SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS Y SU IMPLEMENTACIÓN COMO FERROFLUIDOS

JEANETH PATRICIA URQUIJO MORALES

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
INSTITUTO DE QUÍMICA
MEDELLÍN
2007

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS Y SU IMPLEMENTACIÓN COMO FERROFLUIDOS

JEANETH PATRICIA URQUIJO MORALES

TRABAJO DE INVESTIGACIÓN PARA ASPIRAR AL TITULO DE MAGISTER

DIRECTOR: PhD. ALVARO MORALES ARAMBURO
CODIRECTOR: PhD. HELEY CASANOVA

UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
INSTITUTO DE QUÍMICA
MEDELLÍN
2007

NOTA DE ACEPTACIÓN

_____

_____

_____

_____

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN I

1 FUNDAMENTOS TEORICOS 14

1.1 DISPERSIONES COLOIDALES Y ESTABILIDAD COLOIDAL 14
1.1.1 OBTENCIÓN DE LAS PARTÍCULAS COLOIDALES. 15
1.1.2 MOVIMIENTO BROWNIANO 16
1.1.3 TIPOS DE ESTABILIDAD COLOIDAL 16
1.1.4 LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA 17
1.1.5 FUERZAS DE REPULSIÓN Y FUERZAS DE ATRACCIÓN EN LA ESTABILIDAD COLOIDAL 19
1.1.6 ESTABILIZACIÓN ELECTROSTÁTICA: 23
1.1.7 ESTABILIZACIÓN ESTÉRICA: 24

1.2 CARACTERÍSTICAS SUPERFICIALES DE LOS ÓXIDOS DE CATIONES METÁLICOS 26
1.2.1 SOLVATACIÓN DE LAS PARTÍCULAS 28
1.2.2 ADSORCIÓN DE POLÍMEROS EN ÓXIDOS METÁLICOS 29

2 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS FERROFLUIDOS 31

2.1 ESPECTROSCOPÍA MÖSSBAUER [19,20] 31
2.1.1 ABSORCIÓN RESONANTE DE RADIACIÓN 31
2.1.2 EFECTO MÖSSBAUER 33
2.1.3 INTERACCIONES HIPERFINAS 34
2.1.4 CORRIMIENTO ISOMÉRICO (IS) 34
2.1.5 DESDOBLAMIENTO CUADRUPOLAR ELÉCTRICO QS, 36
2.1.6 INTERACCIÓN MAGNÉTICA HIPERFINA H_{HF} 37
2.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO [21,22] 39
2.2.1 ORIGEN DEL ESPECTRO DE INFRARROJO 39
2.3 DIFRACCION DE RAYOS X [23,24] 42

3 SÍNTESIS DE LOS FERROFLUIDOS DE MAGNETITA 45

3.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS 45
3.2 MONTAJE EXPERIMENTAL 46
3.3 MÉTODO DE SÍNTESIS 47

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN 49

4.1 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER. 49
4.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO 55
4.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X 59
4.3.1 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO PROMEDIO DE CRISTALITO PARA LAS MUESTRAS M0, M2.5 Y M6 63
4.4 TERMOGRAVIMETRIA 64
4.5 DISPERSIÓN DE LUZ 66
4.5.1 ANÁLISIS DE DISPERSIÓN DE LUZ PARA LAS MUESTRAS SINTETIZADAS EN PRESENCIA DEL POLÍMERO NATURAL 68
4.6 SEM Y TEM 69

5 CONCLUSIONES 71

6 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 74

LISTA DE TABLAS

TABLA 1.1. TIPOS DE DISPERSIONES COLOIDALES 14

TABLA 4.1. PARÁMETROS MÖSSBAUER PARA LAS MUESTRAS M0, M2.5, M4, M6, M10 Y MP. 51

TABLA 4.2. BANDAS DE INFRARROJO EN CM^{-1} PARA LAS MUESTRAS M0, M2.5, M6 Y POLÍMERO.....56

TABLA 4.3. PARÁMETROS DE RAYOS X PARA LAS MUESTRAS M0, M2.5, M6, MP Y PARA EL POLÍMERO EMPLEADO COMO ESTABILIZANTE. 61

TABLA 4.4. COMPARACIÓN ENTRE LOS ÁNGULOS PARA LOS PICOS DE RAYOS X PARA UNA MAGNETITA ESTÁNDAR Y LOS PICOS ENCONTRADOS PARA LAS MUESTRAS M0, M25 Y M6.....62

TABLA 4.5. TAMAÑO PROMEDIO DE CRISTALITO EN NANÓMETROS DETERMINADO CON LA FORMULA DE SCHERRER 63

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA ESTRUCTURA DE LA DOBLE CAPA ELÉCTRICA.....18

FIGURA 1.2. ENERGÍA DE INTERACCIÓN V_T COMO FUNCIÓN DE LA DISTANCIA 22

FIGURA 1.3. ENERGÍA DE INTERACCIÓN V_T COMO FUNCIÓN DE LA DISTANCIA, PARA DIFERENTES CARACTERISTICAS DEL MEDIO DE DISPERSIÓN 23

FIGURA 1.4. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL MECANISMO DE ESTABILIZACIÓN ESTERICA POR UN POLÍMERO COMPUESTO 25

FIGURA 1.5. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LAS CAPAS DE SOLVATACIÓN DE UNA SUPERFICIE SÓLIDA.....28

FIGURA 1.6. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE LA ESTABILIZACIÓN DE PARTÍCULAS DE MAGNETITA CON ÁCIDO OLEICO.....30

FIGURA 2.1. ABSORCIÓN RESONANTE DE RADIACIÓN 31

FIGURA 2.2. PERFIL DE LAS ENERGÍAS DE EMISIÓN Y ABSORCIÓN, SE MUESTRA EL ÁREA DE RESONANCIA SOMBREADA. 32

FIGURA 2.3. CORRIMIENTO ISOMERICO PARA LA FUENTE Y EL ABSORBENTE.....34

FIGURA 2.4. DESDOBLAMIENTO CUADRUPOLAR.....37

FIGURA 2.5 INTERACCIÓN MAGNÉTICA HIPERFINA 38

FIGURA 2.6. ENLACES MOLECULARES REPRESENTADOS COMO RESORTES 40

FIGURA 2.7. MODOS VIBRACIONALES PARA LA MOLÉCULA DE CO_2 41

FIGURA 2.8. REPRESENTACIÓN DE BRAGG PARA LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....43

FIGURA 3.1. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL MONTAJE EXPERIMENTAL PARA LA SÍNTESIS DE FERROFLUIDOS 47

FIGURA 4.1. ESPECTROS MÖSSBAUER DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS EN PRESENCIA DE UN POLÍMERO ESTABILIZANTE AL 0, 2.5, 4, 6 Y10 %W/W CON SUS RESPECTIVAS DISTRIBUCIONES..... 53

FIGURA 4.2. MAGNETITA SINTETIZADA EN PRESENCIA DE POLIACRILATO DE SODIO AL 2.5%W/W 55

FIGURA 4.3. ESPECTROS DE INFRARROJO PARA LAS MUESTRAS POLÍMERO, M0, M2.5 Y M6..... 56

FIGURA 4.4. ESPECTROS DE RAYOS X DE LAS MUESTRAS M0, M2.5 M6 Y DEL POLÍMERO EMPLEADO EN LA ESTABILIZACIÓN 60

FIGURA 4.5. TERMOGRAMAS PARA M0, M2.5 Y M10..... 65

FIGURA 4.6. ESPECTROS MÖSSBAUER Y DE DISPERSIÓN DE LUZ PARA MUESTRAS SIN SURFACTANTE, CON TWEEN 80 Y DDBS 67

FIGURA 4.7. ESPECTRO MÖSSBAUER Y DE DISPERSIÓN DE LUZ PARA LA MAGNETITA OBTENIDA EN PRESENCIA DEL POLÍMERO NATURAL 68

FIGURA 4.8. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULA POR DISPERSIÓN DE LUZ PARA LAS MUESTRAS M2.5 Y M6..... 69

FIGURA 4.9. IMAGEN SEM DE LA MAGNETITA SINTETIZADA SIN SURFACTANTE..... 70

FIGURA 4.10. IMAGEN TEM DE LA MAGNETITA OBTENIDA EN PRESENCIA DEL POLÍMERO NATURAL 70

INTRODUCCIÓN

Los óxidos de hierro han tenido gran importancia desde tiempos inmemoriales en el desarrollo social y tecnológico del hombre. De ellos hay un gran número de aplicaciones en diferentes campos, donde el más común en las primeras épocas de su utilización fue su empleo como pinturas. Procesos comunes como la oxidación del hierro y de estructuras que lo contienen, han impulsado un basto número de investigaciones que buscan conocer con mayor profundidad las propiedades y el desempeño de estos óxidos en los procesos de corrosión.

El desarrollo de nuevos campos tecnológicos ha dado pie para que los óxidos de hierro sean objeto de estudio en aplicaciones de tecnología de punta y en el campo biológico. La utilización de algunos óxidos de hierro en la preparación de fluidos magnéticos ha traído nuevas aplicaciones de estos, entre las que se puede mencionar su empleo como tintas magnéticas, sellos magnéticos en motores, instrumentos para memoria óptica, giroscopios, unidades de refrigeración magnética, marcado y separación celular, medios de contraste en imaginología clínica, medio de transporte y liberación de medicinas e hipertermia con fluidos magnéticos [1,2]. Estas ultimas aplicaciones están comprendidas en la tecnología de transporte magnético (TTM) (Magnetic carrier technology, MCT), empleada en sus inicios para el tratamiento de aguas residuales [3], la cual consiste en el uso de ferrofluidos o fluidos magnéticos para su utilización como medio de contraste en imaginología clínica y para transportar compuestos de interés a sitios específicos entre otras aplicaciones.

Los ferrofluidos constan de nanopartículas magnéticas dispersadas en un medio portador líquido (acuoso u orgánico en algunos casos) y deben poseer tanto propiedades magnéticas como de fluido. Las partículas magnéticas por si solas no son adecuadas para transportar medicamentos, debido a sus limitaciones para controlar la cantidad de droga que ellas transportan y su tasa de liberación. Para superar estos inconvenientes, las partículas magnéticas pueden ser recubiertas con un polímero biodegradable que sirve de soporte a drogas farmacéuticas o a compuestos biológicamente activos. El ferrofluido se dirige por medio de un campo magnético externo hacia los tejidos de interés, donde las sustancias soportadas o adsorbidas se liberan en una tasa controlada a medida que se da la degradación del polímero. [1, 3]

Para que un ferrofluido consistente en núcleos magnéticos con corazas poliméricas, pueda ser empleado en el transporte de compuestos a sitios blanco

para aplicaciones biológicas, debe poseer determinadas propiedades. Entre ellas tenemos el poseer partículas superparamagnéticas en suspensión de muy pequeño tamaño (<1.4 µm, con núcleos magnéticos menores de 20 nm) para permitir la distribución capilar uniforme al sitio blanco, una apropiada repuesta magnética a campos externos locales y gradientes a tasas de flujo encontrados en sistemas biológicos. Los materiales empleados para el recubrimiento y la estabilización de las partículas magnéticas también deben tener algunas propiedades importantes como habilidad para transportar sustancias químico-terapeuticas en las dosis adecuadas, biodegradabilidad, tasa controlable o predecible de liberación de la droga en el sitio deseado, propiedades superficiales que permitan máxima biocompatibilidad y mínima antigenicidad, alta compatibilidad con los medicamentos empleados y que sus productos de descomposición posean mínima toxicidad [3,4]. Además las nanopartículas deben estar dispersas en un medio portador líquido, apto para sistemas biológicos y estas monodispersiones deben ser bastante estables, para evitar la agregación de las partículas [2]

Entre las sustancias empleadas como núcleos magnéticos se encuentra la magnetita. Esta es conocida desde hace varios siglos, donde se han aprovechado ampliamente sus características magnéticas y conductoras. Además es una sustancia adecuada para implementarla como partículas magnéticas, debido a su baja toxicidad (LD_{50} en ratas: 400mg/Kg) y a que es tolerada por el organismo humano [3]. Además de la magnetita se encuentran reportes de ferrofluidos que emplean nanopartículas de maghemita y hematita [5].

Un aspecto crucial en la preparación de los ferrofluidos es el buscar un medio que aporte una adecuada estabilidad a la suspensión de partículas coloidales. Esta estabilidad puede lograrse por medio de dos mecanismos: modificando la superficie con un surfactante adsorbido en la superficie de la partícula compuesta (núcleo/coraza) que cree una repulsión entrópica capaz de vencer la atracción de van der waals y la atracción dipolar magnética entre las partículas [1,2] y/o la formación de una carga superficial neta y una doble capa eléctrica de espesor adecuado que evite la agregación de las partículas al crear repulsión electrostática entre ellas. Además de aportar estabilidad al sol, el recubrimiento polimérico también puede aportar estabilidad química a los núcleos de magnetita, evitando su oxidación acelerada.

