1473.
- <sup>36</sup> V. Salgueiriño-Maceira, M. A. Correa-Duarte, M. Spasova, L. M. Liz-Marzan, M. Farle, *Adv. Funct. Mater*. 2006, 16, 509.
- <sup>37</sup> P. George, *Chem. Rev*, 1965, 65, 177.
- <sup>38</sup> J. L. Junta, M.F. Hochella, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58, 4985.
- <sup>39</sup> J.L. Junta-Rosso, M.F. Horchella, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61, 149.

- 
- <sup>40</sup> T. Saito, L. Koopal, S. Nagasaky, S. Tanaka , J. Phys. Chem. B, 2008, 112, 1339.
- <sup>41</sup> B. A. Bolto, Prog. Polym. Sci. 1995, 20, 987.
- <sup>42</sup> F. Zang , Q.Wu, Z.C. Chen, X. Li, X.M. Jiang, X.F. Lin, Langmuir, 2006, 22, 8458.
- <sup>43</sup> S. May, D. Harries , A. Ben-Saul, Biophys, 2000, 79, 1747.
- <sup>44</sup> C.E. Giacomelli, M.J. Avena, C.P. De Pauli, J. Colloid Interface Sci, 1997, 188, 387.
- <sup>45</sup> L. Eriksson, B. Alm, Water Sci. Technol, 1993, 28, 203.
- <sup>46</sup> F. Caruso, R .A. Caruso, H. Möhwald , Science, 1998, 282,1111.
- <sup>47</sup> F. Caruso, H. Lichtenfeld, E. Donath, Möhwald, Macromolecules, 1999, 32, 2317.
- <sup>48</sup> C.H. Hofman-Caris, New J. Chem. 1994, 18, 1087.
- <sup>49</sup> F. Caruso, Adv. Mater. 2001, 13, 11.
- <sup>50</sup> M. Kurk, M. Jaroniec, A. Sayari, Langmuir, 1997, 13, 6267.
- <sup>51</sup> A. Villanueva, M. Cañete, A.G. Roca, R. Calero, S. Veintemillas-Verdaguer , C. J Serna , M. P. Morales , R. Miranda, Nanotechnology, 2009, 11, 115103.



**CAPÍTULO 2:  
NANOFERRITAS DE  
OXIDO DE HIERRO  
DISPERSAS EN MATRICES  
DE DIFERENTE  
COMPOSICIÓN QUÍMICA Y  
TEXTURA**



## ***CAPÍTULO 2: NANOFERRITAS DE ÓXIDO DE HIERRO DISPERSAS EN MATRICES DE DIFERENTE COMPOSICIÓN QUÍMICA Y TEXTURA***

Como mencionamos en la Introducción, el objetivo de este Capítulo es el estudio de las propiedades magnéticas de composites magnéticos, que son especialmente adecuados para su uso en aplicaciones relacionadas con la separación magnética de compuestos químicos en medio líquido tanto orgánico como acuoso. Una de las principales premisas que deben cumplir estos compuestos es de responder fácilmente a gradientes de campo magnético generados por imanes comerciales de bajo coste. Así pues, los composites no deben tener un muy bajo contenido en material magnético. Experimentalmente hemos encontrado que un contenido en peso del 25 % relativo al  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es suficiente para responder a los actualmente fáciles de adquirir imanes comerciales basados en tierras raras. Además, el material magnético debe ser relativamente estable y es deseable que presente comportamiento superparamagnético aparente a temperatura ambiente.<sup>1-6</sup> Por otro lado, la matriz en la que se dispersan debe ser susceptible de ser funcionalizada (i.e. de ser suficientemente reactiva para mejorar la interacción con la sustancia a separar) y/o poseer una gran capacidad de adsorción.<sup>7-12</sup> Así pues, en este Capítulo se describen las propiedades magnéticas de nanoferritas con composición únicamente basada en óxido de hierro (estable y superparamagnéticas a temperatura ambiente), dispersas en diferentes matrices. En particular se han elegido matrices diamagnéticas con diferentes texturas (porosas y no porosas) y composición química (sílice, carbón y polímeros) que pueden ser o bien fácilmente funcionalizadas y/o poseer una gran capacidad de adsorción. Las diferentes matrices nos permitieron estudiar la influencia de parámetros tales como la composición química de la matriz y la textura en el comportamiento magnético de composites de interés comercial.

En primer lugar se describen las condiciones de síntesis de los diferentes composites. Posteriormente, se describen las características microestructurales y cristal químicas de estos composites. Más tarde, se realiza una caracterización magnética detallada con el fin de determinar la respuesta magnética asociada a la propia nanopartícula magnética (individual) y aquella asociada a la interacción con otras nanopartículas (colectiva). Recordemos que estamos especialmente interesados en determinar la respuesta magnética en el rango de temperaturas que abarca temperaturas próximas a la ambiente. La ambiente es la temperatura en la cual operan los separadores magnéticos.

## 2.1. SÍNTESIS

### 2.1.1 Nanoferritas de $\text{Óxido}$ de Hierro Dispersas en Matrices de Sílice

Estos composites fueron producidos mediante la técnica de rocío pirolítico, utilizando el dispositivo mostrado en el Capítulo 1 (Figura 1.2). Tetraetilortosilicato (TEOS,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , Aldrich, 99%) y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  (Merck, 99%) en una proporción equivalente al 25% en peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fueron disueltos en etanol (EtOH) a una concentración de 1 M. La solución fue atomizada con un nebulizador a una velocidad de  $1.6 \text{ mL min}^{-1}$  y presión de aire de  $1.7 \text{ Kg cm}^{-1}$ . Las gotas obtenidas fueron sometidas a un calentamiento de  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  en un horno tubular para favorecer la evaporación del solvente y precipitación del soluto. El sólido en fase de aerosol es llevado a un segundo horno a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  para inducir la descomposición del soluto. Finalmente las partículas son recogidas con un filtro metálico. Posteriormente, el material obtenido fue calentado en un horno en atmósfera de aire durante dos horas con el fin de mejorar la cristalinidad de los composites.

Las temperaturas de los hornos en las etapas de precipitación y descomposición han sido optimizadas para mantener el control de la forma e integridad de las partículas. Trabajando con bajas temperaturas en la etapa de precipitación se reduce la presión del solvente dentro de las partículas y se evitan así las pequeñas

explosiones que fracturan o destrozan la partícula desde adentro hacia afuera. Por otro lado, la densidad de las esferas de sílice depende de la solubilidad y concentración de las sales de hierro de partida. En nuestro caso las esferas densas fueron producidas por nitrato de hierro a una concentración de 1 M.

### *2.1.2 Nanoferritas de Óxido de Hierro Dispersas en Matrices de Carbón Mesoporoso*

Nanoferritas de óxido de hierro dispersas en matrices de carbón mesoporoso fueron obtenidas por un método de nanocasting e infiltración. Estas muestras fueron preparadas en el grupo del Prof. Fuertes del INCAR-CSIC (Oviedo). Los moldes o plantillas utilizados para la producción de carbón mesoporoso fueron esferas de sílice mesoporosa (1 micrómetro de diámetro), sintetizadas siguiendo un protocolo publicado anteriormente, que se basa en la hidrólisis en medio básico de TEOS en presencia de surfactantes, y asistida térmicamente y con presión.<sup>13</sup> Para la síntesis de carbón mesoporoso se procedió a infiltrar las esferas de sílice con el catalizador ácido paratoluensulfónico y furfurilo durante 1 hora.<sup>14</sup> El furfurilo se polimerizó en aire durante 15 horas a 80 °C y posteriormente el composite fue carbonizado en atmósfera de N<sub>2</sub> a 800 °C/1h. Finalmente, el composite resultante fue inmerso en HF para disolver la SiO<sub>2</sub>. Nanoferritas superparamagnéticas de óxido de hierro fueron posteriormente generadas en los poros de las microsferas de carbón mesoporoso. Para ello las esferas de carbón fueron inmersas en una solución de Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en EtOH y posteriormente el composite fue secado a 90 °C (25% en peso de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Después de secadas, se impregnaron con etilenglicol y posteriormente se calentaron a 280 °C por 2 horas en atmósfera de nitrógeno. El producto final se enfrió a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno, y se dejó pasar un flujo bajo de aire para estabilizar las espinelas de óxido de hierro.

### *2.1.3 Nanoferritas de Óxido de Hierro Dispersa en Matrices de Polímero Mesoporoso*

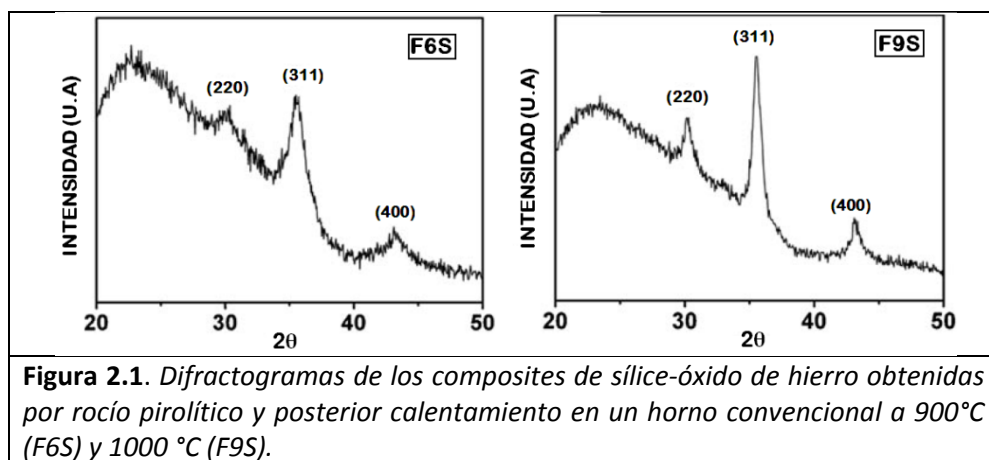
Nanoferritas de óxido de hierro dispersas en matrices de polímero mesoporoso fueron obtenidas por un método de nanocasting e infiltración. Estas muestras fueron también preparadas en el grupo del Prof. Fuertes del INCAR-CSIC (Oviedo). El proceso para la producción de las nanopartículas dispersas en la matriz mesoporosa polimérica fue desarrollado utilizando una ruta de síntesis propuesta anteriormente.<sup>15</sup> En este caso se partió de dos tipos diferentes de moldes de sílice mesoporosa (sílice mesoporosa tipo SBA-15 y sílice mesoporosa bimodal con morfología esférica). Nanoferritas superparamagnéticas de óxido de hierro fueron posteriormente generadas en los poros de los dos tipos de moldes siguiendo un protocolo, similar al empleado para el carbón mesoporoso aunque en este caso la temperatura de formación de la nanoferrita fue de 400/2h. Posteriormente se procedió a depositar el polidivinilbenzeno (PDVB) dentro de los poros del composite de sílice-óxido de hierro. La polimerización se desarrolló siguiendo el protocolo propuesto por Kim y colaboradores.<sup>16</sup> El material resultante fue lavado con cloroformo y dispersado en una solución 2M de hidróxido de sodio (NaOH, Aldrich) para eliminar la sílice del composite.

## **2.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ESTRUCTURAL**

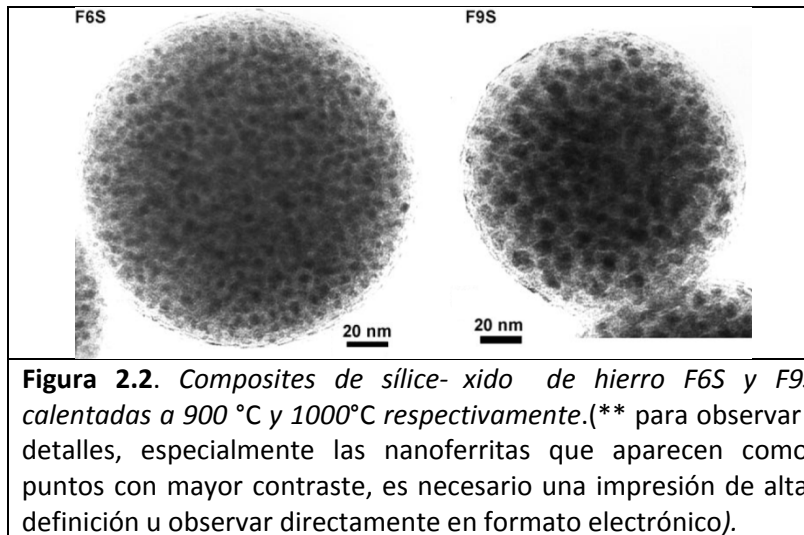
### *2.2.1 Nanoferritas de Óxido de Hierro Dispersas en Matrices de Sílice*

En primer lugar se procedió al estudio estructural de las muestras de los composites de sílice obtenidos mediante rocío pirolítico y posterior calentamiento en un horno convencional a 900 °C y 1000°C. Estas dos temperaturas han sido elegidas atendiendo a un criterio de cristalinidad y estabilidad de las nanospinelas (nanoferritas) obtenidas. Para temperaturas por debajo de los 900°C el composite no exhibe estructura cristalina detectable por DRX. Por encima de los 1000°C la ferrita parcialmente se transforma en hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). En la Figura 2.1 se muestran los difractogramas de rayos X de estas dos muestras. En ellos se detecta

la presencia de los picos de difracción (220), (311) y (400) atribuidos a las espinelas de óxido de hierro con composición nominal  $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{O}_{4-x}$  (maghemita, magnetita o solución sólida de ambas). En la muestra calentada a 1000 °C se puede apreciar un estrechamiento de los picos debido al aumento de tamaño de cristal. El tamaño de cristalito de las muestras fue hallado a partir del pico más intenso, (311), utilizando la ecuación de Scherrer. Los valores obtenidos son de 6 y 9 nanómetros para las muestras calentadas a 900 °C (denominada F6S) y 1000 °C (denominada F9S), respectivamente. Es importante señalar que la notación elegida tiene en cuenta el tamaño de la nanoferrita (6 nm o 9 nm) y la naturaleza de la matriz en la que es dispersa (S de sílice).

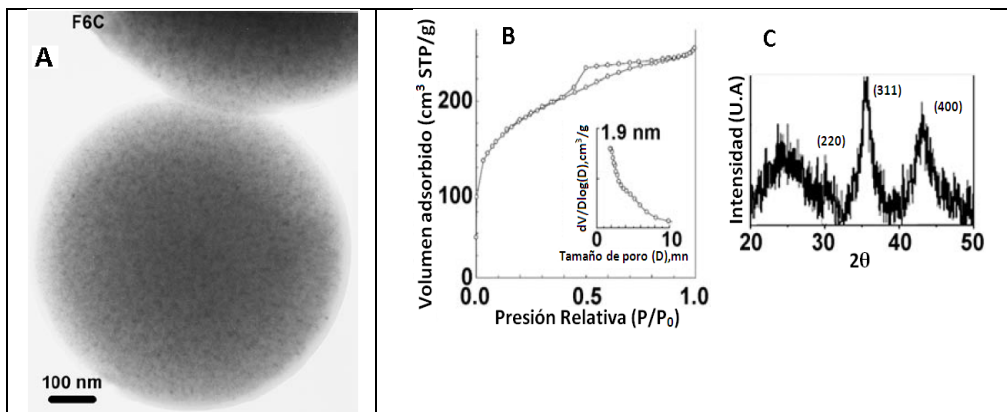


En la Figura 2.2 se muestran las imágenes de microscopía de transmisión de los composites F6S y F9S. Se puede apreciar en primer lugar como las nanoferritas (puntos negros debido a la mayor densidad electrónica de la ferrita) se distribuyen homogéneamente en el interior de las matrices esféricas de sílice. En segundo lugar se puede también apreciar como los núcleos de nanoferritas aumentan de tamaño con el tratamiento térmico.



### 2.2.2 Nanoferritas de Óxido de Hierro Dispersas en Matrices de Carbón Mesoporoso

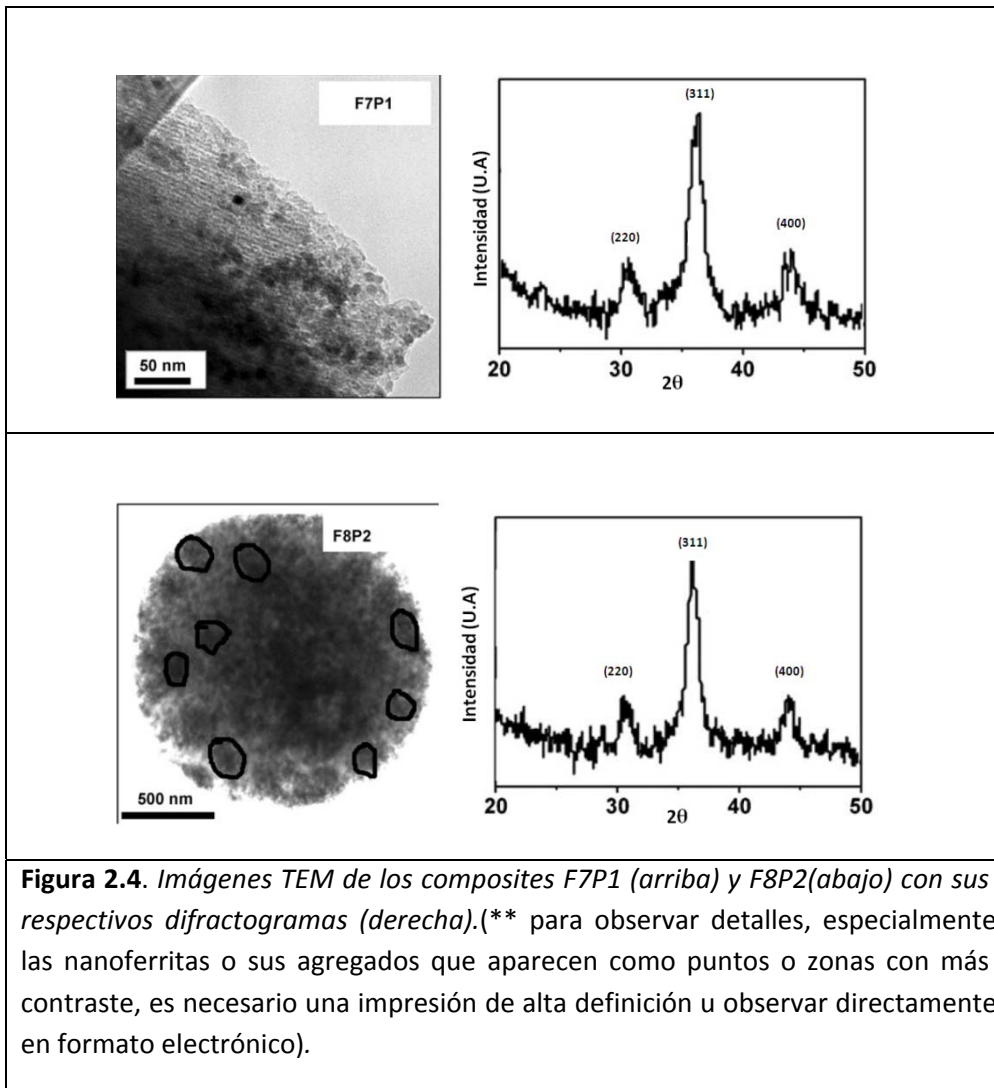
Las imágenes de TEM (Figura 2.3) claramente muestran un composite con forma esférica en el que el óxido de hierro (puntos negros) se distribuye homogéneamente en el interior de la matriz. Los diagramas de DRX (Figura 2.3) claramente indican que el óxido de hierro cristaliza al igual que en el caso de la sílice en forma de espinela con composición nominal tipo  $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{O}_{4-x}$  y tamaño de cristal de 6 nm. Por analogía con las muestras de sílice, la denominamos F6C (nuevamente F6 indica una ferrita de 6 nm y C dispersas en una matriz de carbon). Las propiedades texturales de los composites son mostradas también en la Figura 2.3. Este composite presenta un área superficial BET de  $620 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y una distribución de tamaño de poro que es máxima a 1,9 nm (límite de mesoporosidad y de medida de mesoporosidad).



**Figura 2.3.** A. Imágenes TEM del composite F6C. B. Isotermas de adsorción de  $N_2$ ; anexo distribución de tamaño de poro. C. Patrón de difracción de rayos X. (\*\* para observar detalles, especialmente las nanoferritas aisladas en la matriz que aparecen como puntos con más contraste, es necesario una impresión de alta definición u observar directamente en formato electrónico).

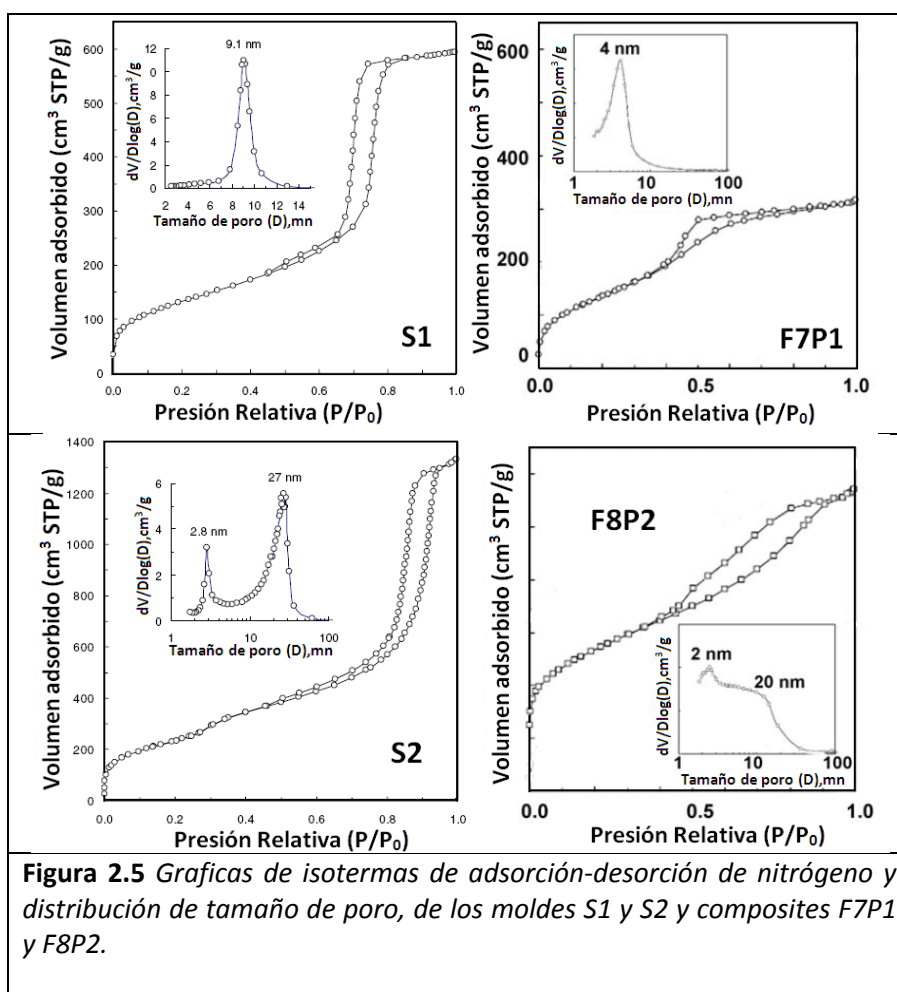
### 2.2.3 Nanoferritas de Óxido de Hierro Dispersas en Matrices de Polímero Mesoporoso

Como se ha mencionado en la parte experimental, en este caso se prepararon dos tipos de composites poliméricos derivados de un molde de sílice mesoporoso monomodal y otro bimodal. Los diagramas de DRX (Figura 2.4) de estas dos muestras claramente indican que el óxido de hierro cristaliza, al igual que en el caso de la sílice y el carbón, en forma de espinela con composición nominal tipo  $Fe^{III}_2Fe^{II}_{1-x}O_{4-x}$  y tamaño de cristal de 7 nm (Muestra F7P1 tamaño de ferrita 7 nm dispersa en polímero derivado de sílice porosa monomodal) y 8 nm (Muestra F8P2 tamaño de ferrita 8 nm dispersa en polímero derivado de sílice porosa bimodal). Las imágenes de microscopía de transmisión de electrones, TEM, presentadas en la Figura 2.4, muestran una dispersión de puntos negros sobre toda la matriz, atribuidos a las espinelas  $Fe^{III}_2Fe^{II}_{1-x}O_{4-x}$ , mostrando una distribución de las nanopartículas más separadas en el composite F7P1. En la muestra F8P2, la distribución de las nanopartículas se presenta en pequeños agrupamientos o conglomerados (clusters).



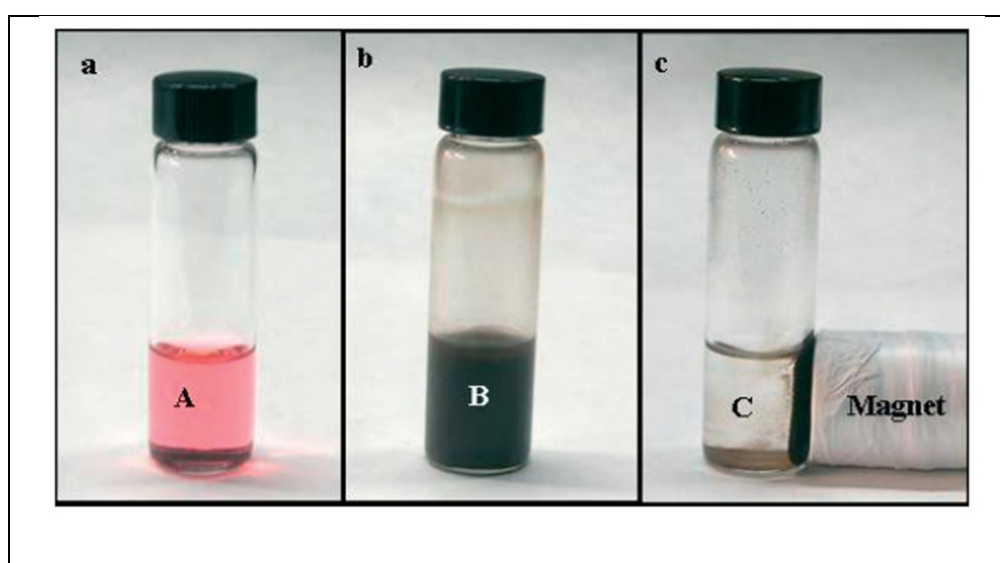
Antes de pasar a describir las propiedades texturales de los composites magnéticos poliméricos, describimos las propiedades texturales de los moldes de origen. Como veremos en la parte dedicada al estudio de las propiedades magnéticas las características texturales de estos moldes ayudan a explicar el comportamiento anómalo del momento magnético de los composites poliméricos. Para el molde *S1*, los cálculos de distribución de tamaño de poros (PSD), mostraron una distribución uniforme del tamaño del poro con un centro en 9,1 nm (Figura 2.5). La muestra *S2* presenta una distribución bimodal, con tamaños de poro centrados en 2,8 nm y 27 nm (Figura 2.5). Las propiedades

texturales para los composites magnéticos *F7P1* y *F8P2* también se presentan en la Figura 2.5. Las medidas de isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno muestran claramente una red porosa en los composites, mostrando para *F7P1* una distribución de tamaño de poro uniforme centrado en 4 nm con un área superficial BET de  $510 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . La muestra *F8P2* presenta un área superficial BET de  $630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Las medidas PSD muestran una distribución muy ancha que parcialmente enmascara los picos atribuidos a los dos sistemas de poros (2 nm y 20 nm).



### 2.3 EJEMPLO DE LA UTILIDAD DE LOS COMPOSITOS EN SEPARACIÓN QUÍMICA.

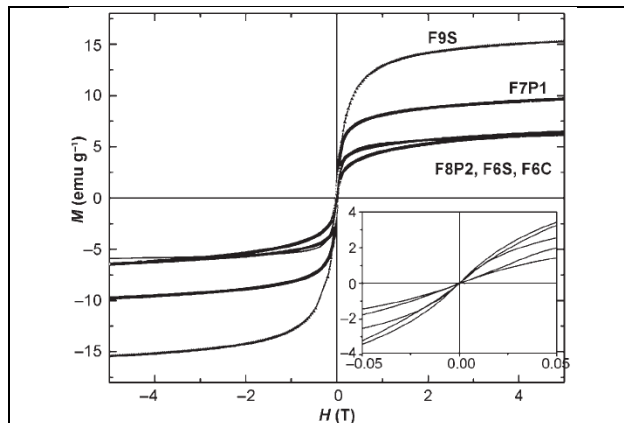
Aunque no es el objeto de esta Tesis doctoral, a modo de ejemplo mostramos en la Figura 2.6 la capacidad del compuesto superparamagnético polimérico (recordemos hidrofóbico) para la separación/recuperación de sustancias en medio orgánico, que fue publicada previamente al comienzo de esta Tesis por Fuertes y colaboradores.<sup>15</sup> Como puede observarse las suspensiones son estables en ausencia de campo magnético, tienen una alta capacidad para la adsorción de sustancias (colorante para hacerlo más visible) y responden bien a un gradiente de campo originado con un simple imán comercial.



**Figura 2.6** a) Solución con un colorante (rojo de aceite O) disuelto en hexano; b) después de la dispersión del compuesto superparamagnético con matriz porosa de naturaleza polimérica y c) después de la separación. Como puede observarse el compuesto es capaz de separar el colorante de la disolución. Reproducida con permiso de Fuertes y colaboradores.<sup>15</sup>

## 2.4 PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Para el estudio de las propiedades magnéticas de las espinelas tipo  $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{O}_{4-x}$ , dispersas en las diferentes matrices (sílice, polímero y carbón) debemos tener en cuenta que todas son producidas con similares porcentajes en peso referido al  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (23 a 27%). En la figura 2.7, presentamos medidas de magnetización frente a campo aplicado obtenidas mediante un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) a temperatura ambiente. Todas las curvas de magnetización presentaron un campo coercitivo nulo y ausencia de remanencia. Así pues exhiben una relajación superparamagnética a temperatura ambiente. Recordemos que en todos los casos los tamaños están bien por debajo del monodominio ( $\approx 30\text{-}50$  nm en ferritas). En general (exceptuando la muestra F8P2 que analizaremos más detalladamente en la siguiente sección) se observa un incremento en la magnetización de saturación a temperatura ambiente asociado al aumento del tamaño de cristalito como ya ha sido observado en muestras similares.<sup>17,18</sup> El valor oscila entre los  $5 \text{ emu g}^{-1}$  para las muestras con tamaños de cristal de  $6 \text{ nm}$  hasta  $15 \text{ emu g}^{-1}$  para composites de sílice con tamaño de cristal de  $9 \text{ nm}$  (F9S). El contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es similar en todas las muestras luego esta comparación se puede llevar a cabo sin necesidad de normalizar la magnetización al contenido en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figura 2.7.** Curvas de magnetización frente a campo aplicados registradas a temperatura ambiente. El anexo muestra una ampliación a bajo campo que indica la ausencia de remanencia (relajación superparamagnética).

#### 2.4.1. Respuesta Magnética Intrínseca o Individual (no derivada de interacciones) de las Nanoferritas Dispersas en las Diferentes Matrices

Una primera aproximación al estudio de las propiedades magnéticas de los composites consiste en observar el comportamiento magnético de las espinelas individuales, que dependen de factores tales como la cristalinidad, grado de orden, tamaño de cristalito y distribución en la matriz. La diferencia en la magnetización de saturación en estado masivo de la maghemita y magnetita varían aproximadamente en un 15 %.<sup>19</sup> Por otro lado, la constante de anisotropía magnetocristalina de la magnetita y la maghemita son muy similares ( $\sim 5 \times 10^3 \text{ Jm}^{-3}$ ). Las diferencias en el comportamiento magnético individual de las nanoferritas son atribuidas fundamentalmente al tamaño de éstas y no a su fase (maghemita, magnetita o solución sólida).

Para un estudio más detallado del comportamiento magnético dependiente del tamaño de las espinelas, se estudió en primer lugar los procesos de inversión de la magnetización en los composites a una temperatura de 5 K. Los datos de magnetización de saturación,  $M_s$ , a esta temperatura obtenidos a partir de la ley de aproximación a la saturación y normalizados con el contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (para

poder comparar con los datos de la bibliografía) junto con sus respectivos campos coercitivos son presentados en la Tabla 2.1.

