

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE  
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO**

TIAREN CAROLINA GARCÍA PÉREZ

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE  
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO**

TIAREN CAROLINA GARCÍA PÉREZ

Profesor Guía: Dr. JULIANO C. DENARDIN

TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO PROFESIONAL DE

INGENIERO FÍSICO

SANTIAGO DE CHILE

JUNIO 2011

**“CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS DE  
ÓXIDO DE HIERRO”**

Trabajo de Titulación presentado a la Facultad de Ciencia, en cumplimiento parcial de los requerimientos exigidos para optar al Título profesional de Ingeniero Físico.

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE

SANTIAGO DE CHILE

JUNIO 2011

**“CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE NANOPARTÍCULAS DE  
ÓXIDO DE HIERRO”**

TIAREN CAROLINA GARCÍA PÉREZ

Este trabajo de Titulación fue preparado bajo la supervisión del profesor guía Dr. JULIANO C. DENARDIN, del Departamento de Física y ha sido aprobado por los miembros de la comisión calificadora Dra. Dora Altbir, Dr. Jorge Manzur y Dr. Juan Escrig.

.....  
.....  
.....  
.....  
.....

Profesor Guía

.....

Director

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>17</b>
1.1. Aplicaciones de Nanopartículas Magnéticas . . . . .	21
1.1.1. Aplicaciones Médicas . . . . .	22
1.1.2. Aplicaciones Ambientales . . . . .	30
<b>2. Propiedades Magnéticas de Nanopartículas</b>	<b>37</b>
2.1. Teoría Superparamagnética . . . . .	39
2.1.1. Teoría de Langevin . . . . .	44
2.2. Distribución de Tamaños . . . . .	47
2.2.1. Distribución LogNormal . . . . .	48
<b>3. Síntesis de Nanopartículas de Óxido de Hierro</b>	<b>51</b>

3.1. Precipitación de Nanopartículas de Magnetita por Reducción Par- cial de Cloruro Férrico en Soluciones Acuosas . . . . .	52
3.2. Hidrólisis Oxidativa de Sulfato de Hierro en Medios Alcalinos . . .	53
3.3. Precipitación de Magnetita por Hidrólisis Alcalina de Soluciones de Cloruro de Hierro (II) y (III) . . . . .	54
3.3.1. Método 1 . . . . .	54
3.3.2. Método 2 . . . . .	55
<b>4. Caracterización Nanopartículas Magnéticas</b>	<b>57</b>
4.1. Caracterización Estructural . . . . .	58
4.1.1. Difracción de Rayos X . . . . .	58
4.1.2. Imágenes TEM y SEM . . . . .	64
4.2. Caracterización Magnética . . . . .	72
4.2.1. Curvas de Magnetización y Temperatura . . . . .	72
4.2.2. Ajuste de las Curvas de Magnetización a Temperatura Am- biente . . . . .	78
<b>5. Análisis y Discusión de Resultados</b>	<b>84</b>
<b>6. Conclusiones</b>	<b>90</b>

<b>A. Magnetómetro de Muestra Vibrante VSM</b>	<b>92</b>
A.1. Diseño . . . . .	93
A.2. Calibración . . . . .	97
A.3. Medición a Bajas Temperaturas . . . . .	98
<b>B. Programas de Ajuste</b>	<b>100</b>
B.1. Subrutina Matriz . . . . .	101
B.2. Subrutina Mínimos Cuadrados . . . . .	104
B.3. Subrutina Ajuste . . . . .	107

# Índice de figuras

1.1. Escenario de riesgos globales 2009 . . . . .	18
1.2. Sistema portadores de drogas . . . . .	27
1.3. Mecanismo de adsorción de arsénico en óxido de hierro . . . . .	33
2.1. Partícula monodominio con simetría axial . . . . .	40
2.2. Comportamiento de la barrera de energía al variar el campo externo aplicado . . . . .	41
2.3. Función de Langevin para distintos valores del momento magnético donde $b = \mu/k_B$ . . . . .	46
2.4. Imagen TEM de nanopartículas de níquel . . . . .	47
4.1. Diagrama de difracción de rayos X . . . . .	59
4.2. Difracción de rayos X muestras magnetita . . . . .	60
4.3. Difracción rayos X óxido de hierro . . . . .	61



4.4. Ajuste peak 311 con distribución normal . . . . .	62
4.5. Diagrama de microscopios de transmisión y de barrido electrónico	66
4.6. Imágenes Nanopartículas Óxido de Hierro . . . . .	67
4.7. Histogramas de frecuencias diámetros muestras . . . . .	69
4.8. Curvas de magnetización a diferentes temperaturas . . . . .	74
4.9. Coercividad versus temperatura . . . . .	75
4.10. Curvas de magnetización de nanopartículas de magnetita a tem- peratura ambiente . . . . .	77
4.11. Ajuste Muestra A . . . . .	80
4.12. Ajuste Muestra B . . . . .	80
4.13. Ajuste Muestra C . . . . .	81
4.14. Ajuste Muestra D . . . . .	81
A.1. Sistema de detección de magnetización . . . . .	94
A.2. Campo de inducción magnética . . . . .	95
A.3. Diagrama de bloques VSM . . . . .	96
A.4. Curva de calibración de magnetización de níquel . . . . .	98
A.5. Closed Cycle Cryostats, Advanced Research Systems, Inc. . . . .	99

# Índice de cuadros

4.1. Parámetros ajuste normalización peak 311 . . . . .	63
4.2. Diámetro partículas según fórmula de Scherrer . . . . .	64
4.3. Parámetros de ajustes LogNormal de histogramas de diámetros .	69
4.4. Diámetro partículas según análisis estadístico de imágenes TEM y SEM . . . . .	70
4.5. Parámetros de ajustes curvas de magnetización . . . . .	82
4.6. Resultados ajuste curvas de magnetización . . . . .	83
5.1. Diámetro promedio de las partículas según distintas técnicas . . .	85

Ohana...Porque la familia nunca te abandona

Ni te olvida.

# Agradecimientos

Agradezco a los miembros de la comisión, su voluntad de revisar y evaluar éste trabajo de titulación, en particular a mis profesores Dr. Juliano C. Denardin y Dra. Dora Altbir por el apoyo y el tiempo que dedicaron a la supervisión y revisión de mi trabajo. También quiero agradecerles a los profesores y a todo el personal del departamento de Física que de alguna manera colaboraron en mi formación profesional.

Quiero agradecer especialmente a mi familia, mi madre, hermana y padre, quienes han sido desde siempre mi fuente de inspiración y me motivan diariamente a ser una mejor persona. Igualmente quisiera darles las gracias a mis amigos, que han estado conmigo en este largo proceso, gracias Gustavo, Rubén, Franco, Pamela, Antonella, Romina, Daniela, Jennifer, Dena y todos aquellos que

a pesar del paso del tiempo llevo en mi corazón.

Este trabajo de titulación ha sido financiado por el proyecto FONDECYT 1080164, CEDENNA y la Iniciativa Científica Milenio “Magnetismo Básico y Aplicado”.

# Resumen

El principal objetivo de este trabajo de tesis es el análisis estructural y magnético de nanopartículas de óxido de hierro, con el fin de determinar el diámetro y la dispersión de tamaños de los cristales.

Estas características juegan un rol fundamental en el uso de las partículas de magnetita en aplicaciones médicas, ambientales o tecnológicas. Los efectos de confinamiento de las paredes de dominio repercuten directamente el comportamiento magnético de las partículas, además, una baja dispersión de diámetros es necesaria para que todas las partículas actúen del mismo modo ante un fenómeno externo.

La implementación de técnicas de caracterización confiables, que permitan

determinar la viabilidad del uso de las partículas en diversas aplicaciones es un importante desafío para el futuro de la nanotecnología.

En éste trabajo, se realiza el análisis estructural de las muestras a través de imágenes obtenidas por microscopios electrónicos y difracción de rayos X. Las propiedades magnéticas se determinaron a partir de la curva de magnetización, generada por un magnetómetro de muestra vibrante homemade. Con estas técnicas de caracterización fue posible determinar el tamaño promedio de los cristales de óxido de hierro.

Las imágenes de las partículas fueron analizadas con el programa de procesamiento de imágenes *Image*, determinando con métodos estadísticos el tamaño promedio de las partículas y su respectiva desviación estándar. Por otro lado, a partir del patrón de difracción de rayos X y la fórmula de Scherrer, es posible encontrar el tamaño de la cristalita, el cual correspondería al diámetro de la nanopartícula para partículas suficientemente pequeñas. Por último, la curva de magnetización superparamagnética se analizó numéricamente a partir de la fórmula de Langevin para distribuciones de tamaños.

Los resultados encontrados a partir de los métodos de caracterización fueron

comparados entre sí, determinándose que la caracterización magnética entrega un valor del tamaño promedio de las partículas y de desviación de tamaño aceptable respecto al procesamiento de imágenes, considerada la técnica más confiable para determinar el tamaño de los cristales, siempre y cuando la resolución de la imagen permita visualizar claramente los contornos de las partículas.

Según el análisis de los resultados podemos decir que la caracterización magnética es una técnica de caracterización confiable, barata y no destructiva para la determinación del tamaño de nanopartículas magnéticas.



# Capítulo 1

## Introducción

El desarrollo de la nanotecnología en las últimas décadas se ha traducido en un significativo avance en ámbitos tan diversos como la medicina, procesos industriales o dispositivos de almacenamiento de información. Este desarrollo ha impulsado, a su vez, el interés de distintas ramas científicas e ingenieriles en la nanociencia, con el objetivo de desarrollar mejores técnicas de fabricación, manipulación y uso de nanoestructuras.

También existe a nivel mundial cierta preocupación en torno al desarrollo de la tecnología a nanoescala debido al posible impacto ambiental o en la salud de las

personas y animales que ésta pueda tener en algunas décadas. El Foro Económico Mundial en su Reporte de Riesgos Globales del 2009 posicionó a los riesgos debido a emergencias nanotecnológicas por sobre los riesgos derivados de la corrupción y el crimen organizado, con un 5 % de probabilidad de ocurrencia y una severidad de entre 1.600 y 8.000 muertos [1] como se muestra en la figura 1.1, donde las emergencias por riesgos nanotecnológicos (designada por el número 35) se encuentra en una situación estable pero en aumento.

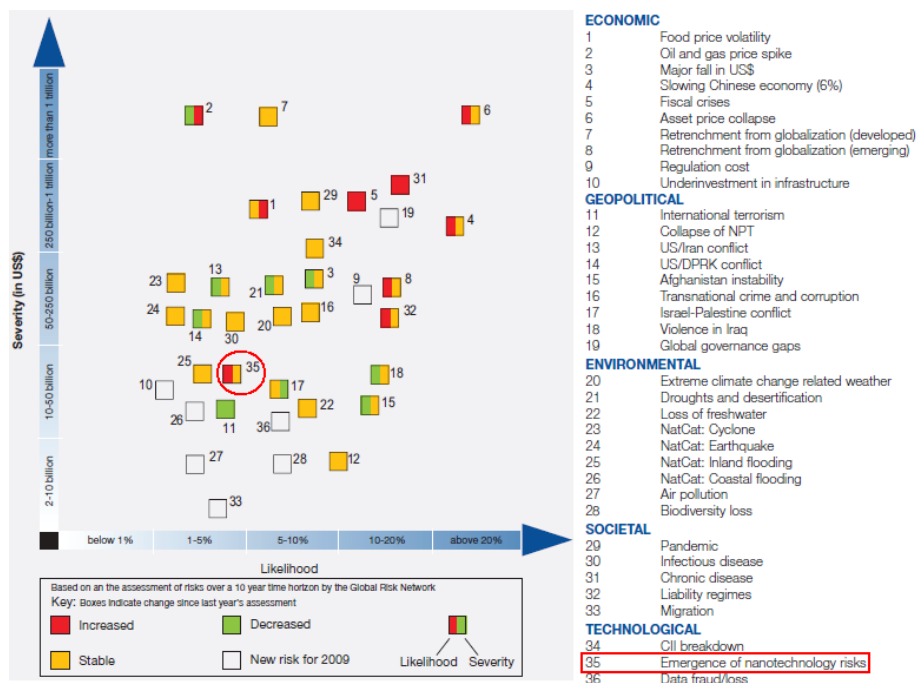


Figura 1.1: Escenario de riesgos globales 2009

Es por esto que en general, la implementación de las nanoestructuras en la vida cotidiana ha mantenido una tendencia más bien precavida, tratando así de minimizar el impacto que esta tecnología pudiera ocasionar en el futuro. Sin embargo el impacto mundial de la nanotecnología dentro de los próximos 30 años se prevee prometedor, llegando incluso a influenciar una nueva revolución industrial.

La importancia de la nanotecnología radica en la posibilidad de abordar la creación de nuevos materiales a través del tratamiento de los átomos y las moléculas como si fueran bloques de construcción. Esto permitiría la producción de nuevos materiales con propiedades únicas; propiedades que deben ser estudiadas desde distintos ámbitos de la ciencia, permitiendo la convergencia de diversas disciplinas en una cooperación sinérgica y multidisciplinaria [2].

En el caso de Chile, el centro de investigación para la nanociencia y nanotecnología, CEDENNA, pretende desarrollar el estudio y entendimiento de las nanoestructuras, además de promocionar innovaciones tecnológicas en el área. CEDENNA es un claro ejemplo de la cooperación entre distintos ámbitos de las ciencias, ya que cuenta, tanto con científicos de las ramas básicas como con expertos en aplicaciones y transferencia tecnológicas, que junto a empresas y organizaciones privadas trabajan en la investigación y aplicación de la nanociencia.

El centro trabaja principalmente en la fabricación y estudio de nanoestructuras, de manera multidisciplinaria y que involucra a diversos grupos de investigación, en un esfuerzo por contribuir al desarrollo de la nanotecnología en Chile [3].

En el marco de este gran proyecto, fueron sintetizadas por el grupo de magnetismo molecular, nanopartículas de óxido de hierro, con el fin de cooperar en el estudio de éstas versátiles y multifuncionales estructuras.

Las nanopartículas de magnetita presentan increíbles propiedades eléctricas, ópticas, térmicas y magnéticas [4], además de ser biocompatibles, lo cual permite su utilización tanto en aplicaciones médicas y medioambientales como en aplicaciones tecnológicas [5]. Se destaca su utilización en la producción de imanes mucho más poderosos, materiales magnéticos blandos con menor pérdida de energía, microsensores magnéticos y líquidos ferromagnéticos para usos médicos [6].

## **1.1. Aplicaciones de Nanopartículas Magnéticas**

El desarrollo de la nanotecnología en las últimas décadas ha permitido un progresivo aumento en la calidad de las nanopartículas de magnetita, lo cual se traduce en la baja dispersión de tamaño y uniformidad de forma. Ésto ha generado una amplia gama de aplicaciones concentradas principalmente en la medicina y el medio ambiente.

Si bien hace unas décadas el estudio de las nanopartículas estaba enfocado principalmente en sus propiedades físico-químicas y la relación de éstas con el tamaño, en la actualidad las investigaciones han ingresado a un período de explotación comercial [7], estimándose un aumento de la producción industrial de nanopartículas en un trillón de dólares en los próximos 10 años [8].