Existe una amplia gama de sustancias empleadas en el recubrimiento de partículas magnéticas para su aplicación en TTM. Entre las reportadas en la literatura se encuentran polímeros biodegradables como el dextrano, la albumina y el almidón [6]. También se encuentran polímeros de la familia de los polialquilcianoacrilatos como el poli etil-2-cianoacrilato, con monómeros muy

reactivos y que polimerizan fácilmente en diferentes medios incluyendo el acuoso [3], poli(ácido láctico)(poly(DL-Lactide) y poly(DL Lactide-co-glycolide) [7,8]

Además de la utilización de polímeros biodegradables, se ha reportado en la literatura la obtención de partículas usadas en la preparación de ferrofluidos que constan de núcleos magnéticos recubiertos por una coraza de silica amorfa. Debido a la reactividad de los grupos silanol superficiales, este tipo de partículas pueden enlazar compuestos con actividad biológica o con grupos funcionales con diferentes propiedades, como por ejemplo sustancias fluorescentes [2, 9,10].

Las nanopartículas magnéticas pueden ser obtenidas por diferentes rutas sintéticas. Una de las más comunes es la obtención de magnetita por el método de coprecipitación química a partir de una mezcla de sales de hierro 2^+ y 3^+ en medio altamente alcalino[1,4]. Existen también reportes de partículas obtenidas por síntesis en fase orgánica, por descomposición térmica de una solución alcalina de un quelato de Fe(III) en presencia de hidracina, por descomposición sonoquímica de una sal de hierro (II) seguida por tratamiento térmico, a partir de acetilacetonato de Fe (III) a altas temperaturas en presencia de fenil éter, alcohol, ácido oleico y oleyamina [4] y por Sol-Gel, donde las partículas cristalizan a partir de un gel de hidróxido de hierro (III) [3]

El recubrimiento polimérico es obtenido, en general por el método de polimerización en emulsión, con una polimerización aniónica de los monómeros en fase acuosa, iniciada por los grupos OH- derivados de la disociación del agua y terminada por la adición de un catión a la solución.[2,3,7].

Un recubrimiento homogéneo con silica amorfa puede lograrse por el método Stöber, que comprende la hidrólisis y policondensación de tetraetosilano (TEOS) bajo condiciones alcalinas en etanol. Este recubrimiento puede también lograrse por medio de una síntesis en microemulsión en la cual micelas o micelas inversas son usadas como mini reactores para controlar el recubrimiento [2,9,10].

En la literatura analizada, las partículas magnéticas, las sustancias que las recubren y los ferrofluidos como tal son caracterizados estructural, magnética y coloidalmente por difracción de rayos X, Microscopia de transmisión electrónica, medidas de potencial Z, curvas de magnetización, espectroscopia de infrarrojo y espectroscopia Mössbauer, además de algunos análisis reportados de calorimetría y estudio de adsorción en superficies.

Estas técnicas analíticas muestran que las partículas que constituyen los ferrofluidos encontrados en la literatura son de pequeño tamaño, para todas las rutas sintéticas empleadas. Además las soluciones coloidales son monodispersas cuando el recubrimiento polimérico es de un espesor tal que las partículas magnéticas se encuentren totalmente recubiertas, pero la concentración del polímero no sea muy alta, porque en este caso las partículas magnéticas estarán totalmente embebidas en una matriz polimérica. En el caso contrario, donde la concentración de polímero es muy baja, las partículas magnéticas tienden a agregarse.

Cuando el recubrimiento consiste de silica amorfa, las partículas magnéticas tienden a agregarse si el recubrimiento es pobre. Además cuando se logra un recubrimiento uniforme y de espesor adecuado este puede estabilizar las nanopartículas de magnetita en dos formas: primero, las protege de la interacción dipolar a través de la coraza de silica, ya que la atracción decrece proporcionalmente al espesor de la coraza y en segundo lugar, lleva cargas a las partículas magnéticas, mejorando las repulsiones coulombicas de las nanopartículas. De esta manera la interacción magnética dipolar puede ser muy apantallada. Esto se ve con el cambio en el potencial Z de las partículas sin recubrir (10 mV) y las partículas recubiertas (-42.2 mV) a un pH determinado [2]. Las partículas sin recubrir presentan comportamiento superparamagnético y además mayor magnetización de saturación que las partículas compuestas. Cuando el recubrimiento es polimérico se puede observar que las partículas magnéticas tienen mayor área superficial que las partículas con recubrimiento polimérico, posiblemente debido a la estructura menos porosa del polímero.

Dependiendo del método de síntesis y las condiciones de reacción, las partículas magnéticas que se van a emplear en la preparación de los ferrofluidos pueden obtenerse de tamaños que van desde los 3 nm de diámetro, hasta los 80 nm de diámetro, dependiendo de las características de reacción, el medio de dispersión y el surfactante empleado en la estabilización de las partículas magnéticas [2,3,7].

Este trabajo de investigación está dirigido a la obtención de partículas nanométricas de magnetita y su utilización en la preparación de fluidos magnéticos con posibles aplicaciones biológicas. Para lograr este propósito se realizaron síntesis por coprecipitación, bién establecidas en la literatura, con las modificaciones desarrolladas para los sistemas particulares estudiados. Se obtuvieron las partículas magnéticas puras y en presencia de polímeros biodegradables. Para evaluar los resultados de la síntesis se usaron técnicas de caracterización tales como, espectroscopia Mössbauer, difracción de rayos X(DRX), espectroscopia infrarroja con transformadad de Fourier(FTIR), termogravimetria(TGA), microscopia electrónica de transmisión(TEM), dispersión

de luz laser y potencial Z. Estas técnicas arrojaron como resultados principales la obtención del ferrofluido propuesto, con tamaño de las partículas magnéticas del orden de 10 nm y con un recubrimiento polimérico biodegradable

1 FUNDAMENTOS TEORICOS

1.1 DISPERSIONES COLOIDALES Y ESTABILIDAD COLOIDAL

Las dispersiones coloidales son una clase especial de mezcla heterogénea en la cual pueden diferenciarse dos fases, una fase dispersa y un medio de dispersión. Ambas fases pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas. Los coloides pueden clasificarse en una primera aproximación según la naturaleza del medio de dispersión y la fase dispersa, obteniéndose ocho tipos de dispersiones coloidales como se muestra en la tabla 1.1. [11].

Tabla 1.1. Tipos de dispersiones coloidales

Fase dispersa	Medio de dispersión	Nombre	Ejemplo
Sólido	Gas	Aerosol	Humos
Sólido	Líquido	Sol	Sol de oro
Sólido	Sólido		Vidrio Pigmentado
Líquido	Gas	Aerosol	Niebla
Líquido	Líquido	Emulsión	Leche
Líquido	Sólido	Gel	Gelatina
Gas	Líquido	Espuma	Crema batida
Gas	Sólido		Piedra pómez

La fase dispersa constituye la fase en menor cantidad y esta compuesta por partículas de diámetros que van de 1 nm a 1 µm. Esta, por lo tanto, puede componerse de moléculas de altas masa moleculares, como por ejemplo proteínas y polisacáridos, partículas pequeñas monocristalinas o agregados de partículas de pequeño tamaño. Este rango es bastante flexible, ya que partículas de mayores diámetros también pueden formar dispersiones coloidales.

Si las partículas que componen la fase dispersa son sólidas, pueden ser obtenidas a partir de procesos de molienda o triturado de partículas de tamaño mayor, por medio de una reacción química hacer crecer partículas de tamaño pequeño o por cristalización de un solvente puro. A este tipo de dispersiones coloidales, donde la

fase dispersa es un sólido y la fase dispersante es un liquido se le denomina sol o suspensión coloidal (ver tabla 1.1).

Las suspensiones coloidales pueden a su vez dividirse en dispersiones liofílicas y liofóbicas dependiendo de la posibilidad de interacción del medio de dispersión con los átomos que constituyen las partículas coloidales. Los coloides liofílicos son aquellos donde el medio disperso exhibe gran afinidad por el medio de dispersión y, por esto, las partículas coloidales se ven solvatadas y la energía de solvatación se hace un parámetro relevante que permite lograr un coloide termodinámicamente estable. Debido a esta gran afinidad, el proceso de dispersión es espontáneo y altamente estable. Por el contrario, los coloides liofobos son aquellos donde se presenta muy poca atracción entre la fase dispersa y el medio dispersante, son termodinámicamente inestables [12].

Debido a que las partículas involucradas en las dispersiones coloidales son de diámetro microscópico, el área de contacto entre las partículas dispersadas y el medio de dispersión es relativamente grande. La energía asociada con la creación de la interfaz partícula-medio es significativa y por esto, los efectos superficiales son muy importantes para la estabilidad de los sistemas coloidales.

Si se asume que las partículas son de forma esférica, el área superficial especifica S, puede ser calculada con la siguiente relación:

$$S = \frac{3}{(d.r)}$$

Con d, la densidad de la muestra y r el radio promedio de partícula

1.1.1 Obtención de las partículas coloidales.

Los soles pueden prepararse empleando métodos de dispersión, donde partículas de gran tamaño son dividas en unidades más pequeñas en el rango coloidal. También pueden obtenerse por medio de métodos de condensación. Estos involucran solubilización y reprecipitación, condensación de un vapor y reacción química. La primera categoría comprende la disolución de una sustancia en un medio donde es altamente soluble y posteriormente se adiciona en un medio donde es insoluble (cambio de solvente), induciendo la reprecipitación. En la segunda categoría se encuentra la condensación de partículas pequeñas a partir de vapor sobresaturado. Además de las anteriores rutas, los métodos que

comprenden reacciones químicas, como la oxido-reducción o la metátesis son ampliamente empleados en la preparación de soles. Con estos métodos se pueden obtener partículas usualmente pequeñas y un control de tamaño de partícula mayor [13,14].

Como se verá más adelante, la preparación de soles de óxidos u oxihidróxidos de metales de transición se lleva a cabo generalmente por la hidrólisis y posterior condensación de los cationes metálicos en solución.

1.1.2 Movimiento browniano

El movimiento de partículas pequeñas cambia continuamente de dirección debido a los choques constantes que estas experimentan con otras partículas, con las moléculas del solvente o las paredes del recipiente que contiene la solución coloidal. Este movimiento es aleatorio y es denominado movimiento browniano en honor del botánico que lo observó inicialmente. El movimiento Browniano es evidente para partículas de tamaños microscopicos. Einstein planteó que existe una semejanza entre el movimiento Browniano y el movimiento hipotético de las moléculas en estado gaseoso de acuerdo a la teoría cinética de los gases. Debido al movimiento Browniano en la solución se crean gradientes de concentración que conducen a la migración de las moléculas desde una región de alta concentración a otra de baja concentración, fenómeno conocido como Difusión. El desplazamiento promedio x de las partículas esta relacionado con el coeficiente de difusión D así:

$$x = (2Dt)^{1/2}$$

y

$$D = \frac{\kappa T}{3\pi\eta d}$$

Al medir D se pueden hallar tamaños moleculares, tamaños de partícula y masas moleculares de polímeros entre otros.

1.1.3 Tipos de estabilidad coloidal

Las partículas coloidales se ven fuertemente afectadas por el movimiento browniano, continuamente colisionan unas con otras y solo permanecerán como partículas individuales si esas colisiones no resultan en asociaciones permanentes. Los sistemas liofílicos son estables, pero un sistema liofobo solo

permanece como una dispersión estable si se evita la agregación por medio de uno de los siguientes mecanismos de estabilización (o ambos):

Estabilización electrostática: Las partículas adquieren una carga eléctrica superficial, positiva o negativa, que hace que se repelan cuando se acercan

Estabilización estérica: Las partículas liofobas son recubiertas con moléculas liofilicas (o con moléculas superficialmente activas) las cuales, por si mismas, previenen su acercamiento.
Más adelante se ampliará este tema.