Muestra	$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_p$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	Contenido peso [% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	Tamaño cristalito [nm]	$H_c$ (5K) [Oe]	$M_s$ (5K) [emu g <sup>-1</sup> ]
<b>F6S</b>	-	-	25	6	375	35
<b>F9S</b>	-	-	25	9	325	68
<b>F6C</b>	620	0.40	26	6	420	38
<b>F7P1</b>	510	0.49	23	7	350	52
<b>F8P2</b>	630	0.73	27	8	325	31

**Tabla 2.1.** Valor del campo coercitivo ( $H_c$ ) y magnetización de saturación ( $M_s$ ) a 5K de los composites magnéticos. En esta tabla también se presentan los valores de superficie específica ( $S_{BET}$ ), volumen de poro ( $V_p$ ), contenido en peso de espinela referido a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el tamaño de cristalito determinado por DRX a partir de los difractogramas mostrados en las Figuras 2.1, 2.6 y 2.7.

En la Tabla 2.1 se observa en todos los casos que la magnetización de saturación obtenida fue menor a la magnetización de la espinela Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>Fe<sup>II</sup><sub>1-x</sub>O<sub>4-x</sub> en estado masivo (bulk), que oscila entre 80 y 90 emu g<sup>-1</sup>.<sup>19</sup> Los datos obtenidos muestran una disminución de  $M_s$  con el decrecimiento del tamaño de cristalito de las espinelas. Por otro lado, los valores de campo coercitivo y las pequeñas diferencias entre ellos (325 a 420 Oe) pueden ser atribuidas a dos fenómenos: 1) la presencia de interacciones entre nanoferritas de carácter débil y 2) la distribución de tamaños de los núcleos dispersos en la matriz reflejada fundamentalmente en posibles pequeñas diferencias entre las constantes de anisotropía de las espinelas Fe<sup>III</sup><sub>2</sub>Fe<sup>II</sup><sub>1-x</sub>O<sub>4-x</sub> asociadas con su tamaño. Parece claro por tanto que la similitud en los valores de campo coercitivo a 5 K para todas las matrices descarta que el comportamiento colectivo que posteriormente analizaremos se deba a interacciones de supercanje. Por otro lado, los valores de campo coercitivo son considerablemente menores (300-400 vs. 5000 Oe) que aquellos determinados en nanoferritas en los que se ha observado un comportamiento tipo vidrio de espín.<sup>20,21</sup> Así pues, consideramos que las interacciones dipolares de carácter fuerte deben ser excluidas cuando analicemos el comportamiento colectivo.

Volviendo al estudio de la respuesta magnética intrínseca de los composites como acabamos de mencionar, el caso más interesante de analizar surge de la comparación del valor de la magnetización de las muestras de ferrita dispersas en la matriz polimérica, con porosidad mesoestructurada monomodal (*F7P1*) y con porosidad mesoestructurada bimodal (*F8P2*). Anteriormente, ya mencionamos que existe amplio consenso en la bibliografía que el momento magnético de la espinela  $\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{Fe}^{\text{II}}_{1-x}\text{O}_{4-x}$  disminuye con el tamaño de cristal.<sup>17-18,20-21</sup> Desde luego esto es lo que observamos por ejemplo cuando comparamos las muestras *F6S*, *F6C*, *F7P1* y *F9S* (Tabla 2.1). Sin embargo, la muestra *F8P2* al compararla con las otras muestras y más específicamente con la muestra *F7P1* no sigue este comportamiento. Los valores de magnetización son más bajos para la muestra con un tamaño de cristal promedio de 8 nm. Teniendo en cuenta que ambos composites han sido preparados bajo las mismas condiciones experimentales (la sal precursora de la espinela fue reducida a la misma temperatura), una posible explicación a este fenómeno se deriva de las propiedades texturales de los moldes de sílice utilizados inicialmente. La muestra *F7P1* deriva de un molde con una estructura de poros muy uniforme (Figura 2.5). Por el contrario, la muestra *F8P1* deriva de un molde con una distribución de poros más ancha y centrada en dos poblaciones con tamaños muy diferentes (una grande centrada en 20-30 nm y otra pequeña centrada en 2-3 nm, Figura 2.5). En consecuencia, es altamente probable que la distribución de tamaños de las nanoferritas de la muestra *F8P2* sea mucho más ancha que la obtenida en la muestra *F7P1*. Una distribución más ancha implica una muy pobre contribución al momento magnético de los nanocristales con tamaño menor. Esto se debe a que las diferencias en valores de *Ms* no escalan linealmente con el diámetro. Más concretamente las diferencias son mucho más pronunciadas a tamaños pequeños (de hecho *Ms* alcanza un valor similar al del material masivo a tamaños que oscilan entre los 15 y 20 nm). Así pues, independientemente de la forma de la distribución (por ejemplo, gaussiana o logarítmica) se puede concluir que el momento magnético en muestras que

contienen espinelas como las muestras aquí estudiadas debe ser más bajo que el esperado en el caso de distribuciones anchas de tamaño.

Para el estudio de la variación en la magnetización con respecto a la distribución del tamaño de las nanopartículas, se desarrollaron medidas de la magnetización de remanencia reducida ( $M_r/M_s$ ) en función de la temperatura para las muestras *F7P1* y *F8P2*. Este tipo de estudios son similares a los seguidos por Morup y colaboradores anteriormente para modelar el comportamiento de nanoespinelas similares a las aquí estudiadas.<sup>22</sup> Tanto los estudios del grupo de Morup<sup>22</sup> como los de Chantrell y O'Grady,<sup>23</sup> en espinelas similares han demostrado que este tipo de curvas son poco sensibles a interacciones. La temperatura media de bloqueo,  $\langle T_B \rangle$ , se puede extraer mediante el ajuste de la ecuación<sup>24</sup>:

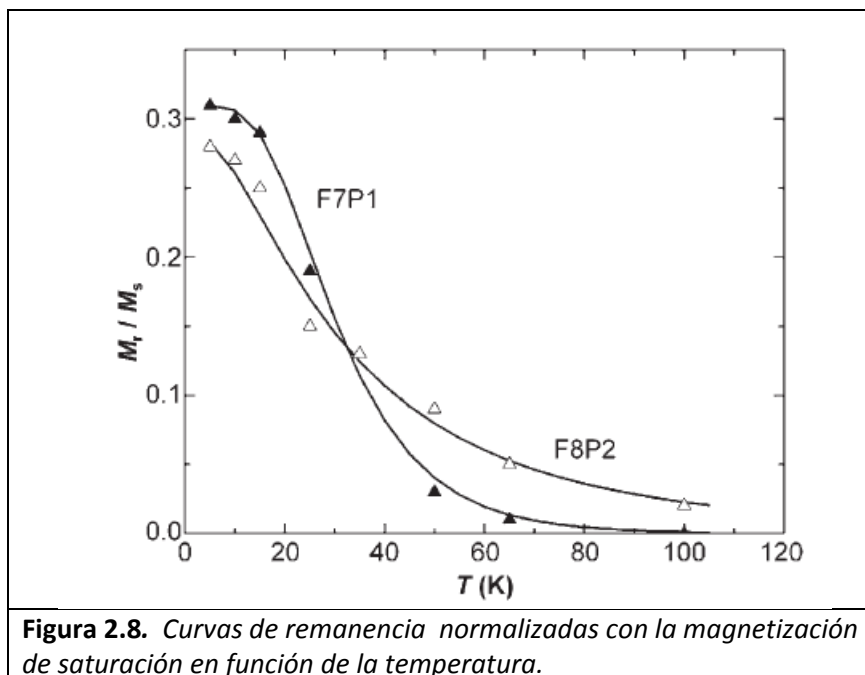
$$\frac{M_R(T)}{M_S(T)} = \frac{M_R(0)}{M_S(0)} \int_{\frac{T}{\langle T_B \rangle}}^{\infty} f(y) dy \quad \frac{M_R(T)}{M_S(T)} = \frac{M_R(0)}{M_S(0)} \int_{\frac{T}{\langle T_B \rangle}}^{\infty} f(y) dy \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

donde  $\frac{M_R(T)}{M_S(T)}$  es la magnetización de remanencia reducida ( $M_s$  es la magnetización de saturación),  $\langle T_B \rangle$  la temperatura de bloqueo media,  $y = \frac{T}{\langle T_B \rangle}$  es la temperatura reducida de bloqueo, y  $M_r(0)/M_s(0)$  es la remanencia reducida a 0K. La integral representa la fracción del volumen de partículas que están bloqueadas a la temperatura  $T$ , y  $f(y)$  es la distribución de temperaturas de bloqueo, dada por una función logarítmica de la forma:

$$f(y) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} y \sigma_y} \exp \left[ -\frac{(\ln y)^2}{2\sigma_y^2} \right] \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

Los datos experimentales y el ajuste son presentados en la Figura 2.8. Para ambas muestras se obtuvo una temperatura de bloqueo de 30 K. Sin embargo, la desviación estándar,  $\sigma_y$ , obtenida a partir del ajuste, fue de 0,45 para la muestra *F7P1* y de 0,85 para *F8P2*. Esto es la muestra *F8P2* presenta una distribución de tamaño más ancha. Por tanto, los resultados de la disminución de la magnetización de saturación para esta muestra son consistentes con el incremento del ancho de distribución de tamaño de nanopartículas. Este

resultado parece sugerir que las nanopartículas más pequeñas en *F8P2* se producen en los poros más pequeños del molde bimodal (3 nm). Como su tamaño es muy pequeño y probablemente estén muy desordenadas no pueden ser detectadas por DRX (su contribución se pierde en el fondo) ni por TEM (recordemos que la propia matriz junto con los agregados y el pequeño tamaño impedirían una buena resolución incluso por HRTEM). Las nanopartículas más grandes crecen en los poros más grandes del molde bimodal (~30 nm) y además como tienen suficiente espacio forman los agregados mostrados en la Figura 2.4. Estas nanopartículas son las que se detectan por DRX y TEM. En el límite se podría pensar que nos encontramos ante una distribución de nanoferritas bimodal en la muestra *F8P2*. De hecho en la Figura 2.8 se observa que el valor de  $M_r/M_s$  a 5K para la muestra *F8P2* no parece saturado, lo que podría indicar la presencia de una población muy pequeña de nanoferritas que no se encuentran totalmente bloqueadas a esta temperatura.



#### *2.4.2. Respuesta Magnética Colectiva de las Nanoferritas Dispersas en las Diferentes Matrices*

Una vez analizado el comportamiento individual de las espinelas magnéticas, del que se pudo deducir como su cristalinidad y distribución de tamaños afectan las propiedades magnéticas del composite, es importante analizar su comportamiento colectivo. Antes de pasar a desarrollar este punto de manera detallada, es importante señalar que el sistema aquí estudiado consiste en nanoferritas (óxidos) con tamaño de cristal  $< 10$  nm dispersas en matrices diamagnéticas, por lo que es de esperar, como ya mencionamos en la introducción, que en el rango de temperaturas de interés la interacción dominante sea la dipolar. Un 25% en peso en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ya sea como maghemita o como magnetita) supone con respecto a la matriz más densa ( $\text{SiO}_2$  no porosa) aproximadamente un 10% en fracción de volumen media. Aunque como veremos, en algunos casos la presencia de agregados implica que la fracción media no necesariamente refleja el sistema real, es de esperar que las interacciones de intercambio o las de superintercambio sean poco significativas con respecto a las dipolares. Además, a partir de los datos de coercitividad a 5 K hemos deducido que las interacciones de supercanje no se dan en estos composites y, muy importante, que las dipolares de carácter fuerte deben ser excluidas. Por todo esto hemos decidido estimar la interacción entre las nanopartículas magnéticas mediante un modelo de campo medio ISP (Interacting Superparamagnetic). Este modelo es utilizado en sistemas constituidos por nanopartículas superparamagnéticas en las que se supone que las interacciones predominantes entre nanopartículas son de tipo dipolar.<sup>25-27</sup> Este tipo de interacciones se pueden cuantificar mediante un parámetro,  $T^*$ , que aparece dentro de la ecuación modificada de Langevin como una perturbación en la magnetización. Lógicamente, este modelo se aplica en el rango de temperaturas en el que las nanoferritas muestran comportamiento superparamagnético aparente. Importante es señalar que este rango de temperaturas incluye la temperatura ambiente donde operan los separadores magnéticos.

En el modelo de nanopartículas superparamagnéticas interactuantes, ISP, la interacción dipolar es caracterizada mediante una temperatura,  $T^*$ , que es introducida en la ecuación modificada de Langevin como una perturbación a la magnetización del sistema.<sup>25</sup>

$$M(H, T) = N \int_0^\infty \mu L\left(\frac{\mu H}{k_B(T+T^*)}\right) f(\mu) d\mu \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

Esta perturbación se asume que es únicamente causada por campos magnéticos dipolares producidos por las nanopartículas vecinas. Así pues siguiendo el desarrollo mostrado en la Introducción  $E_d = \alpha\mu^2/D^3$  (Ecuación I-11),  $T^*$  es simplemente  $E_d/k_B$ . Tomando  $ND^3 = 1$ , donde  $N$  es el número de partículas por unidad de volumen, la magnetización de saturación,  $M_S$ , viene dada por  $M_S = N\mu$  y en consecuencia es posible expresar la temperatura asociada a la interacción dipolar de la forma:

$$T^* = \left(\frac{\alpha M_S^2}{k_B N}\right) \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

$\alpha$  y  $N$  pueden ser calculados a partir de medidas de susceptibilidad,  $\chi$ , a bajo campo donde se comporta linealmente usando la expresión:

$$\frac{1}{\chi} \sim \frac{3k_B N T}{M_S^2} + \frac{3k_B N T^*}{M_S^2} \quad (\text{Ecuación 2.5})$$

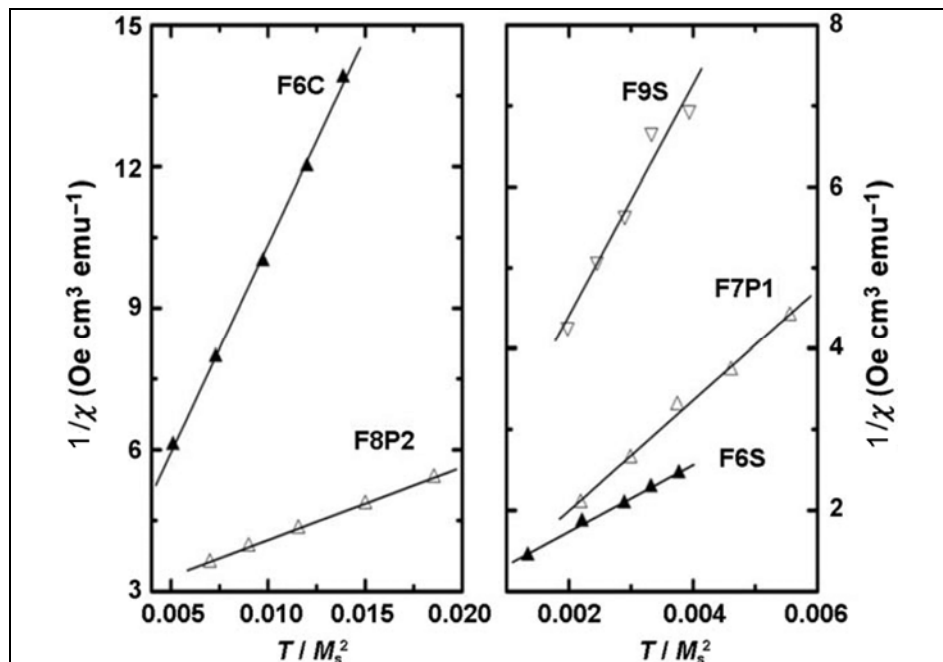
El primer término de la ecuación 2.5 simplemente representa la ecuación de Langevin en las condiciones dadas por el régimen de Curie (campo bajo y temperaturas altas que en nuestro sistema implican suficientemente por encima de la temperatura de bloqueo, 150 K límite inferior). Es decir el primer término representa la ley de Curie. El segundo término simplemente surge de considerar la interacción dipolar como una perturbación del sistema que puede ser incluida en la ecuación de Langevin a campo bajo y temperaturas altas. Es decir la ecuación 2.5 puede ser considerada como una ley tipo Curie-Weiss. Aunque la ecuación de Curie-Weiss implica un orden antiferromagnético, en este caso se deriva

directamente de la ecuación de Langevin y no necesariamente implica la presencia de interacciones antiferromagnéticas dominantes.<sup>25</sup>

A partir de las ecuaciones 2.4 y 2.5  $\alpha$  y  $N$  pueden ser estimados por:

$$\frac{1}{\chi} = 3k_B N \left( \frac{T}{M_S^2} \right) + 3\alpha \quad (\text{Ecuación 2.6})$$

En la Figura 2.9 presentamos las gráficas de los cocientes  $1/\chi$  frente a  $T/M_S^2$ , donde  $\chi$  y  $M_S$  son obtenidos a partir de la curva de magnetización frente a campo aplicado a la temperatura  $T$ . En la Figura 2.9 se observa claramente un comportamiento lineal lo que nos indica que el modelo ISP, es decir, que un modelo de campo medio en el que la interacción dipolar se introduce en la ecuación de Langevin como una pequeña perturbación, es adecuado para interpretar la respuesta magnética de los composites producidos a temperaturas que incluyen la ambiental (temperatura en la que operan estos composites).



**Figura 2.9.** Gráfica de los cocientes  $1/\chi$  vs.  $T/M_S^2$  en un rango de temperatura (150 K a 300K) donde las muestras presentan un comportamiento superparamagnético aparente. Las líneas representan el mejor ajuste al modelo ISP. Los diagramas han sido divididos en 2 partes con el único fin de mejorar su visualización.

A partir de las ecuaciones 2.4 y 2.5 podemos obtener el valor de  $T^*$  (Tabla 2.2). El diámetro real,  $d_{MFM}$ , de las nanopartículas está relacionado con un diámetro aparente  $d_a$  obtenido por el ajuste de la función de Langevin a las curvas de magnetización mediante la ecuación:

$$d_a = \left( \frac{1}{1 + \frac{T^*}{T}} \right)^{\frac{1}{3}} d_{MFM} \quad (\text{Ecuación 2.7})$$

Es importante señalar como mencionamos anteriormente que el momento magnético de las espinelas depende del tamaño de la partícula. Por ello, los valores de la magnetización de saturación (necesarios para determinar el diámetro aparente a partir de las funciones de Langevin) han sido obtenidos a partir de curvas de magnetización registradas entre 5K y 35K, asumiendo que la variación térmica en la magnetización de saturación sigue la ley de Bloch con un exponente de 3/2. Se ha predicho teóricamente que el tamaño finito de la partícula puede causar un incremento en el exponente de Bloch.<sup>28</sup> Sin embargo, experimentalmente valores por encima o iguales a 3/2, han sido determinados en nanocristales.<sup>29-33</sup> Estimamos por tanto que un valor de 3/2 puede ser en primer grado una buena aproximación (sobre todo comparando con lo que normalmente se lleva a cabo que es tomar el valor de magnetización del material masivo). En la Tabla 2.2 se observa que los valores de tamaño de partícula,  $d_{MFM}$ , obtenidos por la ecuación 2.6 y los valores de tamaños de cristal obtenidos por DRX son similares. Este resultado sugiere que el modelo y las aproximaciones desarrolladas son adecuados. Por otro lado, el hecho de que los valores de  $T^*$  están en el rango estimado para sistemas en los que la interacción dipolar es la dominante, parece confirmar que el modelo y los parámetros derivados de este son adecuados. Recordemos que en la Introducción estimamos de manera muy simple, con la ayuda de la expresión de la interacción dipolar, con valor entre 100 y 200K para nanopartículas magnéticas de naturaleza similar a las nanoferritas que componen los composites estudiados.

Muestra	Tamaño de cristalito por DRX [nm]	$T^*$ [K]	$d_{MFM}$ [nm]
<b>F6S</b>	6	60	6.1
<b>F9S</b>	9	175	9.4
<b>F6C</b>	6	35	5.8
<b>F7P1</b>	7	55	7.2
<b>F8P2</b>	8	270	8.6

**Tabla 2.2.** Valores de  $T^*$  y diámetro de partícula ( $d_{MFM}$ ) estimados a partir del modelo ISP. En esta tabla también se presentan los valores de tamaño de cristalito determinado por DRX.

El primer resultado a destacar que se puede extraer del modelo ISP es que las muestras con tamaño de nanopartícula más pequeño y con una distribución homogénea en la matriz (*F6S*, *F6C* y *F7P1*, Tabla 2.2 y ver Figuras 2.2, 2.3 y 2.4 para visualización de la microestructura de estas muestras) presentan los valores más bajos de  $T^*$  (60K, 35K y 55K respectivamente). Recordemos que la energía de interacción dipolar es proporcional a  $\mu^2/D^3$  donde  $\mu$  es el momento magnético expresado en magnetones de Bohr y  $D$  es la distancia interpartícula de centro a centro. Si expresamos el momento magnético,  $\mu$ , en  $A\ m^{-1}$  (normalmente referido como magnetización de saturación  $M_s$ ) la energía dipolar es proporcional a  $M_s^2 V^2/D^3$ , donde  $V$  es el volumen de la partícula. Ya que esta expresión se ha derivado para el caso de partículas esféricas, el volumen,  $V$ , puede ser calculado en términos del radio de partícula,  $r$ . Así pues podemos concluir que la energía de interacción dipolar es proporcional a  $M_s^2 r^6/D^3$ . Por tanto el hecho de que las muestras con tamaño de nanopartícula mas pequeño y con una distribución homogénea en la matriz (*F6S*, *F6C* y *F7P1*) presentan los valores más bajos de  $T^*$  (60K, 35K y 55K respectivamente) es consistente con la expresión de la energía dipolar.

Un análisis más profundo de los valores de  $T^*$  nos permite llegar a conclusiones más detalladas. Por ejemplo, las muestras *F6S* y *F6C* tienen tamaños de cristalito (6 nm), magnetización de saturación (35 y 38 emu/g) y contenido en peso de nanoferritas similares. Sin embargo, las matrices de sílice (*F6S*) y carbón (*F6C*) difieren en sus propiedades texturales. En la muestra *F6C* las nanoferritas están dispersas en una matriz de carbón mesoporoso mientras que en la muestra *F6S*

están dispersas en una matriz de sílice poco porosa. Así pues la densidad de la matriz de carbón es mucho más baja que la de sílice, y aunque el material magnético disperso en ellas tiene las mismas proporciones en peso en ambas muestras, *F6C* presenta una fracción de volumen de empaquetamiento  $X$  más baja. Asumiendo una distribución homogénea de las nanopartículas, la distancia interpartícula,  $D$ , se puede expresar de la forma  $D = 2r/X^{1/3}$ . Por tanto la distancia interpartícula en la muestra *F6C* aumenta, lo que implica directamente que las interacciones dipolares disminuyen, como se refleja en el parámetro  $T^*$ , que es menor para la muestra *F6C* (35K) que en *F6S* (60K).

Por otro lado el modelo nos permite también extraer información en matrices con la misma naturaleza y fracción de volumen de empaquetamiento. Para este estudio, hemos comparado las muestras *F6S* y *F9S*, las cuales han sido producidas bajo las mismas condiciones. El porcentaje de material magnético, la naturaleza y el tamaño de la matriz son los mismos y solamente difieren en su tamaño de cristalito y magnetización. Por tanto, nosotros esperamos obtener una distribución de nanopartículas similar, con una mayor interacción dipolar en la muestra *F9S*, debido a que presenta un tamaño de cristalito mayor (9 nm) y mayor magnetización de saturación (68 emu/g), como lo muestra el parámetro  $T^*$  que adquiere un valor de 175K para la muestra *F9S* y 60K para la muestra *F6S*. Recordemos de nuevo que las interacciones dipolares son proporcionales a  $M_S^2 r^6 / D^3$ .

El modelo ISP también parece estimar de manera adecuada la presencia de agregados de nanoferritas en los composites. Para ello, basta con comparar las muestras *F8P2* y *F7P1* que según las micrografías realizadas por TEM (ver Figura 2.4), presentan distribuciones no homogéneas (*agregados*) y homogéneas de nanopartículas magnéticas, respectivamente. Este estudio se puede llevar a cabo mediante la comparación del valor de 2 cocientes (así minimizamos posibles errores). El primero de ellos ( $\frac{(M_S^2 r^3 X)_{F8P2}}{(M_S^2 r^3 X)_{F7P1}} = 0,7$ ) deriva de la expresión de la fuerza dipolar en términos de la fracción de empaquetamiento volumétrico  $X$  y

suponiendo una distribución homogénea. El segundo de ellos es derivado del cociente del parámetro  $T^*$  y toma un valor de:  $\frac{(T^*)_{F8P2}}{(T^*)_{F7P1}} = 5$ . Este último cociente es sensible a sistemas con presencia de agregados, mientras que el cociente entre las fuerzas de interacción dipolar, obtenido a partir de la distancia media entre partículas ha sido derivado suponiendo que las nanopartículas magnéticas ocupan de manera homogénea toda la matriz. El hecho de que el valor del cociente sea mucho mayor en el caso derivado del modelo ISP simplemente refleja un incremento en las interacciones dipolares, debido a la presencia de agregados, como se aprecia cuando se comparan las micrografías TEM de las muestras *F7P1* y *F8P2* (Figura 2.4). Estos resultados parecen confirmar la hipótesis anteriormente sugerida sobre la posible presencia de dos distribuciones de tamaño de ferritas en la muestra *F8P2*.

## 2.5 CONCLUSIONES

1) El uso de las técnicas de rocío pirolítico (spray-pirolisis) y nanomoldeo (nanocasting), nos ha permitido obtener una serie de muestras de diferente naturaleza, que son especialmente adecuadas para estudiar la dependencia de las propiedades magnéticas de composites de interés comercial en función de una serie de parámetros, tales como el tamaño y distribución de tamaño de la nanoferrita, la composición química de la matriz, las propiedades texturales y la disposición espacial de las nanoferritas en la matriz.

2) El momento magnético de las muestras no sólo depende del tamaño de cristal sino que también depende de la anchura de la distribución de tamaños. Una distribución más ancha implica una muy pobre contribución al momento magnético de los nanocristales con tamaño menor. Esto se debe a que las diferencias en valores de  $M_s$  no escalan linealmente con el diámetro. Más concretamente las diferencias son mucho más pronunciadas a tamaños pequeños (de hecho  $M_s$  alcanza un valor similar al del material masivo a tamaños que oscilan entre los 15 y 20 nm). Así pues, independientemente de la forma de la distribución (por ejemplo, gaussiana o logarítmica), se puede concluir que el momento magnético en muestras que contienen espinelas como las muestras aquí estudiadas debe ser más bajo que el esperado en el caso de distribuciones anchas de tamaño.

3) La respuesta magnética de los composites, a temperaturas en las que presentan comportamiento superparamagnético aparente, se ha podido modelizar con la ayuda de un modelo de campo medio (ISP). Este resultado, junto con los datos de coercitividad determinados a baja temperatura, sugiere que en los composites aquí estudiados la respuesta colectiva se debe principalmente a la presencia de interacciones dipolares con magnitud baja o media.

4) El análisis de las interacciones entre nanoferritas mediante un modelo de campo medio (ISP) nos permitió cuantificar estas interacciones en una serie de

escenarios diferentes. Su comparación con una estimación cualitativa de las interacciones dipolares que escalan con  $\mu^2 r^6 / D^3$ , nos permitió concluir que la magnitud de la interacción dipolar depende del tamaño de cristal, del momento magnético y además de las características texturales de la matriz y de la presencia de agregados de nanoferritas. Así pues al aumentar el tamaño y el momento magnético las interacciones dipolares aumentan. En matrices más porosas la distancia entre las nanopartículas magnéticas aumenta y por tanto la interacción dipolar que escala con  $1/D^3$  disminuye. Por otro lado, la presencia de agregados implica una disminución significativa de la distancia entre nanopartículas magnéticas cuando se compara con una distribución homogénea. Así pues no es de extrañar que las interacciones entre nanopartículas sean mucho mayores en presencia de agregados. Como veremos en el siguiente capítulo la presencia de agregados es especialmente beneficiosa cuando se trata de diseñar nuevos agentes de contraste comerciales.

## 2.6 REFERENCIAS

- 
- <sup>1</sup> Q. A. Pankhurst, A. J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003, 36, R167.
- <sup>2</sup> T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann, B.von Rechenberg, *J. Magn. Magn. Mater.* 2005, 293, 483.
- <sup>3</sup> A.H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 1222.
- <sup>4</sup> U. Jeong, X. Teng, Y. Wang, Y. N. Xia, *Adv. Mater*, 2007, 19, 33.
- <sup>5</sup> G. F. Goya, V. Grazu, M. R. Ibarra, *Curr. Nanoscience* ,2008, 4, 1.
- <sup>6</sup> P. Tartaj, *Eur. J. Inorg. Chem*, 2009, 333, 343.
- <sup>7</sup> I. Safarik, M. Safarikova, *Biomagn. Res. Technol.* 2004, 2, 45.
- <sup>8</sup> S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet, *J. Mater. Chem*, 2004, 14, 2161.
- <sup>9</sup> A. K. Gupta, R. R. Naregalkar, V. D. Vaidya, M. Gupta, *Nanomedicine*, 2007, 2, 23.
- <sup>10</sup> C. C. Berry, *J. Mater. Chem*, 2005, 15, 543.
- <sup>11</sup> M. Arruebo, R. Fernandez-Pacheco, M. R. Ibarra, J. Santamaria, *Nano Today* 2007, 2, 22.
- <sup>12</sup> S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, R. N. Muller, *Chem. Rev.* 2008, 108, 2064.
- <sup>13</sup> R. I. Nooney, D. Thirunavukkarasu, Y. Chen, R. Josephs, A. E. Ostafin, *Chem. Mater.* 2002, 14, 4721.
- <sup>14</sup> A.B. Fuertes, P. Tartaj, *Small*, 2007, 3, 275.
- <sup>15</sup> A.B Fuertes, M. Sevilla, S. Alvares, T. Valdes-Solis, P. Tartaj, *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 2321.
- <sup>16</sup> J.Y. Kim, S. B. Yoon, F. Kooli, J.S Yu, *J. Mater. Chem*, 2001, 11, 2912.
- <sup>17</sup> P. Tartaj, T. Gonzalez-Carreño, C. J. Serna, *Adv. Mater*, 2001, 13, 1620.
- <sup>18</sup> P. Tartaj, T. Gonzalez-Carreño, C. J. Serna, *Langmuir* ,2002, 18, 4556.
- <sup>19</sup> R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides, structures, properties, occurrence and uses*, VCH: Weinheim,1996.
- <sup>20</sup> B. Martinez, X. Obradors, L. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, *Phys. Rev. Lett.* 1998, 80, 181.

- 
- <sup>21</sup> M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M. I. Montero, C. J. Serna, A. Roig, L. Casas, B. Martinez, F. Sandiumenge, *Chem. Mater.* 1999, 11, 3058.
- <sup>22</sup> S. Morup, F. Bodker, P.V. Hendriksen, S. Linderoth, *Phys. Rev. B*, 1995, 52, 287.
- <sup>23</sup> M. El-Hilo, K. O'Grady, R.W. Chantrell, *J. Magn. Magn. Mater.* 1992, 114, 295.
- <sup>24</sup> P.V Hendriksen, F. Bodker, S. Linderoth, S. Wells, S. Morup, *J. Phys: Condens Matter* , 1994, 6, 3081.
- <sup>25</sup> P. Allia, M. Coisson, P. Tiberto, F. Viani, M. Knobel , M. A. Novak, W.C Nunez, *Phys, Rev. B*, 2001, 64, 144420.
- <sup>26</sup> C. Binns, M. J. Maher, Q. A. Pankhurst, D. Kechrakos, K. N. Trohidou, *Phys. Rev. B*, 2002, 66, 184413.
- <sup>27</sup> M. Knobel, W. C. Nunes, A. L. Brandl, J. M. Vargas, L. M. Socolovsky, D. Zanchet, *Phys. B*, 2004, 354, 80.
- <sup>28</sup> P.V Hendriksen, S. Linderoth, P.A Lindgard, *J. Magn. Magn. Mater.* 1992, 104, 1577.
- <sup>29</sup> D. Zhang, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis, *Phys. Rev. B* 1998, 58, 14, 167.
- <sup>30</sup> B. Martinez, A. Roig , E. Molins, T . Gonzalez-Carreño, C. J. Serna, *J. Appl. Phys.* 1998, 83, 3256.
- <sup>31</sup> J. F. Hocheplied, P . Bonville, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* , 2000, 104, 905 .
- <sup>32</sup> A. T. Ngo, P . Bonville, M. P. Pileni, *J. Appl. Phys*, 2001, 89, 3370.
- <sup>33</sup> P. Tartaj, T. Gonzalez-Carreño, C. J. Serna, *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 20.