A continuación se presenta un resumen de los principales usos de las nanopartículas de óxido de hierro en la actualidad y sus futuras aplicaciones.

### **1.1.1. Aplicaciones Médicas**

El uso de óxido de hierro en la medicina es una práctica utilizada desde la antigüedad, cuando era común la administración de magnetita como cura para enfermedades cardíacas, hemorragias y anemias.

Actualmente la nanomedicina representa una rama de la medicina que utiliza la nanotecnología para la detección y tratamiento de enfermedades humanas. Esta área de investigación se encuentra en rápido crecimiento, de donde los esfuerzos académicos e industriales se centran en la fabricación de partículas submicrométricas que realicen funciones específicas [9].

Las aplicaciones médicas para las nanopartículas de magnetita son amplias, debido al alto nivel de control de las propiedades de los cristales, la reproducibilidad de los procesos médicos en que las partículas son utilizadas y la no-toxicidad de ellas.

El tamaño y su distribución se ha convertido en un asunto importante en la utilización médica de las nanopartículas, debido a que en general estas partículas son anexadas a componentes multifuncionales que aumentan la especificidad,

evaden los sistemas inmunes y limitan la citotoxicidad [10].

Algunas aplicaciones médicas de las nanopartículas de magnetita son mencionadas a continuación.

### **Mejoramiento de Imágenes de Resonancia Magnética**

El uso de pequeñas partículas de óxido de hierro en diagnósticos in-vitro es una técnica que ha sido practicada desde hace más de 40 años [5]. Sin embargo, el uso de ellas como agente de contraste en imágenes in-vivo de resonancia magnética (MRI) ha emergido como una de las modalidades no-invasiva de diagnóstico de enfermedades con mayor potencial en los últimos años [11].

Si bien, las imágenes de resonancia magnética permiten distinguir entre diferentes tejidos, estas diferencias no siempre son lo suficientemente claras para detectar estados prematuros de enfermedades, de manera que los agentes de contrastes nacen como una técnica para aumentar la resolución de las imágenes y el campo de la nanomedicina ofrece una oportunidad única de desarrollo de agentes de contraste moleculares altamente específicos con mejor sensibilidad

[9].

La técnica de resonancia magnética nuclear (NRM) utiliza la interacción entre los momentos magnéticos de los núcleos atómicos con un campo magnético externo oscilante. Luego de la interacción de los momentos magnéticos con un campo magnético externo, el proceso de relajación de la magnetización nuclear ocurre a través de dos mecanismos, relajación espín-red ( $\tau_1$ ) y relajación espín-espín ( $\tau_2$ ).

El tiempo de relajación espín-red es aquel que involucra la transferencia de energía entre el espín del electrón y la red de fonones, también llamado tiempo de relajación de magnetización longitudinal, ya que ocurre en la dirección del campo magnético externo; por otro lado el tiempo de relajación espín-espín o tiempo de relajación de magnetización transversal, involucra la transferencia de energía entre espines interactuantes a través de interacción dipolar y de intercambio, por lo que la tasa de relajación  $\tau_2$  depende fuertemente de la concentración de iones paramagnéticos en la muestra.

Estos procesos ocurren simultáneamente y  $\tau_2$  es siempre menor o igual a  $\tau_1$ . De esta manera, la señal de relajación generada contiene información de la



densidad de protones, con la cual se reconstruirá una imagen donde es posible diferenciar distintos tejidos a partir de los tiempos de relajación.

Generalmente, los fluidos tienen tiempos de relajación  $\tau_2$  bastante altos, siendo frecuentemente asociados con patologías como lesiones cancerígenas o heridas internas. La incorporación de agentes de contrastes altera los tiempos de relajación característicos de los protones de agua, lo cual genera una mayor resolución en las imágenes [9].

El desarrollo de nuevas nanoestructuras utilizadas como agentes de contrastes de MRI se centran en el encapsulamiento de nanopartículas superparamagnéticas, principalmente óxido de hierro, con diámetros entre 10 a 100 [nm] en vesículas lipídicas de centro acuoso comúnmente llamadas *magnetoliposomas*. Estas partículas producen de esta manera las partículas incrementan la tasa de relajación de los espines de los protones de agua, el fenómeno puede ser descrito a partir del alto campo magnético generado por la nanopartícula magnética el cual induce un desfase en el momento magnético del protón resultando un acortamiento de  $\tau_2$ ; estos agentes de contrastes son también llamados agentes de susceptibilidad y producen una mejor diferenciación de los tejidos [10].

## **Entrega de Drogas**

Muchos tratamientos de enfermedades, como la quimioterapia, tienen efectos secundarios en la salud de las personas debido a que el medicamento no solo afecta las células cancerígenas sino también a los tejidos cercanos a las masas patológicas. Es por esto que el desarrollo de las nanopartículas de magnetita tiene un promisorio futuro en la entrega específica de drogas.

Para esta aplicación, el tamaño y las propiedades superficiales de las partículas magnéticas son particularmente importantes, siendo las partículas de tamaño entre 10 a 100 nm las óptimas para su inyección intravenosa sin la consecuencia de alguna aglomeración en los vasos sanguíneos o la absorción renal de éstas.

Los nanocristales de óxido de hierro son encapsulados junto a la droga que necesita ser liberada y mediante un campo magnético externo se localizan las partículas en la zona a tratar. Meyers et al muestra que partículas de magnetita pueden ser magnéticamente controladas en sistemas vasculares de animales. Esta técnica de incorporación de drogas en nanopartículas magnéticas puede ser utilizada para reducir dosis y efectos colaterales asociados a los tratamientos [5].

Debido a la alta relación área volumen, las partículas tienden a aglomerarse y ser recogidas por el hígado. Recubriendo la superficie de las nanopartículas es posible evitar la aglomeración de ellas y entregar algún grado de especificidad, no alterando las propiedades magnéticas del núcleo de óxido de hierro.

En la figura 1.2 es posible observar un sistema universal de portadores de drogas, utilizados en la administración sistémica de drogas no solubles en agua, que permite la orientación magnética hacia los tejidos afectados.

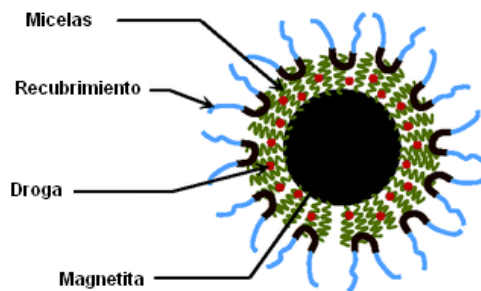


Figura 1.2: Sistema portadores de drogas

Estos sistemas tienen un prolongado tiempo de circulación en el torrente sanguíneo (hasta 2 semanas) con un tamaño entre 10 y 100 [nm], lo cual permite evadir los sistemas de absorción del cuerpo (riñón e hígado) y penetrar en los pequeños capilares sanguíneos, ofreciendo una mejor distribución en los tejidos

del cuerpo [12].

## **Hipertermia**

El uso de la hipertermia en el tratamiento de tumores malignos es una idea muy antigua, siendo Hipócrates el primero en proponer que una superficie tumoral puede ser cauterizada con la aplicación de hierro caliente. En la actualidad, esta modalidad pretende ser actualizada mediante la exposición de tejidos cancerosos a nanopartículas magnéticas sometidas a campos magnéticos alternos, lo cual genera calor que depende de la naturaleza del material magnético y de parámetros del campo magnético externo, tales como la frecuencia y amplitud de oscilación.

Las células cancerígenas son destruidas a temperaturas por sobre los 43°C mientras que los tejidos sanos sobreviven. Mediante el control, tanto del tamaño de las partículas como del campo externo aplicado, es posible elevar la temperatura del tejido biológico localizadamente [5].

La hipertermia está siendo utilizada como terapia complementaria a quimio-

rapias, cirugías y radioterapias en tratamientos contra el cáncer, donde resultados clínicos han mostrado que la combinación de radioterapia e hipertermia conlleva una mejora sustancial del tratamiento, lo cual puede ser explicado por el hecho de que el calor induce una malfunción en los procesos de reparación de la células cancerígenas después de la radiación.

El origen del calentamiento magnético depende del tamaño y propiedades magnéticas de las partículas. Para materiales con multidominios magnéticos, la pérdida de histéresis y el desplazamiento de las paredes de dominio son los responsables de la generación del calor, mientras que para partículas monodominios el campo magnético externo alterno produce la sucesiva rotación del momento magnético, disipando la energía almacenada en forma de calor. Para ambos tipos de partículas, la generación del calor puede ser también explicada por el movimiento rotacional de la partícula magnética causado por el torque ejercido en el momento magnético por el campo externo [10].

Aunque el uso de la hipertermia tiene un prometedor futuro, los dispositivos electromagnéticos de campo AC se encuentran aún en desarrollo, restringiéndose los valores de frecuencia y amplitud a las disponibilidades técnicas de los generadores, por lo que el estudio de partículas con mejoradas propiedades magnéti-

cas es imprescindible para el desarrollo de este tratamiento.

### **1.1.2. Aplicaciones Ambientales**

Los procesos industriales siempre han tenido externalidades medio ambientales que afectan la vida de animales y personas. En el último tiempo, la preocupación por el entorno ambiental ha aumentado considerablemente gracias a acuerdos internacionales de cooperación, tales como el Protocolo de Kyoto o de Montreal y a las labores realizadas en éstas áreas por organismos mundiales como Greenpeace y el Panel Intergubernamental de Cambio Climático (IPCC).

En este aspecto, los nanomateriales y la nanotecnología inspiran potenciales nuevas soluciones para las actuales problemáticas ambientales, debido en gran parte a la mayor reactividad superficial proveniente de la elevada razón área-volumen de las nanopartículas. Por ejemplo, para partículas con diámetros menores a 20 nm, más del 40 % de los átomos constituyentes de las partículas se encuentran en la superficie [13].

Las nanopartículas de magnetita tienen un promisorio futuro como nano-absor-

bentes, gracias a su elevada área superficial específica, estimada en  $116 \text{ [m}^2/\text{g]}$  para partículas de  $10 \text{ [nm]}$  de diámetro. Además, éstas partículas poseen carga positiva en condiciones ácidas y carga negativa en condiciones alcalinas, lo cual genera la capacidad de remover contaminantes catiónicos y aniónicos por adsorción dependiendo del Ph. Otra característica importante que contribuyen a su uso medioambiental, es su comportamiento superparamagnético por debajo de los  $20 \text{ [nm]}$  de diámetro, que permite la recuperación y reutilización de las partículas luego de la adsorción del contaminante, mediante la utilización de técnicas de separación de gradiente magnético (HGMS) [14].

Los metales pesados suponen un serio impacto ambiental, y su recuperación es un proceso difícil y costoso. La adsorción de éstos materiales mediante partículas superparamagnéticas, se ha convertido en un proceso de control de contaminación utilizada en muchos problemas medioambientales e industriales, tales como tratamiento de residuos industriales, purificación de agua potable y separación de desechos [15].

Sin embargo, la utilización de nanopartículas de magnetita en ingeniería ambiental aún no puede ser llevada a cabo a escala industrial, debido a los altos costos de fabricación, la velocidad y volumen del flujo de aguas servidas, la gran

tasa de pérdida y la mezcla de elementos contaminantes.

### **Recuperación de Arsénico**

El arsénico es un elemento químico, que puede ser encontrado en la naturaleza en pequeñas concentraciones, formando parte de rocas y combinado con azufre o hierro, cobre, níquel y cobalto. Además, se presenta como residuo de actividades minera e industriales en la producción de cobre, plomo y zinc.

Su naturaleza es altamente tóxica, causando a altas exposiciones, infertilidad, aborto, daño cerebral, lesiones nerviosas y problemas estomacales [13]; siendo absorbido fácilmente por plantas y peces, generando altas concentraciones de arsénico en la comida.

Su recuperación desde los residuos industriales líquidos es fundamental, y las nanopartículas de óxido de hierro tienen un futuro promisorio en la adsorción de As(III). La alta afinidad química entre el arsénico y las nanopartículas de magemita de tamaños menores a 20 [nm], impulsa el estudio de las propiedades físicas de nanopartículas de óxido de hierro en pos del tratamiento de aguas contamina-



das. Estudios indican que partículas de 11 [nm] adsorben 3 veces más arsénico que partículas de 20 [nm] [16].

El mecanismo de absorción del arsénico puede deberse a la baja ocupación de sitios tetrahédricos en la red del óxido de hierro, los cuales serían ocupados por los átomos de arsénico, como se muestra en la figura 1.3. En el proceso de ligación molecular, es posible también la desorción del arsénico, pero el tiempo de reacción es mucho mayor que el de adsorción [17].

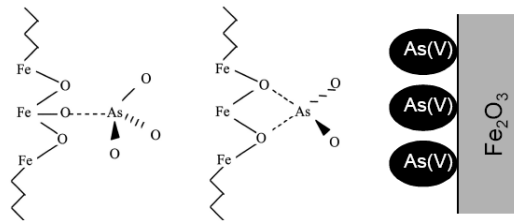


Figura 1.3: Mecanismo de adsorción de arsénico en óxido de hierro

Estudios sobre tiempos de adsorción de arsénico por partículas de óxido de hierro muestran, que el arsénico es adsorbido rápidamente en el inicio de la reacción, disminuyendo paulatinamente la tasa de adsorción hasta 190 hr después de la aplicación. Así se favorece el uso de las partículas en aguas residuales estancadas o en suelos contaminados, donde el arsénico ha reaccionado durante

meses o años y es posible recuperar hasta 1.8 [mmol/g] por gramo de magemita [17].

### **Adsorción de Cromo VI**

El cromo es un elemento natural que se encuentra en rocas, plantas, suelos y animales y en variadas formas o valencias, siendo las más comunes las derivadas del cromo trivalente y hexavalente. Mientras el cromo III es un nutriente esencial para seres humanos; los derivados del cromo VI son muy tóxicos, llegando a producir úlceras en la piel, nariz y ojos, además de cáncer de pulmón en caso de exposiciones a largo plazo.

El cromo es altamente resistivo a la oxidación, inclusive a altas temperaturas, por lo que es ampliamente utilizado en industrias metalúrgicas como componente esencial de los aceros inoxidables y otras aleaciones metálicas. Estas industrias generalmente liberan los efluentes industriales, incorporándose así el cromo en sus distintas composiciones a aguas y suelos, exponiendo a la población a través del agua potable y alimentos [18].

Las actuales técnicas de recuperación de cromo VI son a través de la reducción de cromo hexavalente en cromo trivalente, aplicando agentes reductores como sulfato ferroso y la consiguiente precipitación del cromo III. Este método tiene tres principales desventajas: alto costo del equipamiento de tratamiento, significativo consumo de los reactivos y el alto volumen de lodo generado. Además la efectividad de los métodos de precipitación dependen fuertemente de la composición de las aguas de desechos, ya que tanto los componentes orgánicos como los inorgánicos disminuyen la eficiencia en la eliminación de metales pesados.