1.1.4 La doble capa eléctrica

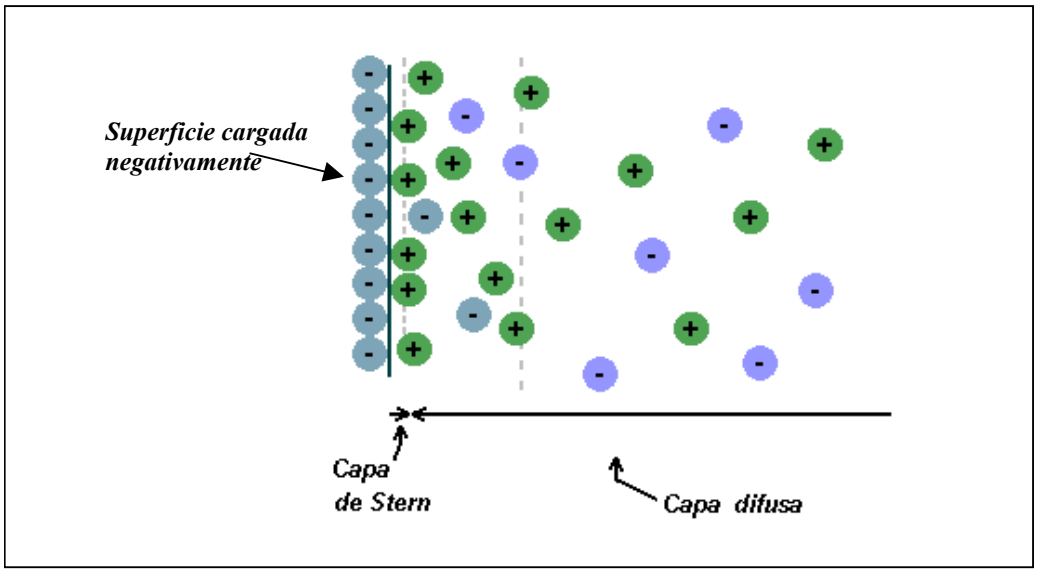
Los agregados en general adquieren una carga superficial debido a los defectos cristalinos presentes en las partículas que las conforman, o tratándose de monocristales, en defectos propios de ellos. Además en presencia de un medio polar pueden ionizarse, dando lugar a cargas superficiales. Cuando estas partículas son suspendidas en un medio adecuado, algunos de los iones presentes tienden a adsorberse, dependiendo de su característica eléctrica, en la superficie de las partículas produciendo un balance en las cargas. Para explicar esto más detalladamente, supongamos una partícula coloidal cargada negativamente inmersa en un medio electrolítico (figura 1.1). Los iones positivos (contraiones), formaran una capa fuertemente adsorbida en la superficie de la partícula. Esta capa es llamada la capa de Stern. Los iones positivos que no pueden ser adsorbidos aunque sean atraídos por la partícula negativa, debido a la repulsión ejercida por la *Capa de Stern* y por otras partículas positivas, se ubican en las cercanías de la partícula, como una atmósfera cargada, formando la denominada *Capa Difusa* que es por lo general del orden de algunas décimas de nanómetros. Esta tendrá una alta concentración de contraiones en la cercanía de la superficie coloidal, que decrecerá gradualmente con la distancia, hasta alcanzar un equilibrio con la concentración de iones negativos y positivos en el seno de la solución. La capa fuertemente adsorbida (la capa de Stern) y la capa difusa constituyen la llamada Doble Capa Eléctrica, o capa doble de Helmholtz. El espesor de esta capa dependerá de la concentración de los iones en solución y de su naturaleza [12,15].

Debido a que la partícula coloidal esta cargada superficialmente, se genera un potencial eléctrico que disminuye linealmente a través de la capa de Stern y exponencialmente a través de la capa difusa, aproximándose a cero en la frontera imaginaria de la doble capa. Este potencial es denominado *potencial superficial*,

su magnitud es de algunos milivoltios y dependerá de la carga superficial y del espesor de la doble capa eléctrica.

Otro concepto de interés es el *potencial Zeta* (ζ) el cual esta relacionado con la movilidad de la partícula cargada. Este es el potencial eléctrico en el punto donde termina la capa de Stern y empieza la capa Difusa. Esta frontera se denomina el plano de deslizamiento ya que si la partícula es colocada en un campo eléctrico, ella se desplazará en la dirección del campo o contrario a él según el signo de su carga, llevando consigo la capa de contraiones fuertemente adherida, pero no así, la capa difusa, débilmente atraída por la partícula. Este plano de deslizamiento es, por lo tanto la frontera entre la partícula en movimiento y el medio de dispersión.

Figura 1.1. Representación esquemática de la estructura de la doble capa eléctrica



El comportamiento electrocinético de las partículas coloidales dependerá del Potencial Zeta o Potencial electrocinético y este a su vez depende de la carga eléctrica de la doble capa. Este es un calificativo que se aplica a cuatro fenómenos que aparecen cuando se intenta arrancar de una superficie la parte móvil de la doble capa eléctrica. La existencia de la doble capa eléctrica, trae como consecuencia 4 efectos electrocinéticos: Electro-ósmosis, potencial de flujo, electroforesis y potencial de sedimentación.

La electro-ósmosis consiste en el desplazamiento del líquido a través de una membrana estacionaria porosa cargada, cuando se aplica un gradiente de potencial.

La electroforesis es el movimiento de las partículas cargadas respecto a un líquido estacionario, cuando se aplica un gradiente de potencial

El potencial de flujo es lo contrario a la electroósmosis y consiste en la creación de un gradiente de potencial cuando se hace fluir un líquido a lo largo de una superficie cargada estacionaria, como, por ejemplo, cuando se fuerza al líquido a través de un tapón poroso.

El potencial de sedimentación es contrario a la electroforesis y es la creación de un gradiente de potencial cuando se mueven las partículas cargadas en el seno de un medio líquido estacionario.

1.1.5 Fuerzas de repulsión y fuerzas de atracción en la estabilidad coloidal

Las partículas coloidales pueden interactuar mediante dos tipos de fuerzas. Las fuerzas repulsivas son ocasionadas por interacciones de naturaleza electrostática, debidas a la carga superficial de las partículas y al sobrelapamiento de las dobles capas eléctricas. Las fuerzas de atracción son de naturaleza de Van der Waals o fuerzas de London. Estas son fuerzas de corto alcance que tienen un efecto significativo a distancias menores a 1nm. Debido a esto parece poco probable que fuerzas de este tipo puedan ejercer una atracción grande entre las partículas coloidales que lleve a su agregación en presencia de fuerzas repulsivas débiles. La explicación a este comportamiento se encuentra en el hecho de que la interacción entre pares de partículas o moléculas pequeñas varia con la separación entre sus centros, R, de la forma $1/R^6$. Cuando se considera la interacción aditiva debida a todos los átomos que constituyen las partículas coloidales, esta decrece solo como $1/R^{12}$, haciéndose equiparable con las interacciones de tipo coulombico [13].

La estabilidad coloidal se explica a partir del balance entre las fuerzas de repulsión y de atracción experimentadas por las partículas coloidales. La teoría de la estabilidad de las dispersiones coloidales fue desarrollada simultáneamente por Verwey y Overbeek y Derjaguin y Landau y es conocida como teoría *DLVO*, estudia la estabilidad de soles liofobos según los cambios de energía libre que

tienen lugar cuando dos partículas coloidales se aproximan entre si. La teoría calcula la magnitud y la variación con la distancia de las fuerzas atractivas de Van Der Waals y las fuerzas repulsivas de origen coulombico, que ocurren cuando las partículas se acercan y sus dobles capas difusas se solapan.

La energía potencial proveniente de las repulsiones entre las dobles capas de dos partículas de radio *a* y con una doble capa de gran espesor es:

$$V_{repulsión} = + \frac{Aa^2 \zeta^2 e^{-s/r_D}}{R}$$

Donde A es una constante, ζ es el potencial zeta, R es la separación entre los centros de las partículas, s es la separación de las superficies de las dos partículas y r_D es el espesor de la doble capa eléctrica.

$$r_D = \frac{\varepsilon R T^{1/2}}{2\rho F 2 I b^{\phi}}$$

Donde I es la fuerza iónica de la solución, ρ es la densidad en masa y b^{Φ} = 1mol kg^{-1}.

Si, por el contrario, la doble capa eléctrica es delgada entonces la energía potencial será de la forma:

$$V_{repulsión} = + \frac{1}{2} Aa\zeta^2 \ln(1 + e^{-s/r_D})$$

Las fuerzas de Van Der Waals están siempre presentes y son atractivas entre partículas de la misma naturaleza. Para dos esferas idénticas de radio a cuyas superficies están separadas una distancia D (distancia de separación centro a centro $R = D + 2a$) la energía potencial atractiva será:

$$V_A = -\frac{A}{6}\left(\frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right)$$

Donde A es la constante efectiva de Hamaker para el sistema. Para dos objetos que interactúan en el vacío, la constante de Hamaker es:

$$A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2$$

Donde ρ_1 y ρ_2 son el número de átomos por unidad de volumen en cada objeto y C es el coeficiente del potencial de interacción de pares de átomos ($V = -Cr^{-6}$). Para partículas 1 en un medio 2, una expresión aproximada de la constante efectiva de Hamaker es:

$$A \approx (\sqrt{A_1} - \sqrt{A_2})^2$$

Para pequeñas distancias de separación (D/a <<1), una expresión aproximada para la energía de interacción será:

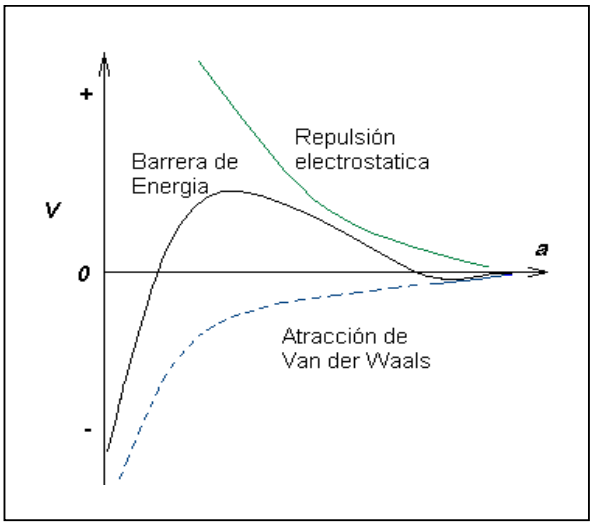
$$V_A = -\frac{A}{12}\left(\frac{L}{D} + 2\ln\frac{D}{L}\right)$$

Donde $L = a + 3D/4$

Las fuerzas de repulsión debidas a las interacciones de tipo electrostático entre las partículas coloidales lleva a una energía potencial positiva que decrece exponencialmente con la distancia, mientras las fuerzas de Van der Waals entre las partículas interactuantes, llevan a una energía potencial negativa que, como vimos anteriormente, decrece con la distancia de la forma $1/R^{12}$. La energía de interacción total de las partículas coloidales se obtiene con la adición de las contribuciones a la repulsión y la atracción, tal que $V_T = V_{atracción} - V_{repulsión}$.

En la figura 1.2 obtenemos V_T en función de la distancia entre los centros de las partículas que interactúan. El máximo de repulsión en la curva de interacción corresponde a una barrera de energía, que es la que debe ser superada durante una colisión de dos partículas para que se pueda dar la aglomeración. Después de salvarse esta barrera, la interacción neta es completamente atractiva y las partículas caen en una especie de trampa energética. A distancias muy grandes la energía de interacción total se acerca a cero, ya que la contribución atractiva y repulsiva son muy similares o insignificantes [17].

Figura 1.2. Energía de interacción V_T como función de la distancia

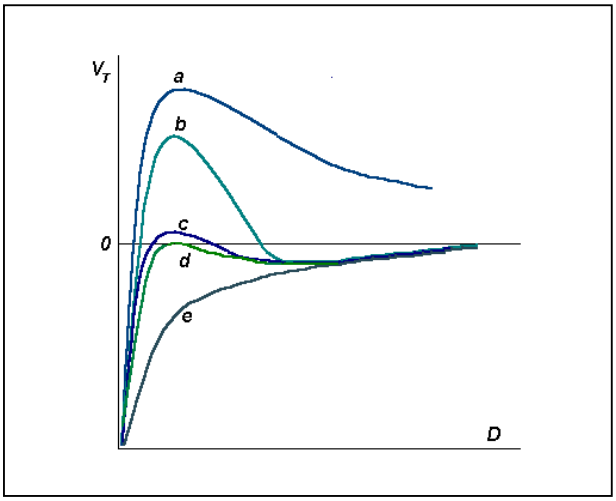


Dependiendo de las características de la dispersión pueden considerarse diferentes situaciones. En un primer caso, la superficie de las partículas puede estar fuertemente cargada en presencia de un electrolito diluido, de tal manera que el espesor de la doble capa eléctrica sea grande y por lo tanto la repulsión entre las partículas será bastante considerable y se prevendrá la agregación. La dispersión se mantendrá en un estado cinéticamente estable (figura *1.3a*)

Si por el contrario, la fuerza iónica es muy alta y la carga superficial neta es pequeña, la interacción será mayormente atractiva, lo que hace que el sistema se agregue rápidamente. (figura 1.3*e*)

para superficies altamente cargadas en la presencia de un electrolito concentrado, la energía total exhibe un pequeño mínimo anterior (mínimo secundario a la barrera de energía) (figura *1.3b*). Las partículas se repelen mutuamente a distancias cortas, pero pueden permanecer a una distancia de equilibrio dada que corresponde al mínimo secundario, sin flocular. A medida que la barrera energética disminuye, la dispersión se hace más inestable y la agregación se hace cada vez más factible. (figuras 1.3*c y 1.3d*)

Figura 1.3. Energía de interacción V_T como función de la distancia, para diferentes caracteristicas del medio de dispersión



Las partículas en un sol liofobo siempre tienden a agregarse y coagular, ya que aunque macroscópicamente en un principio el sol parezca bastante estable, este lo es solo en un sentido cinético y la coagulación se alcanzará al transcurrir un determinado tiempo. Para este tipo de suspensiones las partículas tienden a unirse para disminuir sus áreas interfaciales y su energía libre, por lo tanto esta fase dispersa es inestable termodinámicamente con respecto al sólido en volumen. Los soles liofobos estables tienen una velocidad de agregación muy lenta. Esta velocidad es determinada por la tasa de difusión de las partículas debido al movimiento Browniano y presentan estabilidad debido a la interacción de sus dobles capas eléctricas. La velocidad de agregación puede disminuirse considerablemente con la presencia de una sustancia estabilizadora creando una barrera de repulsión que evita la aproximación efectiva de las partículas.