# **CAPITULO 3:**

## **NANOFERRITAS DISPERSAS EN MATRICES NANOPARTICULADAS POROSAS CON FORMA ACICULAR**

**PARTE 1: PLANTEAMIENTO GENERAL: ¿POR QUÉ NANOFERRITAS EMBEBIDAS EN HEMATITA POROSA CON FORMA ACICULAR?.**

**PARTE 2: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL PRECURSOR.**

**PARTE 3: PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y RELAXOMÉTRICAS DE LAS NANOFERRITAS EMBEBIDAS EN HEMATITA POROSA. CONCLUSIONES.**



# **CAPITULO 3**

## **PARTE 1**

**PLANTEAMIENTO GENERAL: ¿POR QUÉ NANOFERRITAS EMBEBIDAS EN HEMATITA POROSA CON FORMA ACICULAR?.**



## CAPITULO III

### **PARTE 1: Planteamiento General: ¿Por qué nanoferritas embebidas en hematita porosa?.**

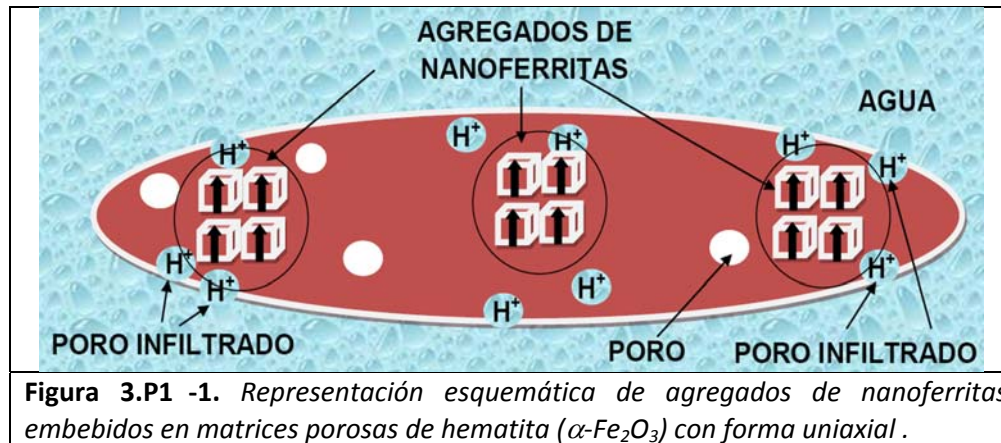
El objetivo principal de este capítulo es la preparación, caracterización y estudio de las propiedades magnéticas de agregados de nanoferritas, que presentan relajación superparamagnética a temperatura ambiente, embebidos en matrices porosas de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) con forma acicular. Estos sistemas, como veremos en la parte final de este capítulo, constituyen un buen punto de partida para el desarrollo de nuevos agentes de contraste en imagen por resonancia magnética nuclear (MRI).

Como ya mencionamos en la Introducción, el principio físico por el cual compuestos, que presentan fenómenos de relajación superparamagnética, son utilizados como agentes de contraste en MRI es el cambio en el tiempo de relajación de núcleos adyacentes (protones del solvente) a dichos compuestos. Los compuestos superparamagnéticos fueron utilizados por primera vez como agentes de contraste hace unas dos décadas,<sup>1</sup> y son fundamentalmente utilizados por su alta capacidad para acortar los tiempos de relajación  $T_2$  (altas relaxividades,  $r_2$ ). Básicamente, moléculas de agua cercanas a compuestos superparamagnéticos experimentan una fuerte variación en el campo magnético local, esto produce una más rápida pérdida de fase entre espines que después de ser excitados con un pulso adecuado permanecen en fase. De hecho lo que se busca en este tipo de agentes de contraste es altos valores de  $r_2$  y bajos valores de  $r_1$  (altos valores del cociente  $r_2/r_1$ ).<sup>2</sup> Los agentes comerciales que existen en la actualidad presentan valores de  $r_2$  que oscilan entre 50-150  $\text{Fe mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y valores de  $r_2/r_1$  entre 3-7.<sup>2</sup>

Actualmente, se siguen dos estrategias diferentes para la obtención de agentes de contraste en los que estas dos figuras de mérito se vean significativamente mejoradas (agregación de nanopartículas superparamagnéticas e incremento del momento magnético). En el capítulo anterior demostramos como la interacción

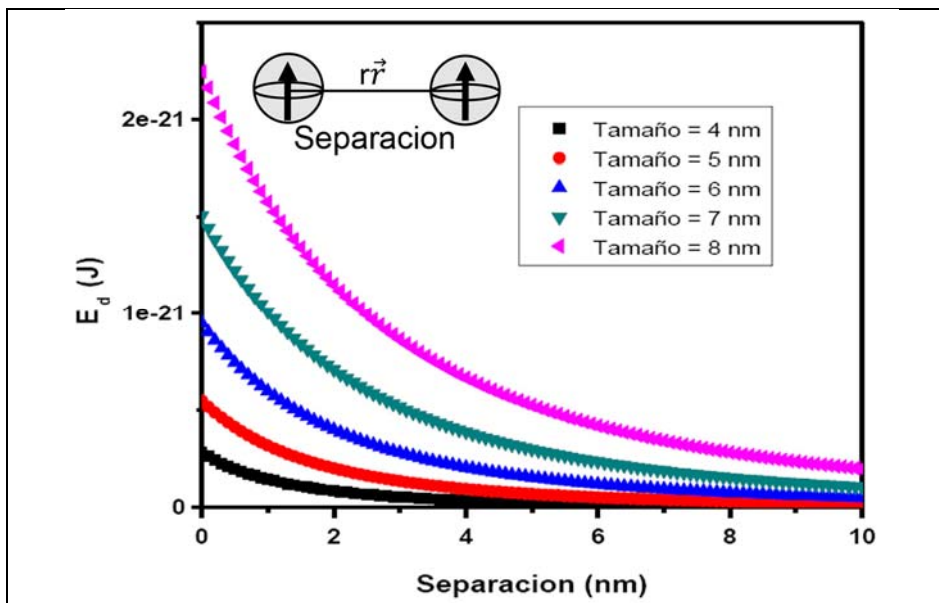
dipolar aumenta significativamente con la presencia de agregados. Así pues, pudimos cuantificar con la ayuda de un modelo tipo Curie-Weiss, como dicha interacción aumentaba fuertemente cuando la distribución de nanoferritas en el espacio libre de una determinada matriz no era uniforme (presencia de agregados). No es de extrañar por tanto que una de las estrategias para aumentar la capacidad de los agentes de contraste basados en compuestos que presentan fenómenos de relajación superparamagnética sea la agregación. Por ejemplo, valores de  $r_2$  de hasta  $470 \text{ Fe mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $r_1=2-3 \text{ Fe mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$  han sido obtenidos en micelas magnéticas,<sup>3</sup> y en agregados de nanopartículas de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .<sup>4</sup> La otra aproximación para aumentar la capacidad de contraste se basa en la búsqueda de nanopartículas con alta magnetización. Por ejemplo, nanopartículas hidrofóbicas de  $\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  (hidrofilizadas utilizando ácido 2,3-dimercaptosucinico) presentan valores de  $r_2$  de hasta  $850 \text{ Fe mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$  que están asociados a una  $M_S$  de  $175 \text{ emu/g}$  (valores de  $r_1$  no dados en el trabajo).<sup>5</sup> No obstante, hay que señalar que el método de producción de estas nanopartículas es costoso pues implica el uso de reactivos costosos y además la capacidad de producción es baja (no en la producción pero si en el proceso de transferencia). Además, hay un factor que no se suele tener en cuenta. Como hemos derivado en la introducción (Ecuaciones I-10 e I-11), la interacción dipolar es proporcional el momento magnético,  $\mu^2$ , y por tanto sistemas que contienen nanopartículas con alto momento magnético no embebidas o encapsuladas en una matriz es de esperar que con el tiempo sufran con mayor facilidad procesos de agregación.

Como acabamos de mencionar el objetivo principal de este Capítulo es la preparación, caracterización y estudio de las propiedades magnéticas de agregados de nanoferritas que presentan relajación superparamagnética a temperatura ambiente embebidos en matrices porosas de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) con forma acicular. Desde un punto de vista práctico estos sistemas que se presentan de manera esquemática en la Figura 3.P1-1, entendemos pueden constituir un buen punto de partida para el desarrollo de nuevos agentes de contraste en MRI.



En primer lugar el composite es puramente inorgánico y como veremos fundamentalmente compuesto de óxidos de hierro (mezcla de polimorfos y no de compuestos químicamente diferentes). En segundo lugar, tanto la porosidad como los agregados de nanoferritas y la matriz rígida de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  son generadas a partir de una única fase de óxido de hierro. Así pues, el tamaño de los agregados de nanoferritas no debería cambiar con el tiempo. Es de esperar también que las interacciones dipolares sean sólo significativas entre las nanoferritas que forman los agregados dentro de cada partícula acicular de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . A modo de ejemplo en la Figura 3.P2-2 se representa como varía la energía de interacción dipolar en función de la distancia para el caso de dos esferas (diámetro 4-8 nm como veremos en el rango que obtenemos experimentalmente) con momento magnético similar al de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  masiva ( $4.0 \times 10^5 \text{ A m}^{-1}$ ). Como puede observarse para una separación de únicamente 2 nm incluso para las partículas de 8 nm la energía de interacción se reduce al 50% sugiriendo que las interacciones entre las nanoferritas del agregado son las dominantes. Además, el hecho de que las nanoferritas se forman en todo el volumen y no en una capa delgada como en el caso de nanocapsulas de magnetita,<sup>6</sup> debe conducir a un aumento del campo dipolar. Finalmente, es de esperar que la naturaleza porosa de la matriz junto con su carácter hidrofílico favorezca el contacto entre los protones y los agregados de nanoferritas.

El diseño mostrado en la Figura 3.P1-1 tiene otra serie de ventajas con respecto a un sistema constituido por partículas equiaxiales. En primer lugar los composites podrían ser utilizados para mejorar el conocimiento sobre la recientemente establecida influencia de la forma en la interacción nanopartícula-célula. Por ejemplo, la internalización de nanopartículas de Au depende de su forma.<sup>7</sup> Se ha encontrado que el tiempo de residencia en sangre de nanocilindros aumenta con respecto a esferas, ya que se alinean con la corriente sanguínea.<sup>8</sup> Por otro lado estos sistemas podrían ser adecuados para el transporte de genes, pues estos tienen también forma uniaxial. Finalmente el composite acicular (no son más que “nanorods”) podría ser recubierto con metales para añadir funcionalidad óptica (“nanorods” de metales nobles son especialmente adecuados para actuar como sensores).



**Figure 3.P1-2.** Variación de la energía de interacción dipolar ( $E_D$ ) en función de la separación entre dos partículas esféricas de maghemita. La magnitud de la interacción para la configuración que se muestra también en la figura viene dada por la expresión:  $E_D = (\mu_0 \mu^2 / 4\pi D^3)$  que nos es más que la ecuación I-11 desarrollada para esta configuración.

El precursor que hemos elegido para la preparación del composite ilustrado en la Figura 3.P1-1 ha sido la goetita ( $\alpha$ -FeOOH) que presenta una morfología acicular la cual se conserva durante los dos procesos térmicos necesarios para la formación de las diferentes fases. El primer tratamiento térmico consiste en un calentamiento en atmósfera de aire para producir la matriz de hematita porosa. La porosidad se desarrolla de manera natural como consecuencia de la deshidroxilación (pérdida de OH- en forma de agua). El segundo tratamiento térmico consiste en una reducción parcial en atmósfera de hidrógeno, con el fin de producir los agregados de nanoferritas. Un requisito necesario para preservar la forma acicular durante los dos tratamientos térmicos es el recubrimiento con diferentes tipos de óxidos. En nuestro caso hemos elegido recubrimientos basados en óxidos de aluminio que posteriormente pueden ser fácilmente eliminados mediante un proceso de disolución en medio básico. Se podría también haber elegido la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) que al igual que la alumina también puede ser eliminada en medio básico. Sin embargo, la sílice ya ha sido ampliamente utilizada como recubrimiento en numerosos estudios.<sup>9-12</sup> Entendemos que la alúmina es un sistema menos estudiado que de hecho si se preservase (como acabamos de mencionar en nuestro caso la disolvemos) presenta características muy diferentes a la sílice. La alúmina tiene un punto isoeléctrico que está a pH alrededor de 9,<sup>13</sup> es decir exhibe carga positiva a pH fisiológico, frente a la sílice que está cargada negativamente.

Antes de pasar a describir de una forma detallada la producción de los precursores en la parte 2 de este Capítulo, es importante mencionar que con el fin de obtener agregados de nanoferritas que exhiben relajación superparamagnética a temperatura ambiente la goetita fue dopada con diferentes cationes (Mn (II), Ni (II), Cu (II) y Sn (IV)). El dopado fue limitado a un valor del 10%, con el fin de limitar su citotoxicidad y además en caso de que estos cationes no formen solución sólida o bien en la red de hematita o en la de las ferritas favorecer la infiltración de los poros por el medio acuoso. Los cationes de  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  es de esperar que ayuden a disminuir la temperatura de formación de la fase

superparamagnética (nanoferritas podrían nuclear más fácilmente en zonas enriquecidas en estos cationes) y de esta forma núcleos más pequeños de nanoferritas (i.e. mayor probabilidad de ser superparamagnéticos) pueden ser estabilizados. Además en caso de formar ferritas, es ampliamente descrito en la bibliografía que estos cationes magnéticamente producen ferritas más blandas en comparación con las nanoferritas con composición solo del elemento hierro.<sup>14-18</sup> El  $\text{Sn}^{4+}$  es un caso especial pues aunque es de esperar que no se disuelva en la red de espinela, nos va a servir como herramienta para conocer si los otros cationes se encuentran o no formando una espinela (como veremos posteriormente). Aunque el catión  $\text{Sn}^{4+}$  es un catión no magnético, su núcleo puede sentir un campo magnético hiperfino mediante un proceso de supertransferencia con los cationes Fe.<sup>19</sup> En esta situación el espectro  $^{119}\text{Sn}$  de Mössbauer debe presentar componente hiperfina. Como se ha mencionado posteriormente ferritas dopadas con cationes  $\text{Zn}^{2+}$  conducen a nanopartículas con un más alto momento magnético y valores de  $r_2$ .<sup>5</sup> En nuestro caso, hemos decidido no dopar la goetita con este tipo de cationes ya que son muy solubles tanto a pH ácido como básico. El dopado con  $\text{Co}^{2+}$  se descartó ya que las nanoferritas que contienen este catión son magnéticamente duras.<sup>20</sup>

**REFERENCIAS**

- <sup>1</sup> M. H. Mendonca, P. C. Lauterbur, *Magn. Resonance Imag.* 1986, 3, 328.
- <sup>2</sup> S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, R. N. Muller, *Chem. Rev.* 2008, 108, 2064.
- <sup>3</sup> H. Ai, C. Flask, B. Weinberg, X. Shuai, M. D. Pagel, D. Farrell, J. Duerk, J. Gao, *Adv. Mater.* 2005, 17, 1949.
- <sup>4</sup> J. Lee, J. Yang, H. Ko, S. J. Oh, J. Kang, J.-H. Son, K. Lee, S.W. Lee, H.G. Yoon., J.S. Suh, Y.M. Huh, S. Haam, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, 18, 258.
- <sup>5</sup> J.T. Jang, H. Nah, J.H. Lee, S. H. Moon, M. G. Kim, J. Cheon, *Angew. Chem. Intl. Ed.* 2009, 48, 1234.
- <sup>6</sup> Y. Piao, J. Kim, H. B. Na, D. Kim, J. S. Baek, M. K. Ko, J. H. Lee, M. Shokouhimehr, T. Hyeon, *Nature Mat.* 2008, 7, 242.
- <sup>7</sup> B. D. Chithrani, A. A. Ghazani, W. C. W. Chan, *Nano Lett.* 2006, 6, 662.
- <sup>8</sup> Y. Geng, P. Dalhaimer, S. S. Cai, R. Tsai, M. Tewari, T. Minko, D. E. Discher, *Nat. Nanotechnol.*, 2007, 2, 249.
- <sup>9</sup> A. P. Philipse, M. P. van Bruggen, C. Pathmamanoharan, *Langmuir*, 1994, 10, 92.
- <sup>10</sup> Y. Lu, Y. Yin, B. T. Mayers, Y. N. Xia, *Nano Lett.*, 2002, 2, 183.
- <sup>11</sup> M. Arruebo, R. Fernandez-Pacheco, B. Velasco, C. Marquina, J. Arbiol, S. Irusta, M. R. Ibarra, J. Santamaria, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17, 1473.
- <sup>12</sup> V. Salgueiriño-Maceira, M. A. Correa-Duarte, M. Spasova, L. M. Liz-Marzan, M. Farle, *Adv. Funct. Mater.*, 2006, 16, 509.
- <sup>13</sup> G. Parks, *Chem. Rev.*, 1965, 65, 177.
- <sup>14</sup> C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, Z. J. Zhang, *J. Phys. Chem. B.* 2000, 104, 1141.
- <sup>15</sup> W. B. Cross, L. Affleck, M. V. Kuznetsov, I. P. Parkin, Q. A. Pankhurst, *J. Mater. Chem.* 1999, 9, 2545.
- <sup>16</sup> X. Zuo, Y. Aria, C. Vittoria, V. G. Harris, *J. Appl. Phys.* 2006, 99, 08M909.
- <sup>17</sup> E. Kang, J. Park, Y. Hwang, M. Kang, J. G. Park, T. Hyeon, *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108, 13, 932.
- <sup>18</sup> T. Valdes- Solis, P. Tartaj, G. Marban, A. B. Fuertes, *Nanotechnology.* 2007, 18, 145603.

---

<sup>19</sup> F. J. Berry, A. Bohorquez, O. Helgason, J.Z. Jiang, J.G. McManus, E. Moore, M. Mortimer, F. Mosselmans, S. Morup, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2000, 12, 4043.

<sup>20</sup> Q. Song, Z. J. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 11205.

# **CAPITULO 3**

## **PARTE 2**

### **PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL PRECURSOR.**



## CAPITULO 3.

### PARTE 2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL PRECURSOR.

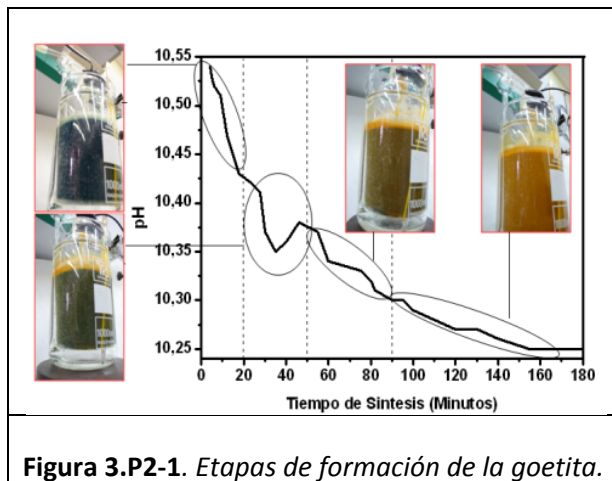
#### 3.P2.1 PRODUCCIÓN DEL PRECURSOR

Como se comentó en la sección 1.3.2, hemos producido los precursores aciculares de goetita mediante la metodología propuesta por Pozas y colaboradores<sup>1</sup>. Esencialmente consiste en la precipitación inducida por oxidación aeróbica de  $\text{FeSO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Para la producción de goetita se tomó agua destilada ( $300 \text{ cm}^3$ ) a la que previamente se le había eliminado el oxígeno en disolución mediante burbujeo de  $\text{N}_2$  a una presión de 0.5 bar por 30 minutos. A  $150 \text{ cm}^3$  de esta agua se le añadió  $\text{FeSO}_4$  bajo un continuo burbujeo de nitrógeno para mantener la solución libre de oxígeno. Este procedimiento es de extrema importancia en toda la síntesis química, debido a que el  $\text{FeSO}_4$  se oxida fácilmente. En el caso que ocurriera una oxidación de la solución de partida, se obtendrían varias fases de óxidos y/u oxi-hidróxidos en el producto final. Por otro lado, a los otros  $150 \text{ cm}^3$  de agua libre de oxígeno disuelto se le añade  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Estas dos disoluciones se mezclan con una fuerte agitación en un matraz de vidrio con una placa porosa en la parte inferior, la cual difunde aire con flujo controlado mediante un fluxímetro (SHO RATE R-2-15 AAA) con diferentes tiempos de reacción y a una temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , como se mostro en la Figura 1.6. Por último, el producto final se lava y se centrifuga tres veces para remover el exceso de carbonatos en las partículas y finalmente es secado en un horno de atmósfera de aire a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

##### *3.P2.1.1 Formación del Precursor*

Dado que el mecanismo de formación de goetita ya ha sido elucidado anteriormente y además no es el objetivo de este trabajo, brevemente vamos a describir, con la ayuda de la bibliografía, el cambio de color y la

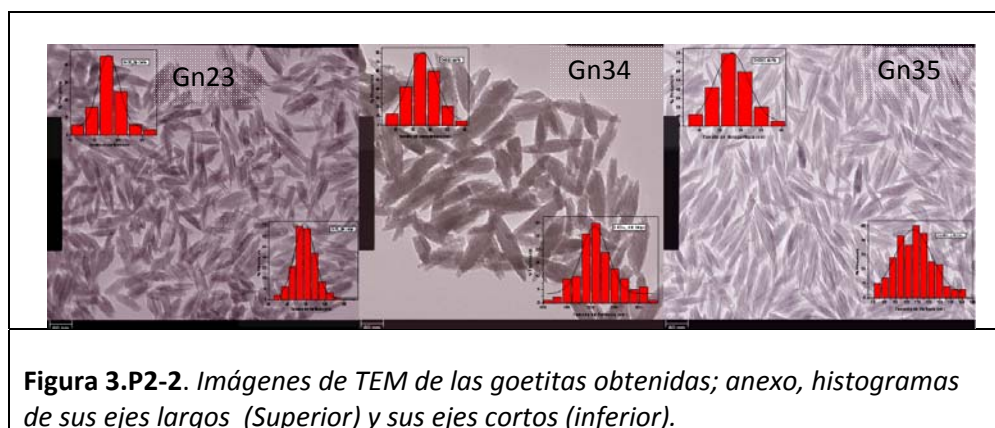
variación de pH. En todos los experimentos observamos un cambio en el color y aspecto de la dispersión. Así en el momento que se mezclan el sulfato de hierro (II) y el carbonato se observa un color azul claro que cambia rápidamente a un verde/azul oscuro que posteriormente se transforma en verde oscuro, verde/amarillo claro y finalmente marrón (Figura 3.P2-1). La reacción se desarrolla en medio alcalino ( $\text{pH}=10.5-10.3$ ) a lo largo de todo el tiempo de síntesis (3 h para una relación molar  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]/[\text{FeSO}_4] = 1.5$ ). El pH presenta pequeñas fluctuaciones disminuyendo hasta  $\text{pH}=10.2$  (valor a partir del cual permanece constante). Este comportamiento se presenta de manera cualitativa en todas las muestras lo que sugiere que básicamente el mecanismo de reacción es similar. Estos resultados están de acuerdo con un mecanismo en el que la formación de goetita se produce a través de un intermedio de reacción conocido como óxido verde (green-rust).



### 3.P2.1.2 Caracterización del Precursor

Durante este trabajo, hemos desarrollado un gran número de experimentos, con el objetivo de encontrar las mejores condiciones para preparar partículas aciculares de goetita pura con una adecuada monodispersividad. Uno de los parámetros que define la pureza de la fase es la temperatura ( $40 \pm 4$  °C es la temperatura óptima en nuestro sistema). Para temperaturas superiores a ésta, se

producen trazas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), y para temperaturas inferiores, se observa una mezcla de goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) y lepidocrocita ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ). El tamaño y la excentricidad de las partículas anisométricas (Figura 3.P2-2, Tabla 3.P2-1), han sido controlados mediante la variación sistemática de la  $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$  y  $[\text{FeSO}_4]$ . Otro parámetro que influye significativamente es la velocidad de oxidación reflejada en el flujo de aire.



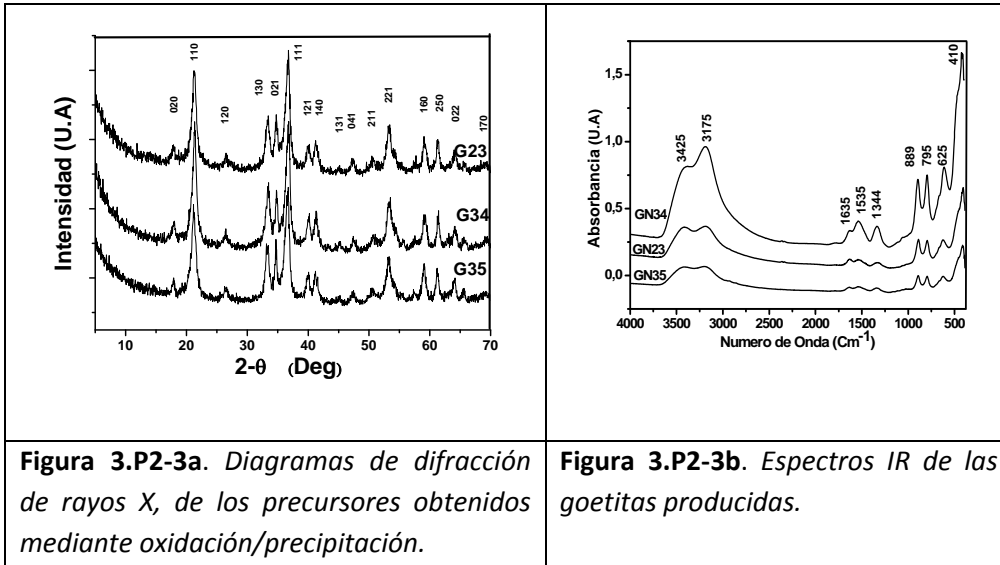
**Figura 3.P2-2.** Imágenes de TEM de las goetitas obtenidas; anexo, histogramas de sus ejes largos (Superior) y sus ejes cortos (inferior).

Muestra	$[\text{FeSO}_4]$ $\text{mol L}^{-1}$	$[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ $\text{mol L}^{-1}$	Flujo aire $\text{dm}^3 \text{min}^{-1}$	Longitud Eje largo (nm)	Polidisp. Eje Largo	Longitud Eje Corto (nm)	%Poli disp. Eje Corto
GN23	0.075	0.045	150	80	15%	20	17%
GN34	0.6	0.9	150	215	20%	51	16%
GN35	0.075	0.1125	75	110	17%	23	20%

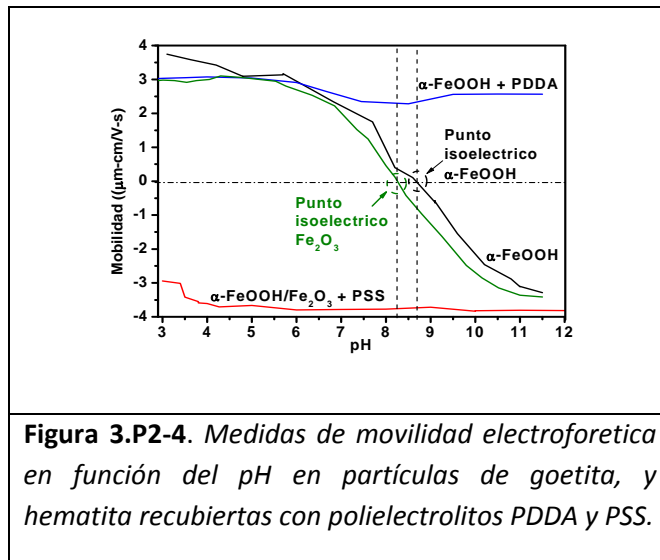
**Tabla 3.P2-1** Parámetros iniciales de formación de goetita de diferentes tamaños.

Los diagramas de difracción de RX de las muestras obtenidas bajo las condiciones mostradas en la Tabla 3.P2-1 únicamente muestran reflexiones asociadas a la estructura ortorrómbica de la goetita (Figura 3.P2-3a). Espectros infrarrojos también confirmaron la presencia de goetita (Figura 3.P2-3b). Lo más significativo en los espectros IR es la presencia de dos modos de vibración que aparecen a

1535  $\text{cm}^{-1}$  y 1635  $\text{cm}^{-1}$  y que se deben a la presencia de grupos carbonatos <sup>2</sup> debido a la presencia de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  residual no removido en el lavado.



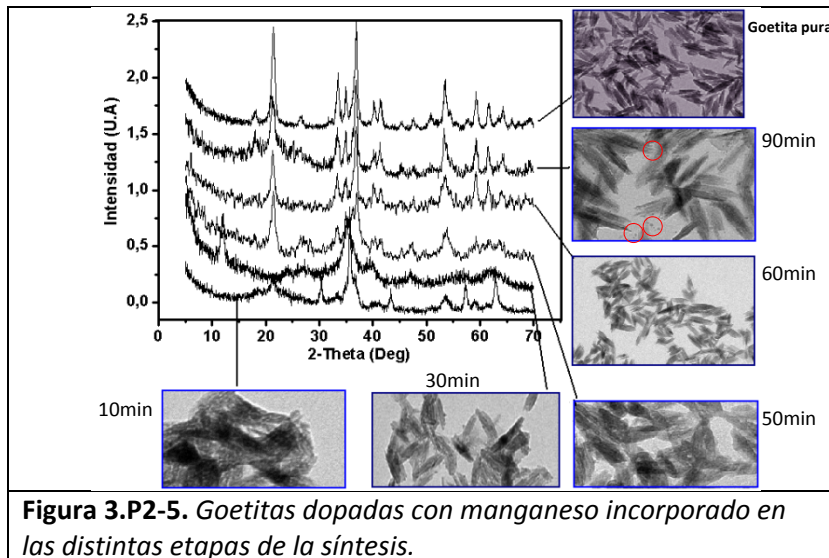
Medidas de movilidad electroforética de suspensiones de goetita en función del pH se presentan en la Figura 3.P2-4. Estas medidas son importantes para conocer las mejores condiciones que se deben establecer cuando se realicen los recubrimientos con los cationes anteriormente mencionados. El pH del punto isoeléctrico es 8.7, superior a algunos valores obtenidos anteriormente.<sup>3</sup> Este alto valor puede atribuirse a la presencia de los grupos carbonatos residuales que fue detectado por espectroscopía IR.



**Figura 3.P2-4.** Medidas de movilidad electroforética en función del pH en partículas de goetita, y hematita recubiertas con polielectrolitos PDDA y PSS.

### 3.P2.2. INCORPORACIÓN DE CATIONES AL PRECURSOR DE GOETITA POR DOPADO

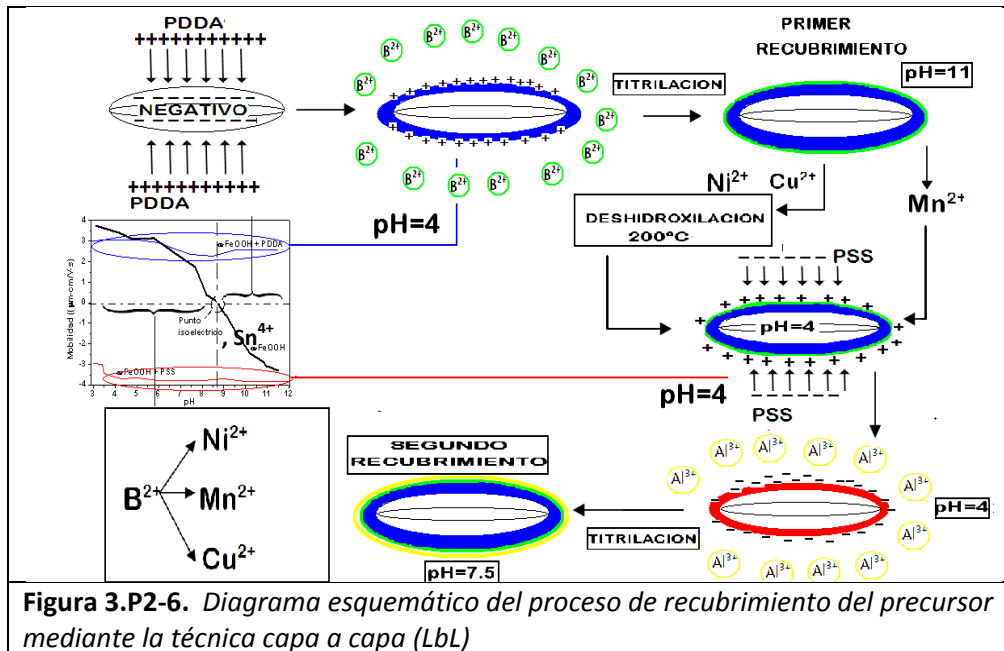
En el presente trabajo, intentamos incorporar en primer lugar el catión de manganeso (razón molar de  $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe})=0.1$ ) durante las distintas etapas de formación de la goetita: la etapa inicial (a cero minutos), fase de óxido verde (green rust, >20 minutos), descomposición del óxido verde (>50 minutos) y etapas de formación y crecimiento de la goetita (>90 minutos) mostradas en la Figura 3.P2-1. La producción de goetita dopada con manganeso fue seguida mediante TEM y DRX (Figura 3.P2-5). Al introducir el catión en la solución de partida (0 min), la síntesis permaneció en fase de óxido verde y no presentó evolución. Al incorporarlo durante la fase de óxido verde (20 minutos), tampoco se observó una evolución positiva. Al incorporarlo 60 min después del comienzo de la síntesis (comienzo de descomposición de óxido verde) se produjo formación de lepidocrocita, detectándose su pico característico ( $2\theta \approx 12^\circ$ ). Al incorporarlo durante la etapa de crecimiento (90 minutos) sí que se produjo goetita pura. Sin embargo se detectó por TEM una precipitación de partículas de manganeso fuera de las partículas (encerrados por círculos rojos).