Como una técnica promisoría para la remoción de cromo desde aguas industriales, se ha desarrollado el método de combinación de nanopartículas de óxido de hierro adsorbentes con separación magnética. Las ventajas de este método son la gran cantidad de partículas producidas por los métodos sol-gel, la mayor capacidad de adsorción gracias a la mayor área superficial y la fácil separación de los metales desde las aguas contaminadas a través de un campo magnético externo. Estudios sugieren que el mecanismo de adsorción de cromo VI en nanopartículas de óxido de hierro responde a una combinación de interacción electrostática e intercambio iónico [19], con una capacidad de adsorción de 0.2 [mg/mg] aproximadamente.

*Debido a estas importantes y promisorias aplicaciones, las nanopartículas de óxido de hierro pueden desempeñar un rol significativo en la industria nanotecnológica.*

## **Capítulo 2**

# **Propiedades Magnéticas de Nanopartículas**

Las nanopartículas magnéticas han sido ampliamente desarrolladas en las últimas décadas. La teoría superparamagnética, formulada por Néel en 1949, ha permitido el estudio de las nanopartículas para su utilización comercial en áreas tan diversas como medicina, medio ambiente y tecnología.

Para que estas partículas puedan ser utilizadas en las aplicaciones menciona-

das anteriormente, deben poseer características observadas a escala nanométrica como por ejemplo: altos valores de magnetización de saturación, superparamagnetismo y efectos de superficie, entre otros.

A medida que el tamaño de la partícula decrece bajo los 100 nm los efectos de superficie se hacen dominantes debido a la gran área superficial específica que presentan. Por ejemplo, para partículas de radio aproximado de 3 nm cerca de un 70 % de los átomos se encuentran en la superficie, este efecto induce cambios significativos en las propiedades magnéticas. Específicamente, las paredes de dominio encontradas en los sistemas multidominios son reemplazadas por estructuras monodominios características para cada partícula.

La reducción de coercividad en la curva de magnetización a medida que disminuye el tamaño de las partículas es asociada a la disminución de la energía de anisotropía la cual está dada por el producto entre la constante de anisotropía del material y el volumen de la partícula. Si el volumen se reduce, entonces  $K \cdot V$  adquiere valores comparables a la energía térmica  $k_B \cdot T$  (donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann) resultando en una reversión espontánea de la magnetización, incluso en ausencia de un campo externo aplicado [20].

## 2.1. Teoría Superparamagnética

Los sistemas de partículas magnéticas monodominios, pueden ser estudiados dentro del marco de la teoría superparamagnética. La primera suposición de esta teoría es que los momentos atómicos dentro de las partículas se mueven coherentemente, de manera que el momento magnético puede ser representado por  $\mu = \mu_{at} \cdot N$  donde  $\mu_{at}$  es el momento magnético atómico y  $N$  es el número de átomos magnéticos que conforman la partícula. En el caso más simple la dirección del momento magnético estará determinada por la anisotropía magnetocristalina, es decir, se orientará a lo largo de su eje fácil de magnetización.

La relajación temporal de las partículas o el tiempo que demoran en revertir su estado de magnetización puede ser descrito con una ley tipo Arrhenius:

$$M(t) = M_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.1)$$

donde  $M_0$  es la magnetización inicial y  $\tau$  es el tiempo característico de decaimiento, el cual es función de la barrera de energía y la temperatura:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{E_B}{k_B T}} \quad (2.2)$$

$\tau_0$  está asociado a la frecuencia de tentativas de reversión del momento magnéti-

co y cuyos valores están comprendidos entre  $10^{-9}$  y  $10^{-10}$  s.  $E_B$  es la barrera de energía que separa los dos estados de equilibrio [6].

Si consideramos una partícula monodominio con simetría axial, como se observa en la figura 2.1, la energía de anisotropía magnética puede ser descrita como:

$$E_K = KV \sin^2\theta \quad (2.3)$$

donde K es la constante de anisotropía, V es el volumen y  $\theta$  es el ángulo entre el momento magnético y el eje de simetría de la partícula [21].

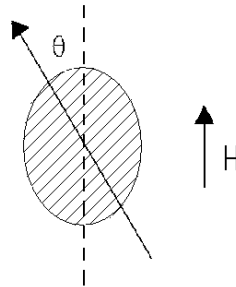


Figura 2.1: Partícula monodominio con simetría axial

De este modo la energía magnetocristalina tendría dos mínimos simétricos que coinciden con los ángulos 0 y  $\pi$ , lo cual se puede observar en la figura 2.2 para el caso en que no exista energía externa aplicada.



Si un campo magnético externo  $H$  es aplicado a lo largo del eje de simetría, la energía total del sistema será:

$$E_T = KV \sin^2\theta - \mu H \cos\theta \quad (2.4)$$

donde  $\mu$  es el momento magnético de la partícula. Como se puede ver en la figura 2.2 a medida que aumenta el valor del campo externo en una dirección del eje de simetría, el pozo de mínima energía correspondiente a ese estado de magnetización comienza a hacerse más profundo mientras que el otro comienza a desaparecer.

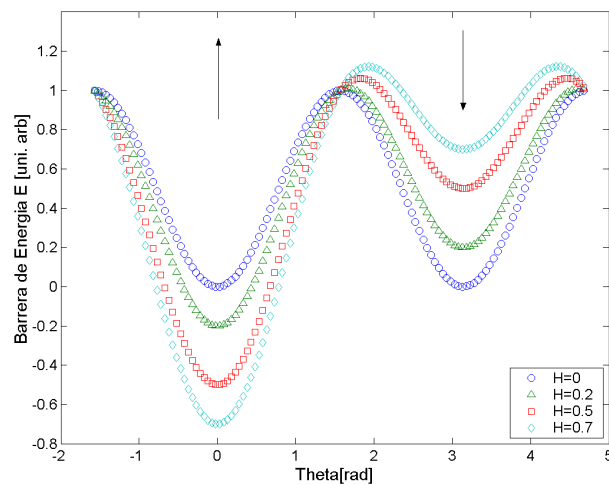


Figura 2.2: Comportamiento de la barrera de energía al variar el campo externo aplicado

Por otro lado si queremos obtener la magnetización de la partícula en cierto instante, debemos disponer de un sistema de medición que sea capaz de medir antes que la partícula revierta su magnetización, es decir, cuando el tiempo de relajación de la partícula  $\tau$  es menor al tiempo de medición del sistema  $\tau_m$ . Cuando es posible observar las propiedades cuasiestáticas de la partícula, como en los sistemas magnéticamente ordenados, este régimen se denomina *bloqueado*, si por el contrario el tiempo de medición  $\tau_m$  es mayor al tiempo de reversión magnética  $\tau$ , el sistema posee el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio termodinámico antes que la medición se lleve a cabo, por lo que el sistema se encuentra en un estado superparamagnético. Estos dos regímenes se encuentran separados por una temperatura de bloqueo  $T_B$ .

Para determinar la temperatura de bloqueo de cierto sistema de partículas sin la aplicación de un campo magnético externo, definiremos un volumen crítico  $V_c$  a cierta temperatura  $T_0$  y aplicaremos logaritmo natural a la ecuación (2.2).

$$\ln\tau = \ln\tau_0 + \frac{K_a V}{k_B T_0} \quad (2.5)$$

suponiendo  $\tau = \tau_m = 100s$  como el tiempo de medición y un tiempo de reversión  $\tau_0 = 10^{-9}s$  la ecuación queda:

$$\ln 100 - \ln 10^{-9} = \frac{K_a V}{k_B T_0} \quad (2.6)$$

$$V \approx \frac{25T_0k_B}{K_a} \quad (2.7)$$

para cierto volumen fijo  $V = V_0$  obtenemos la temperatura de bloqueo  $T_B$  para ese sistema como:

$$T_B \approx \frac{K_a V_0}{25k_B} \quad (2.8)$$

de este resultado se puede decir que, la temperatura de bloqueo es directamente proporcional al volumen de las partículas y a su constante de anisotropía, existiendo una clara transición entre el comportamiento estable o bloqueado y el comportamiento superparamagnético. Para temperaturas altas o partículas extremadamente pequeñas, el tiempo característico de relajación térmica  $\tau$ , resulta ser muchísimo menor que cualquier tiempo característico de medición y por lo tanto, el momento magnético puede *saltar* de un pozo potencial al otro varias veces durante la medición y el sistema se encontraría en el régimen superparamagnético. Por otro lado si el sistema se encuentra a una temperatura suficientemente baja los momentos magnéticos se encontrarán *congelados*, encontrándonos en un sistema estable [6].

Para analizar los sistemas superparamagnéticos debemos recurrir a la teoría de Langevin presentada a continuación.

### 2.1.1. Teoría de Langevin

Para un conjunto de partículas monodominio en un régimen superparamagnético, cada una con momento magnético  $\mu$ , a temperatura T y en presencia de un campo magnético externo H, la energía potencial del sistema estará dada por:

$$E_p = -\mu \cdot H = -\mu H \cos\theta \quad (2.9)$$

La función partición describirá el estado del sistema según:

$$Z = \sum e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (2.10)$$

el cual puede ser escrito como:

$$Z = \left[ \int e^{-\frac{\mu H \cos\theta}{k_B T}} d\Omega \right] \quad (2.11)$$

donde  $d\Omega$  corresponde al ángulo sólido entre los ángulos  $\theta$  y  $\theta + d\theta$  con un valor de  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ . De esta manera la expresión para la función partición queda como:

$$Z = 2\pi \int_0^\pi \sin\theta e^{\frac{\mu H \cos\theta}{k_B T}} d\theta = 2\pi \frac{e^{\frac{\mu H}{k_B T}} - e^{-\frac{\mu H}{k_B T}}}{\frac{\mu H}{k_B T}} \quad (2.12)$$

$$Z = 2\pi \frac{\sinh \frac{\mu H}{k_B T}}{\frac{\mu H}{k_B T}} \quad (2.13)$$

Luego la probabilidad del momento magnético de encontrarse en este estado de energía estará dada por:

$$\langle E \rangle = \partial_{\beta}(\ln Z) \quad (2.14)$$

donde  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ , de esta manera la energía total del sistema será:

$$\langle E \rangle = -N\mu H \left\{ \coth \beta \mu H - \frac{1}{\beta \mu H} \right\} \quad (2.15)$$

La ecuación 2.15 corresponde a la ecuación de Langevin [22]. Si por otro lado la energía fue definida como  $E = -\mu H$  podemos decir que la magnetización estará dada por  $\langle M \rangle = \frac{\langle E \rangle}{H}$  quedando finalmente definida según la siguiente expresión:

$$M = -N\mu L \left( \frac{\mu H}{k_B T} \right) \quad (2.16)$$

De esta ecuación es posible observar que la magnetización es directamente proporcional al campo externo aplicado e inversamente proporcional a la temperatura del sistema. Así en un sistema superparamagnético ideal la magnetización será representada por la función de Langevin la cual es graficada en la figura 2.3 para distintos valores del parámetro  $b = \mu/k_B$ .

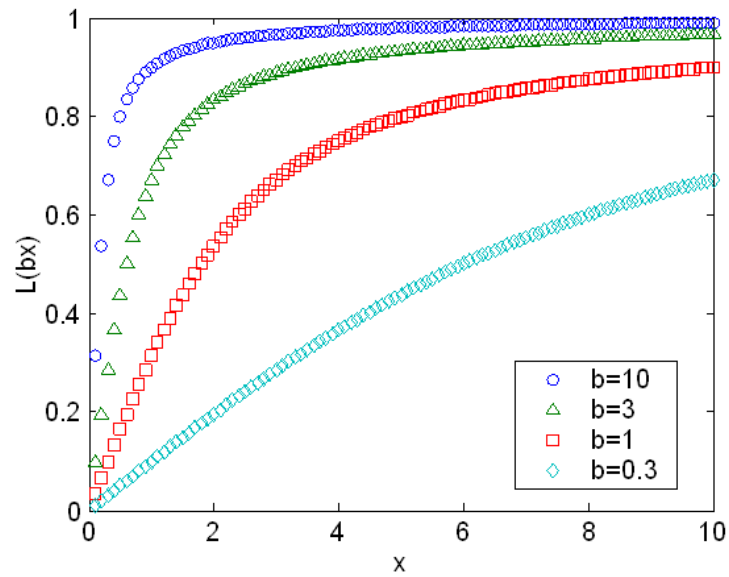


Figura 2.3: Función de Langevin para distintos valores del momento magnético donde  $b = \mu/k_B$

Sin embargo, en los sistemas reales, el principal motivo por el cual no se obtiene un buen ajuste de la curva experimental es la distribución de tamaños de las partículas y las interacciones que existen entre ellas.

## 2.2. Distribución de Tamaños

Los sistemas de nanopartículas reales poseen una distribución de tamaño que puede ser claramente observada en imágenes de microscopía de transmisión electrónica (TEM) tomadas, por ejemplo, para partículas de níquel mostradas en la figura [2.4] donde se puede apreciar que el tamaño de las partículas varía desde los 50 [nm] a 60 [nm].

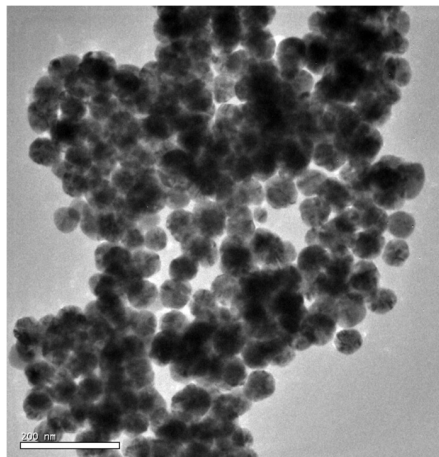


Figura 2.4: Imagen TEM de nanopartículas de níquel

Esta distribución de tamaños produce una distribución de momentos magnéticos que afectan la magnetización del sistema. Al aplicar un campo magnético externo al sistema, los momentos magnéticos de las partículas pequeñas se ali-

nean con éste antes que las partículas más grandes, generando una desviación de la curva de magnetización con respecto a la función de Langevin.

### 2.2.1. Distribución LogNormal

En los procesos de síntesis química utilizados en la fabricación de las nanopartículas se favorece el crecimiento de partículas de menor tamaño, es decir, debido a que las partículas grandes crecen a partir de la nucleación de partículas de menor tamaño, proceso que toma mayor tiempo y energía, en el sistema se encontrarán mayor cantidad de partículas pequeñas que grandes siguiendo un comportamiento Log-Normal de la forma:

$$f(\rho) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma\rho} e^{-\frac{\ln^2\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)}{2\sigma^2}} \quad (2.17)$$

En esta ecuación  $\sigma$  corresponde a la varianza de la distribución y  $\rho_0$  es la mediana del diámetro de la partícula. A partir de esta ecuación se puede calcular el valor moda del diámetro como:  $\rho_0 e^{(-\sigma^2)}$  y el promedio como:  $\rho_0 e^{\left(\frac{\sigma^2}{2}\right)}$ .