Para poder obtener una dispersión coloidal estable, debe emplearse un mecanismo que ayude a la repulsión entre las partículas coloidales que debe ser mayor que la energía de atracción debida a la fuerza de Van der Waals. Hay dos métodos por los cuales la estabilización puede alcanzarse, la estabilización electrostática y estabilización estérica.

1.1.6 Estabilización Electrostática:

La superficie de las partículas coloidales puede adquirir una carga superficial que esta en algunos casos relacionada con las características fisicoquímicas del medio

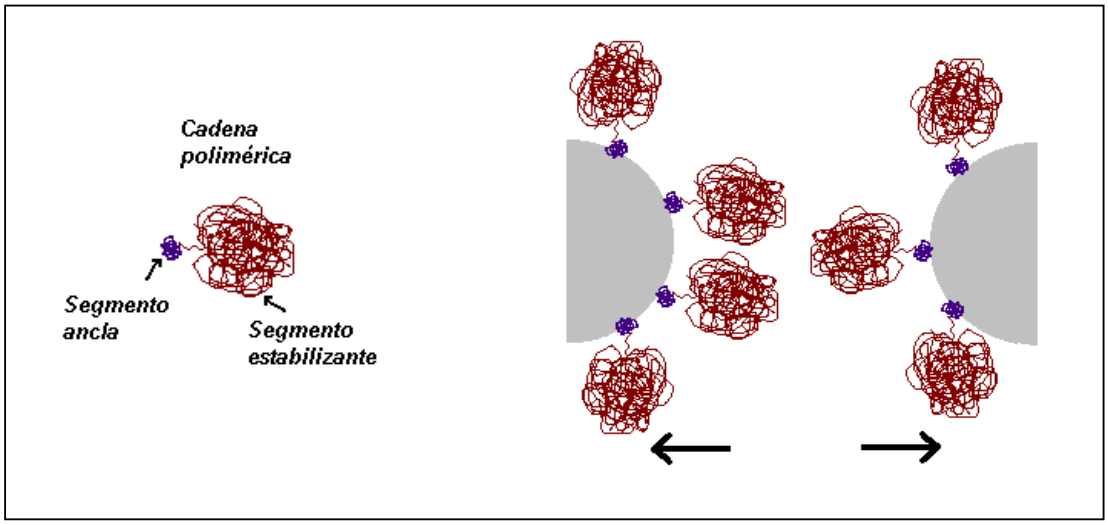
y que puede ser contrarrestada con iones disueltos presentes en el medio de dispersión, formando la doble capa eléctrica que a su vez puede interaccionar con las dobles capas de otras partículas en suspensión, creando una repulsión de largo alcance debida a interacciones de tipo coulombico que puede ser mayor en magnitud a la atracción por fuerzas de dispersión. Esta interacción repulsiva conlleva a la estabilidad de la dispersión coloidal y es denominada estabilidad electrostática. Un mayor espesor en la doble capa, permite una mejor estabilización.

1.1.7 Estabilización Estérica:

Es el mecanismo de estabilización donde la estabilidad es aportada por macromoléculas iónicas y no iónicas adsorbidas en la superficie de las partículas. Esta es quizás la técnica más antigua y tradicional empleada en la estabilización de partículas coloidales, especialmente óxidos metálicos dispersados para usarlos como tintas y pinturas.

Los homopolímeros (polímeros constituidos por unidades idénticas de monómeros) pueden ser usados en la estabilización de partículas coloidales con alguna efectividad, sobre todo si tienen afinidad por la superficie de la partícula, pero los mejores estabilizadores estericos están conformados por cadenas poliméricas, donde dos homopolímeros diferentes se encuentran enlazados. Uno de ellos es muy afín a la superficie de la partícula y altamente insoluble en el medio de dispersión y actúa como segmento de anclaje a la partícula del otro componente del “polímero compuesto” que es soluble en el medio de dispersión y directamente responsable de la estabilización. Esta cadena soluble se proyecta lejos de la superficie de la partícula dispersa, hacia la solución, de tal modo que durante un acercamiento de las partículas por efecto de la difusión, se repelan entre si debido al incremento en la energía libre, resultante del sobrelapamiento de las cadenas poliméricas. Esta repulsión también puede entenderse como el incremento de la presión osmótica en la solución que se encuentra entre las dos partículas recubiertas con el polímero estabilizante cuando se acercan significativamente.

Figura 1.4. Representación esquemática del mecanismo de estabilización esterica por un polímero compuesto



El segmento de polímero que actúa como ancla del resto de la cadena evita que cuando dos partículas se acerquen, se de la desorción del polímero para liberar la tensión generada. La tensión puede aun relajarse por el movimiento lateral de las cadenas estabilizantes para alejarse lo mayormente posible. Para que la estabilidad estérica sea óptima, las partículas deben estar completamente recubiertas por el polímero, de tal manera que las cadenas estabilizantes no puedan movilizarse lejos del sitio de interacción y también evitar que se cree enlaces entre partículas, con las cadenas poliméricas actuando de puente, induciendo la floculación. De este modo, la única manera de relajar la tensión generada por el acercamiento de las cadenas estabilizantes es el alejamiento de las partículas “recubiertas” (figura 1.4).

Los polielectrólitos y los surfactantes iónicos, que consisten de cadenas largas carbonadas con un grupo funcional polar en el extremo, pueden impartir estabilidad esterica y estabilidad electrostática al mismo tiempo. Ellos se adsorben más fuertemente a la superficie que los polímeros no cargados, ya que hay involucradas interacciones de tipo coulombico entre sitios de carga opuesta en la superficie de la partícula y el polímero.

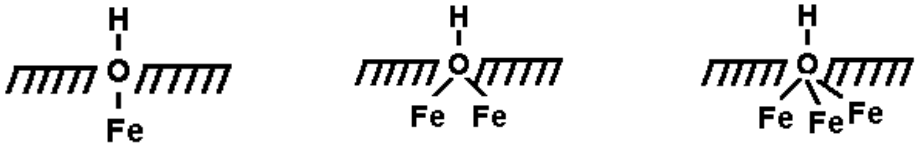
Las moléculas de surfactante, al tener una parte de su estructura con grupos polares y la otra con característica no polar, se adsorben a la superficie por medio de su extremo más afín a esta.

Aunque la energía de interacción entre un segmento de la cadena y de la superficie es muy pequeña, el polímero se adsorbe fuertemente debido a la gran cantidad de puntos de contacto. Por esto la afinidad de la macromolécula por la superficie aumenta generalmente con su masa molecular.

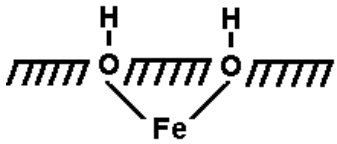
1.2 CARACTERÍSTICAS SUPERFICIALES DE LOS ÓXIDOS DE CATIONES METÁLICOS

Los óxidos sintetizados por técnicas secas presentan en su superficie cationes con menor coordinación que aquellos que se encuentran adentro del sólido [17]. Estos iones insaturados pueden comportarse como ácidos Lewis, ya que poseen orbitales moleculares desocupados que pueden reaccionar fácilmente con bases Lewis como el agua. Por lo tanto cuando los óxidos obtenidos en seco se exponen a ambientes húmedos, las moléculas de agua en vapor se quimiadsorben en la superficie de las partículas sólidas para completar la coordinación de los cationes.
En sistemas acuosos, las partículas de óxido se pueden coordinar con moléculas de agua o grupos hidroxilo provenientes de la disociación del agua que actúan como bases Lewis compartiendo su par electrónico libre. A su vez, las moléculas de agua quimiadsorbidas se pueden disociar y de esta forma la superficie de la partícula quedará recubierta de grupos hidroxilo coordinados con los cationes superficiales. La hidroxilación es un proceso bastante rápido que puede completarse en unas pocas horas.

Los grupos OH^- en la superficie pueden estar mono, di o tri coordinados con los cationes, dependiendo de la estructura y orientación de los cristales que conforman la partícula. Debido a esto la reactividad de los diferentes grupos hidroxilo varían mucho entre si.



Un cuarto tipo de grupo que puede ser formado en el proceso de adsorción es el geminal, donde dos grupos OH^- se encuentran enlazados a un átomo de hierro



Los complejos hidroxo superficiales M-OH ionizan en contacto con el H_2O, dando lugar a especies cargadas negativas o positivas, dependiendo del pH del medio. Estas especies cargadas son responsables de la carga superficial neta de las partículas de óxidos metálicos en medio acuoso.

$$\equiv M\text{-}O^- + H_3O^+ \iff \equiv M\text{-}OH + H_2O \iff \equiv M\text{-}OH_2^+ + HO^-$$

Estos grupos son muy reactivos y ya que poseen pares de electrones e hidrógenos disociables pueden reaccionar con ácidos y bases. Por esto los óxidos metálicos en medio acuoso se pueden comportar como sustancias anfóteras.

La densidad de carga superficial neta σ_0, se define como:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A}\left([\equiv M\text{-}OH_2^+] - [\equiv M\text{-}O^-]\right)$$

Donde ***A*** es el área superficial de las partículas (m^2l^{-1}), ***F*** es la constante de Faraday (96 500 C mol^{-1} y $[\equiv M\text{-}OH_2^+]$ y $[\equiv M\text{-}O^-]$ corresponden a las concentraciones de los sitios superficiales cargados.

Los equilibrios ácido-base que pueden plantearse para este sistema son:

$$\equiv M\text{-}OH_2^+ \iff \equiv M\text{-}OH + H^+$$

y por lo tanto, las constantes de acidez superficiales para estas reacciones serán:

$$\equiv M\text{-}OH \iff \equiv M\text{-}O^- + H^+$$

$$Ka_1 = \frac{[\equiv M\text{-}OH]\,[H^+]}{[\equiv M\text{-}OH_2^+]}$$

$$Ka_2 = \frac{[\equiv M\text{-}O^-]\,[H^+]}{[\equiv M\text{-}OH]}$$

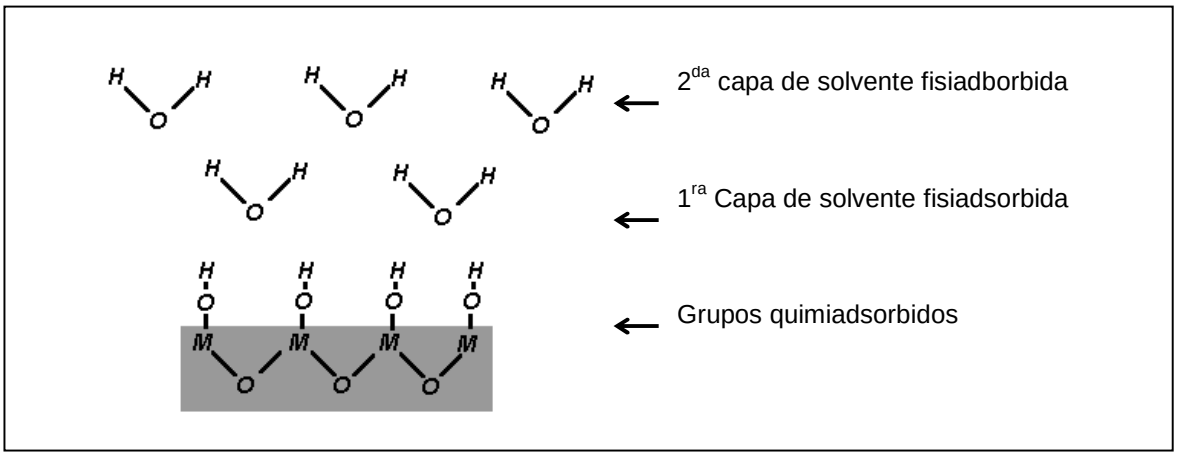
El pH al cual la carga superficial es cero es denominado punto de carga cero (PZC). Este punto es muy importante para estos sistemas, ya que pueden mostrar las características ácidas y la carga de la superficie. Para pH menores al PZC la carga superficial es positiva y si el pH es mayor que el PZC la carga superficial es negativa.