Dado el poco éxito en incorporar el catión Mn por dopado y la influencia que cabe esperar en la microestructura resultante (incluso teniendo éxito) decidimos utilizar un método de recubrimiento para incorporar todos los cationes. De esta forma el tamaño y forma final del producto resultante es de esperar que sea independiente del catión utilizado.

### 3.P2.3 INCORPORACIÓN DE CATIONES AL PRECURSOR DE GOETITA MEDIANTE RECUBRIMIENTO

Los recubrimientos de cationes (Figura 3.P2-6) los hemos desarrollado únicamente sobre las partículas de goetita con las menores dimensiones ( $80 \times 20$  nm) y una estrecha distribución de tamaños, siguiendo criterios relacionados con la posible aplicación de las partículas transformadas como agentes de contraste.<sup>1</sup> Básicamente cuanto más pequeño mejor (al menos para los tamaños aquí obtenidos que son relativamente grandes).



Como ya mencionamos en el capítulo de materiales y métodos en un modelo basado en heterocoagulación (autoensamblado dirigido por fuerzas electrostáticas) primero se formarían las partículas de óxido/hidróxido y posteriormente se adsorberían en la partícula que actúa como sustrato. Este modelo es puramente electrostático (fisisorción) y requiere que el adsorbato y el adsorbente estén cargados con signo contrario. Sin embargo, este modelo basado en el trabajo original de Caruso y Möhwald conduce a recubrimientos heterogéneos a nivel de partícula adsorbida.<sup>4</sup> Sin embargo, cabe suponer que la adsorción de cationes en la superficie del sustrato, seguida por su precipitación para formar el óxido/hidróxido, conduzca a recubrimientos más homogéneos. Es por ello que en esta tesis hemos recurrido a desarrollar este tipo de metodología. Básicamente, las condiciones que hemos elegido para que los recubrimientos sean homogéneos e induzcan una heteronucleación (adsorción del catión y posterior nucleación sobre la superficie del sustrato) que hemos seguido son las se describen a continuación:

- a) Mantener la carga del adsorbente constante para evitar posible agregación entre partículas durante el recubrimiento. Esto se ha logrado mediante un primer recubrimiento con un polielectrolito cargado con el mismo signo en todo el rango de pH utilizado para la deposición del catión correspondiente.
  
- b) Cuando sea posible partir de cationes con buena solubilidad y de sales de dichos cationes también solubles. Por esta razón hemos trabajado con sales de nitrato y partido de cationes divalentes para el caso de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ . En el caso del Sn tuvimos que partir de una sal de  $\text{SnCl}_4$  (Sn (IV), Cl<sup>-</sup>) que es la sal más estable que se puede obtener comercialmente.
  
- c) En sistemas en los que sea posible, hay que trabajar en condiciones que favorezcan los procesos de oxidación catalítica del recubrimiento por la superficie del adsorbente como hemos explicado anteriormente en el caso del Mn (II). De esta forma obtenemos recubrimientos más estables frente a la posible redisolución que nos permiten, como veremos más adelante, acelerar los procesos de recubrimiento posteriores. Por esta razón, todos los recubrimientos los desarrollamos en un sistema abierto.
  
- d) Como sistema de seguridad para obtener una hidrólisis completa y evitar la posible desorción del recubrimiento, se procede de la siguiente forma: una vez inducida la precipitación del adsorbato en la superficie del adsorbente, el sistema se mantiene durante un tiempo adecuado (1 h) en condiciones donde el adsorbato posee una carga superficial de signo opuesto al polielectrolito.

### 3.P2.3.1. Metodología

En el presente trabajo hemos utilizado dos tipos de polielectrolitos : el catiónico (cargado positivamente) cloruro de polidialdimetilamonio, PDDA y el aniónico (cargado negativamente), sal sódica de sulfonato y poliestireno, PSS (Figura 3.P2-4). Para el recubrimiento con PDDA hemos preparado una suspensión acuosa dispersando con ultrasonido 1 g de goetita ( $80 \times 20$  nm) en 0.25 L de agua destilada a  $\text{pH}=11$ . A este  $\text{pH}$  la goetita presenta una movilidad alta y negativa (Figura 3.P2-4) y el PDDA ( $2 \times 10^{-5}$  M) se adsorbe fácilmente mediante agitación magnética por treinta minutos. Posteriormente se procede a remover el exceso de polielectrolito mediante ciclos de lavado y centrifugado. Las medidas de movilidad electroforética claramente evidencian la adsorción de PDDA en las nanopartículas de goetita (Figura 3.P2-4). Para el recubrimiento con el polielectrolito aniónico, PSS, se procedió de manera similar aunque la suspensión de goetita se lleva a  $\text{pH}=4$ , donde la movilidad electroforética de la goetita es positiva, y la concentración de PSS se fijó a  $10^{-3}$  M. Las medidas de movilidad electroforética claramente evidencian la adsorción de PSS en las nanopartículas de goetita (Figura 3.P2-4). En ambos casos el radio hidrodinámico obtenido mediante medidas de DLS es de 80 nm (coincide con el eje mayor de las partículas anisométricas medido por TEM). Este resultado sugiere que el recubrimiento conduce a suspensiones sin presencia de agregados lo que es una condición esencial para la obtención de recubrimientos homogéneos.

Para el recubrimiento con  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  se preparó en primer lugar una suspensión acuosa a  $\text{pH} = 4$  de goetita ( $1\text{g L}^{-1}$ ) recubiertas con el polielectrolito catiónico (PDDA-FeOOH). Posteriormente se añade la sal correspondiente ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  ó  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) manteniendo la solución bajo agitación constante. Después se procede a seguir el protocolo de valoración que consistía en añadir KOH a incrementos de  $\text{pH}$  de 0.04 unidades y tiempos de residencia de 60 segundos entre punto y punto. Siguiendo este protocolo se llevo la solución a medio alcalino, ( $\text{pH}=11$ , 12.5 y 10 para Mn, Ni y Cu respectivamente y se mantuvo

1 h a este pH). La selección del pH inicial y terminal para estos cationes se llevó a cabo atendiendo a su solubilidad (ver Apéndice I). Estos tres cationes son solubles a un pH de 4 y se encuentran precipitados a los pH de 11, 12.5 y 10, respectivamente. Por otro lado, a estos pH alcalinos las especies precipitadas presentan carga negativa lo que asegura que no se desorban de la superficie de goetita cargada positivamente debido al PDDA. Debido a la baja solubilidad del cloruro de estaño, como se observa en su correspondiente diagrama de solubilidad (ver Apéndice I), este se añadió lentamente sobre una suspensión de goetita a un pH de 2 que se encontraba cargada negativamente al estar recubierta con el polielectrolito anionico, PSS-FeOOH. Se mantuvo por 30 minutos bajo una agitación constante. La adición lenta promueve el ensamblaje por medio de interacciones electrostáticas del óxido SnO<sub>2</sub> cargado positivamente (punto isoeléctrico de 4-5)<sup>3</sup> sobre la superficie cargada negativamente de PSS-FeOOH. Posteriormente, la solución fue llevada a pH=3, siguiendo el protocolo de valoración anteriormente mencionado y se mantuvo en este pH durante una hora, lo cual asegura su completa adsorción.

Completada la adsorción, se procede a realizar en todas las muestras 3 ciclos de lavado y centrifugado. Como se menciona anteriormente las partículas de goetita necesitan estar recubiertas externamente con alumina para evitar la pérdida de acicularidad en los tratamientos térmicos. Para ello, en todos los casos se procedió a su recubrimiento con PSS. De esta forma las partículas quedan cargadas negativamente y pueden ser recubiertas con especies oxídicas conteniendo el catión Al (III). Para ello después de lavadas se suspenden a un pH de 3 y se les añadió el nitrato de aluminio (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Aldrich®) a un 20% molar con respecto a la goetita. La suspensión se llevo a pH=7.5 siguiendo el protocolo de valoración y se mantuvo en este pH durante una hora para asegurar una completa precipitación de las especies de AlOOH cargadas positivamente a este pH sobre las superficie cargada negativamente de PSS/Cation/ $\alpha$ -FeOOH. Una vez terminada la hora de adsorción se realizó un ciclo de lavado y centrifugado en todas las muestras y se secaron a 50 °C en un horno convencional.

Sin embargo al seguir este protocolo se observó la ausencia de Ni y Cu en las muestras en las que se suponía que habían sido adsorbidas probablemente por la posible lixiviación al pH de 3 necesario para el recubrimiento con alúmina. Para evitar esta lixiviación las nanopartículas M /  $\alpha$ -FeOOH (M=Ni, Cu) fueron deshumidificadas en un horno a 50 °C y posteriormente calentadas en un horno convencional a 200°C/2 horas. Este tratamiento permitió incrementar la estabilidad del primer recubrimiento y evita posibles disoluciones producidas durante el segundo recubrimiento con el catión de aluminio (pH=3).

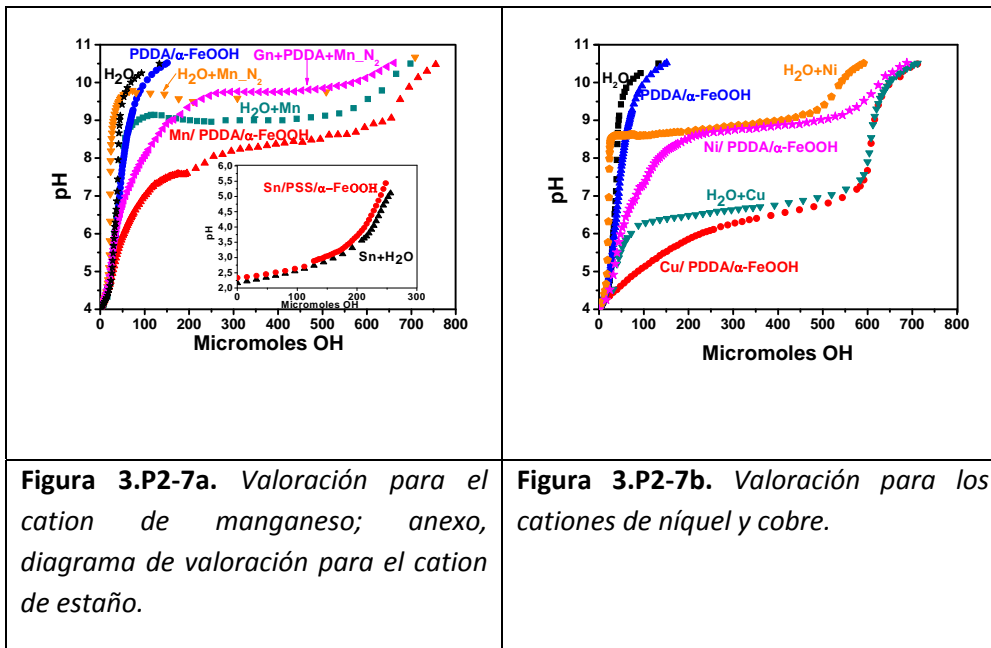
### *3.P2.3.2. Análisis y Resultados de Adsorción*

#### *3.P2.3.2.1 Primer recubrimiento*

Para analizar la adsorción del catión (Mn, Ni, Cu o Sn) sobre la superficie modificada de goetita hemos desarrollado diagramas de valoración con KOH (pH vs micromoles de OH) a la misma concentración del catión utilizada en los recubrimientos ( $1,25 \times 10^{-3}$  M).

Como se aprecia en la Figura 3.P2-7, desarrollamos las siguientes valoraciones:

1. Sobre agua pura.
2. Sobre el catión en agua en sistema abierto.
3. Sobre el catión en agua en sistema cerrado con burbujeo de Nitrogeno.
4. Sobre la suspensión de goetita recubierta con el polielectrolito, PDDA/ $\alpha$ -FeOOH.
5. Sobre la suspensión de goetita recubierta con el polielectrolito y el catión en sistema abierto: Mn, Ni, Cu/ PDDA/ $\alpha$ -FeOOH y Sn/ PSS/ $\alpha$ -FeOOH.
6. Sobre la suspensión de goetita recubierta con el polielectrolito y el catión en sistema cerrado bajo burbujeo de nitrógeno: Mn/ PDDA/ $\alpha$ -FeOOH\_N<sub>2</sub>.

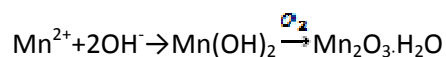


**Figura 3.P2-7a.** Valoración para el cation de manganeso; anexo, diagrama de valoración para el cation de estaño.

**Figura 3.P2-7b.** Valoración para los cationes de níquel y cobre.

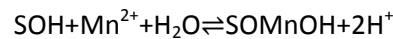
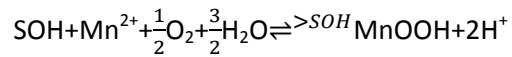
En la figura 3.P2-7a presentamos todas las valoraciones para el caso del catión de manganeso. El comportamiento para el agua (estrellas negras) es similar a la valoración de la goetita recubierta con el polielectrolito catiónico (círculos azules). No obstante, el sistema PDDA/α-FeOOH presenta una evolución más lenta, debido a la estabilización en medios altamente alcalinos por parte del polielectrolito, quien regula la carga tanto del medio como de la superficie de la goetita.<sup>5</sup> La hidrólisis del catión de Mn (II) la desarrollamos en presencia (H<sub>2</sub>O+Mn, triángulos invertidos naranja) y ausencia de oxígeno (H<sub>2</sub>O+Mn\_N<sub>2</sub>), donde se observa una sutil diferencia en las dos valoraciones. En el sistema cerrado, la hidrólisis del catión se desarrolla a un pH mayor (pH≈9,6) y alcanza este pH con una menor concentración ([OH]≈70 μM). En el caso del sistema abierto, H<sub>2</sub>O+Mn, la hidrólisis del cation Mn se presenta antes a un pH menor (pH≈9, [OH]≈80 μM) debido, como explicamos en el Capítulo 1, a la oxidación de Mn(II) a Mn(III). Es de notar que mediante la observación cualitativa de la suspensión, el color de esta cambia de marrón claro (color característico de la goetita) a un color muy oscuro, característico de la especie Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo cual confirma su oxidación.

En el diagrama de potenciales redox (reducción/oxidación) en función del pH, presentados en el Apéndice I, se observa la precipitación de varios óxidos/hidróxidos dentro del rango de valoración, con una precipitación más probable del hidróxido  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  debido a que presenta mayor rango de potencial redox. Este induce a la formación de la especie  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  por oxidación, debido a la transferencia de oxígeno, siguiendo la reacción:



Así pues de esta forma se generan especies de Mn (III) más estables frente a posibles procesos de lixiviación posteriores. Esta es la gran diferencia con los recubrimientos con Ni (II) y Cu (II). El  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  es poco soluble y no se redissuelve durante el proceso llevado a cabo para el recubrimiento de alúmina. Así pues, todas las valoraciones las hemos desarrollado en sistemas abiertos. Este mismo fenómeno se observa en la adsorción del catión sobre la superficie modificada de goetita, presentándose la adsorción del sistema cerrado (Mn/ PDDA/ $\alpha$ -FeOOH\_ N<sub>2</sub>, triángulos diagonales violetas), al mismo pH en que se produjo la hidrólisis del catión ( $\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{N}_2$ ). Por otro lado, la adsorción del catión en el sistema abierto (Mn/ PDDA/ $\alpha$ -FeOOH, triángulos rojos) se presenta antes que en el sistema cerrado y también mucho antes que en ausencia de goetita lo que está de acuerdo con el mecanismo de oxidación catalítica propuesto en el Capítulo 1.

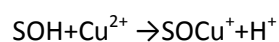
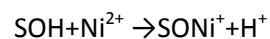
El borde de adsorción del catión de  $\text{Mn}^{2+}$  sobre la goetita, se produce entre pH=5-8.<sup>6</sup> Este punto coincide aproximadamente con la separación de dos caminos de valoración. Es de notar que los cationes (adsorbentes) a estos pH tienen una carga intrínseca positiva y nuestro adsorbato (PDDA/ $\alpha$ -FeOOH) también posee la misma naturaleza en su superficie. Por tanto, el mecanismo de adsorción que predomina en los primeros recubrimientos es la quimisorción, que se describe mediante las reacciones:



Donde SOH es la superficie de la goetita enriquecida con grupos hidroxilo, que aportan por un lado a la hidrólisis del catión, y por otro presentan una desprotonización y transferencia de oxígeno controlada por el polielectrolito, liberando  $\text{H}^+$  al sistema que neutralizan parte de los  $\text{OH}^-$  introducidos por valoración. Los  $\text{OH}^-$  restantes, contribuyen a la hidrólisis del catión, reflejándose en un desarrollo a pH menores. Al final de la valoración (pH=11) las posibles especies sólidas ( $\text{Mn}(\text{OH})$  y  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) ya precipitadas en la superficie de goetita tienen puntos isoeléctricos que abarcan de pH 6.5 a 10. En consecuencia a un pH de 11 pueden ser fácilmente retenidas en la superficie cargada positivamente de PDDA/ $\alpha$ -FeOOH. Es por ello que el protocolo de valoración consiste en mantener la dispersión a pH=11 por una hora.

En la Figura 3.P2-7b presentamos las curvas de valoración del Ni (II) y del Cu (II). Simplemente mencionar que las especies de Cu (II) no se pueden oxidar con el oxígeno disuelto (diagramas redox en Apéndice I). En el caso del Ni (II) aunque si se pueden oxidar (diagramas redox en Apéndice I) la reacción es tan lenta que no tiene lugar.<sup>7</sup> Se observa que la hidrólisis de estos cationes y su adsorción ocurren a pH diferentes. La hidrólisis del Cu (II) se presenta antes de pH=6 mientras que la del Ni a pH=8. Por otro lado, las diferencias de pH donde ocurren la adsorción del Cu (II) (pH≈6) y del Ni (II) (pH≈7) es reflejada por sus bordes de adsorción, cuyo incremento en el pH varía según la naturaleza del catión de la forma:  $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Mn}$ <sup>8</sup>

Nuevamente se observa que sus respectivas curvas de hidratación difieren de las curvas de adsorción, exhibiendo mecanismos de adsorción específica del tipo:



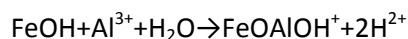
La adsorción específica del catión  $\text{Ni}^{2+}$  se produce con la especie predominante,  $\text{Ni}(\text{OH})^+$  por debajo de  $\text{pH}=10$ , como se observa en su diagrama de solubilidad (Apendice I). Luego la disolución acuosa es llevada a  $\text{pH}=12,5$  manteniéndose durante una hora, asegurando la precipitación completa de los posibles oxihidroxidos del níquel,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . A este  $\text{pH}$  se evita su desorción, ya que los oxihidroxidos de níquel tiene carga negativa (punto isoeléctrico 10-12) y la superficie PDDA-goetita presenta una carga positiva. La especie predominante en la adsorción específica del  $\text{Cu}^{2+}$  es  $\text{Cu}(\text{OH})^+$  para  $\text{pH} < 9$  (Apendice I). Luego, la suspensión es llevada a  $\text{pH}=10.5$  manteniéndose por una hora, asegurando una precipitación/adsorción completa. A este  $\text{pH}$  todos los posibles oxidos/hidróxidos están cargados negativamente (Punto isoeléctrico=9,4) y al igual que en los casos anteriores, evitamos su desorción por la carga positiva de PDDA-goetita.

El procedimiento para recubrir la goetita con el catión de estaño es desarrollado en medio ácido ( $\text{pH}=2$ ) por la baja solubilidad el catión  $\text{Sn}^{4+}$ , como lo muestra su respectiva diagrama de solubilidad (Apéndice I) y como se deduce de la curva de valoración (Anexo de la Figura 3.P2-7a). En esta figura se observa como la valoración es independiente de la presencia goetita dado que el Sn (IV) se encuentra precipitado bajo estas condiciones. El recubrimiento se desarrolló sobre la goetita modificada con el polielectrolito aniónico, PSS+ $\alpha$ -FeOOH, cargada negativamente. El punto isoeléctrico de las especies anhidras de estaño precipitadas se encuentra entre  $\text{pH}=6.6$  ( $\alpha$ - $\text{SnO}_2$ ) y  $\text{pH}=7.3$  ( $\beta$ - $\text{SnO}_2$ ), exhibiendo una carga positiva. Así pues el recubrimiento es netamente coulombiano del adsorbato ( $\beta$ - $\text{SnO}_2$ /  $\alpha$ - $\text{SnO}_2$ ) sobre el adsorbente (PSS+ $\alpha$ -FeOOH), sin presencia de desprotonización, ni transferencia de electrones en la superficie del precursor, siguiendo una total reacción de fisisorción.

#### *3.P2.3.2.2 Segundo recubrimiento (Recubrimiento más externo)*

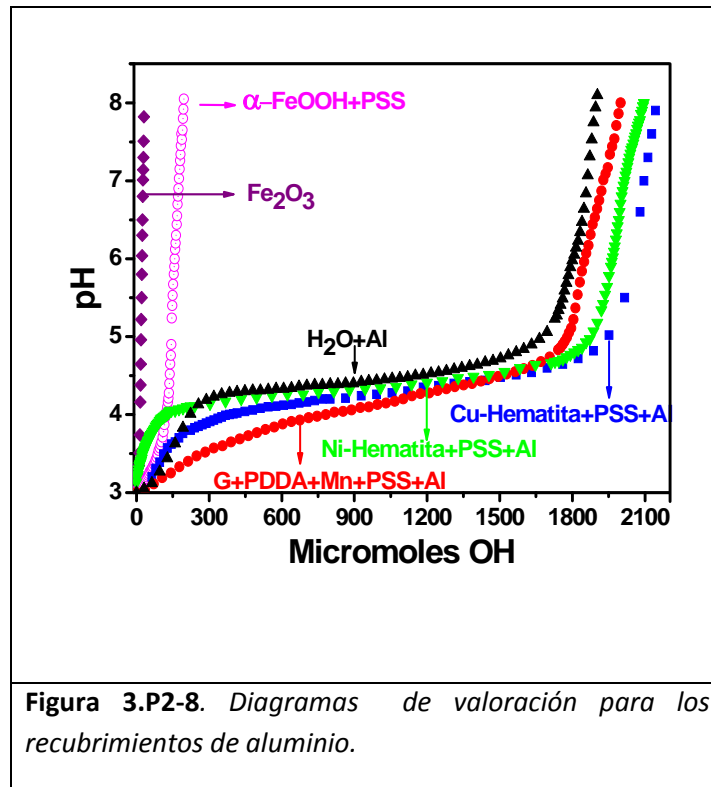
En la Figura 3.P2-8 se muestra la hidrólisis del  $\text{Al}^{3+}$  inducida por el protocolo de valoración (triángulos negros). Se observa la formación y precipitación del hidróxido de aluminio  $\text{AlOOH}$  (apéndice I) a partir de  $\text{pH}=3$ . En el caso de la

valoración en presencia de goetita recubierta con PDDA y el catión correspondiente se observa una pequeña diferencia con respecto a la muestra solo con agua. Este comportamiento coincide con los bordes de adsorción de los óxidos/hidróxidos a recubrir. Este tipo de adsorción ha sido descrita por Lovrenn y colaboradores de la forma:<sup>9</sup>



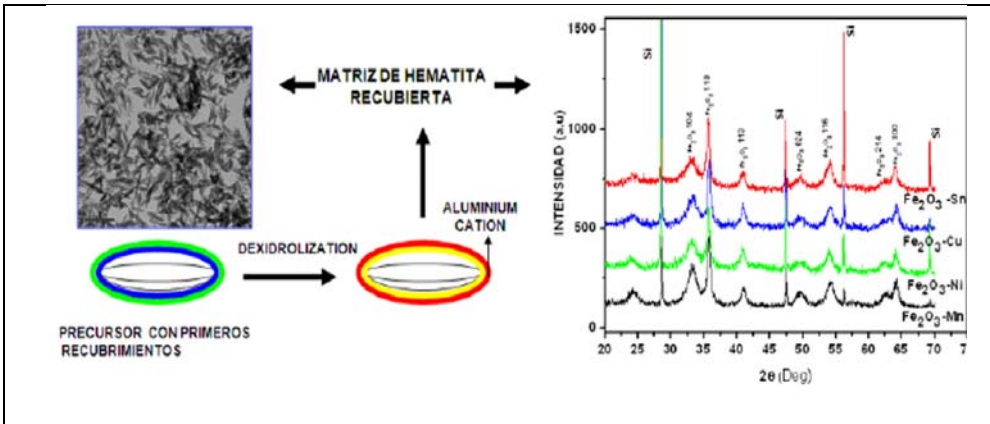
La hidrólisis y liberación de  $\text{H}^+$  del sistema hacen que la suspensión permanezca a un pH menor que la hidrólisis del catión, con un incremento suave que refleja una adsorción específica.

En las muestras tipo M-Hematita (M=Ni, Cu) que también se muestran en la Figura 3.P2-8 se observa que los caminos de adsorción ( $\text{H}_2\text{O} + \text{Al}$ ) y de hidrólisis (M-Hematita+Al) son similares lo que indica que el proceso de adsorción es una fisorción. Los porcentajes de los cationes del primero y del segundo recubrimiento, fueron monitoreados mediante análisis de dispersión de rayos X, EDX, presentando una alta correlación con las cantidades incorporadas experimentalmente. Recordemos que para evitar la lixiviación del Ni y del Cu durante el recubrimiento de alúmina, las muestras fueron calentadas a 200 °C. Durante este tratamiento se transformaron en hematita. Es por ello por lo que llevamos a cabo este estudio.



### 3.P2.4. TRANSFORMACIÓN DE LAS MUESTRAS A HEMATITA POROSA

Con el fin de conservar la forma acicular de la goetita y obtener una hematita altamente desordenada y con una superficie porosa, hemos calentado los precursores de goetita recubiertas con los cationes (Mn, Ni, Cu o Sn) y la alumina a una temperatura de 200 °C /2h a una velocidad de calentamiento relativamente lenta (3 °C /min) para su lenta deshidratación. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X, que se muestran en la Figura 3.P2-9.



**Figura 3.P2-9.** *Proceso de térmico de deshidroxilación para la obtención de hematita porosa junto con difractograma de RX y micrografía realizada por TEM de una típica muestra. En el caso del difractograma también aparecen los picos del Silicio estándar utilizados para determinar el cero en las medidas de parámetros de red.*

Como se observa en la figura 3.P2-9, los planos de difracción coinciden con los de la hematita que cristaliza en el sistema hexagonal (ver Apéndice II para la estructura). Se intentó obtener información detallada sobre la localización de los diferentes cationes en la estructura de la hematita mediante la determinación de los parámetros de red (Tabla 3.P2-2). Los valores obtenidos no nos permitieron obtener ningún tipo de conclusión definitiva puesto que entran dentro del rango de hematitas con diferentes grados de deshidroxilación y/o presencia de defectos. Por ejemplo, los parámetros de red en el caso de un estándar de hematita son  $a=b= 5.034$  y  $c = 13.752$ , mientras que en el caso de una muestra sin dopar tratada a  $200^{\circ}\text{C}$  (Tabla 3.P2-2) se observaron diferencias con respecto al estándar.

Muestra	a (Å)	c(Å)	Volumen celda unidad (Å <sup>3</sup> )
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5.037 (0.001)	13.783 (0.006)	302
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}$	5.021 (0.001)	13.771 (0.005)	300
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Ni}$	5.031 (0.01)	13.784 (0.01)	304
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cu}$	5.029 (0.01)	13.795 (0.06)	300
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sn}$	5.027 (0.01)	13.790 (0.08)	301

**Tabla 3.P2-2.** *Parámetros de red de las nanopartículas con primeros y segundos recubrimientos calentadas a  $200^{\circ}\text{C}$  por dos horas.*

**REFERENCIAS**

---

- <sup>1</sup> R. Pozas, M. Ocaña, M. P. Morales, C. J. Serna, J. Colloids Interf. Scin. 2002, 87, 254.
- <sup>2</sup> K. Nakamoto, "Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compound", 4 th Edition. Wiley, New York, 1986 ,P 252.
- <sup>3</sup> G. Parks, Chem. Rev. 1965, 65, 177.
- <sup>4</sup> F. Caruso , Adv. Mater. 2001, 13, 11.
- <sup>5</sup> T. Saito, L. Koopal, S. Nagasaki, S. Tanaka. J. Phys. Chem. B, 2008, 112, 1339.
- <sup>6</sup> R.M. McKenzie, Aust. J. Soil Res. 1980, 18 , 61.
- <sup>7</sup> L. Lovgren, S. Sjoberg , P.W Schindler, Geochim. Cosmochim. Acta , 1990,54,1301.
- <sup>8</sup> B. R. Coughlin, A. T. Stone, Environ. Sci. Technol, 1995, 29, 2445.
- <sup>9</sup> L. Lovgren, S. Sjoberg , P.W Schindler, Geochim. Cosmochim. Acta , 1990, 54, 1301.



# **CAPÍTULO 3**

## **PARTE 3**

**PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN  
Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y  
RELAXOMETRÍCAS DE LAS  
NANOFERRITAS EMBEBIDAS EN  
HEMATITA POROSA.**



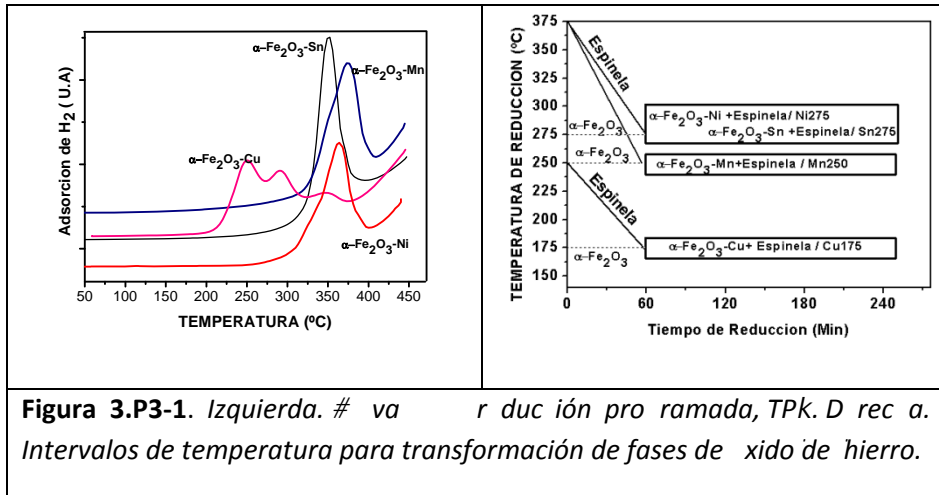
## **CAPÍTULO 3.**

### **PARTE 3. PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y RELAXOMETRÍCAS DE LAS NANOFERRITAS EMBEBIDAS EN HEMATITA POROSA.**

#### **3.P3.1 FORMACIÓN DE AGREGADOS DE NANOFERRITAS EN MATRICES POROSAS DE HEMATITA CON FORMA ACICULAR**

Antes de proceder a estimar las condiciones para la formación de agregados de nanoferritas superparamagnéticas embebidos en matrices de hematita porosa con las condiciones indicadas en el Capítulo 1 (99% H<sub>2</sub>, flujo 20 L h<sup>-1</sup> y tiempos de residencia a la temperatura elegida de 1 h) y utilizando el dispositivo mostrado en la Figura 1.8, el proceso de reducción de las muestras fue seguido mediante TPR (3 L h<sup>-1</sup>, Ar (95%) + H<sub>2</sub>(5%) ). Los resultados son presentados en la Figura 3.P3-1. Todas las muestras presentan un pico bien definido entre 350 °C y 370 °C que varía dependiendo de la naturaleza del catión en el primer recubrimiento. Para el caso particular del recubrimiento de cobre se observan dos picos adicionales de reducción a 250 °C y 290 °C que sugieren que la temperatura de reducción es menor en este caso. En la Figura 3.P3-1 mostramos las condiciones de reducción de cada uno de los cationes con el dispositivo mostrado en la Figura 1.8 y con las siguientes condiciones . Es importante mencionar que cabría pensar que el proceso de reducción térmica viene dada por una transformación de hematita a magnetita. Sin embargo, Aharoni y colaboradores,<sup>1</sup> indicaron la posibilidad de obtener la forma oxidada de la magnetita (maghemita,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) directamente a partir de la fase de hematita, mediante el calentamiento en atmósfera de hidrógeno, presentándose como una fase intermedia antes de reducirse a magnetita. Otra posibilidad que entendemos más lógica es que los núcleos de

magnetita formada (nanoferritas) sean inestables a temperatura ambiente y se oxiden formando maghemita o una solución sólida entre ambas fases.