A cada partícula de distinto tamaño le corresponde un momento magnético particular, es decir, tenemos una distribución de momentos magnéticos por lo



que la magnetización estará dada por la siguiente expresión:

$$M(H, T) = \int_0^{\infty} \mu L\left(\frac{\mu H}{k_b T}\right) f(\mu) d\mu \quad (2.18)$$

Si definimos el momento magnético de una partícula como  $\mu = M_s \cdot V$  donde  $M_s$  es la magnetización de saturación y  $V$  es el volumen, podemos encontrar la distribución de momentos magnéticos para un sistema de partículas con distribución log-normal de diámetros.

Comenzaremos definiendo el volumen en términos del diámetro como:

$$V = \frac{\pi \rho^3}{6} \Rightarrow dV = \frac{\pi \rho^2}{2} d\rho \quad (2.19)$$

además si consideramos [23]:

$$f(V)dV = f(\rho)d\rho \quad (2.20)$$

tenemos que:

$$\frac{dV}{d\rho} = \frac{f(\rho)}{f(V)} = \frac{\pi \rho^2}{2} \Rightarrow f(V) = \frac{2f(\rho)}{\pi \rho^2} \quad (2.21)$$

A partir de las ecuaciones 2.17, 2.21 y considerando que la dispersión de volumen es el triple de la dispersión de diámetros, es decir  $\sigma_V = 3\sigma_D$ , la función de distribución de volumen queda como:

$$f(V) = \frac{1}{V \sqrt{2\pi\sigma_V}} e^{-\ln^2\left(\frac{V}{V_0}\right) / 2\sigma_V^2} \quad (2.22)$$

por otro lado la relación entre la función de volumen y la función de momentos magnéticos es [24]:

$$f(V)dV = \frac{\mu}{M_s} f(\mu) d\mu \quad (2.23)$$

por lo tanto a partir de las ecuaciones presentadas anteriormente y utilizando la relación  $\mu = M_s \cdot V$ , la ecuación de magnetización quedará como:

$$M(H, T) = \int_0^\infty \frac{M_s}{\mu \sqrt{2\pi} \sigma_V} L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) e^{-\frac{\ln^2\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)}{2\sigma_V^2}} d\mu \quad (2.24)$$

de este modo, los parámetros  $\mu_0$  y  $\sigma_V$  pueden ser determinados a través de un ajuste apropiado a la curva de magnetización experimental y si consideramos que las partículas poseen una forma esférica podemos obtener el tamaño de ellas.

Esta ecuación será válida para partículas magnéticas esféricas, monodominios y no interactuantes entre ellas.

## Capítulo 3

# Síntesis de Nanopartículas de Óxido de Hierro

La fabricación de nanopartículas de óxido de hierro documentadas recientemente, se basan principalmente en la mezcla estequiométrica de iones ferrosos ( $Fe^{+2}$ ) y férricos ( $Fe^{3+}$ ) en un ambiente acuoso alcalino. Estos procedimientos son complicados, debido a que se debe manejar un alto nivel de control de la reacción para evitar la oxidación de iones ferrosos antes de la precipitación [25].

Los métodos de fabricación de partículas de magnetita utilizados por el grupo de la Dra. Evgenia Spodine se basan en los procedimientos de síntesis publicados por Shengchun [25] y Bruce [26] en los años 1999 y 2004, respectivamente. Una recopilación de estas técnicas de elaboración se presentará a continuación.

### **3.1. Precipitación de Nanopartículas de Magnetita por Reducción Parcial de Cloruro Férrico en Soluciones Acuosas**

En éste método las partículas de magnetita son formadas a partir de la reducción parcial de iones férricos con sulfito de sodio ( $Na_2SO_3$ ) en un medio acuoso. La mezcla consiste en la disolución de cloruro férrico ( $FeCl_3$ ) y sulfito de sodio bajo agitación. Inmediatamente después de la mezcla de  $Fe^{3+}$  y  $SO_3^{2-}$  la solución cambia de color amarillo a rojo, lo que indica la formación de iones complejos.

La solución es rápidamente vertida en amoníaco diluido bajo agitación vigorosa, favoreciendo reacciones de óxido-reducción, donde el ión férrico se reduce a

ferroso y el ión sulfito se oxida a sulfato. Al encontrarse ambas especies iónicas del hierro en solución, se produce la formación del  $Fe_3O_4$  el cual se observa como un precipitado negro. Un imán permanente es colocado en el fondo del recipiente provocando la precipitación de las partículas en suspensión.

La solución restante es descargada y se vierte agua sobre las partículas, repitiendo el procedimiento varias veces para lavarlas. Luego los polvos son obtenidos mediante filtrado y secado a temperatura ambiente.

### **3.2. Hidrólisis Oxidativa de Sulfato de Hierro en Medios Alcalinos**

Éste método de síntesis se basa en la oxidación del ión ferroso  $Fe^{+2}$  a férrico  $Fe^{+3}$ , produciéndose la coexistencia de ambas especies iónicas en solución. Así una solución de sulfato de hierro (II) heptahidratado  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , nitrato de potasio  $KNO_3$ , agua e hidróxido de potasio  $KOH$  (medio alcalino) es agitada y calentada a  $90^\circ C$  durante 2 horas bajo un flujo de nitrógeno.

Luego la mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente removiendo el flujo de nitrógeno, favoreciendo así la oxidación de los iones ferrosos y la consecuente aparición de las partículas de óxido de hierro. El precipitado negro es lavado en agua y ácido nítrico para luego ser removido con un imán permanente.

### **3.3. Precipitación de Magnetita por Hidrólisis Alcalina de Soluciones de Cloruro de Hierro (II) y (III)**

En este método las especies iónicas de hierro  $Fe^{+2}$  y  $Fe^{+3}$  se encuentran presentes en la solución desde el inicio de la reacción.

#### **3.3.1. Método 1**

Se mezclan juntos cloruro de hierro (III) hexahidratado  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  y cloruro de hierro (II) heptahidratado  $FeCl_2 \cdot 7H_2O$  en solución de amoníaco como agente

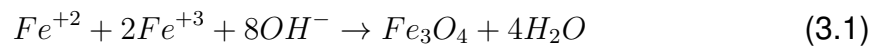
alcalinizante, bajo agitación durante 30 minutos. Luego de este tiempo comienza a observarse un precipitado negro, el cual será removido, lavado varias veces y secado a temperatura ambiente.

### **3.3.2. Método 2**

Cloruro de hierro (III) hexahidratado es disuelto en agua y urea, la solución es desgasificada durante 30 minutos bajo un flujo de nitrógeno. Cloruro de hierro (II) tetrahidratado es añadido a la mezcla continuándose con la desgasificación por 15 minutos más, luego se aumenta la temperatura a 98°C y se agita durante 90 minutos. Pasado este tiempo se observa un precipitado negro el cual es removido, lavado varias veces y secado.

*Se puede observar que todos los métodos de síntesis expuestos anteriormente requieren de dos condiciones principales para la formación de óxido de hierro. Primero debe existir la presencia simultánea de los iones férricos y ferrosos, esta coexistencia se logra ya sea por reducción del ión ferrico (1<sup>er</sup> método), por oxidación del ión ferroso (2<sup>do</sup> método) o por la incorporación cuasi simultánea de ambas especies a partir de distintos reactivos (dos últimos métodos). Por otro la-*

do es necesario que la reacción se realice en un medio alcalino con alta presencia de iones hidróxilos  $OH^-$  que reaccionarán con los iones de hierro.



A partir de estos 4 métodos distintos de síntesis se pueden obtener partículas desde 10 a 100 [nm] de diámetro, siendo entregadas para su análisis, 4 muestras de diferentes tamaños.



## **Capítulo 4**

# **Caracterización Nanopartículas**

## **Magnéticas**

La caracterización del set de muestras de nanopartículas de óxido de hierro, consiste en la caracterización estructural y magnética de las partículas.

En la caracterización estructural es posible determinar la composición química, el tamaño y la distribución de tamaños de las nanopartículas, a partir del método de difracción de rayos X e imágenes de transmisión-difracción electróni-

ca.

La caracterización magnética consiste en la determinación del tamaño de los cristales analizando numéricamente las curvas de magnetización.

## **4.1. Caracterización Estructural**

La caracterización estructural de las cuatro muestras de óxido de hierro consiste en determinar el tipo de óxido de hierro formado en la síntesis y el tamaño de los nanocristales. Para esto se recurrirá a dos métodos comunmente utilizados: difracción de rayos X e imágenes microscópicas.

### **4.1.1. Difracción de Rayos X**

La difracción de rayos X es un método de caracterización de materiales no destructivo, con el cual se puede determinar la estructura cristalina de éstos.

Según la ley de Bragg, cuando un haz de rayos X incide en un material sólido,

se refractará en las capas atómicas paralelas; como consecuencia de la periodicidad de los planos cristalinos, solo sobrevivirán los haces difractados que se interfieran constructivamente, como se muestra en la figura 4.1. La interferencia constructiva sucede, cuando la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por dos planos adyacentes es un múltiplo entero de la distancia en los planos y la longitud de onda del rayo incidente es comparable a la constante de red.

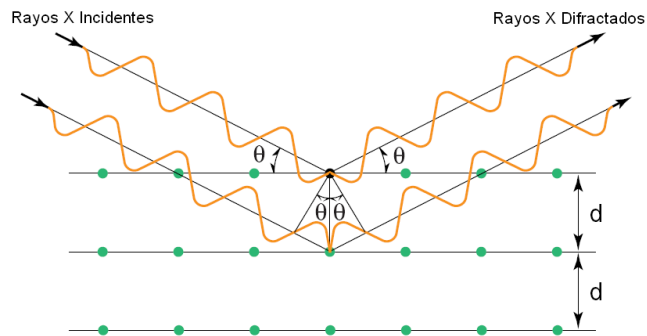


Figura 4.1: Diagrama de difracción de rayos X

De este modo, considerando que la distancia entre los planos de red paralelos es  $d$  y la radiación, de longitud de onda  $\lambda$ , incide en un ángulo  $\theta$  en la superficie cristalina, la diferencia de trayectoria entre los haces difractados será  $2d\text{sen}\theta$ . La interferencia constructiva desde los planos sucesivos puede ser escrita como:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (4.1)$$

La fórmula anterior corresponde a la Ley de Bragg [27]. Si la intensidad de los rayos difractados es medida en función del ángulo de incidencia se obtiene un patrón de difracción para el sólido. Estos patrones pueden ser analizados y comparados con estudios anteriores, obteniéndose así información sobre la estructura atómica de la red cristalina.

En nuestro estudio, las cuatro muestras de magnetita, designadas por A,B,C y D respectivamente, son analizadas por el difractómetro de rayos X Shimadzu, obteniéndose los resultados mostrados en la figura 4.2.

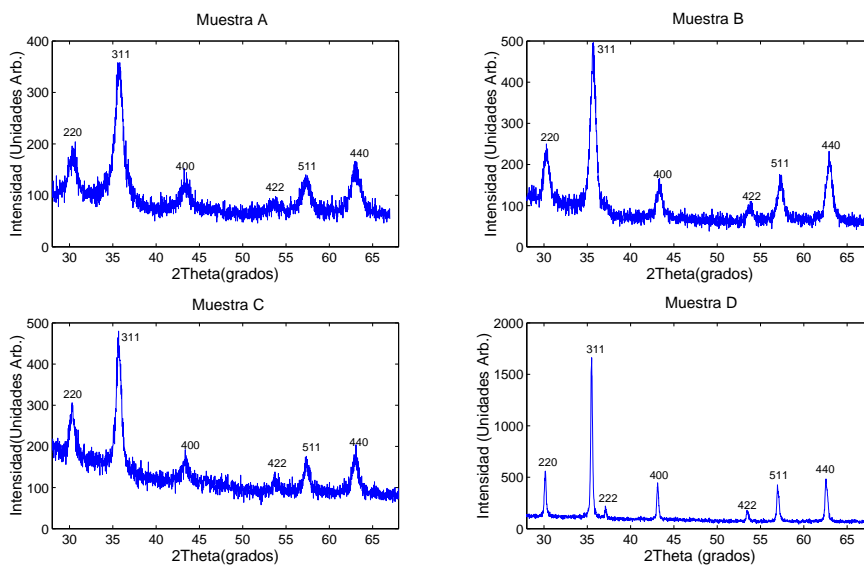


Figura 4.2: Difracción de rayos X muestras magnetita

Se puede observar que el patrón de difracción de las cuatro muestras, coincide con el patrón de difracción de referencia para el óxido de hierro  $Fe_3O_4$  mostrado en la siguiente figura 4.3.

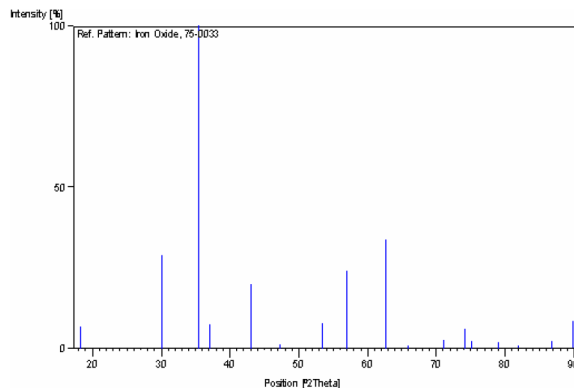


Figura 4.3: Difracción rayos X óxido de hierro

En la figura 4.2, también es posible observar que el ancho de los peak varía para cada muestra. Este fenómeno tiene relación con el tamaño del cristal. Los peaks de difracción se vuelven más anchos a medida que el tamaño del cristal disminuye, ya que el número de planos difractores es un factor importante en la interferencia destructiva de los rayos reflejados. Esto causa efectos de divergencias en los ángulos cercanos a los de Bragg.

La fórmula de Scherrer, válida para partículas con tamaños menores a  $0.1[\mu m]$ ,

relaciona el ancho a media altura del peak  $B$ , el ángulo de Bragg  $\theta_B$  y el tamaño del cristal  $D$  según la siguiente expresión:

$$D = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (4.2)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente, el cual, para el equipo utilizado corresponde a  $1.5406 \text{ [\AA]}$ . A partir de esta ecuación, se analizará el peak 311 de los patrones obtenidos para las muestras según el modelo de Gauss, figura 4.4, y así determinar con exactitud los parámetros de posición y ancho del peak.