El PZC es característico del óxido, de la capacidad polarizante del catión, de la estructura del cristal, de la morfología de la partícula y la historia fisicoquímica del óxido.

1.2.1 Solvatación de las partículas

Cuando las partículas de óxidos se encuentran en medio acuoso, los grupos superficiales polarizados pueden desarrollar fuertes interacciones con las moléculas de agua presentes en la solución. Estas moléculas de agua se enlazan a los grupos superficiales por medio de puentes de hidrógeno, formando una capa de moléculas fisiadsorbidas. A esta primera capa se enlazan a su vez otras dos o tres capas de moléculas de agua igualmente por enlaces de hidrógeno, formando una estructura muy similar a la del agua sólida (figura 1.5). A medida que nos alejamos de la superficie, el orden de solvatacion disminuye, de tal manera que a cierta distancia de la superficie, el agua recobra sus características como liquido.

Figura 1.5. Representación esquemática de las capas de solvatación de una superficie sólida.



Estas capas de solvatación permiten a los iones H^+ y OH^- difundirse hacia la superficie del óxido. Como estos iones son responsables de la carga superficial y por lo tanto del potencial creado por esta, son denominados iones determinantes del potencial PDIs.

La carga superficial atrae por fuerzas electrostáticas a iones de signo contrario a ella (denominados contraiones) que se encuentren en la solución como iones espectadores y repele los iones de igual signo que se hayan presentes (Co-iones). La fuerza de estas interacciones depende de la naturaleza de los iones y de la superficie.

Los iones que tengan buena afinidad con la capa de solvatación pueden penetrar con más facilidad la capa de solvente, ya que ellos tienen tendencia a preservar el orden local en la zona. Si esta interacción es bastante grande, pueden verse muy atraídos por fuerzas electrostáticas y enlazarse a la superficie, formando en algunos casos verdaderos complejos de coordinación. Los complejos pueden ser según la fuerza de interacción de esfera externa (fisiadsorbidos) o de esfera interna (quimiadsorbidos).

Los iones de carga relativamente débil no penetran las capas de solvatación para llegar hasta la superficie de la partícula y solo pueden llegar al limite de la capa de Stern o plano de Helmholtz, formando parte de la capa difusa.

1.2.2 Adsorción de polímeros en óxidos metálicos

En nuestro caso particular, la formación de un ferrofluido, es importante considerar los aspectos involucrados en la adsorción sobre las partículas magnéticas de macromoléculas que actúan como estabilizadores de partículas liofóbicas, como la magnetita. Se pueden presentar dos casos en general: la absorción de un polímero no iónico y la absorción en la superficie de polímeros cargados, como polielectrolitos y surfactantes iónicos.

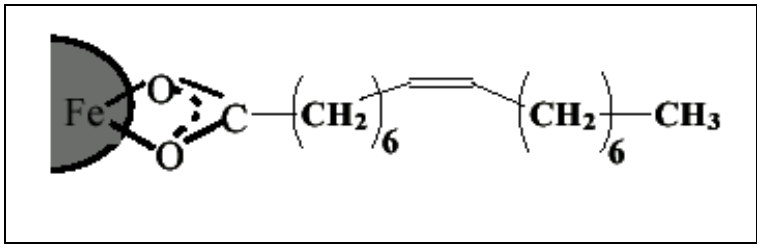
En el primer caso, las cadenas poliméricas pueden adsorberse en la superficie de la particula interaccionando con ella por medio de puentes de hidrógeno entre los grupos polares del polímero y los grupos hidroxilados o protonados de la superficie. Además debido a los múltiples sitios de interacción que se crean, el polímero puede adsorberse con mucha fuerza a la superficie. La fuerza de los enlaces de hidrógeno creados con el polímero dependerá de la tendencia de la superficie a solvatarse con las moléculas de agua del solvente, de tal manera que si la superficie tienen mayor propensión a la solvatación, la adsorción del polímero puede ser bastante débil.

La adsorción de polímeros cargados es mucho más fuerte que en el caso de los no cargados, debido a que se dan interacciones de tipo electrostático entre los

segmentos cargados de la cadena polimérica y la superficie. Debe tenerse en cuenta que la estabilidad de los óxidos metálicos coloidales por polímeros se verá influenciada por las mismas variables vistas en la sección anterior.

Las moléculas de surfactante poseen una cadena hidrocarbonada con un grupo polar en el extremo o cabeza de la cadena. Estas características permiten que este tipo de sustancias tengan algún grado de solubilidad tanto en medio no polar como polar. En presencia de una partícula de un oxido metálico, la cabeza polar interactuara electrostaticamente con la superficie cargada (figura 1.6) [18]. La adsorción de este tipo de moléculas también dependerá por lo tanto de la carga en la superficie y del signo de esta y, debido a que poseen un solo grupo que interactúa directamente con la superficie de las partículas, no se da puenteo entre estas.

Figura 1.6. Diagrama esquemático de la estabilización de partículas de magnetita con ácido oleico



2 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS FERROFLUIDOS

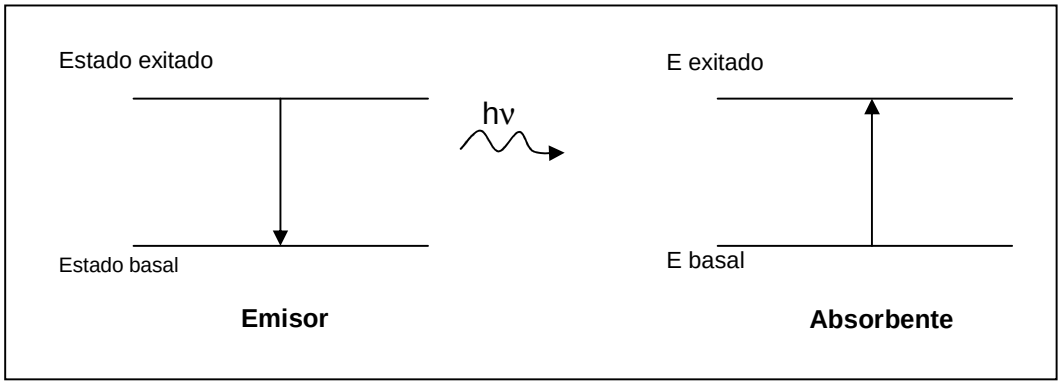
2.1 ESPECTROSCOPÍA MÖSSBAUER [19,20]

La espectrometría Mössbauer es una técnica de caracterización ampliamente utilizada en la determinación de compuestos que contienen hierro, para estudiar sus propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas. La espectroscopia Mössbauer fue desarrollada por el científico alemán Rudolf Mössbauer, quien en 1957, trabajando con isótopos radioactivos (^{191}Ir) descubrió el efecto que tomó su nombre. Algunos conceptos relacionados con el efecto Mössbauer son:

2.1.1 Absorción resonante de radiación

Cuando se excita un sistema cuántico, éste puede regresar a su estado basal emitiendo radiación electromagnética. Esta radiación emitida puede excitar un sistema similar y de está forma se puede implementar un método de medida por absorción. A este fenómeno se le conoce como absorción resonante de radiación. En la figura 2.1 se ilustra este efecto.

Figura 2.1. Absorción resonante de radiación



Para que se dé la absorción resonante, la energía Er perdida durante la emisión y absorción del fotón debe ser pequeña. Esta energía se pierde debido al retroceso del núcleo radiado para que se pueda dar la conservación de la energía y del momento.

Para que se dé la absorción en el sistema receptor es necesario que se recompense la energía perdida por el retroceso, ya sea imprimiéndole una velocidad al núcleo emisor.

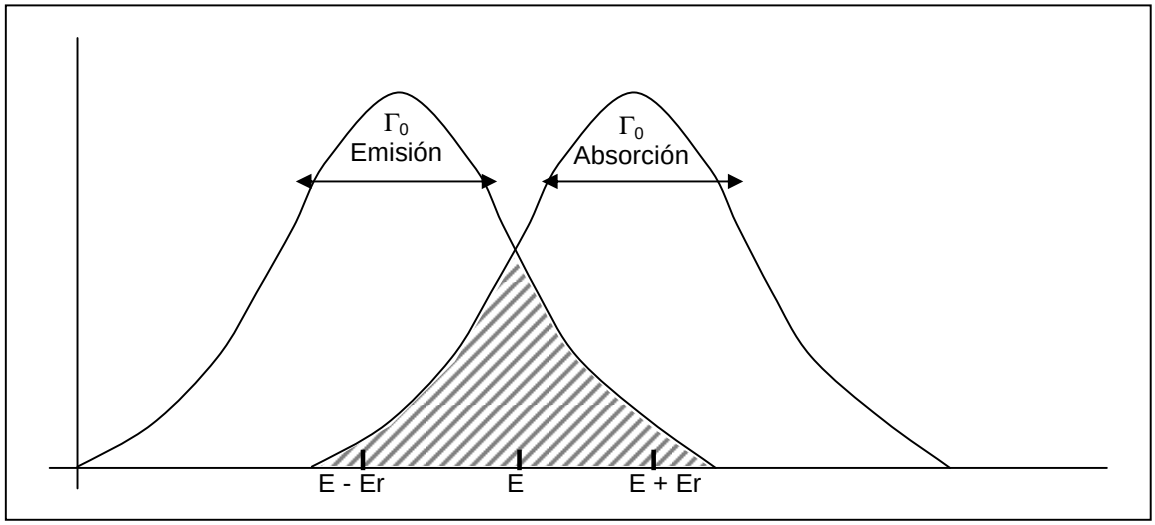
Los fotones emitidos y absorbidos presentan una distribución de energía de acuerdo a un perfil Lorentziano.

$$W(E) = \frac{(\Gamma_0/2)}{\left[(E - E_0)^2 - (\Gamma_0/2)^2\right]}$$

Donde Γ_o es el ancho y está dado por el principio de incertidumbre de Heisenberg, $\Gamma_o \tau = h/2\pi$ (h = constante de Planck). La distribución de energía puede ensancharse por efecto Doppler si se le imprime movimiento al núcleo.

La absorción resonante se dará si la energía perdida durante la emisión y absorción ΔEr es pequeña en comparación con la distribución de energía de la absorción y emisión (figura 2.2).

Figura 2.2. Perfil de las energías de emisión y absorción, se muestra el área de resonancia sombreada.



2.1.2 Efecto Mössbauer

Cuando se trata con radiación de alta energía, como son los rayos γ, se dificulta observar el efecto de la radiación resonante, ya que estas energías presentan un ancho de línea muy pequeño en comparación con la energía de retroceso. En el caso de los rayos γ el ancho de línea es del orden de 10^{-9} a 10^{-6} eV, mientras que la energía de retroceso es del orden de 10^{-1} eV.

En 1958 Rudolf Mössbauer, trabajando con ^{14}Ir, descubrió que el efecto resonante aumentaba cuando se disminuye la temperatura de la muestra. Esto no es lo esperado ya que al disminuir la temperatura el ancho de línea también debería disminuir. A partir de sus observaciones, Mössbauer postuló que para esta muestra una fracción considerable de rayos γ es emitida y absorbida sin pérdida de energía por retroceso.

En los sólidos, los núcleos que los constituyen se encuentran enlazados con una energía de enlace que está en un rango de 1 a 10 eV. Cuando se excita un núcleo y se desexcita para emitir radiación, la energía de retroceso es invertida en excitar las vibraciones de Red. Por la teoría de los Sólidos de Einstein, los sólidos son tratados como sistemas cuánticos y por lo tanto, los fonones deben tener energías que sean múltiplos enteros de la energía basal.

Si la energía de retroceso E_r es menor que la menor energía de excitación de red, existe la probabilidad de que la energía emitida se de sin pérdida de energía por retroceso. Esta probabilidad es la llamada fracción Mössbauer, depende del sólido y aumenta al decrecer la temperatura.

El efecto Mössbauer es por lo tanto *la absorción y emisión de rayos gamma por un núcleo ligado a un sólido sin transferencia o pérdida de energía por retroceso del núcleo*.

Posteriormente se descubrió que varios núcleos presentan este efecto, entre ellos el isótopo ^{57}Fe, que es un elemento de gran abundancia en la corteza terrestre. Se utilizó el efecto Mössbauer y su propiedad resonante para implementar una espectroscopía de caracterización y cuantificación llamada espectroscopía Mössbauer.