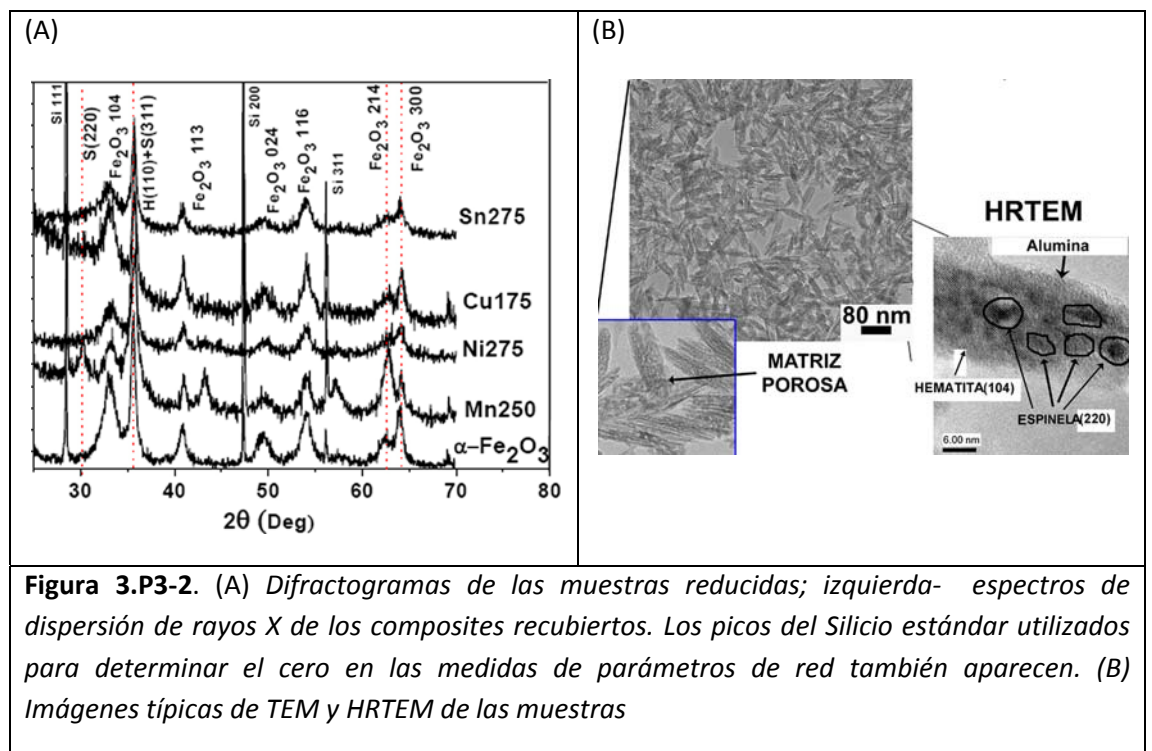
**Figura 3.P3-1.** Izquierda. # va r duc ión pro ramada, TPK. D rec a. Intervalos de temperatura para transformación de fases de xido de hierro.

### 3.P3.2. CARACTERIZACIÓN MORFOLOGICA, COMPOSICIONAL Y ESTRUCTURAL

#### 3.P3.2.1. Difracción de RX

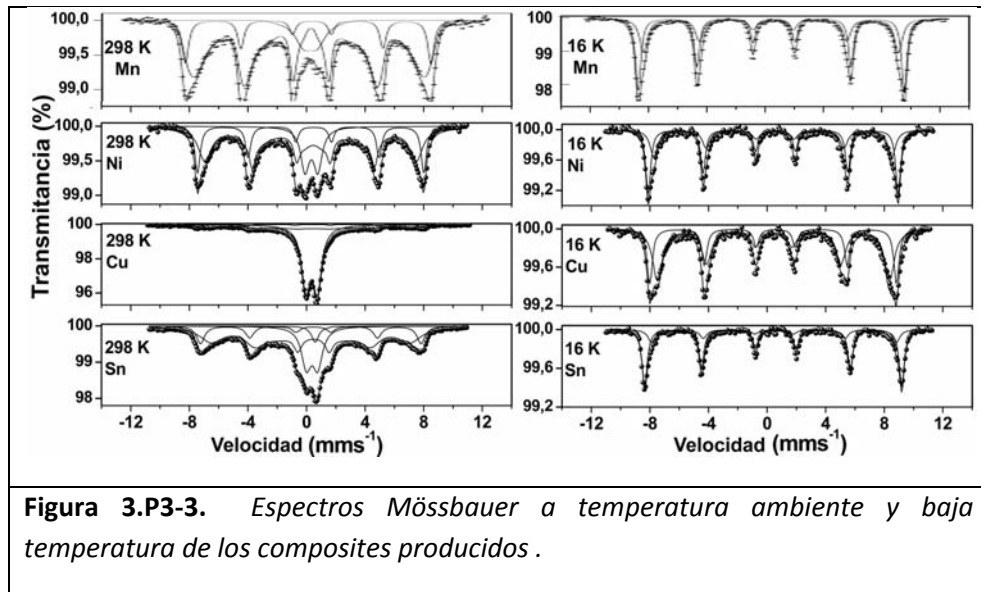
Los difractogramas obtenidos de las muestras reducidas, muestran la presencia de picos de difracción correspondientes a la hematita (Figura 3.P3-2). También se puede apreciar en alguna de las muestras la formación de un pico asociado a la presencia de la espinela S (220) en la posición  $2\theta \approx 30^\circ$ , que corresponde al segundo pico más intenso de difracción, correspondiente al plano (220) de la espinela de hierro. El pico más intenso de la espinela (ferritas) corresponde a la reflexión (311), y aparece en  $2\theta \approx 35.5^\circ$ . Sin embargo, en esta posición también aparece el pico más intenso de la hematita que apantalla el pico más intenso de la ferrita. Debido que los núcleos de las espinelas presentan tamaños muy reducidos, sus picos de difracción pueden llegar a ser muy anchos, no siendo detectados debido al ruido de fondo del difractograma o al apantallamiento de los picos de la hematita. Como resultado a destacar de la caracterización por DRX es importante señalar que aun cuando el pico asociado a la presencia de la espinela

S (220) no aparecía en todas las muestras, su anchura, en el caso de las muestras que era visible, correspondía utilizando la ecuación de Scherrer, a un tamaño entre 4 y 7 nm. Con el fin de obtener más información morfológica y estructural procedimos a realizar una caracterización de las muestras mediante microscopía electrónica de transmisión convencional (TEM) y de alta resolución (HRTEM). En la Figura 3.P3-2 podemos claramente observar que las muestras conservan su acicularidad, también su porosidad y, lo más importante, se observa la presencia de dominios de nanoferritas, cuyo tamaño (alrededor de 5nm) está en el rango determinado por la ecuación de Scherrer aplicada al plano de la ferrita con índices (220).

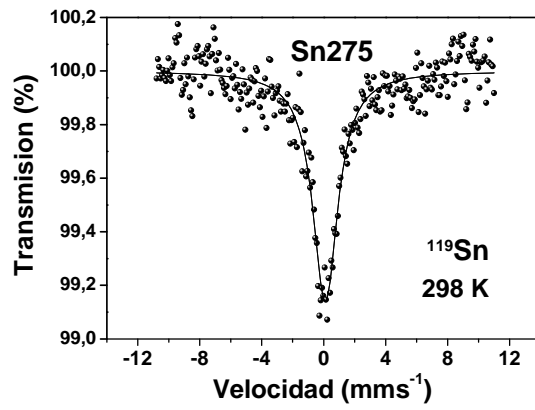


### 3.P3.2.2. Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopia Mössbauer puede ayudarnos a conocer de una forma más detallada la composición y naturaleza de las fases de óxido de hierro presentes en las muestras reducidas. A temperatura ambiente los espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  de todas las muestras (Figura 3.P3-3 y Tabla 3.P3-1) exhiben líneas muy anchas y asimétricas que indican la presencia de fenómenos de relajación magnética. Los espectros pueden ser en todos los casos ajustados a un modelo que considera: a) un sextete discreto que se debe a hematita con defectos estructurales y/o grupos hidroxilo residuales formando parte de la estructura;<sup>2</sup> b) una distribución de campos magnéticos hiperfinos bastante ancha y asimétrica que probablemente es contribución de la fase hematita y de la espinela, y finalmente c) un doblete cuadrupolar que se asocia a una fracción de partículas de espinela con un tamaño de partículas suficientemente pequeño como para mostrar comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. Los espectros a 16 K se corresponden con el escenario deducido de las medidas a RT. Así pues, los espectros son mucho más estrechos y se ajustan a dos sextetes discretos asociados a hematita y a la fase espinela (probablemente maghemita) que están totalmente bloqueadas a esta temperatura. Es importante señalar que el valor del desdoblamiento cuadrupolar en hematita a temperatura ambiente y 16 K es similar, lo que indica que la transición de Morin asociada con un cambio en la orientación de momentos, no tiene lugar.<sup>2</sup> Este resultado no es excepcional ya que se observa frecuentemente en hematitas con defectos y de tamaño pequeño (similares a las aquí obtenidas).<sup>2,3</sup>



El espectro  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer de la muestra dopada con Sn (Figura 3.P3-4) únicamente presenta un singlete asociado con  $\text{Sn}^{4+}$  no magnético. Así pues, el sextete (o distribución de campos hiperfinos) asociado con la interacción hiperfina de supertransferencia con los cationes de Fe, no es detectada.<sup>4</sup> Este resultado claramente descarta la sustitución isomorfa de cationes de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Sn}^{4+}$ . Basados en el hecho de que los espectros de  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer de las 4 muestras (Sn-, Mn-, Ni- y Cu-) son muy similares a 16 K donde se han identificado inequívocamente hematita y maghemita, este resultado por simple asociación sugiere la ausencia de sustitución isomórfica en los otros 3 cationes (Ni, Cu y Mn). Así pues, como mencionamos en la Parte 1 de este capítulo, el  $\text{Sn}^{4+}$  del que no esperábamos que entrase a formar parte de la red de espinela, nos ha servido como herramienta para conocer que los otros cationes tampoco se encuentran formando parte de las nanoferritas.



**Figura 3.P3-4.** Espectros Mössbauer tomado con el isótopo <sup>119</sup>Sn, de la muestra Sn275.

Muestra	T (K)	Ajuste	Desplazamiento Isomérico (mm/s)	Desdoblamiento Cuadrupolar (mm/s)	Campo Hiperfino(kOe)	Area (%)
Mn250 ( <sup>57</sup> Fe)	298K	Doblete	0.38	0.85	-	6
		Sextete	0.38	-0.24	48.5	14
		HFD	0.38	-0.13	39.7 <H> 46.3 Hmax	80
	16K	Sextete	0.50	-0.18	52.5	61
		Sextete	0.45	-0.02	48.5	39
Cu175 ( <sup>57</sup> Fe)	298K	Doblete	0.35	0.77	-	63
		Sextete	0.33	-0.20	47.7	4
		HFD	0.34	-0.14	24.2 <H> 42.6 Hmax	33
	16K	Sextete	0.50	-0.18	52.9	36
		Sextete	0.44	-0.02	49.1	64
Ni275 ( <sup>57</sup> Fe)	298K	Doblete	0.33	0.88	-	15
		Sextete	0.38	-0.20	47.9	22
		HFD	0.37	-0.20	33.9 <H> 44.7 Hmax	63
	16K	Sextete	0.50	-0.18	52.8	64
		Sextete	0.44	-0.02	50.2	36
Sn275 ( <sup>57</sup> Fe)	298K	Doblete	0.38	0.78	-	24
		Sextete	0.38	-0.20	46.7	16
		HFD	0.37	-0.10	31.6 <H> 41.9 Hmax	60
	16K	1 Sextet	0.51	-0.18	54.4	80
		1 Sextet	0.47	-0.02	51.8	20
Sn-doped ( <sup>119</sup> Sn)	298K	Singlet	0.10	-	-	100

**Tabla 3.P3-1.** *Parámetros hiperfinos a temperatura ambiente y a baja temperatura de los composites producidos.*

Antes de pasar a un análisis detallado del contenido en nanoferrita (maghemita muy probablemente) es importante mencionar que en el caso de la espectroscopía Mössbauer la relajación superparamagnética lleva consigo un ensanchamiento de las líneas de absorción para tiempos de relajación del orden de  $10^{-8}$  s, y el desdoblamiento magnético desaparece para tiempos de relajación menor de  $10^{-8}$  s. En consecuencia la presencia de un doblete anticipa un comportamiento superparamagnético aparente (ausencia de remanencia) en las medidas de magnetización frente a campo aplicado a temperatura ambiente. La presencia de una distribución de campos hiperfinos anticipa o bien un comportamiento superparamagnético aparente o en todo caso la presencia de relajación superparamagnética.

A partir del análisis de los datos Mössbauer se puede concluir que a temperatura ambiente (temperatura similar a la utilizada en aplicaciones de MRI), la principal diferencia entre las muestras proviene del contenido relativo de hematita/maghemita y del contenido en componente superparamagnética (tamaño de partícula de la maghemita). De hecho, un análisis detallado de la contribución a los espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  de la componente asociada al doblete cuadrupolar y de la asociada a la distribución de campos hiperfinos nos indica la tendencia en el tamaño de partícula de la maghemita en las diferentes muestras (Figura 3.P3-3, Tabla 3.P3-1). El contenido de doblete para las muestras dopadas con Cu es el mayor con diferencia (63% vs. 24, 15 and 6% para las muestras dopadas con Sn, Ni y Mn). Este resultado probablemente se debe a la menor temperatura utilizada para obtener las muestras dopadas con Cu (175 °C), y claramente indica que el catión Cu (II) favorece la formación de nanoferritas a temperaturas más bajas (espinelas nucleon probablemente en zonas enriquecidas en este elemento). Con respecto a los otros cationes es claro que la muestra dopada con Sn contiene una maghemita con tamaño de partícula mayor que el de la dopada con Cu pero menor que las dopadas con Ni y Mn. No sólo por tener un contenido de doblete superior a las muestras dopadas con Ni y Mn sino porque en su distribución de campos hiperfinos el valor medio y el máximo son más bajos. El

mismo razonamiento indica que la muestra dopada con Ni contiene una maghemita con tamaño de partícula mayor que el de las muestras dopadas con Cu y Sn pero menor que las dopadas Mn. Finalmente, las muestras dopadas con Mn contienen la maghemita de mayor tamaño. Como hemos mencionado anteriormente el contenido en ferrita también es importante pues puede ocurrir que en el caso de algunas de las muestras (como veremos posteriormente) un mayor contenido en esta fase compense el pequeño tamaño de partículas. El contenido puede obtenerse del análisis relativo de las áreas de los dos sextetes a 16 K (Tabla 3.P3-1). En las muestras dopadas con Mn que, recordemos, contienen maghemita de mayor tamaño de partícula, el contenido relativo es de 39 %  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 61%  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En las muestras dopadas con Ni que, recordemos, contienen maghemita con el segundo mayor tamaño de partícula, el contenido relativo es de 36%  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 64%  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En las muestras dopadas con Sn que, recordemos, contienen maghemita con el tercer tamaño de partícula el contenido relativo es de 20%  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 80%  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Finalmente, el contenido de ferrita para las muestras dopadas con Cu que, recordemos, tiene el tamaño de partícula más pequeño, el contenido de ferrita es máximo (64 %  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 36%  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). De hecho en este caso se podría hablar ya de hematita dispersa en maghemita.

Por tanto como resumen el tamaño de cristal de la nanoferrita tipo maghemita (la fase responsable de dotar al composite con un adecuado momento magnético) sigue el siguiente orden Mn > Ni > Sn > Cu. Sin embargo, el contenido en maghemita sigue este orden Cu > Mn > Ni > Sn (hematita lógicamente el contrario Sn > Ni > Mn > Cu).

### 3.P3.1 PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE AGREGADOS DE NANOFERRITAS EN MATRICES POROSAS DE HEMATITA CON FORMA ACICULAR

#### 3.P3.1. Medidas de magnetización en función del campo aplicado

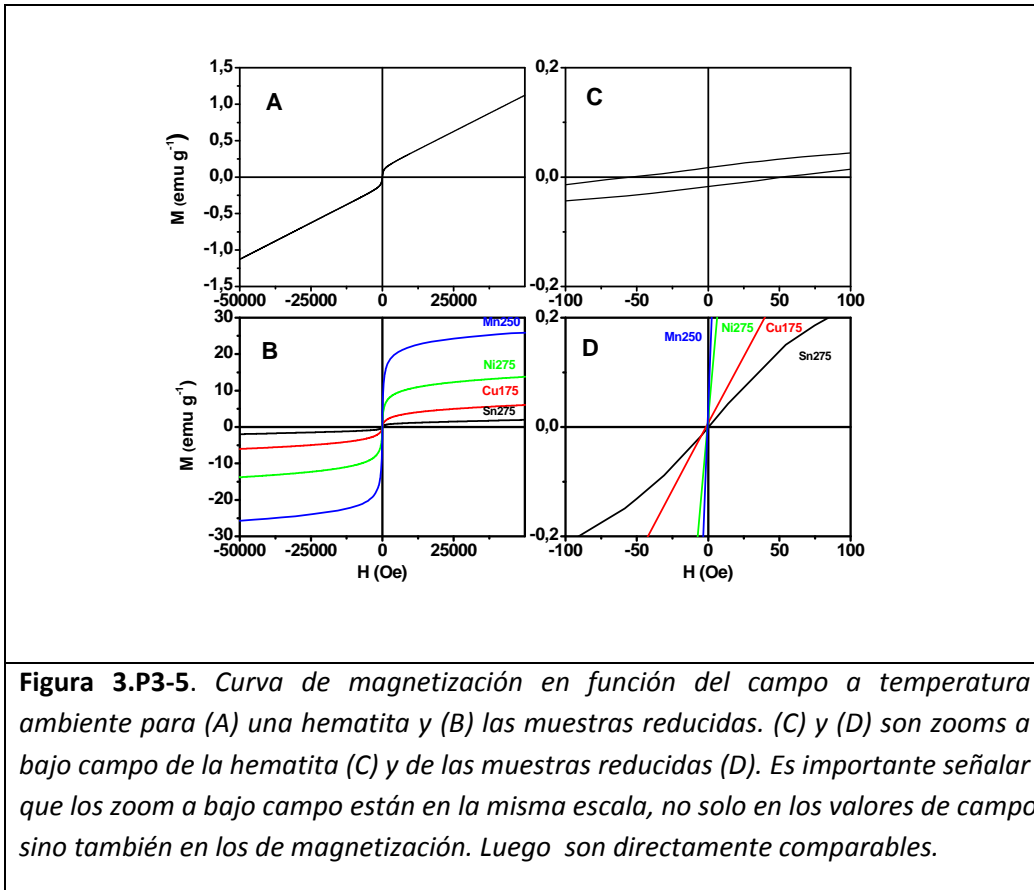
Antes de pasar a explicar el comportamiento magnético de las muestras obtenidas, es importante recordar que en estos sistemas las nanoferritas se encuentran embebidas en una matriz antiferromagnética de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (en el caso del Cu, como acabamos de mencionar, sería lo contrario). La hematita se comporta como un antiferromagnético con momentos no compensados por encima de la temperatura de Morin (265 K para el material masivo y sin defectos ni sustituciones isomórficas).<sup>5</sup> Sin embargo, de acuerdo con los resultados derivados de la espectroscopía Mössbauer, esta transición no se da al menos a temperaturas de 16 K. Este resultado indica que la anisotropía magnetocristalina en la hematita induce a los espines de  $\text{Fe}^{3+}$  a disponerse paralelos al plano basal (111) en todo el margen de temperatura (la transición de Morin que no es más que un spin-flip no tiene lugar). Es importante mencionar que el ferromagnetismo débil se origina por la falta de colinealidad de subredes adyacentes (ver Apéndice II para detalles estructurales).

Por tanto en primer lugar mostramos la curva de magnetización a temperatura ambiente de una hematita no reducida para tener una idea del comportamiento de la matriz (Figura 3.P3-5). La hematita presenta un campo coercitivo de 55 Oe con una magnetización que no satura a altos campos (comportamiento típico de un antiferromagnético). El valor del campo coercitivo de una hematita masiva es alrededor de 3000 Oe.<sup>6</sup> La fuerte disminución de la coercitividad en la hematita no reducida sugiere que a temperatura ambiente la componente en hematita de las muestras presenta efectos de relajación superparamagnética. Recordemos que los resultados de Mössbauer (Figura 3.P3-3 y Tabla 3.P3-1) para las muestras reducidas también anticipaban este tipo de comportamiento, pues una parte de la señal asociada a hematita se tuvo que ajustar a una distribución de campos

hiperfinos y como ya hemos comentado los tiempos de medida son varios órdenes de magnitud más rápidos en Mössbauer.

El hecho de que la fase antiferromagnética resida pues en un estado próximo al superparamagnético (i.e. la magnetización se relaje muy rápidamente también en el antiferromagnético) indica que la fase antiferro no es capaz de anclar los momentos de la fase ferro (la fase antiferro es blanda). Por tanto, la posible interacción ferro/antiferro, mostrada por primera vez en nanopartículas de Co con su capa de pasivación de CoO por Meiklejohn y Bean en el año 1956,<sup>7,8</sup> no debe dar origen a ningún término de anisotropía asociado con un posible acoplamiento (al menos a temperatura ambiente).

En la Figura 3.P3-5 también se muestran las curvas de magnetización frente a campo de las muestras reducidas. Como podemos observar en la Tabla 3.P3-2 y en la Figura 3.P3-5 todas las muestras reducidas presentan relajación superparamagnética (remanencia nula). No se observa ningún tipo de histéresis asociado con la hematita a temperatura ambiente y su respuesta magnética es similar a la de ferritas encapsuladas en matrices diamagnéticas al menos a campo bajo presentadas en el Capítulo 2. Este resultado claramente indica, como sugeríamos anteriormente, que a temperaturas próximas a temperatura ambiente (temperatura a la que trabajan los agentes de contraste) y a campos bajos, el comportamiento magnético es dominado por las nanoferritas. La susceptibilidad a bajo campo de la hematita es muy baja comparada con la de la maghemita incluso para el caso de la muestra con Sn (ver en la Figura 3.P3-5 los valores a campo bajo) y por tanto la respuesta magnética se debe fundamentalmente a esta fase.

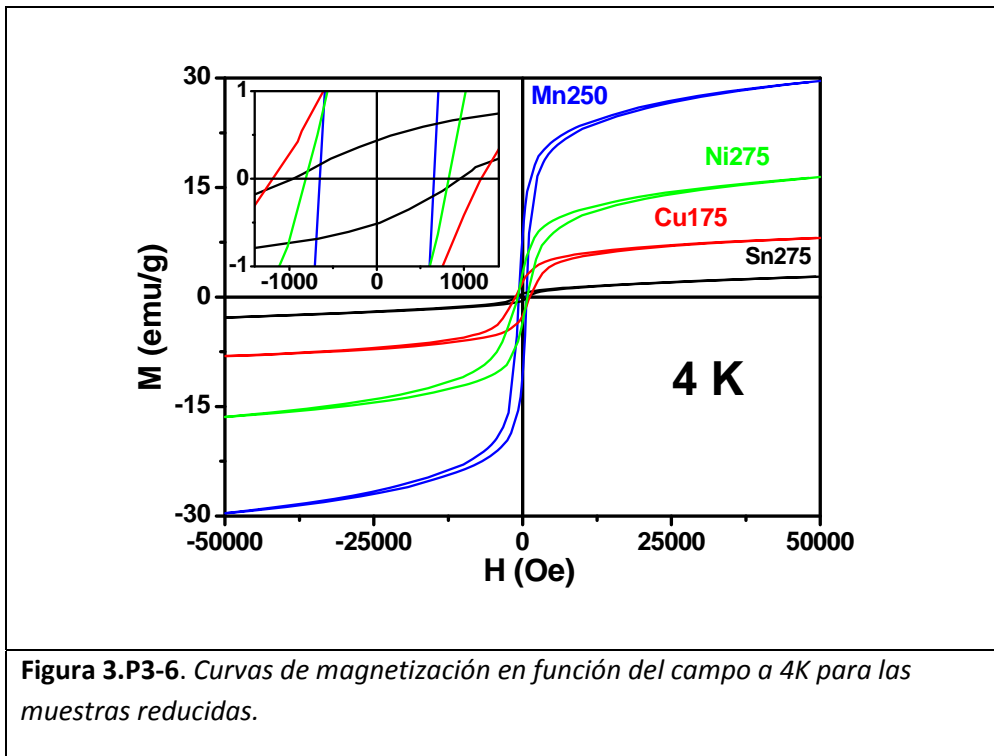


Muestra	Mn250		Ni275		Sn275		Cu175	
T (K)	298	4	298	4	298	4	298	4
H <sub>c</sub> (Oe)	0	660	0	810	0	960	0	1195

**Tabla 3.P3-2.** Campos coercitivos de los composites a temperatura ambiente y 4 K.

A campo alto (llegamos sólo a 5 T en nuestro caso), la hematita, como cualquier otro antiferromagnético, no se satura, por lo que es de esperar que su contribución sea significativa (los sistemas aquí estudiados no deben saturarse). Es por ello que decidimos no derivar un valor para la magnetización de saturación de los composites. Se intentó realizar un ajuste con la ley de aproximación de saturación

a la que se le añadía un término de susceptibilidad a alto campo, que tenía en cuenta la presencia de un componente antiferromagnético y la posible presencia de capas superficiales desordenadas, debido a la presencia de maghemita de pequeño tamaño de partícula. Sin embargo, los resultados eran fuertemente dependientes del campo escogido (una posible causa es que a esta temperatura también hay efectos superparamagnéticos). Además en algunos casos los valores eran difíciles de reconciliar con los resultados de Mössbauer y los propios de las curvas de magnetización. Por ejemplo, los valores del ajuste asociados a la susceptibilidad a alto campo en el caso de Mn eran los más altos lo que no concuerda con el mayor tamaño de partícula de la ferrita (menos desorden superficial), su más alto momento magnético y su elevado contenido en ferrita. En cualquier caso desde un punto de vista práctico es claro que la magnetización de las muestras sigue el siguiente orden:  $Mn > Ni > Cu > Sn$  (Figura 3.P3-5). Recordemos que según los resultados derivados del Mössbauer el tamaño de cristal de la maghemita seguía el orden  $Mn > Ni > Sn > Cu$ , mientras que el contenido seguía el orden  $Cu > Mn > Ni > Sn$ . Parece claro por tanto que, como anteriormente anticipamos del análisis de Mössbauer, la magnetización depende tanto del tamaño de cristal de la ferrita como de su contenido.



En la Figura 3.P3-6 se muestran las curvas de magnetización frente a campo aplicado para las muestras reducidas a una temperatura de 4K. En esta Figura se puede observar el típico comportamiento de histéresis asociado con partículas bloqueadas. Los valores de coercitividad (Tabla 3.P3-2) nos pueden ayudar a discernir si a baja temperatura la respuesta magnética (inversión de la magnetización) de las nanoferritas está fuertemente influenciada por la presencia de la hematita. Antes de pasar a comentar los valores de coercitividad hay que señalar que nuestro sistema es mucho más complejo que el típico asociado a un ferro/antiferro. Maghemitas del tamaño de las aquí obtenidas suelen presentar superficies muy desordenadas que a temperaturas bajas puede generar un término extra de anisotropía que por analogía con el ferro/antiferro se llama de intercambio.<sup>9-11</sup> De hecho como ya mencionamos en el Capítulo 2 puede dar lugar a valores de campos coercitivos de hasta 5000 Oe asociados con la formación de vidrios de espin.<sup>9,10</sup> Particularmente, para partículas obtenidas de forma similar (como es nuestro caso) cuanto más pequeño es el tamaño de cristal de la

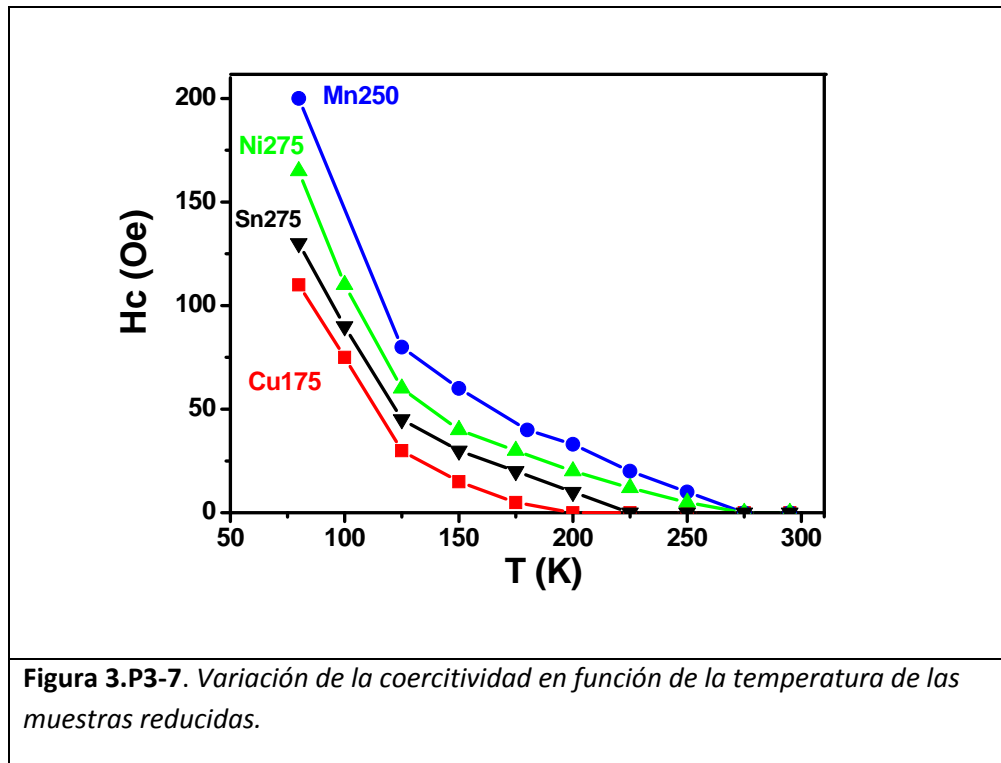
maghemita mayor es el valor de la coercitividad.<sup>10</sup> Los valores de coercitividad (Tabla 3.P3-2) son para el Mn (660 Oe), para el Ni (810 Oe), para el Sn (960 Oe) y para el Cu (1195 Oe). Estos valores indican que alguno de los fenómenos anteriormente mencionados da lugar al anclaje de la fase ferromagnética (recordemos por ejemplo que en el Capítulo 2 los valores para nanoferritas eran significativamente más bajos 300-400 Oe). Para elucidar el origen es necesario recurrir de nuevo a los resultados derivados del Mössbauer. Recordemos de nuevo que según esta técnica el tamaño de cristal de la maghemita seguía el orden Mn > Ni > Sn > Cu, mientras que el contenido en maghemita seguía el orden Cu > Mn > Ni > Sn. Muy ilustrativo es también el orden en contenido de hematita que lógicamente es el contrario Sn > Ni > Mn > Cu. Los valores de coercitividad no parecen estar correlacionados con el contenido de maghemita (hematita). Por ejemplo, la muestra dopada con Cu es la que presenta un valor de coercitividad más alto (1195 Oe) aún teniendo con diferencia el menor contenido en hematita (36%). Sin embargo, la correlación entre el tamaño de cristal de la maghemita y los valores de coercitividad es unívoca. Acabamos de mencionar que el término extra de anisotropía asociado con la superficie de las nanopartículas aumenta (campo coercitivo aumenta) con la disminución del tamaño de cristal de la maghemita y esto es claramente lo que observamos en todos los casos. El orden de tamaño es Mn > Ni > Sn > Cu y el orden de coercitividad es justo el inverso Cu > Sn > Ni > Mn.