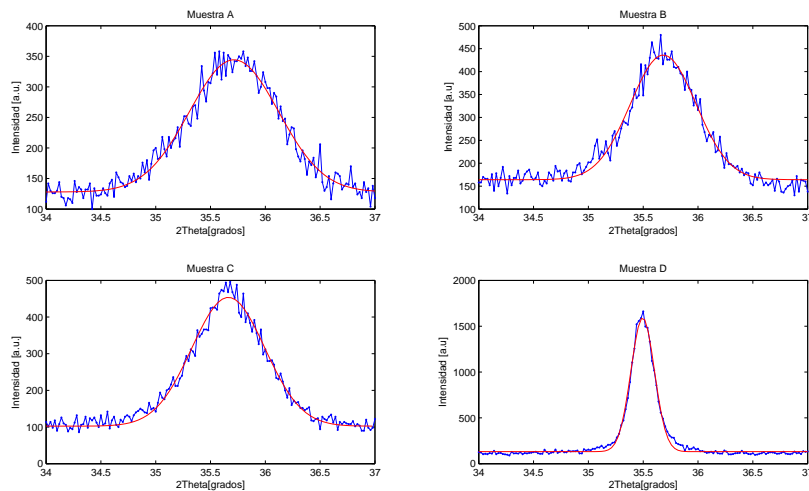


Figura 4.4: Ajuste peak 311 con distribución normal

Las curvas anteriores fueron ajustadas con la ecuación 4.3:

$$Y = Y_0 + \frac{A}{\sigma \sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-2\left(\frac{x-x_c}{\sigma}\right)^2} \quad (4.3)$$

A partir del ajuste realizado en las curvas se obtiene la tabla 4.1 de resultados, donde  $\sigma$  corresponde al ancho del peak en la altura media y  $x_c$  es la coordenada x del peak:

Párametros	Muestra A	Muestra B	Muestra C	Muestra D
$Y_0$	128,00896	164,1461	102,37526	131,33377
$x_c$	35,71441	35,68289	35,66274	35,49547
$\sigma$	0,81516	0,60048	0,66649	0,21365
A	221,05882	204,63978	293,41903	391,33202

Cuadro 4.1: Párametros ajuste normalización peak 311

Reemplazando estos resultados en la ecuación 4.2 obtenemos el tamaño de los critales, los cuales se muestran en la tabla 4.2:

Muestra A	Muestra B	Muestra C	Muestra D
10 [nm]	14 [nm]	13 [nm]	39 [nm]

Cuadro 4.2: Diámetro partículas según fórmula de Scherrer

Es importante destacar que la fórmula de Scherrer entrega el valor inferior para el tamaño de la cristalita, por lo que el tamaño del cristal puede ser igual o mayor al obtenido por Scherrer y no es aplicable para partículas de tamaños mayores a  $0.1 \text{ } [\mu\text{m}]$  [28].

#### 4.1.2. Imágenes TEM y SEM

Tradicionalmente, el primer instrumento que viene a la mente cuando hablamos de caracterización estructural de materiales pequeños es el microscopio, ya que desde la invención del microscopio óptico, esta técnica se ha convertido en un procedimiento rutinario de investigación.

Como consecuencia de la creciente sofisticación de los materiales, los microscopios ópticos han sido reemplazados por instrumentos con resoluciones espa-



ciales mejoradas, tales como el Microscopio de Transmisión Electrónica (TEM) y el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés), los cuales se han convertido en una técnica primordial dentro del repertorio de métodos de caracterización de materiales.

En términos generales, ambos métodos utilizan un haz de electrones, el cual incide en la muestra, para generar una imagen; en el SEM, el haz de electrones barre la superficie de la muestra, produciéndose interacciones que resultan en la emisión de electrones o fotones desde la superficie. Una razonable fracción de los electrones emitidos pueden ser recogidos por detectores que forman la imagen. En la técnica TEM los electrones penetran la muestra, desviándose o atravesándola. La imagen es obtenida por los lentes ubicados bajo la muestra, los cuales recombinan los electrones dispersados. En los experimentos de TEM las muestras deben tener grosores menores a 200 [nm] para obtener buenos resultados (figura 4.5).

El microscopio de transmisión electrónica tiene resolución nanométrica menor a 0.2 [nm], en cambio el microscopio electrónico de barrido tiene resolución unas 100 veces menor que el TEM, con valores entre 3 y 20 [nm].

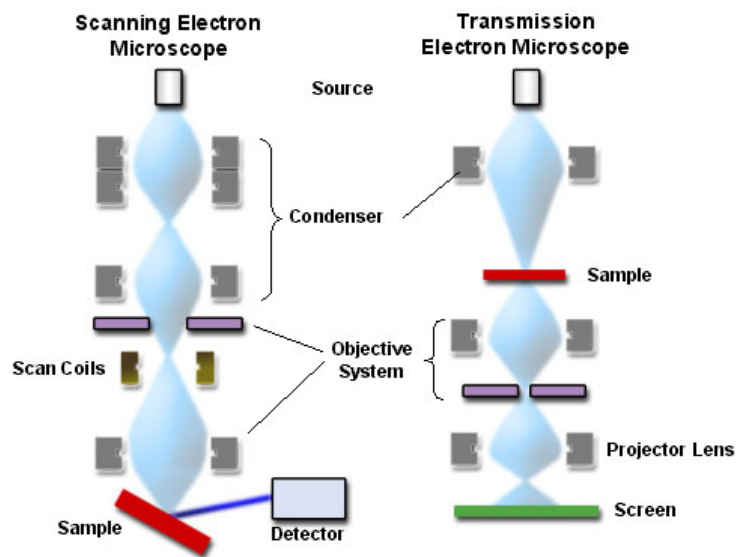


Figura 4.5: Diagrama de microscopios de transmisión y de barrido electrónico

En el estudio, la muestra A fue analizada con el TEM proporcionado por la Universidad de Chile, en tanto las muestras B,C y D fueron visualizadas con el SEM perteneciente al laboratorio de magnetismo. Las imágenes obtenidas se muestran en la figura 4.6.

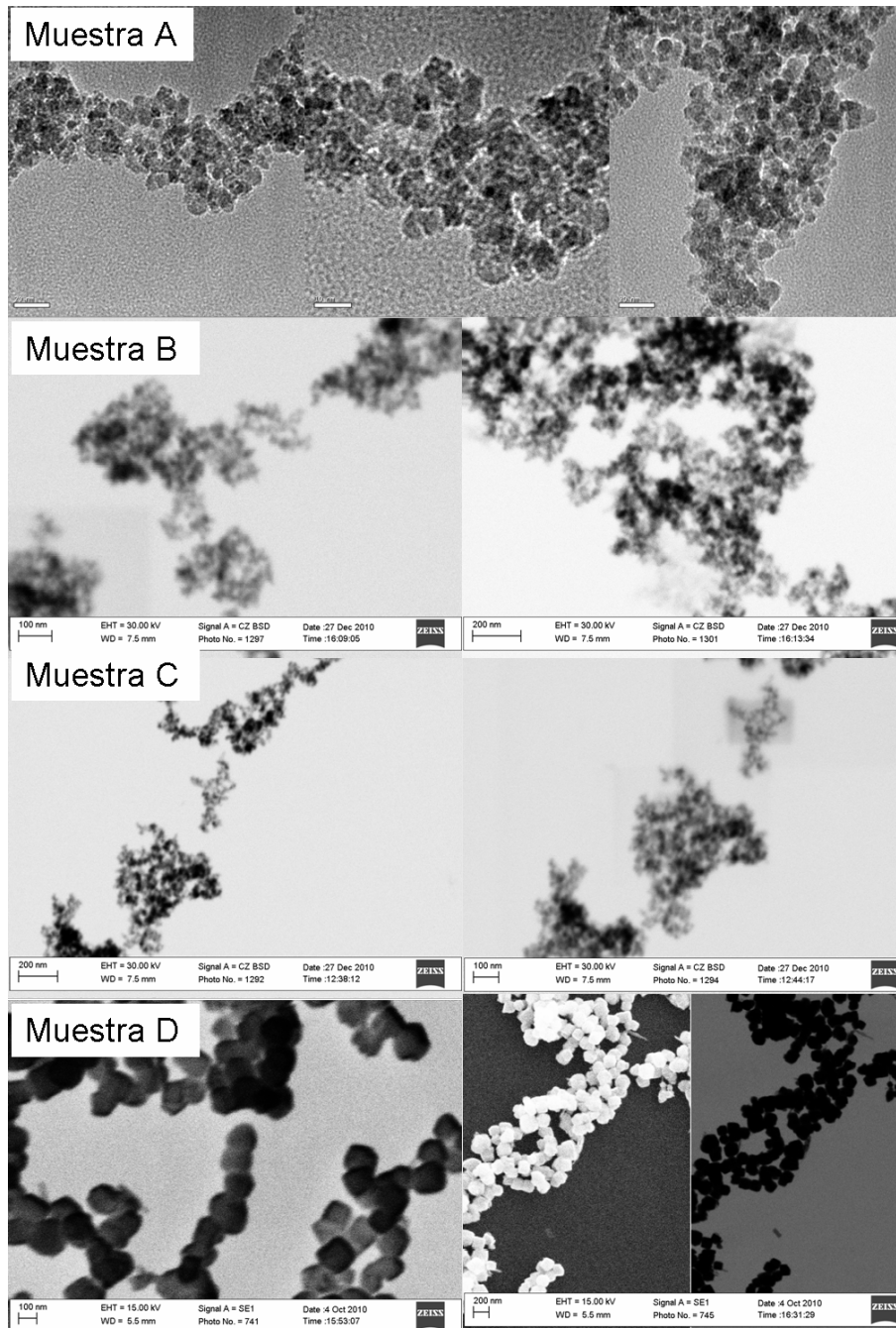


Figura 4.6: Imágenes Nanopartículas Óxido de Hierro

En las imágenes se puede observar claramente la diferencia de resolución de ambos métodos, mientras que en las imágenes de la muestra A es posible visualizar claramente el contorno de la partícula en escalas de 20 [nm], las imágenes de las muestras B y C (obtenidas mediante SEM) son difusas y la resolución de 100 [nm] no es suficiente para detectar los márgenes de las partículas individuales. A simple vista se puede observar que el tamaño de la muestra D bordea los 100 nanómetros, por lo que la imágenes de SEM tienen la resolución suficiente para el estudio de los diámetros de la muestra.

A partir del estudio de las imágenes, se ha realizado un análisis estadístico de los diámetros para las cuatro muestras. La visualización de las partículas B y C fue muy difícil, lo cual redujo considerablemente el número de cristales analizados, aumentando cuantiosamente el error asociado a la medición. A continuación se observan los histogramas de frecuencias de diámetro de las partículas, figura 4.7, los cuales fueron modelados con ajuste log-normal.

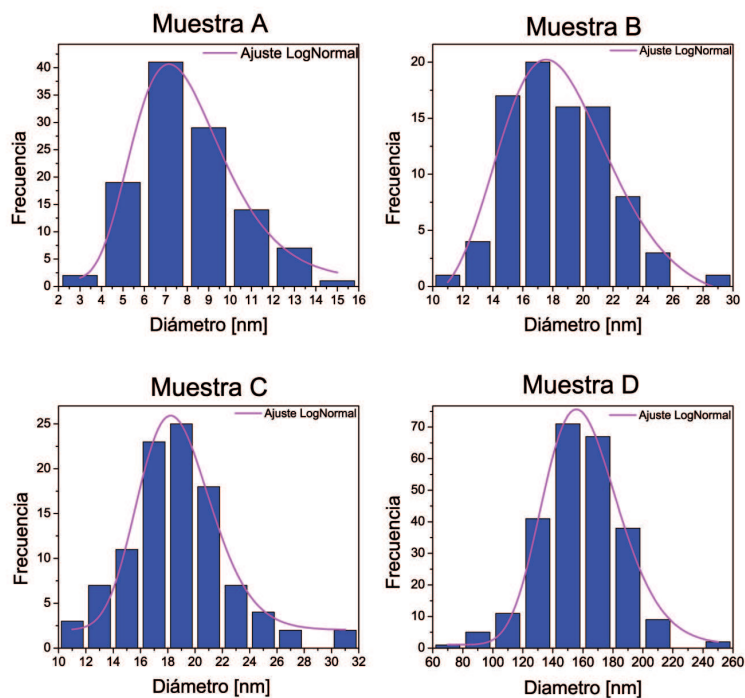


Figura 4.7: Histogramas de frecuencias diámetros muestras

Los parámetros obtenidos de los ajustes se muestran en la tabla 4.3.

Párametros	Muestra A	Muestra B	Muestra C	Muestra D
$\rho_0$ [nm]	7,8	18,3	18,6	159,7
$\sigma_D$	0,29	0,21	0,14	0,16

Cuadro 4.3: Parámetros de ajustes LogNormal de histogramas de diámetros

De acuerdo a la definición del ajuste log-normal entregado anteriormente para la distribución de tamaños, el valor promedio del diámetro está dado por  $\langle \rho \rangle = \rho_0 \cdot e^{\frac{\sigma^2}{2}}$ , en la siguiente tabla 4.4 se observan los diámetros promedio para cada muestra.

Muestra A	Muestra B	Muestra C	Muestra D
8,1 [nm]	18,7 [nm]	18,8 [nm]	161.8 [nm]

Cuadro 4.4: Diámetro partículas según análisis estadístico de imágenes TEM y SEM

Con respecto al análisis de imágenes se puede decir que es una técnica confiable de caracterización estructural siempre y cuando la resolución del equipo utilizado sea la adecuada para la muestra estudiada, tal es el caso de las muestras A y D. En cambio para las muestras B y C el método no es preciso, ya que fue muy difícil distinguir una partícula de otra.

Para las partículas más pequeñas (Muestra A) las imágenes TEM permiten visualizar claramente los contornos cristalinos e incluso es posible distinguir los planos de orientación de la cristalita. Se puede decir que para este caso el análisis de imágenes entrega un valor del diámetro promedio de las partículas confiable.

Con respecto al ajuste, las partículas tienen una distribución LogNormal que se puede explicar por el proceso químico de fabricación, el cual genera partículas de mayor tamaño en base a la unión de partículas pequeñas, lo cual favorece la existencia de muchos cristales pequeños en desmedro de los más grandes que demoran más tiempo en formarse.

Las imágenes de las muestras B y C fueron obtenidas mediante SEM, técnica que claramente no fue la más adecuada, ya que la resolución casi no permite la visualización de partículas independientes. Con respecto al resultado obtenido del análisis de imágenes, se puede decir que es probable que los tamaños encontrados correspondan a aglomeraciones de partículas o efectos de aberraciones producidas por la baja resolución de la imagen. Debido a esto no se considera un método confiable para la medición del diámetro de las partículas, lo cual fue corroborado por el bajo índice de correlación del ajuste realizado.

Por último, en el caso de las partículas de mayor tamaño, las imágenes obtenidas por SEM muestran claramente que los resultados conseguidos por difracción de rayos X corresponden al tamaño de la cristalita y no de las partículas en sí.

## **4.2. Caracterización Magnética**

La caracterización magnética de las partículas consiste en el análisis de las curvas de magnetización, obtenidas con un magnetómetro de muestra vibrante *home-made* (ver apéndice A), el cual ha sido modificado y se ha anexado un sistema de bajas temperaturas, que permite realizar mediciones de magnetización de las muestras a temperaturas desde los 10[K]. A partir del análisis de las curvas de magnetización podemos determinar las propiedades magnéticas de los cristales. A continuación se describe la caracterización magnética de las cuatro muestras de nanopartículas de magnetita.

### **4.2.1. Curvas de Magnetización y Temperatura**

Según los antecedentes teóricos detallados en la sección 2.1, las partículas superparamagnéticas se caracterizan por presentar curvas de magnetización sin coercividad, debido a la rápida reversión del momento magnético por acción de la agitación térmica; así, que un sistema de partículas se encuentre en estado superparamagnético depende del tamaño de las partículas y de la temperatura.