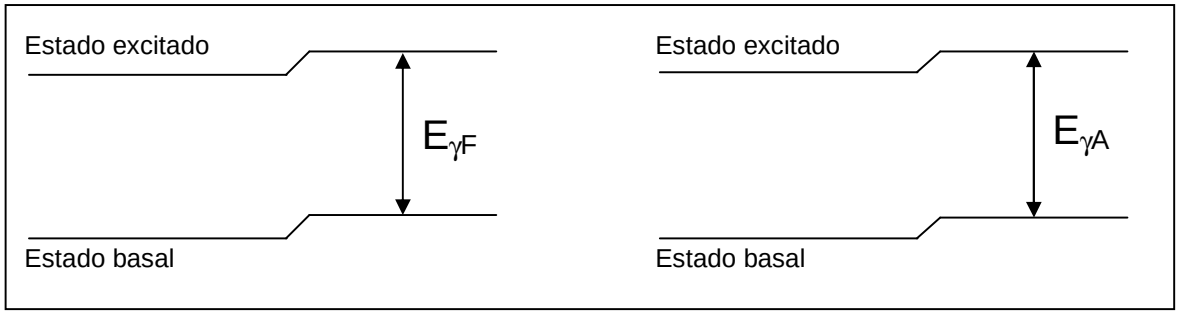
2.1.3 Interacciones hiperfinas

Las interacciones hiperfinas son las interacciones de carácter electromagnético que se presentan entre los núcleos y su ambiente, sobre todo se deben a interacciones de electrones vecinos con las distribuciones de carga del núcleo. Las principales interacciones son: la interación monopolar eléctrica, la interacción cuadrupolar eléctrica y la interacción dipolar magnética. Estas interacciones son determinadas por los parámetros hiperfinos que son el corrimiento isomérico IS; el desdoblamiento cuadrupolar QS y el campo magnético hiperfino $H_{hf.}$

2.1.4 Corrimiento isomérico (IS)

La interacción monopolar eléctrica es una interacción electrostática entre la distribución de carga del núcleo y los electrones que tienen una probabilidad no nula de encontrarse en la región del núcleo. Esta interacción produce un corrimiento de los niveles basales y excitados en la fuente y en el absorbente. Como estos dos se encuentran por lo general en diferentes ambientes químicos, entonces el corrimiento será diferente para ambos. En la figura 2.3 podemos ver el corrimiento isomérico para la fuente y el absorbente, $E_{\gamma F}$ y $E_{\gamma A}$ respectivamente.

Figura 2.3. Corrimiento isomerico para la fuente y el absorbente



Los núcleos Mössbauer de la fuente emiten energía $E_{\gamma F}$ al pasar del nivel excitado al basal y los núcleos del absorbente necesitarán absorber una energía $E_{\gamma A}$ para pasar del estado basal al excitado. El corrimiento isomérico será entonces $IS = E_{\gamma A} - E_{\gamma F}$ Se puede ver que si IS es mayor que cero entonces la E_{γ} emitida por la fuente no alcanza a ser la necesaria para que se dé la excitación de los núcleos del absorbente. Para solucionar esto debe darse movimiento a la fuente a una velocidad determinada para que por efecto Doppler se incremente la energía

de los rayos γ, para que esté en el rango del ancho de línea de excitación del absorbente.

Así, cuando la fuente está en movimiento, por efecto Doppler la energía de los rayos γ emitidos será:

$$E\gamma = E_0 + E_D$$

Donde

$E_0 = Energía\ de\ transición$

$E_D = Energía\ dada\ por\ la\ fuente\ con\ una\ velocidad\ v$

$E_D = \frac{E_0 v}{c}$ v es la velocidad de la fuente y c es la velocidad de la luz

En el cálculo matemático-físico del corrimiento isomérico toma en cuenta que el núcleo Mössbauer cambia de radio al pasar de un nivel basal a uno excitado. Se llega a una expresión para el corrimiento isomérico:

$$IS = \frac{4}{5}\pi Z_e^{\ 2} R\left(\frac{\Delta R}{R}\right)\int\left[\Psi_{m(0)}\right]^2 - \left[\Psi_{e(0)}\right]^2 .dr$$

Con

$$\Delta R = R_{ex} - R_{basal}$$

R_{ex} *radio nuclear del estado exitado*
R_{basal} *radio nuclear en el estado basal*
Ψ_m *función de onda en la fuente*
Ψ_e *función de onda en el absorbente*

Según esta ecuación, el corrimiento isomérico IS depende de la variación relativa del radio nuclear entre los estados fundamental y excitado y de la densidad de electrones -s en el núcleo, ya que son los únicos que tienen una posibilidad no nula de encontrarse dentro de la región nuclear. Aquí es importante el efecto de los electrones p y d que puedan apantallar los electrones s y hacer que disminuya la carga efectiva Z* del núcleo sobre estos electrones.
Si $\Delta R/R > 0$ entonces a mayor número de electrones s aumenta el corrimiento isomérico.

Si $\Delta R/R < 0$, a mayor número de electrones s será menor el corrimiento isomérico (más negativo). Este es el comportamiento típico de los núcleos isotópicos del ^{57}Fe.

El corrimiento isomérico también se ve afectado por el carácter covalente de los enlaces en una molécula, por el número de coordinación , por el carácter químico de los ligandos y el arreglo geométrico.

2.1.5 Desdoblamiento cuadrupolar eléctrico QS,

Un núcleo con un número cuántico de espín mayor que 1/2 tendrá una distribución de carga no esférica y por lo tanto tiene un momento cuadrupolar Q. Este momento cuadrupolar interactúa con un campo eléctrico no homogéneo causado por cargas extranucleares. El gradiente de campo eléctrico (EFG) es una medición de la no homogeneidad del campo eléctrico en la región nuclear y está representado como el tensor:

$$Vij = \frac{\delta^2 V}{\delta xi.\delta xj} \quad (xi, xj = x, y, z)$$

Estas nueve componentes pueden reducirse a tres tomando un sistema de coordenadas apropiado llamado el sistema de ejes principales, quedando unas componentes que serán Vxx, Vyy, Vzz relacionadas por la ecuación de Laplace

$$Vxx + Vyy + Vzz = 0$$

Así puedo describir mi EFG en función de dos parámetros: Vzz y el parámetro de asimetría η

Considerando que

$$\eta = \frac{Vxx - Vyy}{Vzz} \ , \ |Vzz| > |Vyy| > |Vxx| \ \text{ y}$$

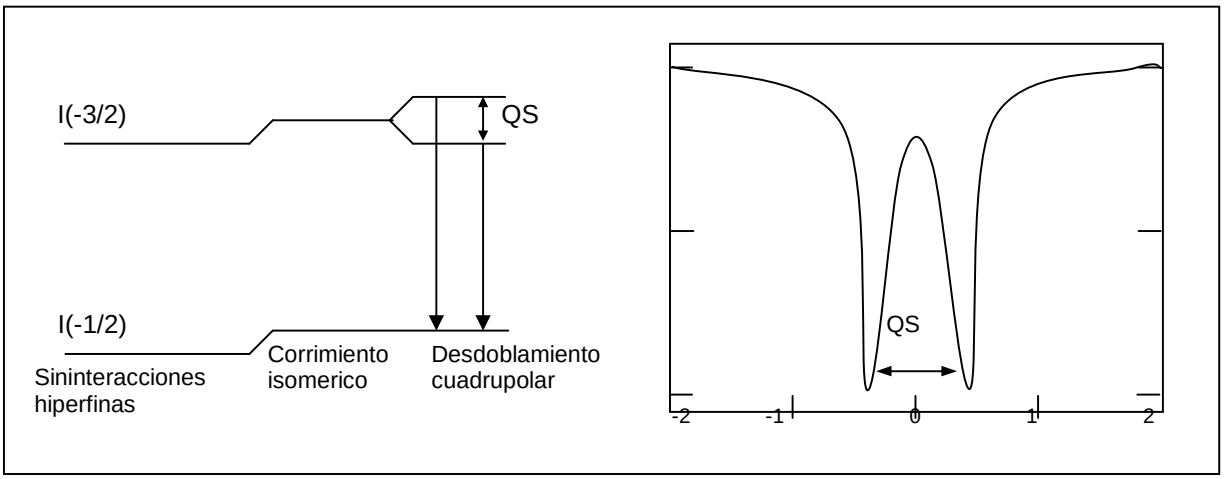
El efecto de una distribución de carga que rodea el núcleo sobre el campo eléctrico se determina por el gradiente de campo eléctrico. Hay dos contribuciones de la densidad de carga al gradiente. La contribución ligante que es debida a los iones pertenecientes a la red cristalina vecinos al núcleo de interés y la contribución de valencia debida a los electrones de valencia del átomo donde reside el núcleo considerado.

La interacción entre el momento cuadrupolar Q del núcleo y el tensor EFG, crea un desdoblamiento de los niveles de energía del nivel excitado con una energía de separación

$$QS = \frac{1}{2} e^2 qQ\left(1 + \eta^2/3\right)^{\frac{1}{2}}$$

Esta energía de separación QS, es llamada desdoblamiento cuadrupolar eléctrico.

Figura 2.4. Desdoblamiento cuadrupolar



En la figura 2.4 el desdoblamiento cuadrupolar se observa en un espectro Mössbauer como la diferencia de energía entre las dos líneas de absorción.

2.1.6 Interacción magnética hiperfina H_{hf}

La interacción que se da entre un campo magnético B local o aplicado a un núcleo y el momento magnético dipolar μ de este mismo núcleo, se conoce como la interacción magnética hiperfina.

Esta interacción produce un desdoblamiento de los niveles basales y excitados con una energía dada por:

$$Em = -g_N \beta_N mIH_{hf}$$

Donde

g_N *es el factor giromagnético nuclear*

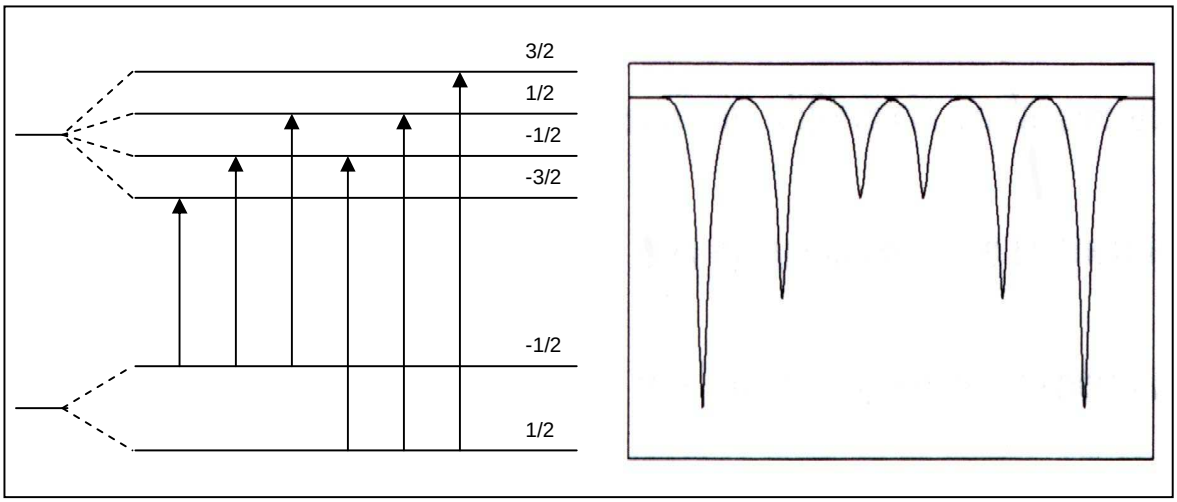
$\beta_N = e\hbar/2m_p$ *con* $\hbar = h/2\pi$ *y h cons*tante *de Planck*

m_p *es la masa del protón*

$mI = I, I-1, I-2, ..., -I$

Por ejemplo, para el ^{57}Fe el primer nivel excitado tiene I = 3/2 y se divide en cuatro subniveles, mientras que el nivel basal con I = 1/2 es dividido en dos subniveles. Como g_N tiene diferente signo y valor para los niveles excitados y fundamentales y tomando la regla de selección $\Delta mi = 0, \pm 1$, son sólo posibles seis transiciones, como se observa en la figura 2.5

Figura 2.5 Interacción magnética hiperfina



La intensidad de las líneas es diferente y está dada por

$$I_1 = I_6 = 3\left(1 + \cos^2\theta\right)$$
$$I_2 = I_5 = 4\sin^2\theta$$
$$I_3 = I_4 = 1 + \cos^2\theta$$

Donde θ es el ángulo entre la dirección del campo magnético hiperfino y la dirección del rayo γ.