Podemos concluir que la fase de hematita no parece afectar de manera significativa la respuesta magnética de las nanoferritas probablemente porque el contacto parte "ferromagnética" de la nanoferrita con la hematita no es efectivo. Esto se puede deber a varios fenómenos que pueden actuar de forma conjunta: A) la hematita es demasiado blanda comparada con la maghemita con su superficie desordenada; B) la superficie desordenada de la maghemita es la que estaría en contacto con la hematita e impide un buen acople; C) la hematita es porosa y la maghemita nuclea cerca de los poros, lo que ayudaría a explicar también la presencia de maghemita en lugar de magnetita; D) la maghemita nuclea

preferencialmente en determinados sitios de la hematita por ejemplo cerca de alguno de los cationes (i.e. forma agregados en los que lógicamente solo una parte muy pequeña estaría en contacto directo con la hematita).

Podemos intentar acotar un poco más el número de escenarios. El escenario B en principio es similar al mostrado en Nature en el año 2003 por Skumryev y colaboradores.<sup>12</sup> Estos autores observaron un aumento significativo de la temperatura de bloqueo con nanopartículas de Co con una capa de pasivación de CoO en su superficie diluidas (aisladas) en una matriz antiferromagnética de CoO. Esta última no mostraba efectos superparamagnéticos pues era un material masivo pero a baja temperatura como estamos aquí considerando la hematita tampoco. Esto en principio parecería descartar que este escenario sea el origen de la falta de acoplamiento con la maghemita. Sin embargo, hay que tener en cuenta que en nuestro caso la superficie de maghemita y la hematita no son similares magnéticamente mientras que en el caso del Co sí que su capa de pasivación CoO es similar a la matriz CoO (de hecho es la misma fase).

Si la hematita es demasiado blanda comparada con la maghemita con su superficie desordenada (escenario A) pudiera ocurrir que a temperaturas intermedias (sobre todo por encima de 40-50 K donde los efectos de superficie dejan de tener efecto) su presencia afectase la inversión de la magnetización. Es por ello que llevamos a cabo medidas de coercitividad a temperaturas por encima de 50 K para todas las muestras (Figura 3.P3-7). La coercitividad no muestra ninguna singularidad a tener en cuenta. De hecho sigue el comportamiento esperado. El Mn y el Ni se mantienen parcialmente bloqueadas hasta temperaturas más altas que el Sn y el Cu. Lógicamente no se puede descartar que a esta temperatura la hematita sea muy blanda para poder anclar los momentos de la maghemita. En cualquier caso independientemente de la razón parece claro que la respuesta magnética (exceptuando a alto campo como ya hemos mencionado) se debe fundamentalmente a la maghemita (a la nanoferrita).



### 3.P3.2. Curvas de magnetización a bajo campo en función de la temperatura enfriando sin campo (ZFC) y con campo (FC)

Con la finalidad de analizar las interacciones de los composites formados por la nanoferritas embebidas en la matriz de hematita porosa con forma acicular, hemos llevado a cabo medidas de magnetización a campo bajo (50 Oe) en función de la temperatura, enfriando con y sin campo magnético aplicado (50 Oe). Los resultados se muestran en la Figura 3.P3-8. Antes de pasar a analizar con detalle las curvas de FC y ZFC, es importante señalar que aparte del máximo en las ZFC (que es típico de este tipo de medida) las curvas no muestran ningún tipo de singularidad en todo el margen de temperatura. Esto de nuevo parece confirmar que la hematita a bajo campo no juega ningún papel apreciable en el comportamiento magnético de las muestras.

En la curva FC (field-cooling) de todas las muestras se aprecia una tendencia en la magnetización a permanecer constante por debajo de la temperatura en la que la

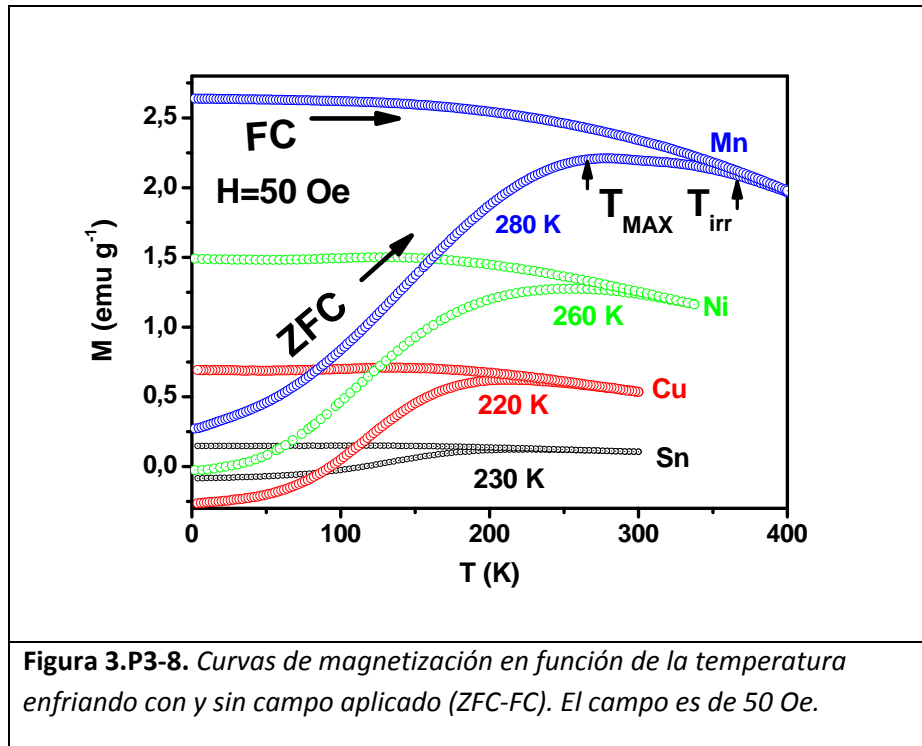
curva ZFC alcanza el máximo (Figura 3.P3-8). Este comportamiento es típico de sistemas en los que hay interacción entre partículas. En sistemas no interactuantes por el contrario se observa un incremento monótono en la magnetización.<sup>13</sup> Básicamente, el acople magnético entre las nanoferritas (por ejemplo por la presencia de interacciones dipolares) dentro de la matriz previene el alineamiento de los momentos en dirección al campo magnético externo de 50 Oe. Recordemos que la interpretación de las curvas de magnetización en función del campo aplicado, tanto a 4 K como a temperatura ambiente, con la ayuda de los espectros Mössbauer indicaba que la interacción nanoferrita (maghemita)-hematita si existiese es poco significativa. En consecuencia la interacción debe estar asociada a las nanoferritas.

En las curvas de ZFC (zero field-cooling) se observa un máximo,  $T_{MAX}$ , cuya posición varía de muestra a muestra (Figura 3.P3-8). Así pues, el máximo para la muestra dopada con Mn aparece a una temperatura de 280 K, mientras que para la muestra de Ni aparece a una temperatura de 260 K, para la muestra de Sn a 230 K y para la de Cu a 220 K. Aunque sólo en sistemas monodispersos y con ausencia de interacciones el máximo de la curva de ZFC coincide con la temperatura de bloqueo,  $T_B$ ,<sup>14</sup> se podría comparar estos resultados con la tendencia que se espera para la  $T_B$  asociada a la  $T_{MAX}$  en ausencia de interacciones. Esta tendencia se podría incluso observar en sistemas polidispersos ya que  $T_{MAX} = \beta T_B$  donde  $\beta$  es una constante que depende del tipo de distribución.<sup>15</sup>  $T_B$  puede ser estimado mediante la expresión  $KV \approx 25 k_B T_B$ ,<sup>14</sup> donde  $K$  es la constante magnética de anisotropía,  $V$  y  $k_B$  tienen su significado habitual. Sin embargo  $K$  puede variar dos órdenes de magnitud en maghemita por lo que el análisis no sería válido. En cualquier caso el tamaño de cristal de la maghemita que forma parte de la muestra con Mn es mayor que la de Ni y esta a su vez mayor que la de Sn. Por tanto el hecho de que  $T_{MAX}$  aumente para estas tres muestras en esta dirección podría ser debido al aumento de tamaño de partícula. Sin embargo, el valor de  $T_{MAX}$  para la muestra con Sn es muy similar al de la muestra con Cu (230 vs 220 K) lo que parece sugerir que este argumento no es válido en su totalidad. Además,

como hemos mencionado anteriormente la curva de FC claramente muestra la presencia de interacciones. De hecho la tendencia observada en  $T_{MAX}$  también puede ser cualitativamente explicada en términos de la magnitud de las interacciones dipolares siempre y cuando supongamos que estas incrementan la temperatura de bloqueo. Como ya mencionamos en la introducción se han observado aumentos y disminuciones de la  $T_B$  con el aumento de las interacciones dipolares.<sup>16-18</sup>

Recordemos que la energía de interacción dipolar es proporcional a  $M_s^2 r^6 / D^3$ , donde  $M_s$  es la magnetización de saturación expresada en  $A\ m^{-1}$  o  $emu\ cm^{-3}$ ,  $r$  y  $D$  son el radio y la distancia de separación. La muestra dopada con Mn es la que debe presentar más interacciones. Esta muestra tiene una mayor magnetización (Figuras 3.P3-5 y 3.P3-6), es la que presenta un tamaño de partícula y aunque comparada con la muestra de Cu tiene un contenido en ferrita menor ( $\approx 40\%$  vs.  $\approx 60\%$  esto es la distancia ferrita-ferrita es de esperar que sea mayor), el efecto combinado de todos los factores sugiere que la interacción dipolar en esta muestra es mayor. Hay que tener en cuenta que la interacción dipolar es proporcional a  $r^6$ . Utilizando un argumento similar la muestra dopada con Ni debe ser la segunda en lo que respecta a la magnitud de las interacciones dipolares. Tanto en la muestra con Sn como en la de Cu parece claro concluir que la magnitud de la interacción dipolar debe ser menor que en las muestras de Mn y Ni. Sin embargo, no parece tan obvio el poder establecer un orden entre ambas. Desde luego la muestra dopada con Sn contiene ferrita con un tamaño de cristal mayor que la de Cu y como hemos dicho la interacción dipolar es proporcional a  $r^6$ . Sin embargo, su magnetización es alrededor de  $1/3$  y la distancia entre las nanoferritas debe ser significativamente menor (recordemos que el contenido en ferrita de la muestra de Cu era unas 3 veces superior). En consecuencia pudiera ser que estos tres factores se compensasen y la magnitud de la interacción fuese similar lo que explicaría el porqué  $T_{MAX}$  es similar en ambas muestras. En cualquier caso parece claro que las curvas de ZFC-FC deben tener una

contribución tanto de la propia partícula (nanoferrita) a través de su anisotropía magnética como de las interacciones con sus vecinos.



**Figura 3.P3-8.** Curvas de magnetización en función de la temperatura enfriando con y sin campo aplicado (ZFC-FC). El campo es de 50 Oe.

Un análisis más detallado de las curvas ZFC/FC a temperaturas por encima de la temperatura de irreversibilidad,  $T_{\text{IRR}}$ , definida como la temperatura en la que ambas ramas se separan (o se juntan si hablamos en modo calentamiento) nos puede ayudar en el caso más favorable a estimar la magnitud de las interacciones en nuestro sistema. De nuevo la interacción (en este caso el origen es irrelevante aunque como veremos parece ser fundamentalmente dipolar en origen) es caracterizada mediante una temperatura,  $T^*$ , que es introducida en la ecuación modificada de Langevin como una perturbación a la magnetización del sistema (similar a un régimen de Curie-Weiss). Aunque como ya mencionamos en el Capítulo 2 en este caso se deriva directamente de la ecuación de Langevin y no necesariamente implica la presencia de interacciones antiferromagnéticas

dominantes. Así pues, la susceptibilidad ( $\chi$ ) a bajo campo asociada a interacciones entre partículas superparamagnéticas (de ahí que los valores utilizados de las curvas deban estar por encima de  $T_{\text{IRR}}$ ) viene dada:<sup>19</sup>

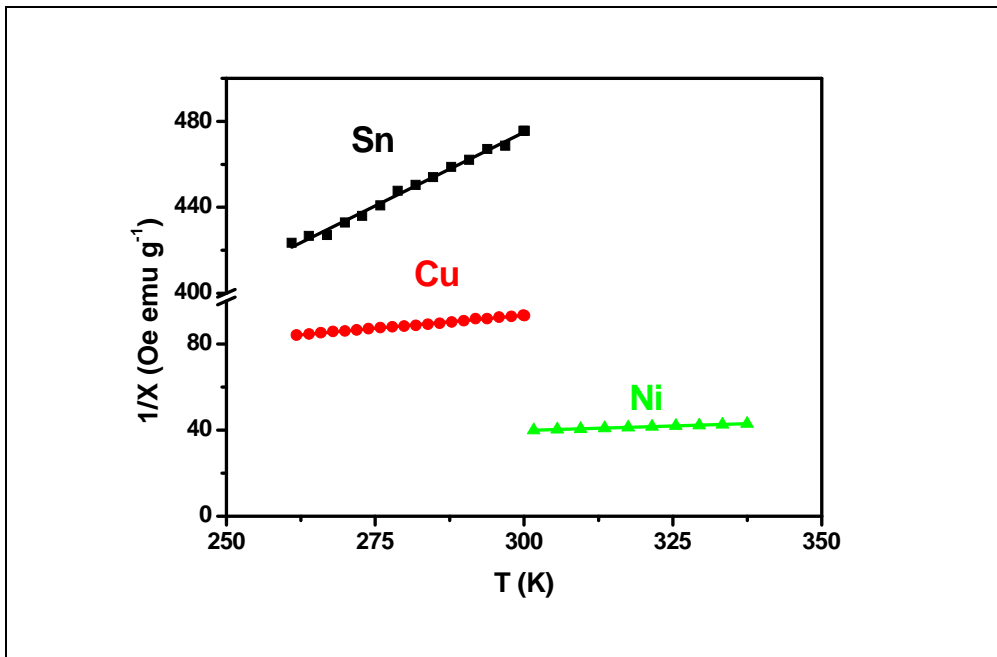
$$\chi \sim \frac{M_S^2 V}{3k_B N(T+T^*)} \quad (\text{Ecuación 3-P3-1})$$

$T^*$  la podemos estimar a partir de las curvas ZFC y FC representado la inversa de la susceptibilidad en función de la temperatura (temperaturas  $> T_{\text{IRR}}$ ):

$$\frac{1}{\chi} \sim \frac{3k_B N T}{M_S^2} + \frac{3k_B N T^*}{M_S^2} \quad (\text{Ecuación 3-P3-2})$$

Los valores de  $T^*$  que como posteriormente veremos ha sido también utilizados como un parámetro para ajustar los datos de susceptibilidad AC mediante el modelo de Vogel-Fulcher fueron tomados a partir de la ramas correspondientes al FC que presentaban menos ruido. La muestra de Mn la excluimos del análisis pues el número de puntos por encima de  $T_{\text{IRR}}$  no es suficiente para un tratamiento estadístico significativo.

En la Figura 3.P3-9 se muestran los datos y sus correspondientes ajustes a la Ecuación 3-P3-2. Los valores obtenidos (Ni = 170 K, Cu = 90 K y Sn = 50 K) parecen seguir el orden lógico deducido de la espectroscopía Mössbauer, de las curvas de magnetización y del análisis de la energía de interacción dipolar según la expresión  $M_S^2 r^6 / D^3$  que acabamos de mencionar para explicar el máximo en las curvas de ZFC. El valor de  $T^*$  por tanto podemos asociarlo principalmente a interacciones de tipo dipolar.



**Figura 3.P3-9.** Ajuste a la ecuación 3.P3-2 de los datos de ZFC-FC por encima de la temperatura de irreversibilidad para las muestras con Ni, Cu y Sn. El eje Y ha sido cortado para una mejor visualización. Como hemos comentado en el texto en el caso del Mn había muy pocos puntos y por tanto el ajuste era estadísticamente muy pobre.

Los valores de  $T^*$  deducidos del modelo nos permiten discernir que la magnitud de la interacción dipolar para el Cu es mayor que para el Sn (90 vs 50 K). Este resultado sugiere que el mayor valor de la magnetización y la menor distancia entre ferritas compensan el hecho de estar compuesta por una ferrita de menor tamaño. El hecho de que  $T_{\text{MAX}}$  (Figura 3.P3-8) en las curvas de ZFC de ambas muestras sea similar (incluso un poco mayor en la muestra de Sn) simplemente debe estar asociado a que en la posición del máximo la propia partícula (nanoferrita) a través de su anisotropía magnética contribuye fuertemente a la barrera de energía como ya habíamos sugerido anteriormente. Los modelos que introducen las interacciones en la ecuación modificada de Langevin como una perturbación, llevan implícito que las interacciones son de magnitud débil a media.

Por tanto, es de esperar que la barrera de energía tenga un fuerte componente asociado a la anisotropía magnética de la nanoferrita. Ya que el análisis de las interacciones dipolares a través de la expresión  $M_S^2 r^6 / D^3$  parece adecuado, también se podría concluir que la muestra con Mn debería ser, si la hubiésemos podido estimar, la que presentase un valor de  $T^*$  mayor.

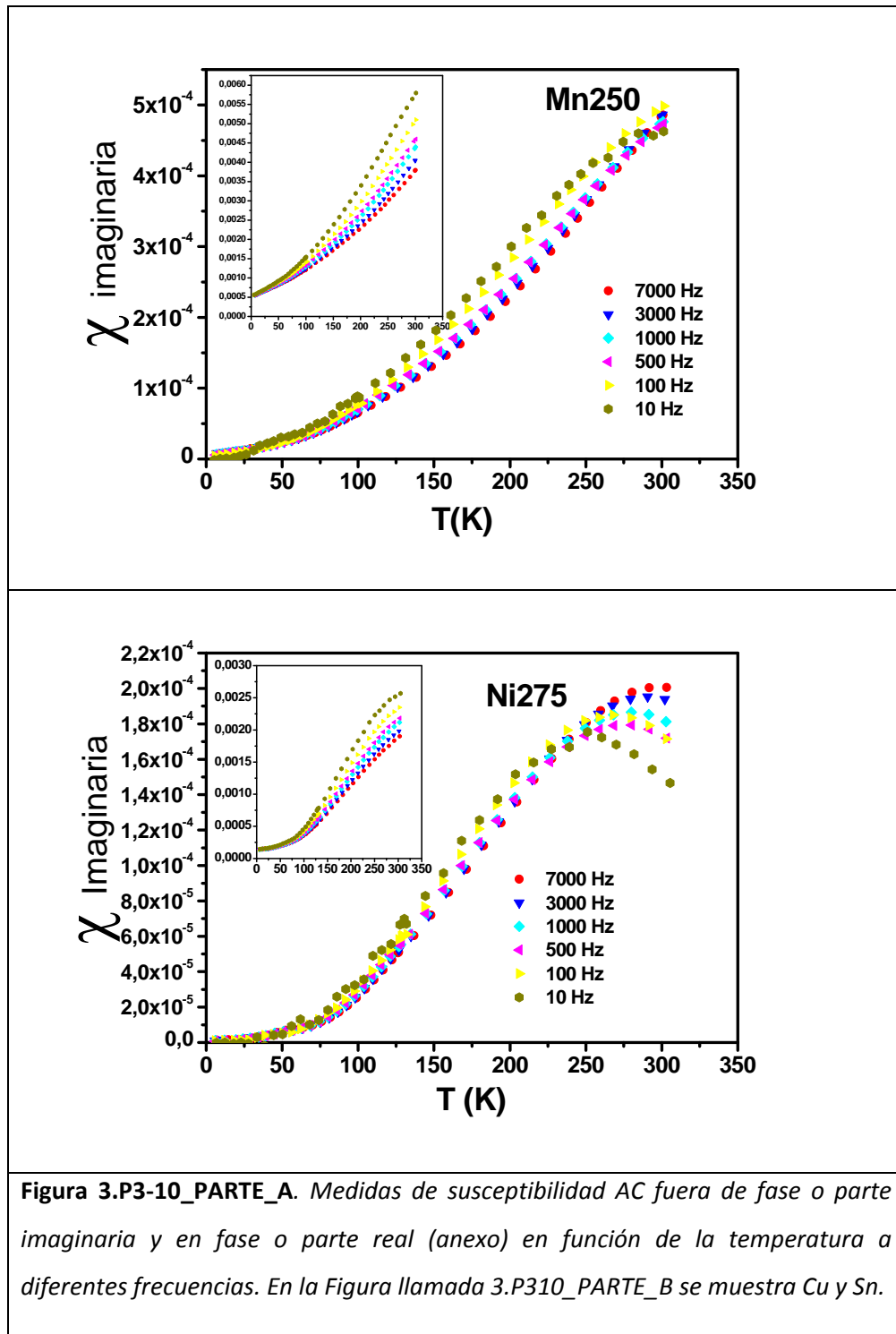
Antes de pasar a comentar las medidas de susceptibilidad AC se puede uno preguntar por qué en este caso si las interacciones dipolares son las principales contribuyentes al valor de  $T^*$  no hemos utilizado el modelo ISP desarrollado en el Capítulo 2 para confirmar si  $T^*$  es de origen dipolar. La respuesta es clara: en este modelo (ecuaciones 2-4 y 2-5) se necesita el valor de  $M_S$  y como hemos mencionado anteriormente, la presencia de la matriz antiferromagnética de hematita (contribución significativa a alto campo) nos impide estimar de manera adecuada el valor de  $M_S$  que proviene de la nanoferrita.

### *3.P3.3. Medidas de susceptibilidad AC*

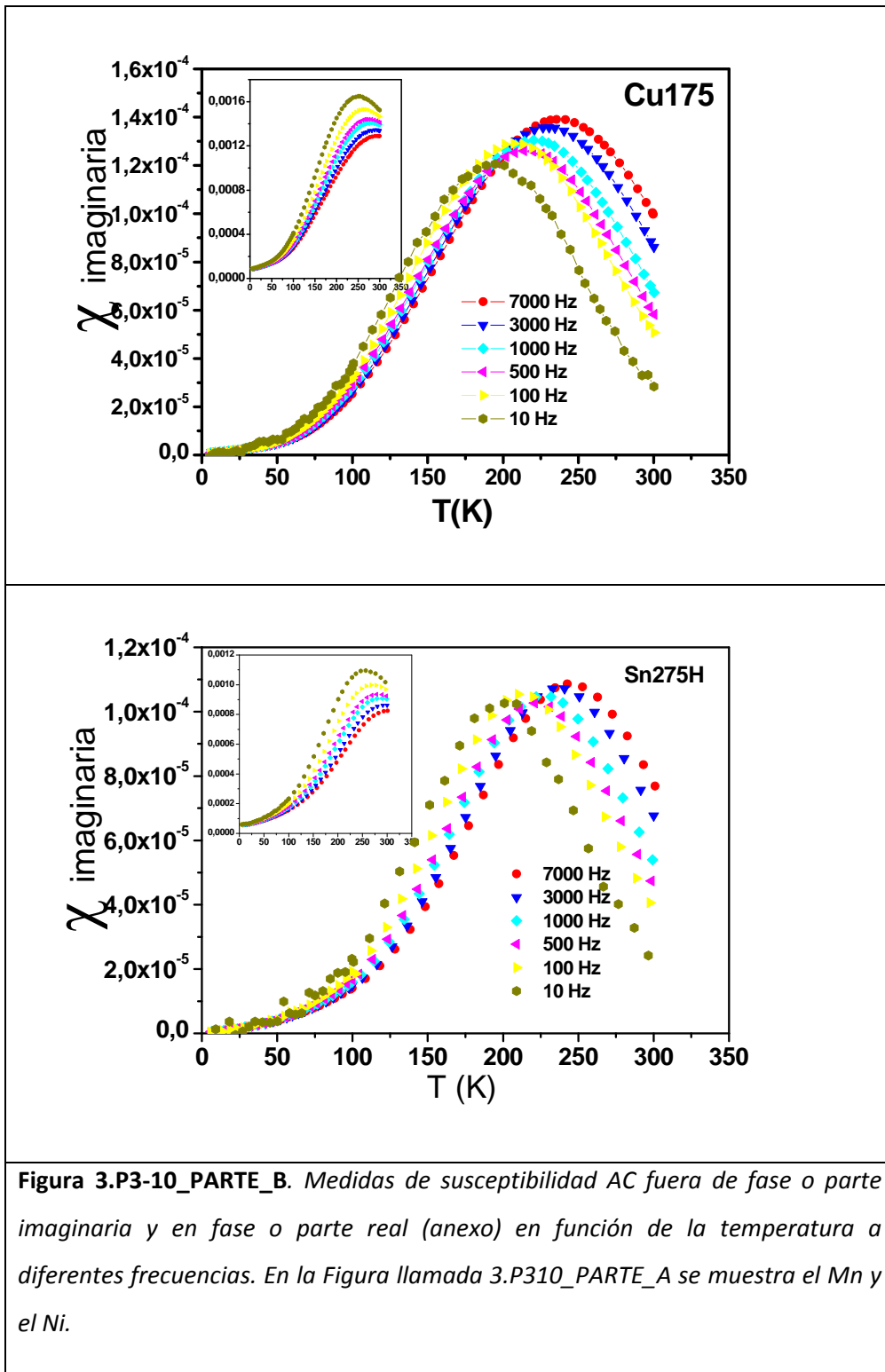
Con el fin de obtener información adicional de los procesos de relajación de las muestras hemos desarrollado medidas de susceptibilidad AC (5 K a temperatura ambiente, campo de 2 Oe y 10 Hz-1000 Hz). Antes de comentar los resultados creemos conveniente resumir como se interpretan estas medidas. En esencia los máximos de la susceptibilidad son interpretados de manera similar a los máximos obtenidos en las curvas ZFC. Así pues en el caso de sistemas superparamagnéticos se obtiene un máximo cuya posición depende de la barrera de energía y de la frecuencia. Esencialmente, a baja temperatura los momentos apuntan a sus ejes fáciles y, como las partículas están orientadas al azar, el momento, y por tanto la susceptibilidad, promedian a cero. Así pues tanto la parte real (en fase,  $\chi'$ ) como la imaginaria (fuera de fase,  $\chi''$ ) presentan un valor de cero. Al aumentar la temperatura, la agitación térmica permite que los momentos magnéticos con su eje fácil próximo a la dirección del campo aplicado, se orienten y por tanto se produzca un aumento progresivo de la magnetización (susceptibilidad). En el caso de la parte imaginaria, como los momentos a esta temperatura no pueden seguir

al campo el valor obtenido es menor. Por encima de la temperatura de bloqueo la agitación térmica comienza a tener un valor suficientemente grande como para remontar la barrera de energía y por tanto producir una relajación rápida del sistema. Por encima de esta temperatura (el máximo de la curva) la parte real de la susceptibilidad empieza a disminuir progresivamente. En el caso de la componente imaginaria o fuera de fase, el máximo representa la temperatura en donde la mayor población entra en resonancia (los momentos siguen al campo) con la frecuencia de oscilación del campo. El desplazamiento del máximo hacia temperaturas más altas con el aumento de frecuencia simplemente refleja en el caso de la parte real una disminución del campo promedio efectivo sentido por las partículas ( $H = H_0 \exp(i\omega t)$ ). Es por ello que en el caso de las curvas de ZFC ( $\omega = 0$ ) el máximo aparece a temperaturas más bajas (Figura 3.P3-8). En el caso de la parte imaginaria, el desplazamiento a más altas temperaturas simplemente refleja el hecho de que, para que los momentos entren en resonancia con frecuencias más altas, deben relajarse más rápidamente (energía de agitación térmica mayor).

Los resultados de las medidas de susceptibilidad se muestran en las Figuras 3.P3-10\_PARTE\_A y 3.P3-10\_PARTE\_B. Básicamente se obtienen resultados similares a los obtenidos con las curvas ZFC. Las muestras de Sn y Cu presentan sus máximos a una temperatura similar y más baja que la del Ni y que la del Mn. En el caso del Mn, el máximo no se observa a temperatura ambiente, lo que se debe no sólo a que el campo que sienten las partículas es menor que el aplicado, sino que ya de por sí las medidas de ZFC fueron hechas a un campo de 50 frente a los 2 Oe de las de susceptibilidad.



**Figura 3.P3-10\_PARTE\_A.** Medidas de susceptibilidad AC fuera de fase o parte imaginaria y en fase o parte real (anexo) en función de la temperatura a diferentes frecuencias. En la Figura llamada 3.P310\_PARTE\_B se muestra Cu y Sn.



**Figura 3.P3-10\_PARTE\_B.** Medidas de susceptibilidad AC fuera de fase o parte imaginaria y en fase o parte real (anexo) en función de la temperatura a diferentes frecuencias. En la Figura llamada 3.P310\_PARTE\_A se muestra el Mn y el Ni.

Varios modelos pueden ser aplicados para determinar los tiempos característicos del sistema y deducir a través de ellos la validez de éstos (excluimos el Mn por no tener suficientes datos a temperaturas por encima del máximo). Teniendo en cuenta la ecuación de Néel-Brown en su forma linealizada (Ecuación I-5 en la introducción) y el hecho de que el máximo de la parte imaginaria representa la resonancia de las partículas,  $\omega\tau = 1$ , donde  $\omega = 2\pi f$ , siendo  $f$  es la frecuencia de medida se puede deducir la ecuación:

$$T \ln \left( \frac{1}{2\pi f} \right) = T \ln \tau_0 + \frac{KV}{k_B} \quad (\text{Ecuación 3P3-3})$$

El resultado de representar  $T \ln(1/2\pi f)$  frente a  $T$  es mostrado en la Figura 3.P3-11A y los valores de  $\tau_0$  del ajuste son dados en la Tabla 3.P3-3. Como se observa los valores de  $\tau_0$  están en torno a  $10^{-17}$ - $10^{-21}$  s muy por debajo de los esperados para un sistema real ( $10^{-9}$ - $10^{-12}$  s). Aún no estando dentro del margen esperado para un sistema real es importante señalar que los valores para el Ni ( $10^{-21}$ s) son los más alejados del sistema físico lo que estaría de acuerdo con ser de entre los tres, el sistema con más interacciones. En consecuencia, como ya habíamos demostrado anteriormente los sistemas estudiados parecen ser interactuantes. En cualquier caso antes de pasar a determinar los valores de  $\tau_0$  por un método interactuante decimos probar un modelo no interactuante más elaborado que básicamente asocia  $\chi''$  (T) con la distribución de barreras de energía.<sup>20,21</sup> Más concretamente en el régimen de altas temperaturas (régimen superparamagnético) la expresión viene dada por: <sup>20,21</sup>

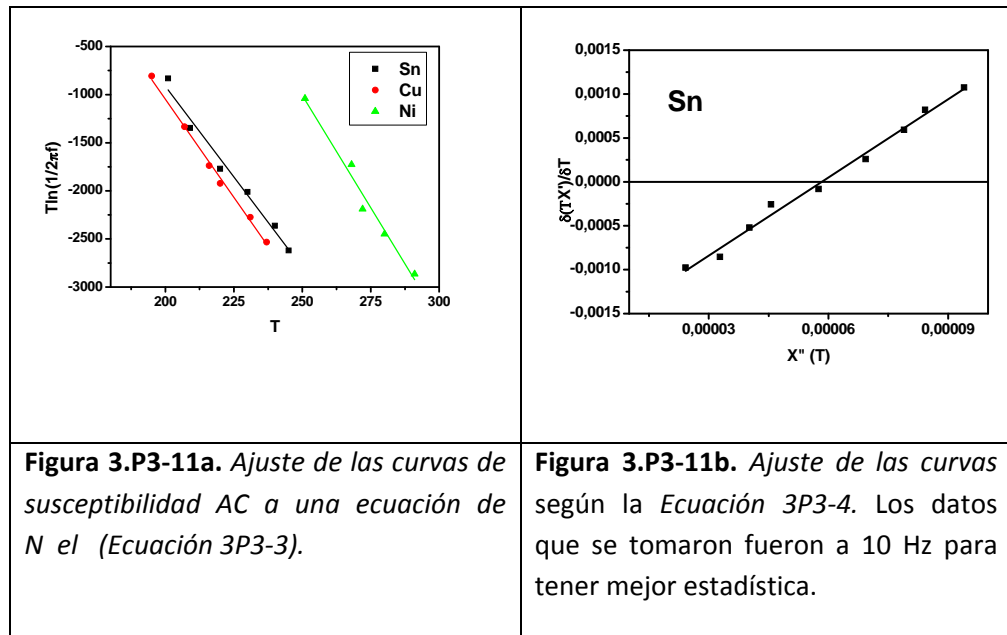
$$\left. \frac{\partial(T\chi'')}{\partial T} \right|_{T \rightarrow \infty} = -\frac{2}{\pi} \chi'' \ln(\omega\tau_0) \quad (\text{Ecuación 3P3-4})$$

Este método tiene la ventaja que se basa en información tanto de la parte real como de la parte imaginaria de la susceptibilidad. Por ejemplo, ha sido desarrollado recientemente por López y colaboradores para explicar el comportamiento de coloides magnéticos dispersos en medio líquido.<sup>22</sup> Decidimos

aplicar el modelo solo para el caso del Sn que es el sistema en el que tenemos más datos estadísticos y el que presenta según los resultados anteriores la menor interacción. Además, decidimos solo coger el intervalo por encima de la temperatura del máximo, dada por las curvas de ZFC-FC ( $> 230$  K), para poder así disponer de un número adecuado de puntos. Los resultados que se muestran en La Figura 3.P3-11B ya indican que la ordenada en el origen, que debería ser cero se aleja de este valor de manera significativa. Los datos del ajuste dieron un valor de  $\tau_0$  están en torno a  $10^{-21}$  s. Parece claro por tanto, hecho ya sugerido por otras medidas, que estamos ante un sistema interactuante.