Para un tamaño fijo, a medida que baja la temperatura de la muestra las curvas de magnetización comienzan a presentar coercividad, producto del bloqueo térmico de los momentos magnéticos.

Según la ecuación 2.8 la temperatura que separa el estado superparamagnético del estado bloqueado depende del tamaño de las partículas, así partículas pequeñas tendrán estados superparamagnéticos hasta temperaturas muy bajas.

Para visualizar éste fenómeno y comprobar que efectivamente nuestras partículas son superparamagnéticas se han medido curvas de magnetización de las muestras a distintas temperaturas, un ejemplo de las curvas medidas se muestra en la figura siguiente.

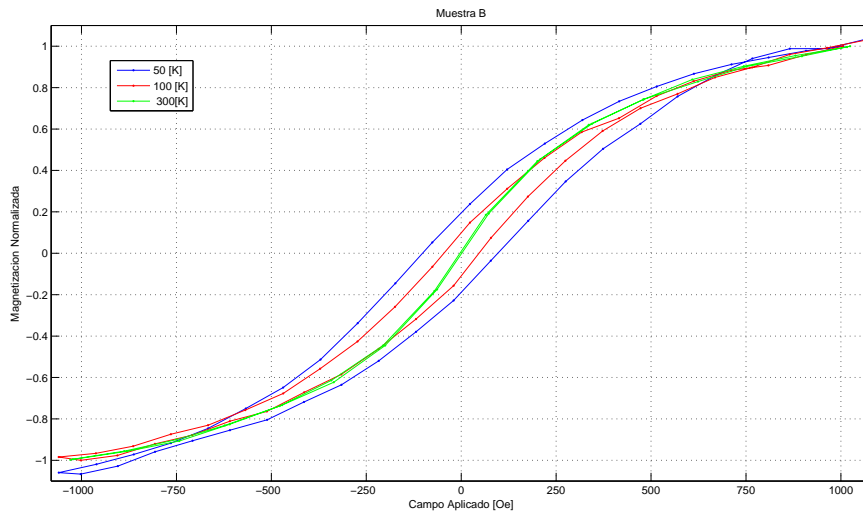


Figura 4.8: Curvas de magnetización a diferentes temperaturas

Las curvas presentadas en la figura 4.8 corresponden a curvas de magnetización de la muestra B a temperaturas de 50, 100 y 300 grados Kelvin, aquí se observa claramente que existe una transición del estado superparamagnético al estado bloqueado cuando la temperatura de la muestra desciende, manifestándose en el aumento de la coercividad. Para temperaturas bajo los 100 [K] las partículas se encuentran magnéticamente bloqueadas.

Curvas de magnetización a diferentes temperaturas entre 10 y 300 Kelvin fueron obtenidas para las cuatro muestras, midiéndose el valor de la coercividad para

cada curva, a partir de estos datos se puede obtener un gráfico de coersividad con respecto a la temperatura de cada muestra, que se presenta en la figura 4.9.

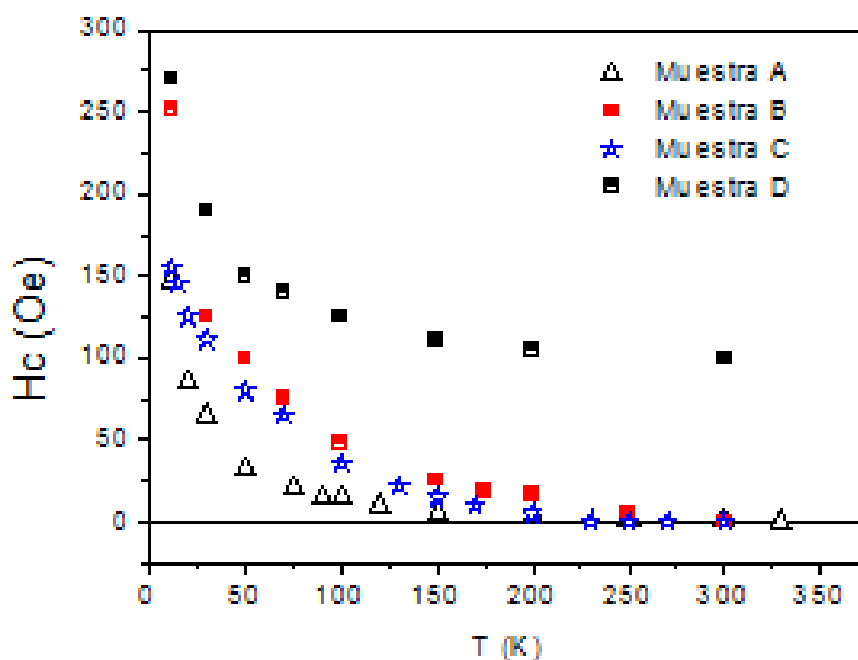


Figura 4.9: Coersividad versus temperatura

Del gráfico anterior se puede observar que las muestras A, B y C presentan estados superparamagnéticos por sobre los 200 grados Kelvin, en cambio la muestra D se encuentra en estado bloqueado para el rango de temperaturas medido. También podemos deducir que la muestra A correspondería a las partículas de menor tamaño, ya que presenta coersividades menores con respecto a las

otras muestras.

Sí, suponemos una temperatura de bloqueo cercana a los 225 [K], utilizando la ecuación 2.8, que establece la relación entre la temperatura de bloqueo y el volumen de la partícula, se puede inferir que el tamaño de las partículas es del orden de los 10 nanómetros.

Establecido el comportamiento superparamagnético de las nanopartículas de óxido de hierro, se procederá al análisis numérico de las curvas de magnetización a temperatura ambiente, las cuales se presentan en la figura 4.10 a continuación.

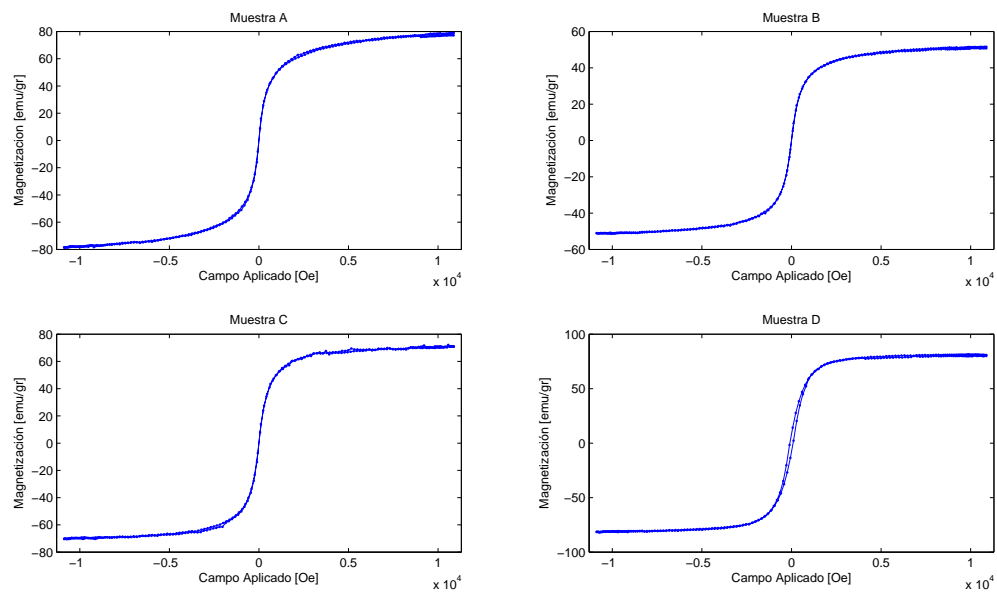


Figura 4.10: Curvas de magnetización de nanopartículas de magnetita a temperatura ambiente

De las curvas en la figura anterior, se puede observar el comportamiento superparamagnético de las muestras A, B y C a temperatura ambiente, en cambio la muestra D presenta comportamiento ferromagnético con coercividad cercana a los 100 [Oe].

## 4.2.2. Ajuste de las Curvas de Magnetización a Temperatura Ambiente

Para la caracterización magnética de las partículas se debe ajustar la ecuación 2.24, correspondiente a la ecuación de Langevin con distribución de tamaño, a las curvas de magnetización experimentales, de este modo se determinarán los parámetros  $\mu_0$  y  $\sigma$ .

Considerando que la magnetización de saturación es igual al producto entre el momento magnético y el número de partículas por unidad de volumen, es decir,  $M_S = \mu \cdot N$  y haciendo el cambio de variable  $x = \frac{\mu}{\mu_0}$ , la ecuación a ajustar queda:

$$M(H, T) = \int_0^\infty \frac{\mu_0 N}{\sqrt{2\pi}\sigma_V} L\left(\frac{\mu_0 x H}{k_B T}\right) e^{-\frac{\ln^2 x}{2\sigma_V^2}} dx \quad (4.4)$$

Los factores  $N$ ,  $\mu_0$  y  $\sigma$  serán ajustados, mientras que  $x$  será la variable de integración, la constante de Boltzmann y la temperatura son valores conocidos.

El análisis numérico fue abordado mediante la construcción de una matriz de cuatro dimensiones que contiene valores de  $N$ ,  $\mu_0$  y  $\sigma$  en los ejes  $z$ ,  $x$  e  $y$  además

de una cuarta variable, que puede ser visualizada como un valor de intensidad, que contiene la información de la magnetización  $M$  calculada para cierto rango de campo aplicado  $H$  y para una temperatura de 300 [K].  $M$  es calculada por la resolución de la integral, mediante el método de integración numérica de Gauss-Legendre.

Se determinan los valores de  $\sigma$ ,  $N$  y  $\mu$ , que minimizan la diferencia entre la magnetización medida y la calculada para cada valor del campo externo. Este proceso es iterativo y debe ser repetido, ajustando los rangos de valores hasta encontrar el mejor ajuste por aproximaciones sucesivas (ver apéndice B). La curva de la muestra D no presenta estado superparamagnético, por lo que se analizará como una curva anhisterética, donde los datos experimentales se manipulan, generándose una curva de magnetización que no presente coercividad [29]. A continuación se presentan las curvas de ajuste para las muestras superparamagnéticas.

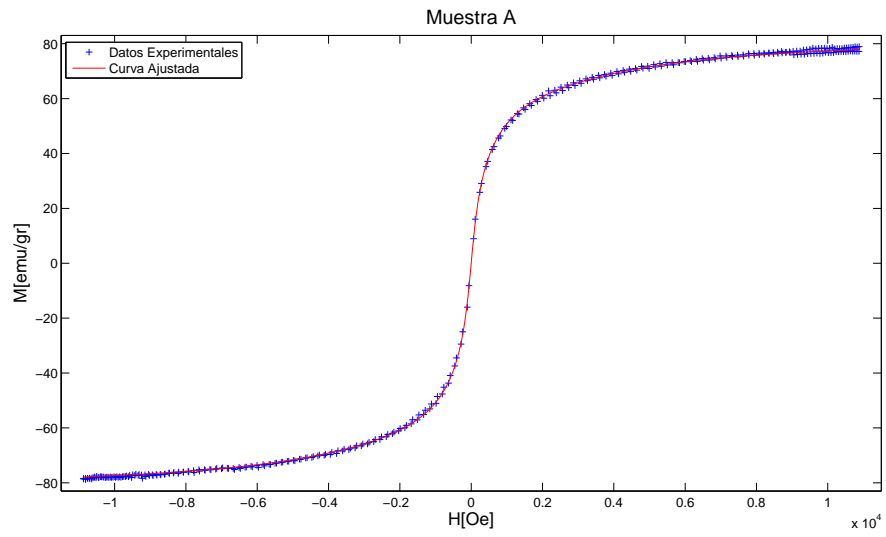


Figura 4.11: Ajuste Muestra A

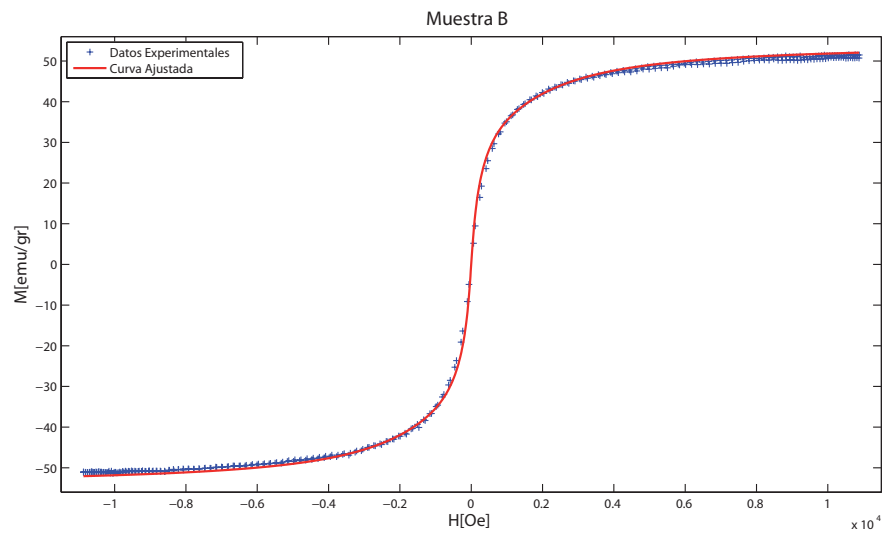


Figura 4.12: Ajuste Muestra B



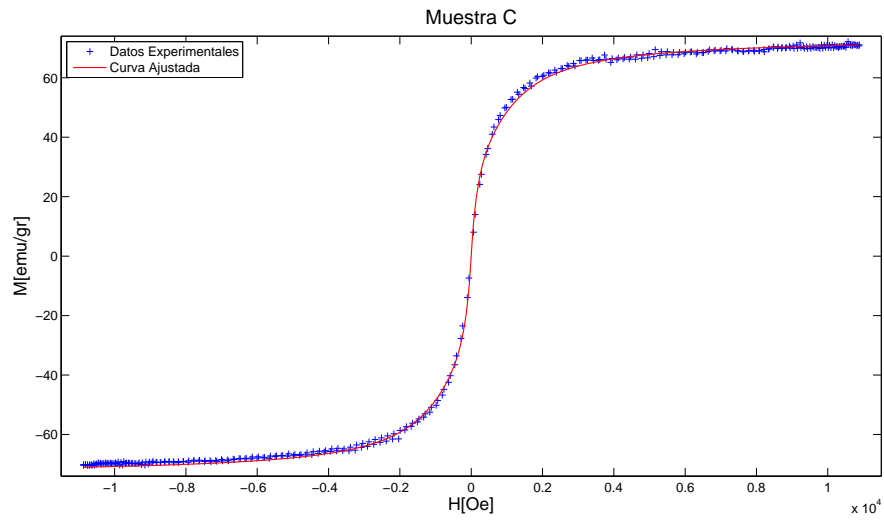


Figura 4.13: Ajuste Muestra C

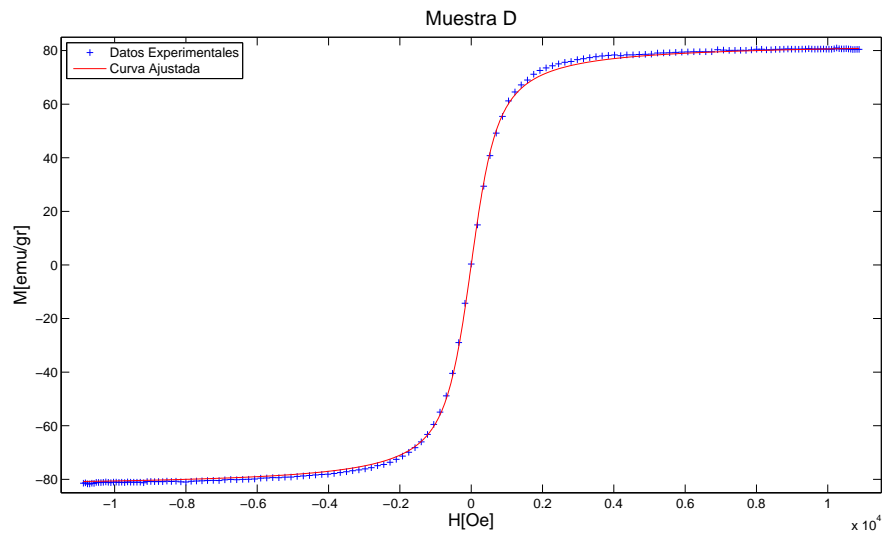


Figura 4.14: Ajuste Muestra D

Una consideración importante con respecto a la toma de datos para efectos de un mejor ajuste es que, la curva de magnetización debe presentar cantidad de datos suficientes en cada parte de la curva, ya que, si se tienen muchos datos cercanos a la magnetización de saturación, el programa privilegiará ajustar éstos en desmedro de los puntos centrales. Esta situación se puede visualizar claramente en el ajuste de la muestra D, la cual presenta menos puntos en la parte central de la curva debido al tratamiento matemático que se deben dar a los datos para generar la curva anhisterética, resultando en un menor grado de ajuste de la curva.