El campo magnético originado en el núcleo tiene varias contribuciones y puede describirse como

$$H_{hf} = H_0 - DM + \frac{4}{3}\pi M + H_C + H_I + H_D$$

Donde: H_0 es el campo magnético aplicado

DM es en campo de desmagnetización

$4/3\pi M$ es el campo de Lorentz (solo es significativo si la magnetización M es significativa

H_C es el campo resultante de la interacción del núcleo con los electrones de la capa s

H_I es debido al momento magnético orbital

H_D es la contribución de la interacción dipolar del núcleo con el momento de espín del átomo.

2.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO [21,22]

La espectroscopia de infrarrojo se basa en la adsorción cuantizada de radiación electromagnética en el rango comprendido entre 10000 a 100 cm^{-1}. El espectro de vibración es obtenido como bandas y no como líneas discretas, debido a los múltiples cambios en energía rotacional que acompañan un cambio en la energía vibracional de las moléculas. Las bandas vibracionales-rotacionales que se dan entre 4000 y 400 cm^{-1} son las más empleadas en la caracterización de las mayoría de las sustancias. Las posiciones de las bandas en los espectros infrarrojo están dadas como números de onda (ν), con unidades de cm^{-1} o como longitudes de onda (λ), en unidades de micrómetros μm. La frecuencia (aunque no es el término estrictamente adecuado) dependerá de las masas relativas de los átomos que participan del enlace de interés, de la constante de fuerza de los enlaces y del arreglo espacial de los átomos.

2.2.1 Origen del espectro de infrarrojo

La energía total de una molécula es igual a la suma de los términos de energía contribuyentes, tal que:

$$E_{total} = E_{elect} + E_{vibr} + E_{rot} + E_{trans}$$

La energía electrónica (E_{elect}) esta asociada a la energía de transición de los electrones de los orbítales externos en la molécula. El término rotacional (E_{rot})

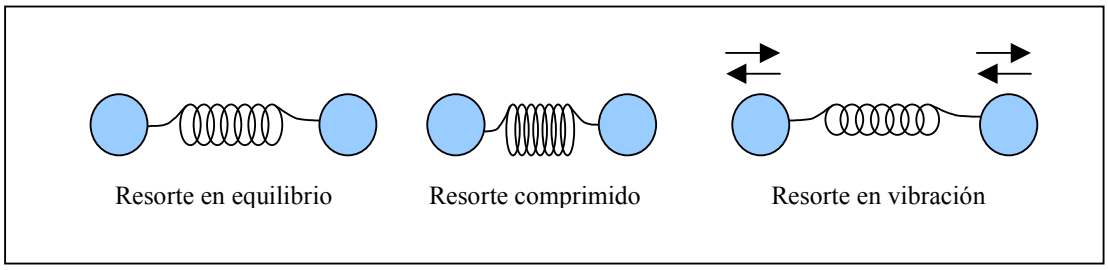
esta asociado a los distintos movimientos rotacionales de una molécula alrededor de su centro de gravedad y la energía translacional (E_{trans}) esta relacionada al desplazamiento de las moléculas por efectos térmicos. La energía vibracional (E_{vibr}) es la energía de una molécula debida a las vibraciones de los átomos componentes alrededor del centro de su enlace químico. El espectro de infrarrojo es obtenido de la adsorción de radiación electromagnética relacionada con la vibración de grupos específicos de enlaces químicos en una molécula. Solo las vibraciones que tienen como resultado un cambio en el momento dipolar de la molécula se pueden observar en un espectro de infrarrojo.

Se puede considerar un modelo simplificado para la frecuencia (más precisamente número de onda) de vibración del estado fundamental de una molécula que consiste en dos masas m_1 y m_2 unidas por un resorte de constante κ (figura 4.6). De acuerdo a una ecuación derivada de la ley de Hooke, la frecuencia de vibración será:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{(\kappa/\mu)} \qquad \text{Con } \mu = \frac{m_1 m_2}{(m_1+m_2)}$$

Y c la velocidad de la luz en el vacío

Figura 2.6. Enlaces moleculares representados como resortes



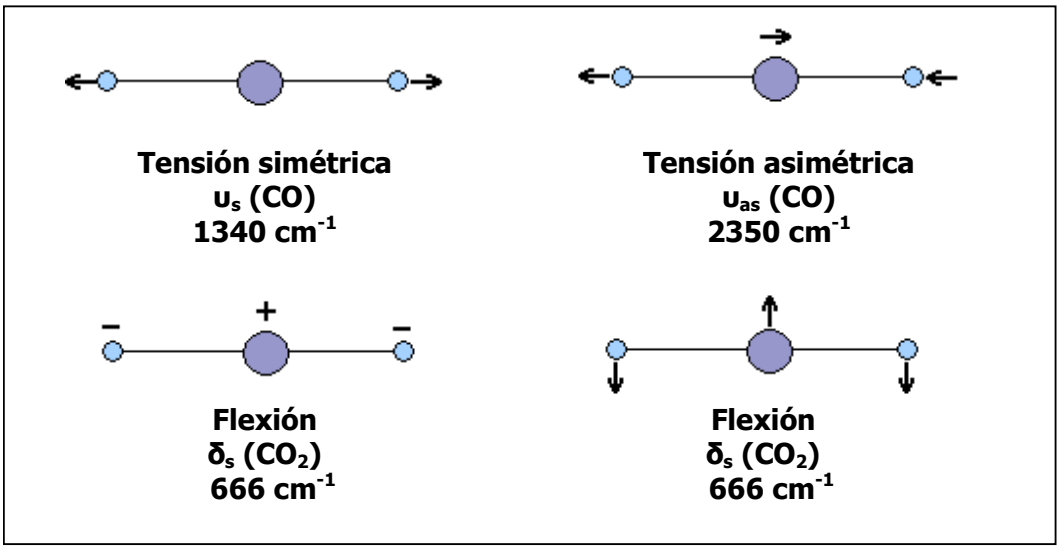
Esta ecuación relaciona la fuerza del enlace covalente entre dos átomos o fragmentos moleculares, la masa de los átomos interactuantes y la frecuencia de vibración. Este modelo no toma en cuenta las interacciones entre nubes electrónicas y la disociación de enlace a altos niveles de energía adsorbida, pero a pesar de esto hay una buena correspondencia entre las frecuencias calculadas y las observadas experimentalmente.

Hay varios tipos de vibraciones moleculares, Las vibraciones mas características son las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica que comprenden un

movimiento rítmico alrededor del eje de un enlace entre dos núcleos, de tal manera que la distancia interatómica se incremente o disminuya. Las vibraciones de flexión son un cambio en el ángulo de enlace entre las uniones de átomos enlazados a un átomo común o el movimiento de un grupo de átomos con respecto al resto de la molécula, sin que haya movimiento de los átomos que conforman el grupo.
Para una molécula hay una gran cantidad de vibraciones que pueden hacer muy compleja la interpretación de un espectro, pero puede mostrarse que el número de modos vibracionales fundamentales o grados de libertad vibracionales para una molécula no lineal será igual a 3n-6 y para moléculas lineales estará determinada por 3n-5, con n el número de átomos que componen la molécula. No todas las vibraciones así determinadas serán activas en el infrarrojo, ya que algunas pueden ser redundantes o degeneradas (excitadas con una misma energía o pueden no causar cambios en el momento dipolar de la molécula

Para ilustrar los tipos de vibraciones mas frecuentes consideremos las vibraciones fundamentales para una molécula lineal, el CO_2, la cual esta conformada por tres átomos. El número de vibraciones fundamentales será, por lo tanto 3(3)-5 = 4. (Figura 2.7)

Figura 2.7. Modos vibracionales para la molécula de CO_2



La vibración de tensión simétrica para esta molécula es inactiva en el IR, ya que no hay cambios en el momento dipolar de la molécula. Las vibraciones de flexión son equivalentes y por lo tanto son doblemente degeneradas.

El espectro vibracional de una molécula es considerado una característica física única de las sustancias. Por esto, el espectro de infrarrojo puede ser tratado como una huella dactilar y usarse en la identificación de los compuestos por comparación del espectro de una muestra desconocida con espectros de referencia encontrados en bases de datos.

Por el espectro de IR pueden deducirse las características estructurales de las moléculas en estudio, como si hay cadenas lineales o ramificadas, si hay instauraciones y/o anillos aromáticos, que grupos funcionales específicos hay presentes, las orientaciones espaciales, su ambiente químico y su localización en la estructura. El origen de la muestra, su historia previa y la manera en la cual la muestra es manejada también tiene impacto en el resultado final.

Otra característica importante en la caracterización por IR es la gran sensibilidad de esta técnica a concentraciones muy pequeñas o trazas de muestra problema y a la relación de la intensidad de las bandas de absorción con la concentración de sustancia que las producen

La espectroscopia IR es utilizada ampliamente en la determinación estructural de compuestos orgánicos. En menor medida es utilizada para determinar compuestos inorgánicos. Una de estas aplicaciones se da en la identificación de los óxidos de Hierro. La espectroscopia IR también puede proveer información sobre la morfología del cristal, el grado de cristalinidad y el grado de sustitución por metales, en estos óxidos y en una gran variedad de compuestos cristalinos. Con ***c*** la velocidad de la luz en el vacío.

2.3 DIFRACCION DE RAYOS X [23,24]

La difracción de Rayos X es una técnica de caracterización ampliamente empleada en la dilucidación estructural de sustancias orgánicas e inorgánicas con alto grado de simetría. Debido a que los patrones de difracción son característicos para cada sustancia según la naturaleza tridimensional de los cristales y los átomos constituyentes, la técnica puede usarse comparativamente. Esto es, comparar los patrones de la muestra problema con los de sustancias ya conocidas.

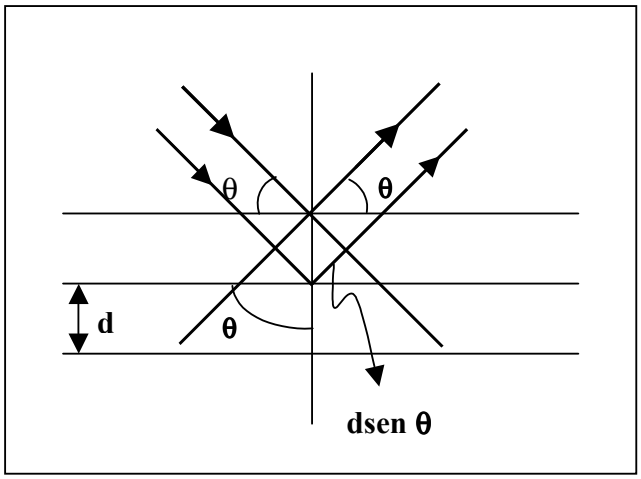
Los Rayos X, descubiertos por W. Roentgen en 1895, son radiación electromagnética de longitud de onda de aproximadamente 1Å que se producen

por bombardeo de los electrones en metales pesados. Ya que esta radiación es de longitud comparable a las distancias interatómicas en los cristales, estos pueden actuar como rejillas de difracción tridimensionales para los Rayos X y pueden obtenerse patrones de difracción para este tipo de radiación. Debido a esta observación realizada en 1913 por Max Von Laue, surgió, posteriormente la técnica de difracción de Rayos X para la determinación estructural de compuestos cristalinos

En 1912 Laue predijo que un monocristal difractaría un haz de Rayos X monocromático y paralelo, originando una serie de haces difractados cuyas direcciones e intensidades dependerían de la estructura reticular y los átomos constituyentes del cristal. Friedrich y Knipping confirmaron más adelante esta predicción y W. Bragg explicó la ubicación de los máximos de difracción.

Bragg planteó un modelo para difracción de Rayos X donde los rayos incidentes son reflejados por los planos del cristal y donde los máximos de difracción se darán cuando la reflexión debida a una dirección de incidencia determinada interfiera constructivamente con las reflexiones de planos adyacentes, con diferencias de fase de 2πn radianes, con n un número entero.
En la figura 2.8 se esquematiza la representación de Bragg de la difracción de Rayos X

Figura 2.8. Representación de Bragg para la difracción de Rayos X



El haz incidente puede ser reflejado por varios planos, pero para los planos inferiores recorre mayor distancia que los rayos incidentes en los planos superiores. Si la distancia entre los planos es d, entonces la diferencia de

recorrido, como puede verse en la figura, será de 2d senθ. Para que se dé la influencia constructiva, esta distancia debe ser igual a un múltiplo entero de longitud de onda. Por lo tanto:

$2dsen\theta = m\lambda$ con $m = 1,2,3...$ Esta es la llamada ley de Bragg.

Esta ecuación puede ser usada para determinar el espaciamiento entre planos o, si se conoce este espaciamiento entre los planos cristalográficos, puede determinarse la longitud de onda de la energía incidente.