SAMPLE	T* [K]	$\tau_0$ [s]	$\tau_0$ [s]
		Neel-Brown	Vogel-Fulcher
Mn250	-	-	-
Ni275	170	$10^{-21}$	$10^{-10}$
Cu275	90	$10^{-18}$	$10^{-12}$
Sn275	50	$10^{-17}$	$10^{-14}$

**Tabla 3.P3-3.** *Parámetros de interacción,  $T^*$ , derivados de la aplicación de la ecuación 3.P3-2 a las curvas de FC por encima de la temperatura de irreversibilidad. Tiempos característicos del sistema obtenidos a partir de las medidas de susceptibilidad mediante un modelo basado en Néel y otro en Vogel-Fulcher.*

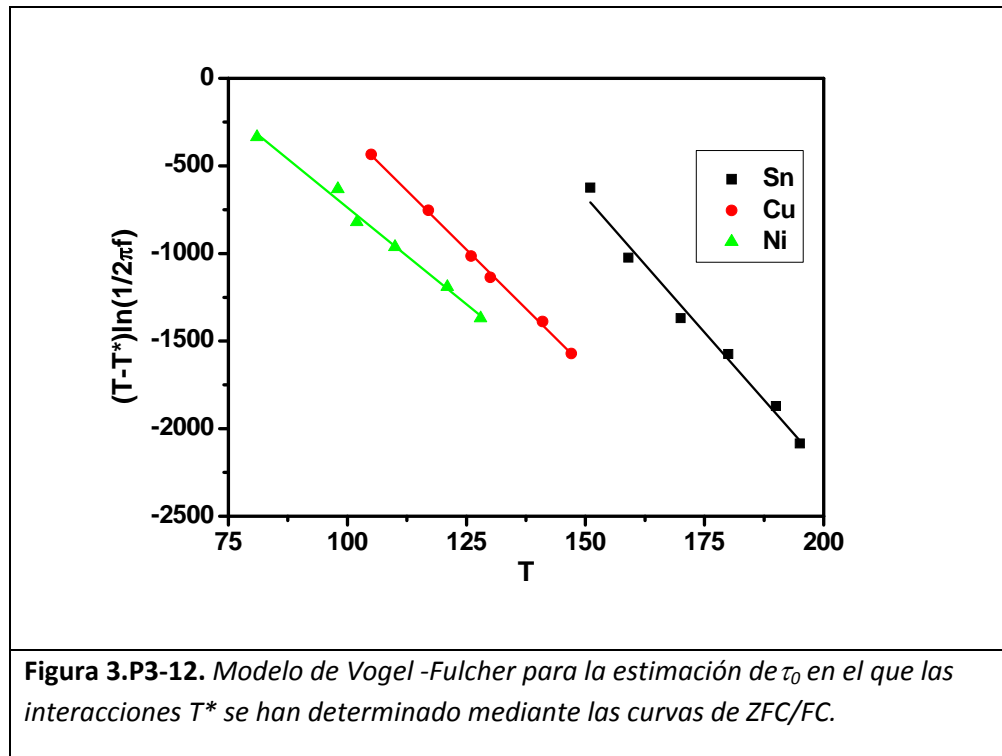


La evidencia de interacciones en nuestro sistema nos lleva a aplicar un modelo tipo Vogel-Fulcher.<sup>23</sup> Básicamente es similar a los modelos interactuantes anteriormente utilizados para el análisis de la curva ZFC-FC. Es decir se introduce una perturbación en la relajación del sistema mediante un parámetro de temperatura  $T^*$  y se linealiza la ecuación de Néel-Brown:

$$(T - T^*) \ln\left(\frac{1}{2\pi f}\right) = (T - T^*) \ln\tau_0 + \frac{KV}{k_B} \quad (\text{Ecuación 3P3-5})$$

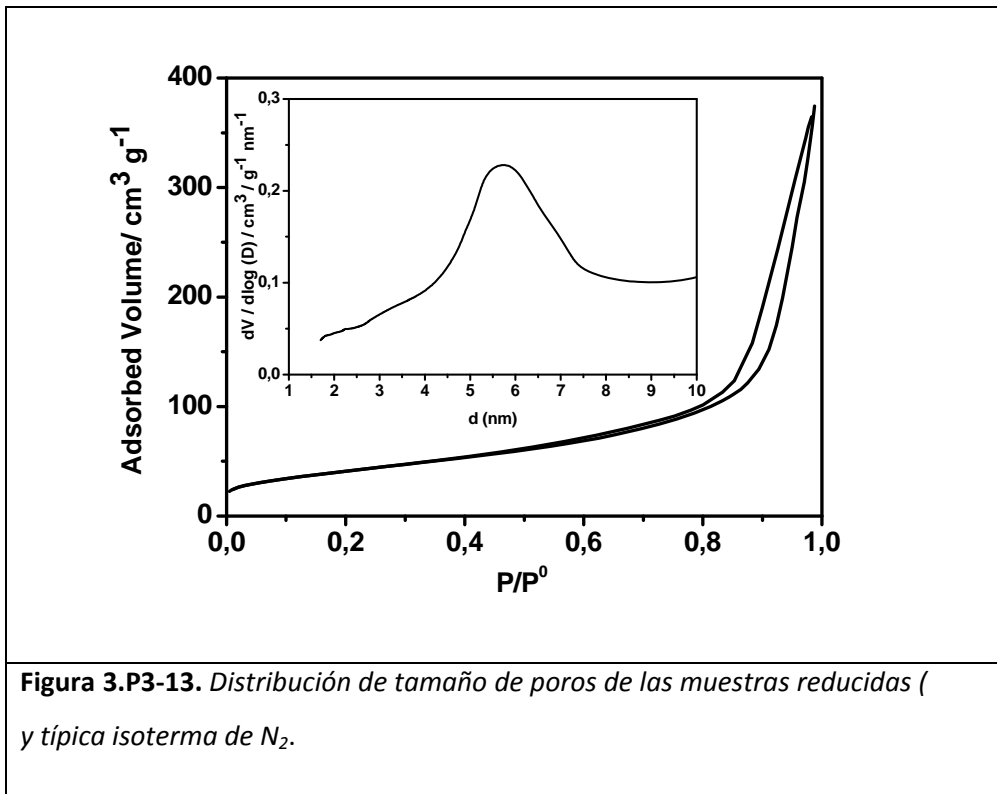
En este caso se necesita un parámetro  $T^*$  que en nuestro caso es el parámetro de temperatura asociada a la interacción dipolar mostrado en la Tabla 3.P3-3 y derivado de las curvas de ZFC-FC a temperaturas por encima de la de irreversibilidad. Lógicamente del análisis excluimos el Mn por no tener suficientes datos a temperaturas por encima del máximo en las curvas de susceptibilidad ni tuvimos suficientes datos para hallar  $T^*$  a partir de los ZFC/FC. Los resultados son mostrados en la Figura 3.P3-12 y los valores de  $\tau_0$  se dan en la Tabla 3.P3-3. Los valores de  $\tau_0$  obtenidos  $10^{-10}$ - $10^{-14}$ s se aproximan más a los esperados para un sistema físico real ( $10^{-9}$  - $10^{-12}$  s) que los anteriormente mencionados. Este resultado sugiere que el modelo con interacciones capta mejor nuestros sistemas.

De hecho los valores están en el margen de los posibles para un sistema real en el caso del Ni ( $10^{-10}$  s) y aunque menos en el caso del Cu ( $10^{-12}$  s). No así en el caso del Sn ( $10^{-14}$ ). Además, la tendencia observada sugiere que el modelo de Vogel-Fulcher aplicado a nuestros sistemas funciona mejor en el caso de las muestras más interactuantes ( $10^{-10}$  s para el Ni). Este modelo fue desarrollado para intentar ajustar los datos de susceptibilidad en rangos de temperatura en los que vidrios de espín (interacciones fuertes) marcaban la respuesta magnética de las partículas (temperaturas bajas). En principio, se podría pensar que capta mejor la respuesta magnética en sistemas con mayor interacción (Ni en nuestro caso). Sin embargo, pensamos que es difícil de reconciliar con el hecho de que la interacción se supone como una perturbación del sistema, y además en nuestro caso el rango de temperaturas es en el margen de altas temperaturas. Una posible explicación sería que en el Ni los datos de los máximos de la parte imaginaria de la susceptibilidad están próximos al límite de temperatura del equipo. Sin embargo, como hemos mencionado anteriormente al analizar los valores de  $\tau_0$  utilizando el modelo de Néel (Tabla 3.P3-3) la tendencia observada era la adecuada (valores más alejados de un sistema físico real para la muestra del Ni). En cualquier caso el hecho de que un modelo con interacciones capta mejor nuestros sistemas indica que éstas son significativas a las temperaturas en las que operan los agentes de contraste. En consecuencia, podemos anticipar que los campos locales que “sienten” los protones cercanos a las partículas que presentan valores de la interacción mayor, van a producir un desfase que se va a traducir en un aumento significativo de las relaxividades del protón.



### 3.P3.4 MEDIDAS DE RELAXIVIDAD Ó RELAJACIÓN PROTÓNICA

Con el fin de mostrar que agentes de contraste basados en agregados de nanoferritas superparamagnéticas embebidas en partículas uniaxiales de hematita porosa inducen altas relaxividades, se prepararon suspensiones coloidales que contenían las muestras. Para producir suspensiones estables, en primer lugar el recubrimiento de alúmina fue disuelto preparando suspensiones a un pH de 14. Antes de pasar a comentar el protocolo para preparar suspensiones coloidales estables de las partículas sin recubrimiento de alúmina en la Figura 3.P3-13 mostramos una típica distribución de tamaño de poros de las muestras en las que hemos eliminado dicha capa de alúmina. Se puede observar un pico centrado a  $\approx 5$  nm que indica que las partículas son susceptibles de poder ser mojadas por el  $H_2O$  incluso en zonas de su interior (contacto próximo de protones con las nanoferritas).

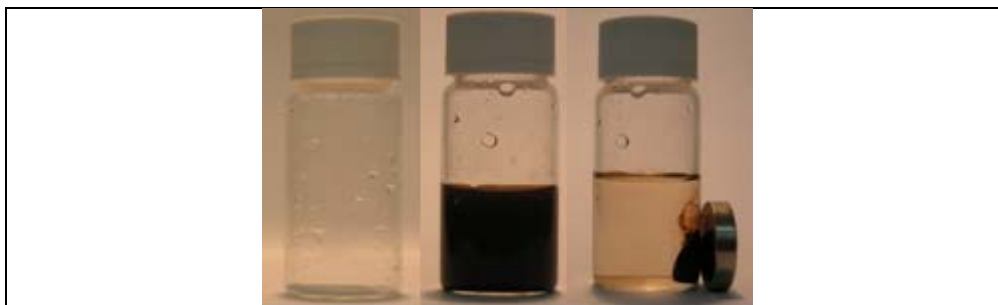


**Figura 3.P3-13.** Distribución de tamaño de poros de las muestras reducidas ( ) y típica isoterma de N<sub>2</sub>.

Para preparar las suspensiones coloidales de las partículas sin alúmina se utilizó el siguiente protocolo para anclar carboxilatos en la superficie de las partículas. Para ello, 2.5 mL de HNO<sub>3</sub> 1M fueron añadidos a 0.5 g de muestra (referido al contenido en Fe) y la dispersión resultante fue tratada con ultrasonidos durante 30 min y posteriormente calentada a 80 °C /30 min en un tubo cerrado. Posteriormente, 10 g de ácido cítrico fueron añadidos a la mezcla y de nuevo dicha mezcla fue tratada con ultrasonidos durante 30 min y posteriormente calentada a 80 °C /30 min en un tubo cerrado. Después, 15 mL de agua fueron añadidos y de nuevo la suspensión fue tratada con ultrasonidos durante 30 min y posteriormente calentada a 80 °C/30 min en un tubo cerrado. Finalmente, la suspensión fue centrifugada dos veces (primero a 6000 rpm y después del lavado a 12000 rpm). El sólido resultante fue dispersado en 100 ml de agua (concentración final de 5 mg de Fe/mL) y mantenido hasta su uso a 4°C. Previo al uso de esta suspensión, esta fue tratada bajo ultrasonidos por 1 h.

Los resultados derivados de la espectroscopia Mössbauer y de medidas magnéticas tanto estáticas como dinámicas sugieren que los valores de  $r_2$  deberían seguir el orden  $\text{Mn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Sn}$ . El campo local generado (de naturaleza dipolar como hemos determinado) por estas partículas sigue  $\text{Mn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Sn}$ . En consecuencia se debe esperar que las relaxividades sigan este orden. Recordemos que en el caso del Ni, Cu y Sn se pudieron semicuantificar en términos de  $T^*$  (170, 90, 50 K para Ni, Cu y Sn respectivamente). Esta tendencia es la que se observó en las muestras. Así pues, los valores de  $r_2$  crecen desde un valor de  $34 \text{ Fe mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para las muestras dopadas con Sn a un valor de  $78 \text{ Fe mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para las muestras dopadas con Cu, para finalmente alcanzar los máximos valores para las muestras dopadas con Ni ( $278 \text{ Fe mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) y especialmente la muestra dopada con Mn ( $402 \text{ Fe mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Los valores de  $r_1$  se mantuvieron relativamente bajos para todas las muestras (1.1, 9.8, 5.5 y 7.8  $\text{Fe mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para las muestras dopadas con Sn, Cu, Ni y Mn, respectivamente). Los valores de relaxividad se dan normalmente referidos a la concentración, ya que hasta lo que conocemos en todos los agentes de contraste utilizados en la actualidad, todo el Fe pertenece a una fase activa. En nuestro caso, el contenido de Fe en las muestras tiene dos contribuciones: una contribución de una fase activa que induce cambios profundos en los valores de relaxividad (nanoferrita) y una contribución de una fase antiferromagnética ligeramente canteda que afecta de manera no significativa a la relaxividad. En consecuencia para poder comparar nuestro sistema con otros sistemas (especialmente composites) los valores de  $r_2$  de los composites que han sido preparados en este trabajo tienen que ser normalizados al contenido de nanoferrita. Después de llevar a cabo esta normalización, los valores de  $r_2$  obtenidos alcanzan valores de hasta  $800 \text{ Fe mM}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , con valores de la razón  $r_2/r_1$  próximos a 50 y con un momento magnético a 1 T de  $22 \text{ emu/g}$  ( $26 \text{ emu/g}$  a 5 T). El momento magnético es un orden de magnitud más alto que el de agregados de nanocristales de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  encapsulados en un matriz polímero-silice-oro ( $2 \text{ emu/g}$ ),<sup>24</sup> y casi un orden de magnitud más bajo que el nanocristales hidrofóbicos de  $\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$

(175 emu/g).<sup>25</sup> En consecuencia, algunos de los agentes de contraste preparados en este trabajo podrían, si es necesario, ser manipulados con la ayuda de un campo magnético externo sin tener los problemas asociados con un muy elevado momento magnético (como anteriormente mencionamos la probabilidad de agregación aumenta con el aumento del momento magnético). De hecho en la Figura 3.P3-14 podemos también observar que las partículas parecen responder bien a un campo magnético externo.



**Figura 3.P3-14.** *Respuesta de las partículas a un campo magnético aplicado.*

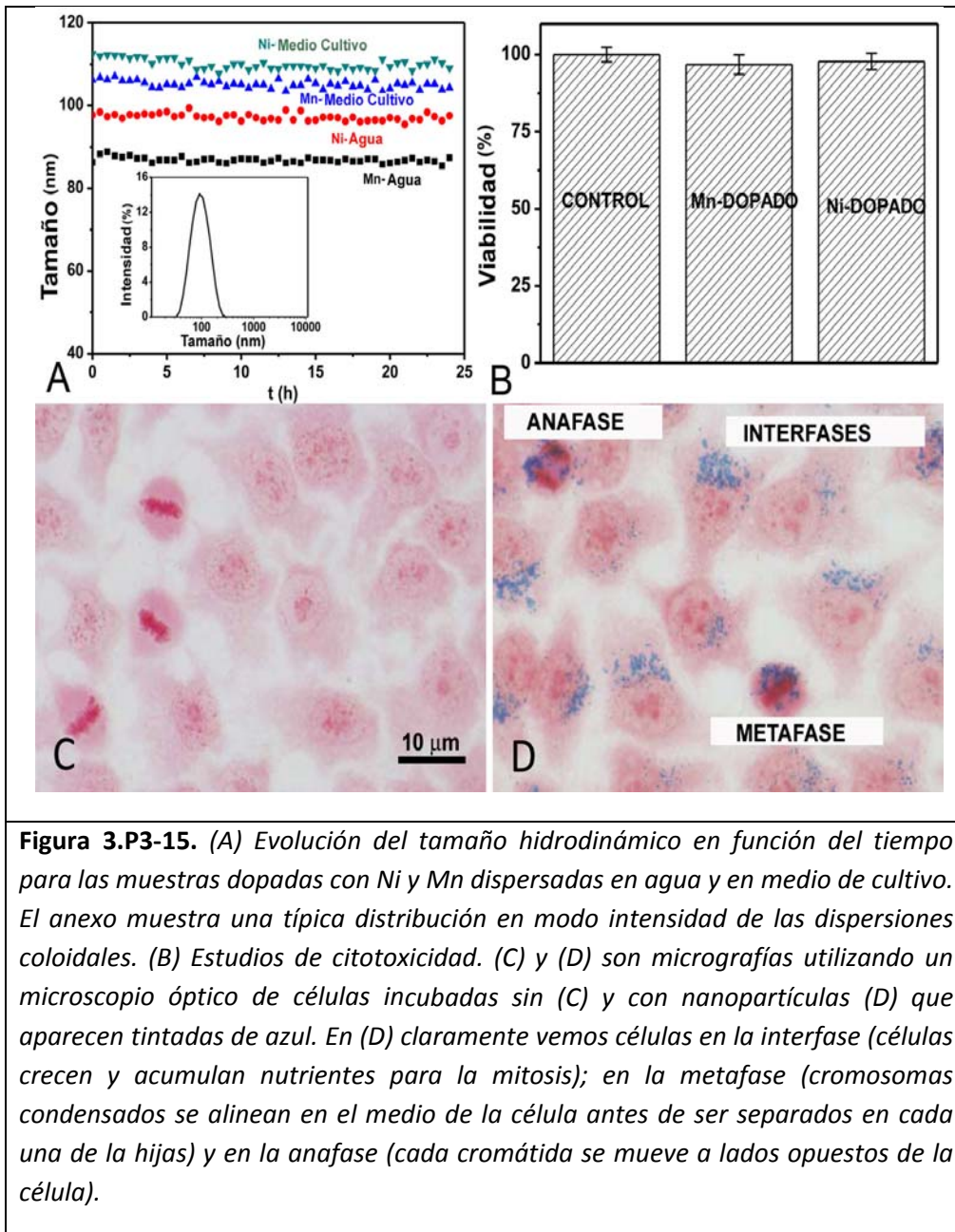
### 3.P3-5 CITOTOXICIDAD Y ESTABILIDAD DE PARTÍCULAS EN MEDIO BIOLÓGICO

El estudio de la citotoxicidad y de la estabilidad en medio biológico (ver Métodos en Capítulo 1) fue llevado a cabo únicamente en las muestras que presentaba valores de relaxividad de interés (muestras dopadas con Ni y Mn que inducen relaxividades en los protones cercanos entre 250 y 400  $\text{Fe mM}^{-1} \text{s}^{-1}$ , referido al contenido total de Fe).

Previamente a los estudios de citotoxicidad, estudios de la estabilidad en función del tiempo vía DLS (dispersión de luz dinámica) fueron llevados a cabo en las dispersiones coloidales conteniendo las partículas uniaxiales (nanoferritas embebidas en la matriz porosa de hematita) y el medio de cultivo utilizado para los estudios de citotoxicidad. Las suspensiones en agua fueron estables y presentaban tamaños hidrodinámicos en el rango de la longitud del eje largo de las partículas uniaxiales (Figura 3.P3-15). En el caso de las mismas partículas dispersas en el medio de cultivo (Figura 3.P3-15), el tamaño hidrodinámico permanece también constante durante al menos 24 h aunque el tamaño es

ligeramente mayor probablemente debido a la interacción con las proteínas y/o aminoácidos del medio. Deberíamos recordar que la medida del tamaño hidrodinámico mediante DLS esta optimizada para una forma esférica. En nuestro caso, las partículas son elongadas así pues el valor exacto no debería ser considerado con exactitud. En cualquier caso, es claro que el tamaño hidrodinámico es similar a la longitud del eje largo. Además, las partículas pasaron por filtros de tamaño de poro de 0.2  $\mu\text{m}$ . Estos dos resultados parecen sugerir que el tamaño estimado por DLS es una buena estimación del tamaño real.

En la Figura 3.P3-15 también podemos observar que no hubo un declive significativo en la población de células HeLa en la presencia de las partículas (no se observa citotoxicidad). De hecho las micrografías llevadas a cabo con la ayuda de una cámara acoplada a un microscopio óptico claramente indican que las partículas fueron internalizadas por las células (localizadas en el citoplasma) y que el crecimiento normal de las células no se ve alterado. De hecho podemos observar las células en diferentes estadios de la mitosis. Se observan células en la interfase (células crecen y acumulan nutrientes para la mitosis). Se observan células en la metafase (cromosomas condensados se alinean en el medio de la célula antes de ser separados en cada una de la hijas). Incluso se observan células en la anafase (cada cromátida se mueve a lados opuestos de la célula).



**Figura 3.P3-15.** (A) Evolución del tamaño hidrodinámico en función del tiempo para las muestras dopadas con Ni y Mn dispersadas en agua y en medio de cultivo. El anexo muestra una típica distribución en modo intensidad de las dispersiones coloidales. (B) Estudios de citotoxicidad. (C) y (D) son micrografías utilizando un microscopio óptico de células incubadas sin (C) y con nanopartículas (D) que aparecen tintadas de azul. En (D) claramente vemos células en la interfase (células crecen y acumulan nutrientes para la mitosis); en la metafase (cromosomas condensados se alinean en el medio de la célula antes de ser separados en cada una de la hijas) y en la anafase (cada cromátida se mueve a lados opuestos de la célula).

### 3.P3.6. CONCLUSIONES

1) En este Capítulo hemos claramente confirmado que un diseño coloidal (hipótesis de partida) basado en partículas elongadas porosas, conteniendo agregados de nanoferritas embebidas en su interior, pueden ser utilizados como agentes de contraste. En consecuencia, hemos demostrado que algunos de los agentes de contraste preparados en este trabajo presentan muy altas relaxividades y podrían, si es necesario, ser manipulados con la ayuda de un campo magnético externo sin tener los problemas asociados con un muy elevado momento magnético.

2) Además, hemos claramente mostrado que un método relativamente sencillo basado en la oxidación/precipitación de sales inorgánicas en medio acuoso seguido por un método de recubrimiento basado en procesos de fisorción y quimisorción, es adecuado para la producción de partículas elongadas porosas que contienen agregados de nanoferritas embebidas en su interior.

3) Con la ayuda de una serie de técnicas de caracterización, hemos demostrado que el dopado necesario para la formación de nanoferritas, que presentan fenómenos de relajación superparamagnética, únicamente afecta la temperatura de nucleación de la ferrita (no hay sustituciones isomórficas en la red). También hemos demostrado que el dopado, al menos limitado a un 10%, no parece afectar la viabilidad de células HeLa (no son citotóxicas)

4) Medidas magnéticas nos han permitido demostrar que, aun cuando la matriz porosa en la que están embebidas las nanoferritas es antiferromagnética (hematita), el comportamiento magnético se asocia con las nanoferritas (términos de acoplamiento ferro/antiferro no parecen ser significativos). A temperaturas en el entorno de la ambiente (temperaturas en la que opera el agente de contraste), este resultado se explica fácilmente, pues la hematita presenta relajación superparamagnética. A temperaturas bajas, este resultado se puede deber a

diferentes factores tales como efectos de proximidad o que la hematita no es suficientemente dura magnéticamente.

5) Medidas magnéticas nos han permitido confirmar que la razón para el aumento en la relajividad de los protones vecinos yace en el aumento de la interacción dipolar de las diferentes muestras. Así pues, con medidas estáticas hemos sido capaces de obtener un parámetro que está relacionado directamente con la interacción dipolar y que, cuando este parámetro aumenta, la relajividad  $r_2$  aumenta también.

6) Medidas de susceptibilidad AC nos han permitido confirmar que modelos basados en sistemas no interactuantes, dan valores del tiempo de relajación característico sin significado físico. Sin embargo, un modelo utilizado para sistemas interactuantes captura mejor, aunque no en su totalidad como responden nuestros sistemas a un campo magnético externo alterno.

7) Finalmente, somos de la opinión que la potencialidad de los composites aquí preparados como agentes de contraste, no sólo es dada por la alta relajividad que inducen en los protones cercanos, sino por su capacidad futura. Así pues, citamos una serie de pasos a seguir (no necesariamente en este orden) en un futuro próximo, ya sea por nosotros u otros autores, para mejorar la capacidad de los agentes de contraste: a) decrecer el tamaño de la matriz; b) incrementar el tamaño de poro y mejorar la accesibilidad del medio acuoso a los agregados de nanoferritas; c) incrementar la cantidad de agente dopante (Ni y Mn especialmente) y estudiar otro tipo de dopantes y llevar a cabo simultáneamente estudios de susceptibilidad AC, con el fin de determinar el grado de interacción en los agregados y de citotoxicidad, para asegurar que el dopado no es tóxico; d) llevar a cabo recubrimientos parciales con metales nobles, para añadir capacidad sensorial extra; e) aplicar toda la química llevada a cabo en los últimos años en el óxido de hierro, para mejorar la funcionalidad y estabilidad coloidal.

**REFERENCIAS**

- 
- <sup>1</sup> A. Aharoni, E. H. Frej, M. Schieber, *J. Phys. Chem. Solid*, 1962, 23, 545.
  - <sup>2</sup> R. E. Vandenberghe, C. A. Barrero, G. M. da Costa, E. van San, E. De Grave, *Hyperfine Interact*, 2000, 126, 247.
  - <sup>3</sup> F. Bodker, S. Morup, *Europhysics Lett*, 2000, 52, 217.
  - <sup>4</sup> F. J. Berry, A. Bohorquez, O. Helgason, J.Z. Jiang, J.G. McManus, E. Moore, M. Mortimer, Mosselmans, F. Morup, *J. Phys: Condens. Matter*. 2000, 12, 4043.
  - <sup>5</sup> R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, Wiley-VCH, 1996.
  - <sup>6</sup> F. Bodker, M. Hansen, C. Bender-Koch, K. Lefmann, S. Morup, *Phys. Rev. B*, 2000, 61, 2826.
  - <sup>7</sup> W. H. Meiklejohn , C. P. Bean, *Phys. Rev*, 1956,102, 1413.
  - <sup>8</sup> W. H. Meiklejohn ,C. P. Bean, *Phys. Rev*, 1957,105, 904.
  - <sup>9</sup> B. Martinez, X. Obradors, L. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, *Phys. Rev. Lett*. 1998, 80, 181.
  - <sup>10</sup> M. P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M. I. Montero, C. J. Serna, A. Roig, L. Casas, B. Martinez, F. Sandiumenge, *Chem. Mater*. 1999, 11, 3058.
  - <sup>11</sup> P. Tartaj, T. Gonzalez-Carreño, C. J. Serna, *Adv. Mater*, 2001, 13, 1620.
  - <sup>12</sup> V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogues, *Nature*, 2003, 423, 850.
  - <sup>13</sup> M. Knobel, W.C Nunes, L.M Socolovsky, E de Biasi, J.M Vargas, J.C. Denardin, *J. Nanosci. Nanotechnol*, 2008, 8, 2836.
  - <sup>14</sup> P. Tartaj, *Europ. J. Inorg. Chem.*, 2009, 333.
  - <sup>15</sup> J. L. Gittleman, B. Abeles, S. Bozowsky, *Phys. Rev. B*, 1974, 9, 3891.
  - <sup>16</sup> J. L Dormann, L. Bessais , D. Fiorani, *J. Phys. C: Solid State Phys*, 1988, 21, 2015.
  - <sup>17</sup> J. L Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Nogues, L. Lucari, F. D’Orazio, D. Fiorani, A.Garcia, E.Tronc, J. P Jolivet, *J. Magn. Magn. Mater*, 1998, 187, L139.
  - <sup>18</sup> S. Morup , E.Tronc , *Phys. Rev. Lett*, 1994, 72 ,3278.

---

<sup>19</sup> Borzi, S. Steward, G. Punte, R.C Mecader, M. Vasquez-Mansilla, R.D Zysler, E.D Cabanillas, J. Magn. Magn. Mater., 1999, 205, 34.

<sup>20</sup> L. Lundgren, P. Svendlindh, O. Beckman, J. Magn. Magn. Mater, 1981, 25, 33.

<sup>21</sup> P. Svendlindh, T. Jonsson, J. L. García-Palacios, J. Magn. Magn. Mater, 1997, 169, 323.

<sup>22</sup> A. Lopez, L. Gutierrez, F. Lazaro, Phys. Med. Biol, 2007, 52, 5043.

<sup>23</sup> P. W. Anderson, III-Condensed Matter (North Holland, 1979).

<sup>24</sup> J. Lee, J. Yang, H. Ko, S. J. Oh, J. Kang, J.-H. Son, K. Lee, S.-W. Lee, H.-G. Yoon., J. S. Suh, Y. M. Huh, S. Haam, Adv. Funct. Mater, 2008, 18, 258.

<sup>25</sup> J. T. Jang, H. Nah, J.H. Lee, S. H. Moon, M. G. Kim, J. Cheon, Angew. Chem. Intl. Ed. 2009, 48, 1234.

# **CONCLUSIONES GENERALES**



- 1) El uso de las técnicas de rocío pirolítico (spray-pirólisis) y nanomoldeo (nanocasting) nos ha permitido obtener una serie de muestras de diferente naturaleza, que son especialmente adecuadas para estudiar la dependencia de las propiedades magnéticas de composites de interés en separación química, en función de una serie de parámetros tales como el tamaño y distribución de tamaño de la nanoferrita, la composición química de la matriz, las propiedades texturales y la disposición espacial de las nanoferritas en la matriz.
  
- 2) El momento magnético de muestras no sólo depende del tamaño de cristal sino que también depende de la anchura de la distribución de tamaños. Una distribución más ancha implica una muy pobre contribución al momento magnético de los nanocristales con tamaño menor. Esto se debe a que las diferencias en valores de  $M_s$  no escalan linealmente con el diámetro. Más concretamente las diferencias son mucho más pronunciadas a tamaños pequeños (de hecho  $M_s$  alcanza un valor similar al del material masivo a tamaños que oscilan entre los 15 y 20 nm). Así pues, independientemente de la forma de la distribución (por ejemplo, gaussiana o logarítmica) se puede concluir que el momento magnético en muestras que contienen espinelas debe ser más bajo que el esperado en el caso de distribuciones anchas de tamaño.
  