Los valores de  $N$ ,  $\mu_0$  y  $\sigma$  encontrados a partir del ajuste se presentan en la tabla 4.5 mostrada a continuación, los valores de magnetización se presentarán en terminos del Magnetón de Bohr, el que tiene un valor de  $9,27 \times 10^{-21}$  [erg/gauss].

Párametros	Muestra A	Muestra B	Muestra C	Muestra D
$\mu_0$ [erg/gauss]	$800\mu_B$	$1450\mu_B$	$2600\mu_B$	$6000\mu_B$
$\sigma_V$	1,96	1,71	1,42	0,33
N	$2,5 \times 10^{18}$	$1,1 \times 10^{18}$	$1,1 \times 10^{18}$	$1,05 \times 10^{18}$

Cuadro 4.5: Párametros de ajustes curvas de magnetización

De acuerdo con la definición presentada para la distribución de tamaños, el momento magnético medio estará dado por  $\langle \mu \rangle = \mu_0 \cdot e^{(\frac{\sigma^2}{2})}$ , y considerando que el momento magnético es igual al producto entre la magnetización de saturación y el volumen,  $\mu = M_s \cdot V$ , podemos determinar el diámetro promedio de las partículas para cada muestra. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.6, los valores de la magnetización de saturación son obtenidos a partir de los datos experimentales.

Párametros	Muestra A	Muestra B	Muestra C	Muestra D
$\langle \mu \rangle$ [erg/gauss]	5461 $\mu_B$	6257 $\mu_B$	6862 $\mu_B$	6335 $\mu_B$
$M_s$ [emu/gr]	78,0	51,1	71,0	80,6
Diámetro [nm]	10,7	13,0	12,0	11,2

Cuadro 4.6: Resultados ajuste curvas de magnetización

Cabe destacar que este método de ajuste de la curva de magnetización entrega el tamaño de la región de dominio, el cual, para partículas suficientemente pequeñas (superparamagnéticas) corresponde al tamaño de la partículas. Para el caso de la muestra D, el valor encontrado mediante este método correspondería al tamaño de la región de dominio magnético y no al diámetro de la partícula.

## **Capítulo 5**

# **Análisis y Discusión de Resultados**

La actual tecnología y el rápido desarrollo de las técnicas de miniaturización, han permitido la masiva fabricación y consecuente utilización de nanoestructuras en un sinnúmero de aplicaciones tecnológicas. Bajo este escenario, las nanopartículas de óxido de hierro han sido protagonistas de la llamada segunda revolución industrial, debido a sus importantes cualidades físicas y biológicas, que permiten su utilización en áreas tan valiosas como la medicina y el medio ambiente.

La adecuada caracterización de estas estructuras se hace primordial, siendo el tamaño y la distribución de este, la característica fundamental que determina la

mayoría de las propiedades físicas de interés. En éste estudio se han analizado cuatro set de muestras de nanopartículas de óxido de hierro con tres diferentes métodos, con el propósito de determinar las características estructurales y magnéticas de los cristales. El diámetro promedio de las partículas ha sido determinado mediante las tres técnicas, presentándose los resultados en la siguiente tabla resumen (tabla 5.1).

Diámetro promedio partículas [nm]				
Método	Muestra A	Muestra B	Muestra C	Muestra D
Difracción rayos-X	10,2	13,9	12,5	39,0
Análisis imágenes	7,8	18,3	18,6	159,7
Curva magnetización	10,7	13,0	12,0	11,2

Cuadro 5.1: Diámetro promedio de las partículas según distintas técnicas

El método de difracción de rayos X corresponde a una caracterización estándar de estructuras cristalinas, debido a su precisión y a la experiencia acumulada durante décadas, haciéndola una técnica muy confiable. Mediante el análisis del patrón de difracción de las muestras es posible determinar el tamaño de la cristallita de las partículas, el cual para estructuras cristalinas pequeñas corresponde

al tamaño de la partícula.

De los resultados obtenidos en la sección 4.1.1, podemos inmediatamente encontrar la relación entre el patrón de difracción y el tamaño de la muestra. Los efectos de divergencia cercanos a los ángulos de Bragg se hacen presente para cristales pequeños. A partir de este fenómeno y con la ecuación de Scherrer se determina el diámetro promedio de los cristales de óxido de hierro. Si bien esta técnica es la usualmente utilizada para determinar el tamaño de los nanocristales, no se puede obtener información respecto de la distribución de tamaño, es decir, al obtener sólo el valor del tamaño promedio, no podemos asegurar que este tamaño sea el más representativo de la muestra, ni cuán dispersos están los valores extremos. Además esta técnica entrega una cota inferior para el tamaño promedio de la cristalita, por lo tanto, el tamaño real de la partícula puede ser muy superior a éste, como es el caso de la muestra D.

La técnica de imágenes de transmisión-barrido electrónico es claramente el método de caracterización más confiable para la visualización del tamaño de los nanocristales, siempre y cuando la resolución del equipo sea la adecuada para las estructuras. Las imágenes de las muestras obtenidas por estas técnicas se muestran en la sección 4.1.2.

La muestra A de magnetita fue analizada por un microscopio de transmisión electrónica (TEM), el cual tenía resolución suficiente para la adecuada visualización de las partículas, no obstante la aglomeración de éstas causan cierta incertidumbre en la determinación exacta del diámetro. Las muestras B, C y D fueron analizadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM); claramente para las muestras B y C la resolución del equipo es insuficiente para la adecuada visualización de las estructuras, casi no es posible distinguir una partícula de otra, lo cual genera mucho error en la medición del tamaño, por lo que el valor encontrado para el diámetro de estas partículas es poco confiable. Por otro lado, la muestra D tiene un tamaño que permite una buena visualización de las partículas.

Del análisis de las imágenes es posible observar que la distribución de tamaño presenta un comportamiento log-normal; este fenómeno tiene explicación en el método químico de fabricación de las muestras, ya que éstas se construyen mediante el crecimiento de las partículas a partir de la nucleación de cristales pequeños, así se favorece la existencia de gran cantidad de partículas pequeñas en desmedro de las partículas de mayor tamaño.

Los resultados obtenidos de la caracterización por imágenes fueron bastantes insatisfactorios, ya que no fue posible determinar correctamente el diámetro de

las partículas de las muestras B y C, por otro lado nos sorprendió el gran tamaño encontrado en la muestra D, lo cual corrobora el límite superior de asertividad de la técnica de dispersión de rayos-x, verificandose así que el tamaño encontrado por éste método para la muestra D corresponde al tamaño de la cristalita y no al de la partícula.

Por último, la caracterización magnética es una técnica rápida, barata y no destructiva, de la cual se pueden obtener características estructurales fundamentales de los cristales.

A partir de la curva de magnetización es posible apreciar el tamaño de las partículas y el comportamiento de la distribución de tamaño, por ejemplo, si analizamos cualitativamente las curvas de magnetización de nuestras cuatro muestras presentadas en la seccion 4.2.2, inmediatamente observaremos que las muestras A, B y C presentan comportamiento superparamagnético mientras que la muestra D presenta coercividad.

Si a partir de la ecuación 2.8, determinamos el tamaño crítico para el límite superparamagnético de las partículas de magnetita, con constante de anisotropía  $K_1 = 1,2 \times 10^5$  [erg/cm<sup>3</sup>], y considerando la temperatura ambiente como 300 [K],



obtenemos un radio aproximado de 12,7 [nm], por lo tanto podemos rápidamente inferir que el diámetro de la muestra D se encuentra por sobre los 25 [nm].

Luego, a partir del análisis numérico de la curva magnetización, podemos obtener el diámetro promedio de las partículas, así como la dispersión de tamaño lo cual nos indica con mayor certeza cuan alejados están los valores extremos de tamaños respecto del promedio. Así, los resultados obtenidos del ajuste presentan concordancia con los resultados obtenidos mediante los otros dos métodos para las muestras A, B y C.

Para la muestra D se realizó un ajuste de la curva anhisterética, obtenida mediante el tratamiento matemático de los datos, sin embargo el resultado nos entrega el tamaño de la región de dominio magnético y no de las partículas, por lo que el método de ajuste de la curva superparamagnética no es apropiado para las partículas de óxido de hierro que no se encuentren en su estado superparamagnético.

Se propone para un desarrollo posterior, el análisis de la coercividad de la curva de magnetización con respecto al tamaño de la partículas por sobre los 40 [nm] de diámetro.

## Capítulo 6

### Conclusiones

Debido a las mejoradas propiedades físicas y a la no-toxicidad de las nanopartículas de magnetita, es que estas se han desarrollado en el último tiempo para su utilización en aplicaciones médicas y medio-ambientales.

El tamaño es una propiedad que determina muchas características importantes de las partículas, por lo que la fabricación de cristales con estrecha distribución de tamaño es fundamental para las aplicaciones antes mencionadas. Por esto, en búsqueda de métodos eficientes, confiables, baratos y no-destructivos de caracterización es que se han caracterizado estructural y magnéticamente

cuatro muestras de magnetita.

A partir de los resultados obtenidos podemos concluir que la técnica de caracterización magnética de ajuste de la curva de magnetización superparamagnética, es una herramienta precisa y confiable de caracterización estructural para partículas de óxido de hierro con diámetros menores a 40 [nm].

En este estudio se ha determinado que el diámetro promedio obtenido por la caracterización magnética tiene un error porcentual del valor del diámetro menor al 15 % con respecto a la caracterización por imágenes TEM, técnica más confiable siempre y cuando la resolución del equipo sea suficiente para la visualización adecuada de las partículas.

Por otro lado, con respecto a la caracterización por difracción de rayos-X, se puede decir que la caracterización magnética es más confiable, ya que al visualizar una curva de magnetización, inmediatamente se puede predecir el tamaño y la distribución de las partículas.

Sin embargo esta técnica no es adecuada para muestras que no se encuentren en estado superparamagnético.

# **Apéndice A**

## **Magnetómetro de Muestra Vibrante**

### **VSM**

El magnetómetro de muestra vibrante es el instrumento de medición de las propiedades magnéticas de los materiales más versátil y comúnmente utilizado desde su invención en 1956 debido a su bajo costo, sencillez y sensibilidad; el VSM mide el momento magnético de una muestra cuando ésta vibra en un campo magnético estático, de esta manera, se pueden obtener curvas de magnetización de los materiales cambiando progresivamente el valor del campo externo

aplicado. A continuación se detalla el diseño, construcción y calibración del magnetómetro utilizado.

## **A.1. Diseño**

Un campo magnético uniforme es generado entre los polos del electroimán GMW 3472-7, este campo magnético puede tomar valores desde 0.1 [mT] a 1.2 [T] y es medido por el gaussímetro Lake Shore que posee una sonda Hall transversal. Una varilla de acrílico, donde es colocada la muestra, transmite las vibraciones generadas por un transductor de movimiento el cual es controlado por un generador de funciones sinusoidal, el cual ajusta la amplitud y frecuencia de vibración, de esta manera la muestra vibrará perpendicularmente al campo aplicado.

La muestra vibrante induce una señal eléctrica en un sistema de detección, el cual consiste en 4 bobinas de diámetro externo de 20 [mm], diámetro interno de 11 [mm] y una separación de 3 [mm] donde fueron enrolladas 1050 vueltas de cobre de 0.08 [mm] de grosor con una resistencia total de 170 ohm cada una.

Cada par de bobinas es montado en un polo del electroimán, y son enrolladas en oposición de modo de generar un campo de inducción máximo en el centro del sistema como se muestra en las figuras A.1 y A.2.

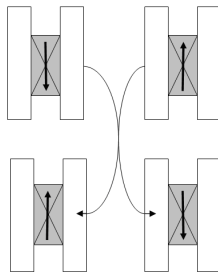


Figura A.1: Sistema de detección de magnetización

El campo de inducción generado por el sistema de bobinas se muestra en la figura.

Curva de Voltaje v/s posición de la muestra VSM

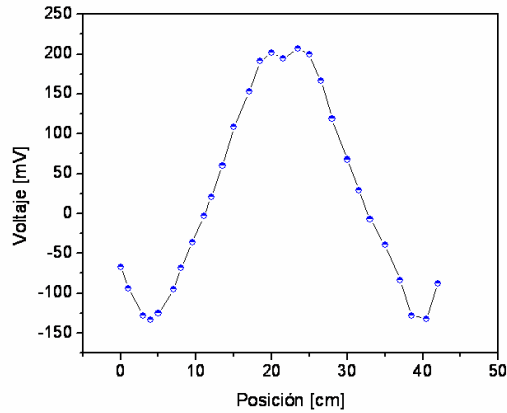


Figura A.2: Campo de inducción magnética

Para un sistema de detección balanceado y con la muestra vibrando en el centro del sistema de bobinas a una frecuencia  $\omega$ , un voltaje sincronizado aparecerá en el sistema de detección de modo que el voltaje instantáneo las bobinas estará dado por la expresión:

$$V = -\kappa \cdot \frac{dB}{dt} = -\kappa \cdot \frac{d(B_{campoexterno} + m \cdot z(t))}{dt} \quad (A.1)$$

Donde  $\kappa$  es la constante de detección del sistema, la cual depende del número de espiras y área transversal de ellas,  $m$  es el momento magnético de la muestra y  $z(t)$  es la función posición de la muestra dada por  $z(t) = z_0 \sin \omega t$ . De esta

manera es posible establecer una relación entre la magnetización de la muestra y la señal inducida en el sistema de bobinas.

El diagrama de bloques mostrado en la figura A.3 muestra las diferentes partes del VSM y la forma en que se relacionan entre sí durante una medición de una forma simple. La muestra vibra, debido al transductor controlado por el generador de funciones, dentro de un campo magnético uniforme generado por un electroimán; la vibración de la muestra magnética induce una corriente en el sistema de detección, la cual es medida por el Lock In.

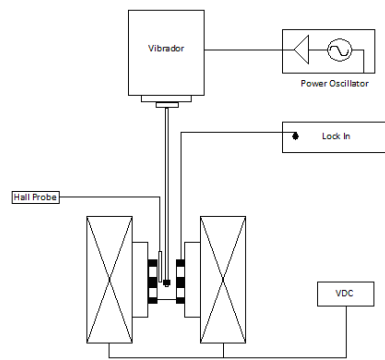


Figura A.3: Diagrama de bloques VSM



## A.2. Calibración

Para determinar la relación proporcional entre el momento magnético de la muestra con el voltaje en las bobinas de detección, basta relacionar la señal de salida del sistema de bobinas con un valor de magnetización conocido, como por ejemplo el valor de magnetización de saturación del níquel, de esta manera  $V = \kappa \cdot M_{saturacion}$ . Sabemos que el valor de la magnetización de saturación del níquel es  $\sigma_s = 54,39emu/gr$ , así podemos obtener el valor de la constante del sistema de detección.

Para realizar la medición se debe ubicar la muestra de calibración, la cual es un alambre de Níquel de 5,5 cm de largo y un peso de 5,3 mgr, paralelo al campo externo, en la parte central de las bobinas por simple inspección visual y luego se debe ajustar la muestra en el máximo valor del Lock In para un campo de 2000 Oe. De esta manera se obtiene el factor de calibración, el cual también depende de la distancia entre los núcleos del electroimán, por esta razón debe calibrarse el VSM cada vez que se cambie la configuración del sistema.

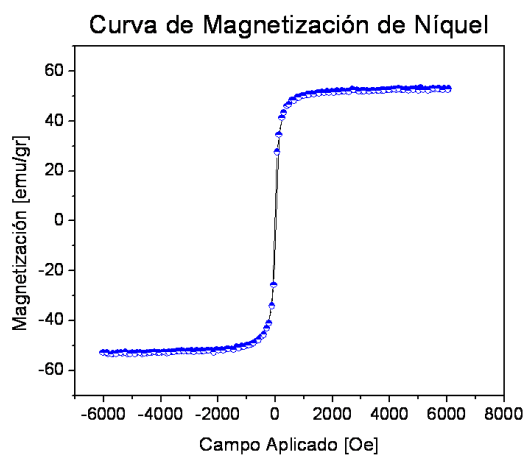


Figura A.4: Curva de calibración de magnetización de níquel

A partir de esta calibración se han obtenido las curvas de magnetización de las 4 muestras analizadas.

### A.3. Medición a Bajas Temperaturas

Para obtener un sistema de medición magnética capaz de realizar mediciones a distintas temperaturas es incorporado al VSM un sistema de enfriamiento de ciclo cerrado que permite controlar la temperatura desde 10 K hasta 350 K.

Este sistema opera mediante el principio de ciclo de refrigeración de helio de alta pureza Gifford-McMahon, el cual consiste principalmente de 2 componentes esenciales, un compresor y un expansor. El compresor comprime helio a temperatura ambiente, el cual fluye a través de una manguera flexible al expansor, donde el gas es expandido disminuyendo su temperatura; luego el gas es nuevamente bombeado mediante otra manguera flexible a la cámara de compresión completándose el ciclo. La temperatura es regulada mediante la rapidez del flujo de entrada y salida de helio y de un sistema de calentamiento eléctrico, de esta manera es posible obtener temperaturas estables desde los 350 a los 10 [K], este sistema de enfriamiento es acoplado al VSM, insertándose entre los polos del electroimán e introduciendo el portamuestra dentro del sistema



Figura A.5: Closed Cycle Cryostats, Advanced Research Systems, Inc.

# Apéndice B

## Programas de Ajuste

El programa consiste principalmente en 3 subrutinas, la primera subrutina genera la matriz de 4 dimensiones y calcula la integral mediante integración numérica por cuadratura de gauss, la segunda subrutina determina por el método de los mínimos cuadrados los valores que minimizan la diferencia entre la magnetización medida y la calculada, y por último la subrutina final despliega las curvas a partir de los valores entregados anteriormente y calcula el índice de correlación entre la curva calculada y la medida.

## B.1. Subrutina Matriz

```
function matriz=Matriz

A=load('datos'); Cargar datos

H=(A(1:Numerodedatos,1)); Campo magnético aplicado\newline

M=(A(1:Numerodedatos,2)); Magnetización medida\newline

Ms=M(1); Magnetización de saturación medida\newline

T=300; Temperatura

ub=9.27e-21; Magnetón de Bohr

kb=1.38e-16; Constante de boltzmann

eps=0.001;

xmax=100;

sigmaa=0.02:0.02:0.5;

N=1e19;

mu=500:200:20000;

n=0.8:0.02:1.8;

y=n.*N;

generación de matriz
```

```

matriz= zeros(length(H),length(sigmaa),length(mu),length(y));

l=0;

h=waitbar(0,'Calculo de Matriz, este proceso tomará algunos minutos');

for i=1:length(H)

    for j=1:length(sigmaa)

        for k=1:length(mu)

            for z=1:length(y)

                matriz(i,j,k,z)=mu(k)*ub*(y(z)/(sigmaa(j)*sqrt(2*pi)))...

                *gauss(eps,xmax,mu(k)*ub,sigmaa(j),H(i));

                waitbar(1/(length(H)*length(sigmaa)*length(mu)*length(y)));

                l=l+1;

            end

        end

    end

end

delete(h);

```

cuadratura de gauss

```
function S=gauss(a,b,muu,sigmaa,H)
```

```
S=0;
```

```
x(1)=0.949107;
```

```
x(2)=-x(1);
```

```
x(3)=0.741531;
```

```
x(4)=-x(3);
```

```
x(5)=0.405845;
```

```
x(6)=-x(5);
```

```
x(7)=0.0;
```

```
c(1)=0.129484;
```

```
c(2)=c(1);
```

```
c(3)=0.279705;
```

```
c(4)=c(3);
```

```
c(5)=0.381830;
```

```
c(6)=c(5);
```

```
c(7)=0.417959;
```

```

for i=1:7
    S=S+0.5*(b-a)*c(i)*f(0.5*(a+b)+0.5*(b-a)*x(i),muu,sigmaa,H);
end

function y=f(x,muu,sigmaa,H)
beta=muu/(4.1e-14);
y=(coth(beta*H*x)-1/(beta*H*x))*exp(-(log(x))^2/(2*sigmaa^2));

```

## B.2. Subrutina Mínimos Cuadrados

```

function [Ix,Iy,Iz,S,mini]=minimos(Matriz

A=load('datos');
H=(A(1:N,1));
M=(A(1:N,2));

```



```

S = zeros(length(Matriz(1,:,1,1)),length(Matriz(1,1,:,1)),...
length(Matriz(1,1,1,:)));

Hmax=length(Matriz(:,1,1,1));
sigmamax=length(Matriz(1,:,1,1));
mumax=length(Matriz(1,1,:,1));
Nmax=length(Matriz(1,1,1,:));

minimos cuadrados

for i = 1:mumax
    for j=1:sigmamax
        for k=1:Hmax
            for z=1:Nmax
                S(j,i,z) = S(j,i,z)+(M(k)-Matriz(k,j,i,z)).^2;
            end
        end
    end
end
end
end

```

```

[v,in]=min(S);

[v2,in2]=min(v);

[v3,in3]=min(v2);

[Ix,y,z]=find(S==v3);

u=size(S);

for i=1:u(2)
    for j=1:u(3)
        B(i,j)=S(Ix,i,j);
    end
end

[my,Iy]=min(B);

[mini,Iz]=min(my);

Iy=Iy(Iz);

end

```

### B.3. Subrutina Ajuste

```
function [Ha, Ma, R]=ajuste(mu, sigma, n)

A=load('datos');

H=(A(1:Numerodedatos,1));

M=(A(1:Numerodedatos,2));

Ms=M(1);

Ha=min(H):10:max(H);

N=1e19*n;

T=300;

ub=9.27e-21;

kb=1.38e-16;

eps=0.001;

xmax=100;

Ma=zeros(length(Ha),1);

for i=1:length(Ha)

    Ma(i)=mu*ub*(N/(sigma*sqrt(2*pi)))*gauss(eps, xmax, mu*ub, sigma, Ha(i));

end
```

calculo de indice de correlacion

```
Mr=zeros(length(H),1);
```

```
for i=1:length(H)
```

```
    Mr(i)=muu*ub*(N/(sigmaa*sqrt(2*pi)))*gauss(eps,xmax,muu*ub,sigmaa,H(i));
```

```
end
```

```
yprom=mean(M);
```

```
$s_modelo=0"$;
```

```
$s_prom=0$;
```

```
for i=1:length(M)
```

```
    s_modelo=s_modelo+(Mr(i)-M(i))^2;
```

```
    s_prom=s_prom+(M(i)-yprom)^2;
```

```
end
```

```
R=sqrt(1-s_modelo/s_prom);
```

```
end
```

cuadratura de gauss

```
function S=gauss(a,b,muu,sigmaa,H)
```

```
S=0;
```

```
x(1)=0.949107;
```

```
x(2)=-x(1);
```

```
x(3)=0.741531;
```

```
x(4)=-x(3);
```

```
x(5)=0.405845;
```

```
x(6)=-x(5);
```

```
x(7)=0.0;
```

```
c(1)=0.129484;
```

```
c(2)=c(1);
```

```
c(3)=0.279705;
```

```
c(4)=c(3);
```

```
c(5)=0.381830;
```

```
c(6)=c(5);
```

```
c(7)=0.417959;
```

```
for i=1:7
```

```
S=S+0.5*(b-a)*c(i)*f(0.5*(a+b)+0.5*(b-a)*x(i),muu,sigmaa,H);  
end  
end
```

```
function y=f(x,muu,sigmaa,H)  
beta=muu/(4.1e-14);  
y=(coth(beta*H*x)-1/(beta*H*x))*exp(-(log(x))^2/(2*sigmaa^2));  
end
```

# Bibliografía

- [1] [http://www.weforum.org/pdf/globalrisk/globalrisks09/global\\_risks\\_2009.pdf](http://www.weforum.org/pdf/globalrisk/globalrisks09/global_risks_2009.pdf).
- [2] [http://iei.ua.es/nanotecnologia/nanotecnologia\\_y\\_economia\\_estrategias\\_de\\_futuro](http://iei.ua.es/nanotecnologia/nanotecnologia_y_economia_estrategias_de_futuro)
- [3] <http://www.cedenna.cl/esp/portada.php>
- [4] D. Carantu, G. Carantu and C. O'Connor. Magnetic properties of variable-sized  $Fe_3O_4$  nanoparticles of.
- [5] A. Gupta and M. Gupta. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials* 24, 3995-4021, 2005.

- [6] M. Knobel, L. Socolovsky, J. Vargas. Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales. *Revista Mexicana de Física* **50**, Junio 2004.
- [7] OV Salata. Application of nanoparticles in biology and medicine. *Journal of Nanobiotechnology*, April 2004.
- [8] JY Bottero, J. Rose, M. Weisner. Nanotechnologies: Tools for Sustainable in a New Wave of Water Treatment Processes. SETAC, 2006.
- [9] V.Mody, M. Moumou, M. Bikram. Novel nanomedicine-based MRI contrast agents for gynecological malignancies. *Advanced Drug Delivery Reviews*. May 2009.
- [10] S. Mornet, S. Vassier, F. Grasset and E. Duguet. Magnetic nanoparticle design for medical diagnosis and therapy. *Journal of Material Chemistry*, Junio 2004.
- [11] D. Kozłowska et Al. Molecular and magnetic resonance imaging: The value of immunoliposomes. *Advanced Drug Delivery Reviews* *61*, 1402-1411, 2009.



- [12] A. Kupta, S. Wells. Surface-modified superparamagnetics nanoparticles for drug delivery: preparation, characterization and citotoxicity studies. IEEE Transaction on Nanobioscience, Marzo 2004.
- [13] <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/as.htm>
- [14] X. Wei, R. Viadero. Synthesis of magnetite nanoparticles with ferric iron recovered from acid mine drainage: Implications for enviromental engineering. 2007.
- [15] J. Hu, I. Lo, G. Chen. Performance and mechanism of chromate (VI) adsorption by  $\delta$ -FeOOH-coated maghemite ( $\gamma - Fe_2O_3$ ) nanoparticles. 2007.
- [16] M. Auffan et Al. Enhanced Adsorption of Arsenic onto Maghemite Nanoparticles. Langmuir 2008,24, 3215-3222.
- [17] S.E.O'Reilly, D. Strawn, D. Sparks. Residence Time Effect on Arsenate Absorption/Desorption Mechanism on Geothite.
- [18] <http://www.bvsde.paho.org/bvstox/fulltext/toxico/toxico-03a14.pdf>
- [19] J. Hu, G. Chen, I. Lo. Removal and recovery of Cr(VI) from wasterwater by maghemite nanoparticles. Water Research 39. Mayo 2005.

- [20] B.D.Cullity. Introduction to magnetic Materials. 2008.
- [21] C.P. Bean, J.D. Livingston. Superparamagnetism. Journal of applied physics. Abril 1959.
- [22] Termodinámica y Mecánica Estadística. W. Greiner, L. Niese, H. Stocker, 2009.
- [23] M. Knobel, W.C. Nunes, L.M. Socolovsky, E. De Biasi, J.M. Vargas, J.C. Denardin. Superparamagnetics and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2008.
- [24] E.F. Ferrari, F.C.S. da Silva, M. Knobel. Influence of the distribution of moments on the magnetization and magnetoresistance in granular alloys. Physical Review B. Septiembre 2007.
- [25] S. Qu, H. Yang, D. Ren, S. Kan, G. Zou, D. Li, M. Li. Magnetite nanoparticles prepared by precipitation from partially reduced ferric chloride aqueous solutions. Journal of Colloid and Interface Science 215, 1999.

- [26] I. Bruce et AL. Synthesis, characterization and application of silica-magnetite nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 284, 145-160, 2004.
- [27] C. Kittel. *Introduction to Solid State of Physics*. Seventh Edition, 1996.
- [28] [http://en.wikipedia.org/wiki/Shape\\_factor\\_X-ray\\_diffraction](http://en.wikipedia.org/wiki/Shape_factor_X-ray_diffraction)
- [29] P. Allia, M. Coisson, M. Knobel, P. Tiberto, F. Vinai. Magnetic hysteresis based on dipolar interactions in granular magnetic systems. *Physical Review B* 60, 1999.