- 3) La respuesta magnética de composites utilizados en separación química, a temperaturas en las que presentan comportamiento superparamagnético aparente, se ha podido modelizar con la ayuda de un modelo de campo medio (ISP). Este resultado, junto con los datos de coercitividad determinados a baja temperatura, sugieren que en estos composites la respuesta colectiva se debe principalmente a la presencia de interacciones dipolares con magnitud baja o media.

- 4) El análisis de las interacciones en composites utilizados en separación química mediante un modelo de campo medio (ISP) nos permitió cuantificar estas interacciones en una serie de escenarios diferentes. Su comparación con una estimación cualitativa de las interacciones dipolares que escalan con  $\mu^2 r^6 / D^3$  nos permitió concluir que la magnitud de la interacción dipolar depende del tamaño de cristal, del momento magnético y además de las características texturales de la matriz y de la presencia de agregados de nanoferritas. Así pues al aumentar el tamaño y el momento magnético las interacciones dipolares aumentan. En matrices más porosas la distancia entre las nanopartículas magnéticas aumenta y por tanto la interacción dipolar que escala con  $1/D^3$  disminuye. Por otro lado, la presencia de agregados implica una disminución significativa de la distancia entre nanopartículas magnéticas cuando se compara con una distribución homogénea. Así pues no es de extrañar que las interacciones entre nanopartículas sean mucho mayores en presencia de agregados.
  
- 5) Hemos claramente confirmado que un diseño coloidal basado en partículas porosas con forma acicular conteniendo agregados de nanoferritas embebidas en su interior puede ser utilizados como agentes de contraste. En consecuencia, hemos demostrado que algunos de los agentes de contraste preparados en este trabajo presentan muy altas relaxividades y podrían, si es necesario, ser manipulados con la ayuda de un campo magnético externo sin tener los problemas asociados con un muy elevado momento magnético.
  
- 6) Además, hemos claramente mostrado que un método relativamente sencillo, basado en la oxidación/precipitación de sales inorgánicas en medio acuoso, seguido por un método de recubrimiento basado en procesos de fisorción y quimisorción, es adecuado para la producción de partículas aciculares porosas, que contienen agregados de nanoferritas embebidas en su interior.

- 7) Con la ayuda de una serie de técnicas de caracterización hemos demostrado que el dopado de partículas porosas aciculares necesario para la formación de nanoferritas, que presentan fenómenos de relajación superparamagnética únicamente afecta la temperatura de nucleación de la ferrita (no hay sustituciones isomórficas en la red). También hemos demostrado que el dopado al menos limitado a un 10%, no parece afectar la viabilidad de células HeLa (no son citotóxicas).
  
- 8) Medidas magnéticas nos han permitido demostrar que en el caso del agente de contraste, aun cuando la matriz porosa en la que están embebidas las nanoferritas es antiferromagnética (hematita), el comportamiento magnético se asocia con las nanoferritas (términos de acoplamiento ferro/antiferro no parecen ser significativos). A temperaturas en el entorno de la ambiente (temperaturas en la que opera el agente de contraste), este resultado se explica fácilmente, pues la hematita presenta relajación superparamagnética. A temperaturas bajas, este resultado se puede deber a diferentes factores tales como efectos de proximidad, o que la hematita no es suficientemente dura magnéticamente.
  
- 9) Medidas magnéticas nos han permitido confirmar que la razón para el aumento en la relaxividad de los protones vecinos a partículas porosas con forma acicular, conteniendo agregados de nanoferritas embebidas en su interior, yace en el aumento de la interacción dipolar de las diferentes muestras. Así pues, con medidas estáticas hemos sido capaces de obtener un parámetro que está relacionado directamente con la interacción dipolar y que cuando este parámetro aumenta, la relaxividad  $r_2$  aumenta también.
  
- 10) Medidas de susceptibilidad AC, llevadas a cabo en partículas porosas con forma acicular, que contienen agregados de nanoferritas embebidas en su interior, nos han permitido confirmar que modelos basados en sistemas no interactuantes dan valores del tiempo de relajación característico sin

significado físico. Sin embargo, un modelo utilizado para sistemas interactuantes captura mejor aunque no en su totalidad como responden estos sistemas a un campo magnético externo alterno.

- 11) Finalmente, somos de la opinión que la potencialidad de los composites aquí preparados como agentes de contraste no solo es dada por la alta relaxividad que inducen en los protones cercanos, sino por su capacidad futura. Así pues, citamos una serie de pasos a seguir (no necesariamente en este orden) en un futuro próximo, ya sea por nosotros u otros autores, para mejorar la capacidad de los agentes de contraste: a) decrecer el tamaño de la matriz; b) incrementar el tamaño de poro y mejorar la accesibilidad del medio acuoso a los agregados de nanoferritas; c) incrementar la cantidad de agente dopante (Ni y Mn especialmente) y estudiar otro tipo de dopantes y llevar a cabo simultáneamente estudios de susceptibilidad AC, con el fin de determinar el grado de interacción en los agregados y de citotoxicidad, para asegurar que el dopado no es tóxico; d) llevar a cabo recubrimientos parciales con metales nobles para añadir capacidad sensorial extra; e) aplicar toda la química llevada a cabo en los últimos años en el óxido de hierro, para mejorar la funcionalidad y estabilidad coloidal.

# APÉNDICES

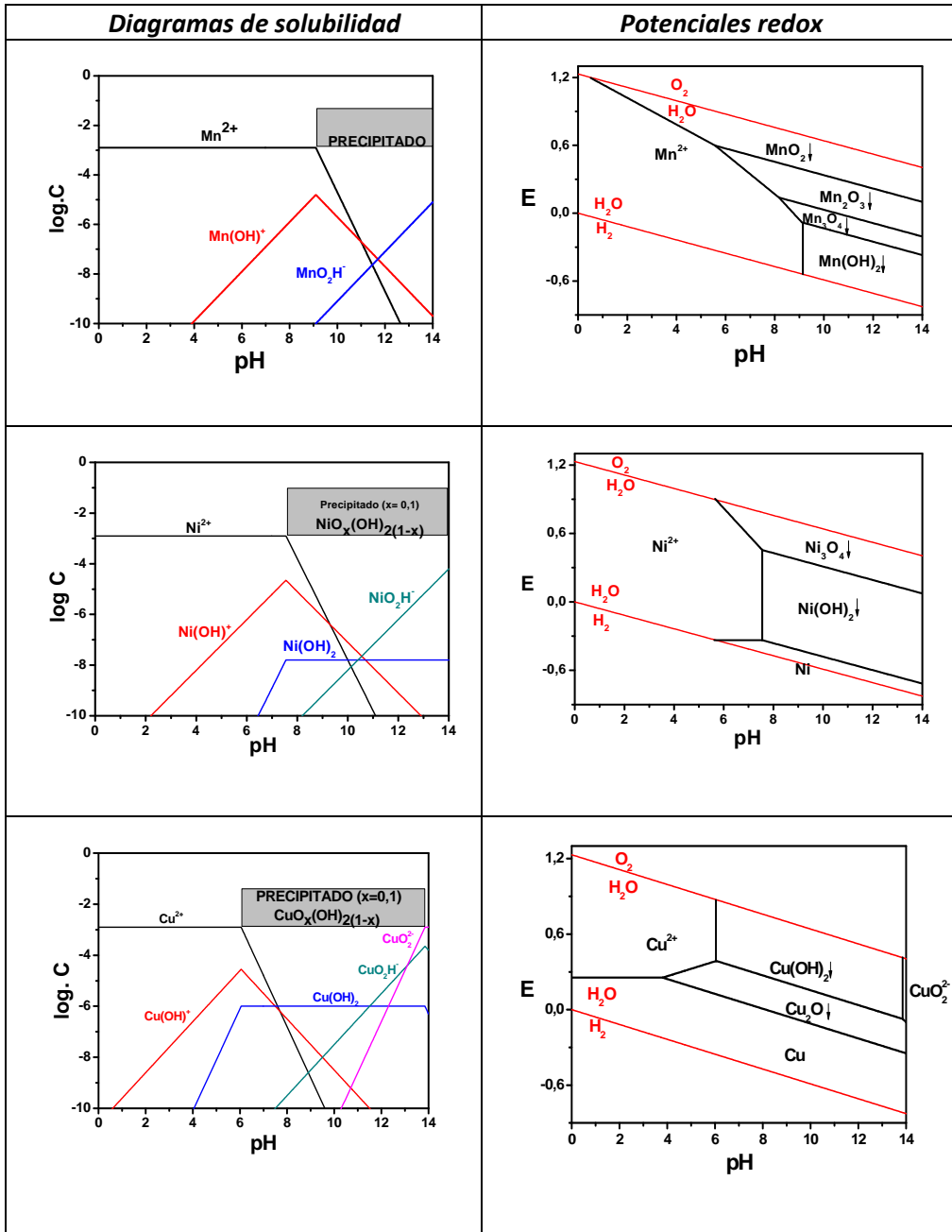


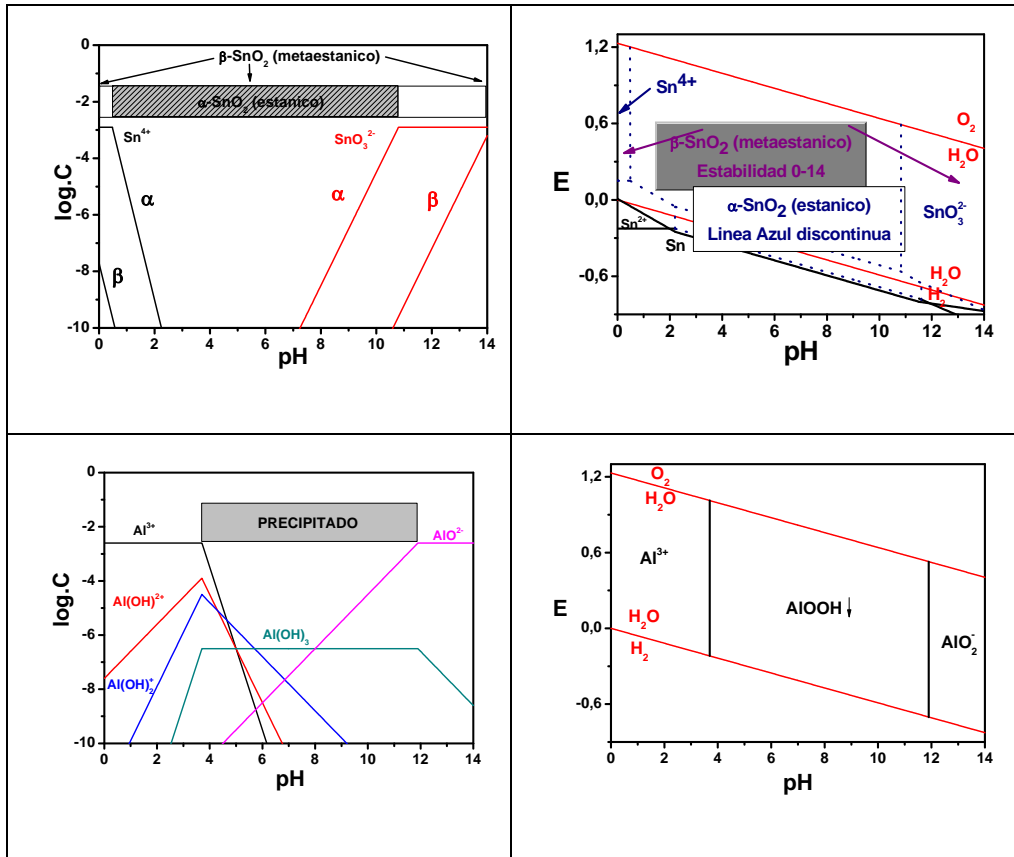
## APENDICE I

Productos de solubilidad, diagramas de solubilidad y potenciales redox (oxido-reducción) a temperatura ambiente<sup>1</sup>

<b>Al(III)</b>	<b>Log k</b>
$\text{Al}^{3+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+}$	9.0
$\text{Al}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_2^+$	18.7
$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3$	27.0
$\text{Al} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	33.0
$\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$\text{pK}_S = 3.5$
<b>Cu(II)</b>	
$\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CuOH}^+$	6.3
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2$	12.8
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CuO}_2\text{H}^- + \text{H}_2\text{O}$	15.3
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CuO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	16.2
$\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$\text{pK}_S = 18.8$
<b>Ni(II)</b>	
$\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiOH}^+$	4.7
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2$	8.0
$\text{Ni}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiO}_2\text{H}^- + \text{H}_2\text{O}$	11.6
$\text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$\text{pK}_S = 15.8$
<b>Mn(II)</b>	
$\text{Mn}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MnOH}^+$	3.0
$\text{Mn}^{2+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2\text{H}^- + \text{H}_2\text{O}$	7.6
$\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$\text{pK}_S = 12.7$
<b>Sn(IV)</b>	
$\text{Sn}^{2+} + 6\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SnO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	60,5
$\text{Sn}(\text{OH})_4 \downarrow \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 4\text{OH}^-$	$\text{pK}_S = 57.0$
$\text{SnO}_2 \downarrow + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 4\text{OH}^-$	$\text{pK}_S = 63.7$

Diagramas de solubilidad y potenciales redox (oxido-reducción) para los cationes utilizados para el dopado de goetita (Mn (II), Ni (II), Cu (II), Sn (IV) a una concentración de  $1,25 \times 10^{-3}$  M) y para el catión Al (III) (concentración de  $2,5 \times 10^{-3}$  M) utilizado para evitar la sinterización de la goetita.





## APÉNDICE II:

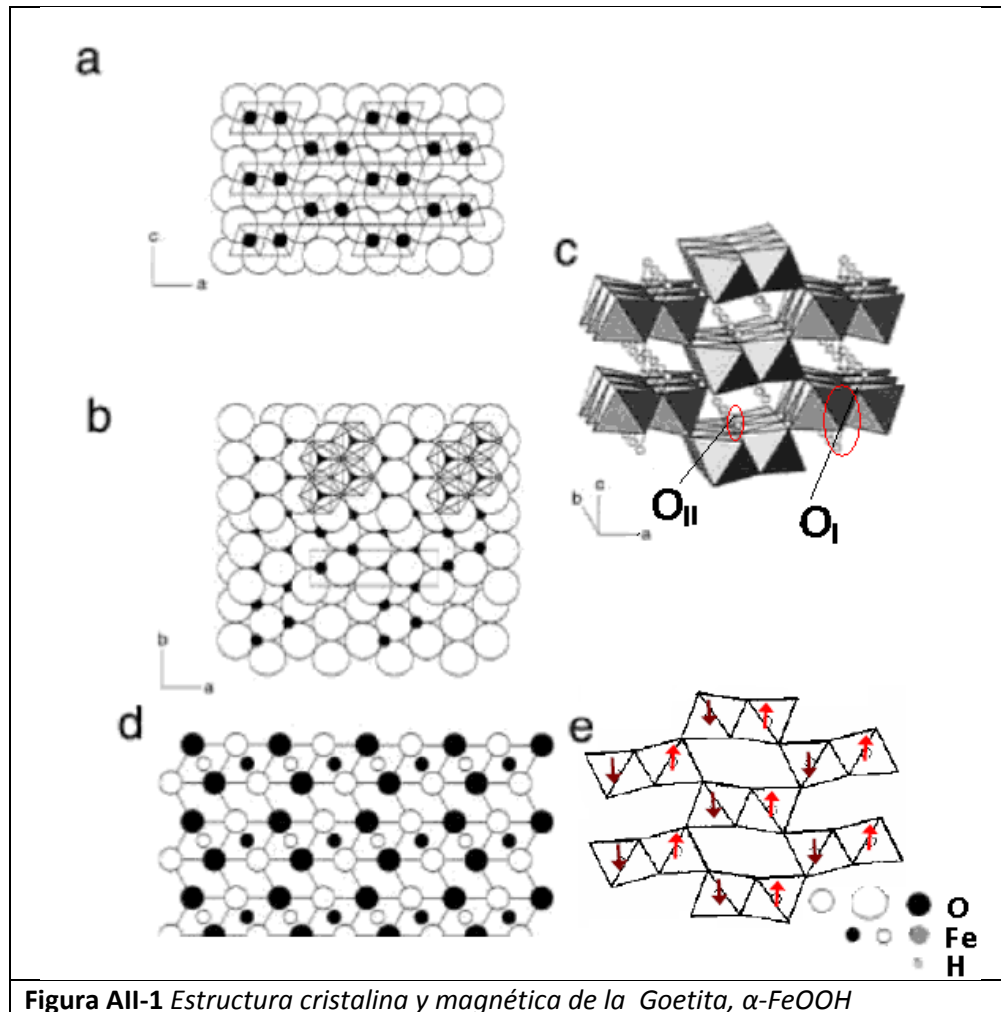
### Estructuras cristalinas y magnéticas de los óxidos/hidróxidos de hierro

#### Goetita:

La goetita ( $\alpha$ -FeOOH) posee estructura cristalina hexagonal compacta, formada por aniones  $O^{2-}$  y  $OH^-$  organizados a lo largo de la dirección [100]. Los cationes trivalentes de  $Fe^{3+}$  en coordinación octaédrica ocupan la mitad de sitios intersticiales (Figuras AIII-1a-b).

La configuración octaédrica esta formada por tres  $O^{2-}$  y tres  $OH^-$  dispuestos en forma de cadenas dobles de octaedros, conectados por sus bordes paralelos a la dirección [001] (Figura AII-1c). Estas filas están conectadas con otra doble cadena adyacente, por medio de las esquinas, desplazadas  $c/2$  con respecto a sus vecinos. Todo este arreglo de dobles cadenas forma una simetría ortorrómbica. Los túneles que aparecen en la figura AII-1C son en realidad un empaquetamiento de aniones; este arreglo más común del cristal de goetita según la dirección [110].

Los oxígenos en el  $\alpha$ -FeOOH ocupan dos posiciones diferentes denotadas como  $O_I$  y  $O_{II}$ . El sitio  $O_I$  de átomos de oxígeno comparte octaedros de dos diferentes cadenas dobles; y  $O_{II}$  comparte en la misma cadena doble y está conectado a un protón. Los enlaces de hidrógeno pasan a través de una diagonal por las vacantes de los cationes de manera no lineal, ayudando a conectar las cadenas octaédricas al enlazar los átomos  $O_{II}$  de un octaedro a  $O_{II}$  de otro octaedro, formando una cadena diagonalmente opuesta, como se muestra en la figura AII-1d.

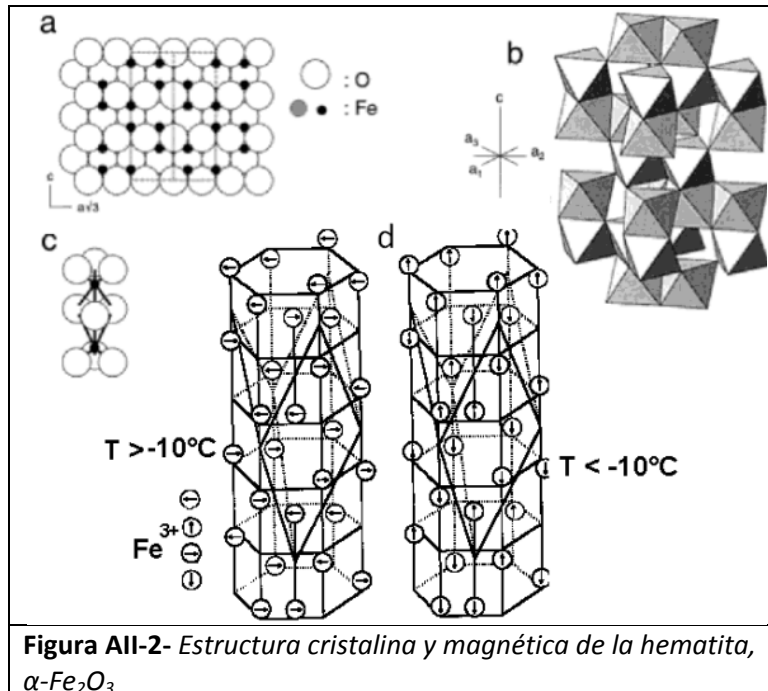


La estructura magnética de la goetita está compuesta por iones  $\text{Fe}^{3+}$  ocupando los orbitales 5d, con espines ordenados de forma anti-paralela, formando una estructura antiferromagnética con una transición antiferromagnético – paramagnético a una temperatura de Néel de 130 °C. En la figura All-1-e se observa la estructura antiferromagnética de  $\alpha$ -FeOOH con los espines alineados a lo largo del eje-C, también se observa un acople ferromagnético en los átomos de Fe a lo largo del plano-b, y el resto de direcciones presentan acoples antiferromagnéticos.<sup>2</sup>

### Hematita:

La estructura de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  es de tipo hexagonal compacta, con parámetros de red característicos  $a=b=0,5034$  y  $c=1,3752$  nm. Contiene iones de oxígeno, alineados en la dirección [001]. Las 2/3 partes de los sitios son llenados por cationes trivalentes  $\text{Fe}^{3+}$  arreglados consecutivamente con dos posiciones para el  $\text{Fe}^{3+}$  y una vacante en el plano (001). Se forman así tres planos de tres oxígenos cada uno, produciendo pares de octaedros del tipo:  $\text{Fe}(\text{O})_6$ , como se observa en la Figura AIII-2.

Cada octaedro comparte bordes con tres octaedros vecinos en el mismo plano y con otro octaedro en el plano adyacente. La conexión entre caras de octaedros ocurre a lo largo del eje  $c$  y es sensible a distorsiones del catión, debido a que los átomos de hierro en los octaedros que se conectan por sus caras, se repelen a lo largo de la dirección normal al plano (001). Esto causa una distribución de cationes de hierro en las caras no conectadas, generando una distorsión trigonal, debido a variaciones en la distancia O-O de las caras conectadas, que son menores (0,2669 nm) que las cara no conectadas (0,3035 nm).



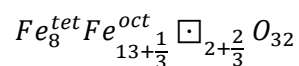
**Figura AII-2-** Estructura cristalina y magnética de la hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

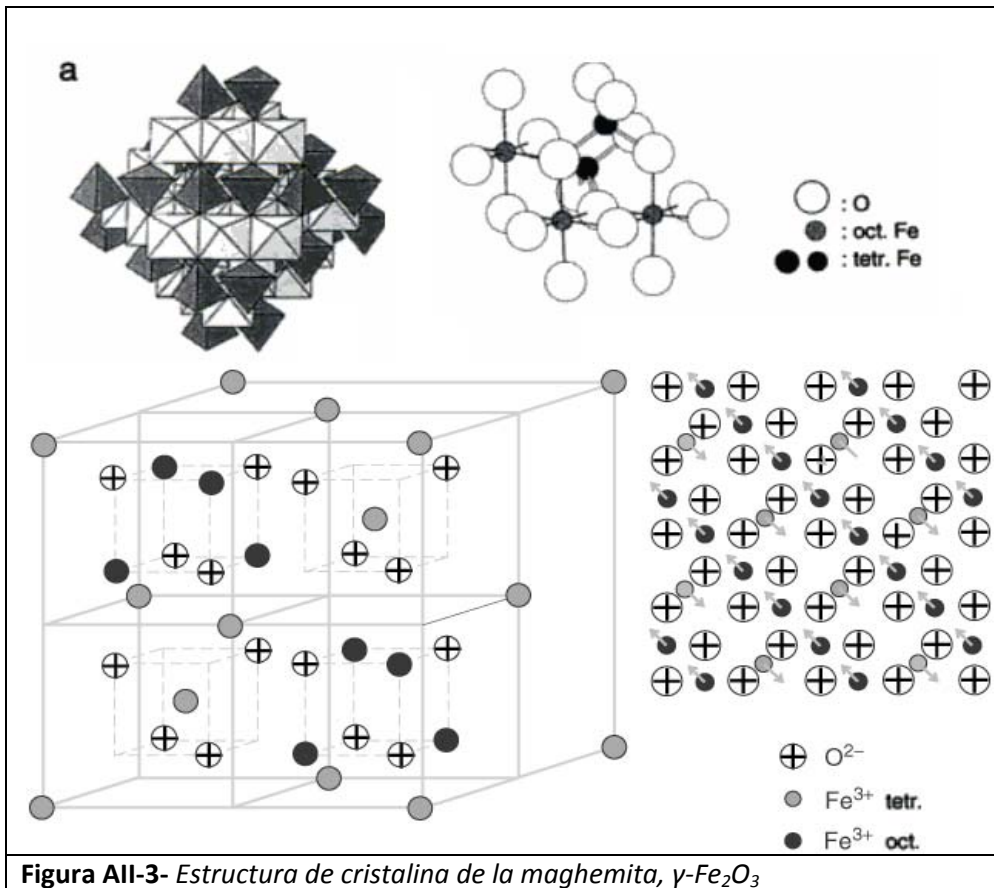
La estructura magnética de la hematita presenta dos ordenamientos diferentes bajo la temperatura de Néel, 960 K, por encima de esta se presenta como paramagnética. Su naturaleza magnética está dada por la fuerte interacción de los momentos magnéticos producidos por los iones  $Fe^{3+}$ , mediados por una interacción de supertransferencia en los orbitales-d del Fe, con los iones oxígeno.

Existe también una temperatura, donde los momentos magnéticos de los átomos presentan un cambio de dirección posicionándose perpendicularmente con respecto a su dirección anterior a una temperatura de  $T_M = 264$  K, conocida como la temperatura de transición de Morin para la hematita, mostrada en la figura AIII-2d. Por debajo de esta temperatura, la hematita presenta un estado puramente anti-ferromagnético, presentándose dos subredes orientadas anti-parallelamente con la misma magnitud, alineándose en dirección [111] del romboedro. Por encima de la temperatura de Morin, se presenta un débil ferromagnetismo debido a que las subredes no se encuentran orientadas colinealmente, generando un pequeño ángulo entre ellas, que producen espines canted generando un ferromagnetismo débil, a este fenómeno es conocido como interacciones anti simétricas de Dzyaloshinsky.

#### **Maghemita:**

Nuestra maghemita tiene estructura de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  cúbica de caras centrada, con parámetros de red que oscila entre 0,8338 a 0,8389 nm debido a una posible solución sólida entre la magnetita y la maghemita. Cada celda unidad contiene 32 iones de Oxígeno,  $21 \frac{1}{3}$  de átomos de  $Fe^{3+}$  y  $2 \frac{1}{3}$  de vacantes. Los cationes son distribuidos aleatoriamente en 8 sitios tetraédricos (tet), 16 octaédricos (oct), y las vacantes ( $\square$ ) están confinadas a los octaedros de acuerdo con la grafica AII-3 a,b y la formula:





La estructura magnética de la maghemita es mostrada en la Figura AII-3C. Las dos subredes de iones  $\text{Fe}^{3+}$  se disponen con espines dispuestos anti-paralelamente a lo largo de la dirección [111] de un sistema cubico de cara centradas (Figura AII-3C). Los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  en entornos tetraédrico interactúan con los iones de la misma naturaleza pero con una coordinación octaédrica mediados por átomos de oxígeno mediante un mecanismo conocido como super-intercambio. Este tipo de interacción se presenta entre electrones desapareados de los niveles 3d del Fe y los niveles 2p del anión  $\text{O}^{2-}$ . El comportamiento ferrimagnético proviene de que el número de momentos orientados en las dos direcciones opuestas no es el mismo lo que se refleja en datos experimentales obteniendo para la maghemita en estado masivo, magnetizaciones de saturación de 80 emu/g a temperatura ambiente.<sup>3</sup>

## REFERENCIAS

---

<sup>1</sup> M. Burriel, F. A Jimeno, S. L. CONDE, Química Analítica Cuantitativa, Edit. Paraninfo, 2000.

<sup>2</sup> J. Forsyth, B. Hedley, C. Johnson, J.Phys. C, 1968, 1, 79.

<sup>3</sup> R. M Cornell, U. Schwertmann, The iron oxides, structures, properties, occurrence and uses, VCH: Weinheim, 1996



# **PUBLICACIONES**



**PUBLICACIONES RELACIONADAS CON LA TESIS**

1. **Aldo F. Rebolledo**, Sophie Laurent, Macarena Calero, Ángeles Villanueva, Marcelo Knobel, Jose F. Marco, Pedro Tartaj, “ Iron Oxide Nanosized Clusters Embedded in Porous Nanorods: A New Colloidal Design to Enhance Capabilities of MRI Contrast Agents”, ACS-NANO , 2010, 4, 2095.
2. **Aldo F. Rebolledo**, Oscar Bomati-Miguel, Jose Marco, Pedro Tartaj. “A Facile Synthetic Route for the Preparation of Superparamagnetic Iron Oxide Nanorods and Nanorices with Tunable Surface Functionality”. Advanced Materials, 2008, 20, 1760.
3. **Aldo F. Rebolledo**, Antonio B. Fuertes, Teresita Gonzalez-carreño, Marta Sevilla, Teresa Valdes-Solis, Pedro Tartaj. “Signatures of Clustering in Superparamagnetic Colloidal Nanocomposites of Inorganic and Hybrid Nature”. Small, 2008, 4, 254.
4. Valdes-Solis, **Aldo F. Rebolledo**, Sevilla M. ,Fuertes A.B. , Valle Vigón, Bomati-Miguel O, Tartaj P. “Preparation, Characterization, and Enzyme Immobilization Capacities of Superparamagnetic silica/Iron Oxide Nanocomposites with Messtructured Porosity”. Chemistry of Materials, 2009, 21, 1806-1814.

**OTRAS PUBLICACIONES:**

5. Pedro Tartaj, Teresita Gonzalez-Carreño, **Aldo F. Rebolledo**, Oscar Bomati-Miguel, Carlos J. Serna. “ Direct Aerosol Synthesis of Carboxy-Funtionalized Iron Oxide Colloids Displaying Reversible Magnetic Behaviour”. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 309, 68.

6. Pedro Tartaj, Bomati-Miguel, **Aldo F. Rebolledo**, Teresa Valdes-Solis, "Controlled Release of Precipitating Agents Through Solvothermal Destabilization of Microemulsions: One-pot Synthesis of Monoclinic Zirconia Nanostructures". *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17, 1958.
  
7. Bomati-Miguel, **Aldo F. Rebolledo**, Tartaj P. "Controlled Formation of Porous Magnetic Nanorods Via a Liquid/Liquid Solvothermal Method", *Chemical Communications*, 2008, 35, 4168.
  
8. A.G Roca, R. Costo, **Aldo F. Rebolledo**, S. Veintemillas-Verdaguer, P. Tartaj, T. Gonzalez-Carreño, M.P Morales, C.J. Serna, "Progress in the Preparation of Magnetic Nanoparticles for Application in Biomedicine", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42, 224002.

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero expresar mi gratitud a las siguientes personas e instituciones por su apoyo en la realización de esta Tesis:

Al Ministerio de Educación y Ciencia por aceptarme en el Programa de ayudas predoctorales de formación de personal investigador.

Al Instituto de Ciencia de los Materiales de Madrid (ICMM) y al Departamento de Biomateriales y Materiales Bioinspirados donde he desarrollado mi trabajo doctoral.

Al los miembros de mi grupo de investigación doctores: Carlos Serna, Teresita Carreño, María del Puerto Morales, Sabino Veintemillas por su fuerte apoyo.

A los Doctores Antonio Fuertes, Marta Sevilla y Teresa Valdes-Solis por el apoyo experimental en el campo de los composites.

Al Doctor José F. Marcos por el apoyo en caracterización del material de esta tesis y al Doctor Marcelo Knobel y su grupo de magnetismo de la universidad de Campinas por su disposición y ayuda en temas de medidas magnéticas como también en su interpretación.

A los Doctores Germán Pérez, Ligia Zamora, Jesús Anselmo Tabares y a todo el Grupo de Metalurgia Física y Transiciones de Fase, GMFTF, por su tutoría en la toma e interpretación de los diferentes espectros Mössbauer.

A las Doctoras Sophie Laurent, Angeles Villanueva y Macarena Calero por participar en la diferentes aplicaciones reales de los composites.

A Rocío Costo, Alejandro Roca, Oscar Bomati y lógicamente a todos los compañeros(as), amigos(as), conocidos(as) y pocos conocidos(as) con quienes he compartido durante el desarrollo de esta tesis... muchísimas gracias.