Los espectros de difracción de Rayos X pueden ser complejos. La posición de los haces difractados por un sólido cristalino dependerá únicamente del tamaño, la simetría del cristal y la longitud λ de la radiación incidente; la intensidad de los haces difractados depende del tipo de átomos constituyentes del cristal y de la disposición de éstos en la celda unitaria. Por lo tanto, no existen dos sustancias con un patrón de difracción idéntico y pueden usarse como método de identificación por comparación con espectros de referencia. Adicionalmente, pueden elucidarse los componentes de una mezcla de sólidos, la concentración de un compuesto determinado y parámetros de red.

Por difracción de rayos X también se puede estimar el tamaño promedio de los cristalitos (MCD) en una muestra policristalina a partir de la ecuación de Scherrer [40], donde se usa la anchura a la mitad del pico de mayor intensidad del difractograma de la muestra *FWHM*.

$$MCD = \frac{\kappa\lambda}{FWHMCos\theta_B}\frac{180}{\pi}$$ **Ecuación de Scherrer**

Con *κ* una constante, generalmente 0.9

3 SÍNTESIS DE LOS FERROFLUIDOS DE MAGNETITA

El coloide magnético se preparó por el método de coprecipitación planteado por Petri-Fink et al [25]. Las partículas de magnetita se obtuvieron en presencia de la sustancia estabilizadora como se reportó por Lin et al [26].

La reacción química neta para la precipitación de magnetita a partir de una solución de Hierro (II) y Hierro (III) en un radio molar Fe^{2+}/Fe^{3+} de 1:2 con la adición de una fuente de iones hidroxilo es:

$$Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^- \Longleftrightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O$$

En presencia de oxígeno gaseoso, la magnetita puede oxidarse a Maghemita γFe_2O_3, un alótropo de oxido de hierro.

$$Fe_3O_4 + 0.25\ O_2 \Longleftrightarrow 1.5\ \gamma\ Fe_2O_3$$

El polímero empleado en la estabilización esta presente durante la formación de las partículas magnéticas, de tal modo que se adsorbe en la superficie de ellas en los primeros estadios de su formación evitando su posterior crecimiento y el acercamiento efectivo de otras partículas presentes en la solución formando un sistema núcleo magnético/coraza polimérica. De igual manera, la síntesis en presencia de poliacrilato de sodio, evita la agregación de las partículas, ayudando a estabilizarlas

3.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se obtuvieron dos tipos de ferrofluido, uno de ellos estabilizado con un polímero natural y el otro estabilizado con Poliacrilato de Sodio.

Las partículas magnéticas en ambos casos se obtuvieron en presencia de la sustancia estabilizadora por el método de coprecipitación química a partir de una solución de sales de Hierro (III) y Hierro (II). Se emplearon las sales precursoras $FeCl_2.4H_2O$ como fuente de iones Fe^{2+} y $FeCl_3.\ 6H_2O$ como fuente de iones Fe^{3+}. Para lograr la hidroxilación y condensación de los cationes en solución acuosa para posterior precipitación de la magnetita se empleo NaOH [17,27]. Como

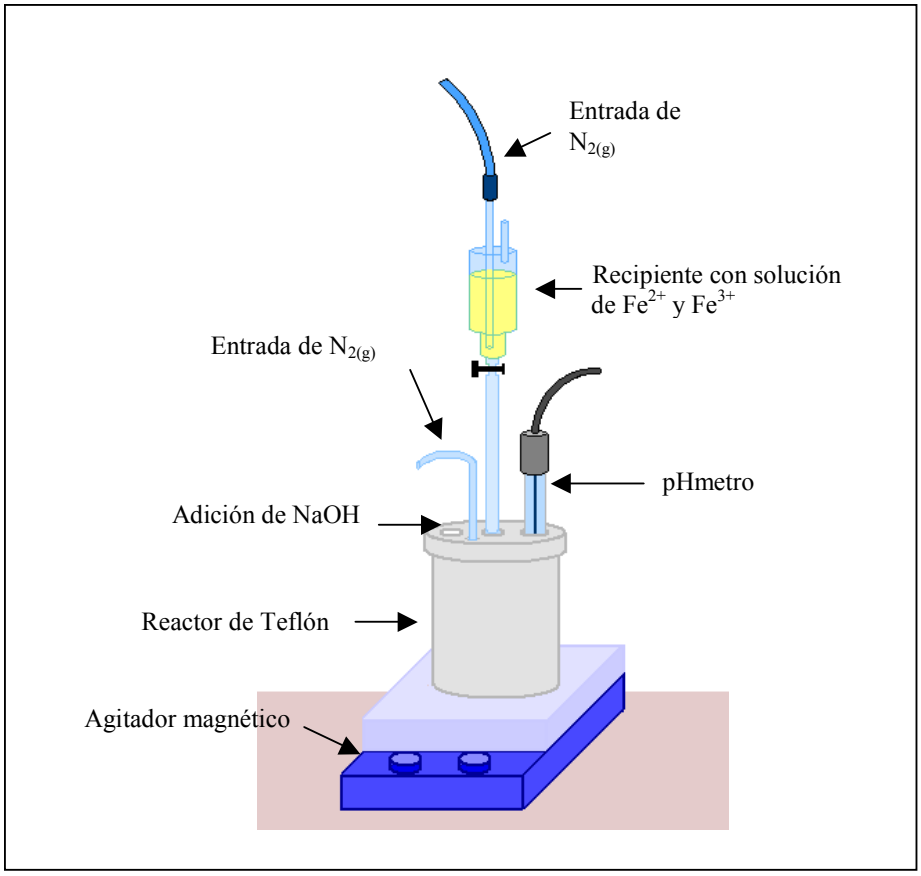
sustancias estabilizantes de las nanopartículas magnéticas en solución se empleo un polímero natural biodegradable y un polímero ampliamente usado en la literatura para la estabilización de óxidos en dispersiones, el Poliacrilato de Sodio. Todos los reactivos empleados fueron grado analítico, excepto el polímero natural que empleamos. Las soluciones fueron preparadas con agua desionizada y previamente se desairearon con $N_{2(g)}$ grado cero.

El ferrofluido consistente de partículas de Magnetita recubiertas con polímero se preparó variando la concentración de polímero para evaluar el efecto de este en el tamaño de las partículas, su estabilidad a la oxidación y la estabilidad de la dispersión.

3.2 MONTAJE EXPERIMENTAL

En la figura 3.1 se esquematiza el montaje experimental empleado para la obtención de la muestra de magnetita pura, de la estabilizada con el polímero y de la estabilizada con Poliacrilato de Sodio. Este consta de un vaso de reacción de teflón cerrado, con agujeros apropiados en la tapa para insertar el Nitrógeno gaseoso, la mezcla de las soluciones de Fe^{2+} y Fe^{3+} y adicionar la solución concentrada de NaOH. El montaje posee además un compartimiento que contiene la solución de las sales de hierro, conectado al vaso de teflón por una pequeña manguera. Este recipiente es cerrado por un tapón que tiene dos agujeros por donde también se desairea la solución constantemente para evitar la oxidación de los iones de hierro divalentes.
El vaso de reacción esta colocado sobre un agitador magnético y la solución es agitada constantemente durante toda la síntesis.

Figura 3.1. Representación esquemática del montaje experimental para la síntesis de ferrofluidos



3.3 MÉTODO DE SÍNTESIS

50 ml de una solución 50 mM en Fe^{2+} y 100mM en Fe^{3+} previamente desaireada con $N_{2(g)}$, para obtener la relación adecuada de Fe^{2+} y Fe^{3+} para producir magnetita, fue adicionada gota a gota a 50 ml de solución 2.5, 5.0 y 10 % en el polímero. Durante la adición de la solución de hierro, el pH se mantuvo en el rango apropiado con la adición de NaOH concentrado.

La síntesis se realizó en un reactor de teflón cerrado a temperatura ambiente, con agitación. Se desaireo constantemente con $N_{2(g)}$ durante toda la reacción hasta completar la síntesis. De esta solución se tomaron varias fracciones para determinar el tamaño de partícula.

Debido al pequeño tamaño de las partículas la muestra sobrante se lavo por diálisis hasta que la conductividad del agua de lavado fue similar a la del agua destilada. Finalmente la muestra fue liofilizada y almacenada en un desecador en presencia de $N_{2\,(g)}$.

En la figura 3.1 se muestra el montaje experimental usado para la síntesis del ferrofluido.

Para obtener el ferrofluido con Poliacrilato de Sodio las nanopartículas de magnetita se sintetizaron igualmente por coprecipitación en presencia del poliacrilato de sodio al 2.5% siguiendo la misma metodología empleada en la síntesis con el polímero y en el lavado.

También se hizo una síntesis de magnetita nanométrica sin la presencia de una sustancia estabilizante, para comparar el efecto de este en las características de las partículas obtenidas. Las condiciones de la síntesis fueron iguales a las reportadas para las magnetitas recubiertas, pero sin la utilización de un polímero en la solución reactiva.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.

Se utilizó un espectrómetro Mössbauer en modo de transmisión de 1024 canales con una fuente de ^{57}Co en una matriz de Rh

La figura 4.1a-e muestra los espectros Mössbauer de transmisión a temperatura ambiente de las siguientes muestras: Magnetita sin estabilizante, magnetita obtenida en presencia del polímero natural estabilizante al 2.5, 4.0, 6.0 y 10.0 %w/w (nombradas M0, M2.5, M4, M6 y M10 respectivamente). Estos espectros son similares a los obtenidos en la literatura [28,34] donde se puede observar que consisten de dobletes y sextetos y corresponden a productos con tamaños de partícula comprendidos entre 6 y 12 nm. Es importante señalar que es posible que estas muestras sean una mezcla de magnetita y maghemita debido a que la primera puede oxidarse fácilmente. Estos óxidos no pueden distinguirse por espectroscopia Mössbauer ni difracción de rayos X, porque sus parámetros hiperfinos y reflexiones son muy similares. En la figura 4.2 se observa el espectro correspondiente a una muestra de magnetita estabilizada con Poliacrilato de Sodio al 2.5% (MP), un polímero ampliamente empleado para estabilizar suspensiones de óxidos de hierro y en la preparación de ferrofluidos [26] y que servirá para comparar cualitativamente las propiedades estabilizantes del polímero natural. También se obtuvieron las distribuciones de campos magnéticos hiperfinos para las componentes magnéticas y de desdoblamientos cuadrupolares para la componente magnética y/o no magnética de cada espectro.

En la tabla 4.1, se muestran los parámetros Mössbauer de las muestras anteriormente relacionadas. La muestra de magnetita sin estabilizante fue ajustada con tres distribuciones de campos hiperfinos. Este tipo de ajuste se usó debido a la forma de las líneas del espectro las cuales son anchas y asimétricas indicando la presencia de distribuciones de los parámetros hiperfinos. Estas distribuciones pueden tener varios orígenes como la presencia de una distribución de tamaños de partícula, presencia de defectos estructurales, efectos de la superficie. En nuestro caso priman los efectos de distribución de tamaño de partícula y efectos de superficie. Esta afirmación es adicionalmente soportada en los resultados de TEM que se discutirán en la sección 4.6. Las tres distribuciones corresponden al sitio A, sitio B y una distribución de campos pequeños que puede provenir de las partículas más pequeñas y efectos de superficie. El tamaño de las partículas es mayor que el tamaño superparamagnético crítico ya que no fue necesario incluir un doblete para el ajuste. Los corrimientos isoméricos presentan

incrementos, con respecto a magnetitas estequiométricas, debido posiblemente a efectos de tamaño de partícula y superficie. Un incremento del corrimiento isomérico se debe a un decrecimiento de la densidad de electrones tipo S en el núcleo lo cual puede ocurrir al presentarse una expansión de la red [6] como una consecuencia del aumento de la razón superficie/volumen al disminuir el tamaño de partícula. Sin embargo, como se discutirá más adelante, la difracción de rayos X no muestra esta tendencia a una expansión de la red. Este hecho nos conduce a buscar otro posible mecanismo para el incremento del corrimiento isomérico, el cual puede ser un efecto de la presencia de un cierto grado de amorfización en el sistema. Esta amorfización se presentaría como distorsiones de los octaedros y tetraedros que alejarían los cationes y disminuirían la densidad de electrones en el núcleo. También los cationes se pueden acercar y aumentar dicha densidad y el resultado que finalmente se tiene es un promedio para el corrimiento isomérico con una tendencia hacia valores mayores. La presencia de este mecanismo está apoyada en la forma de los espectros Mössbauer con líneas anchas y asimétricas y difracción de rayos X que muestra también líneas anchas.

Las muestras obtenidas en presencia del polímero natural fueron analizadas utilizando modelos con parámetros libres y fijos, esencialmente debido a la fuerte superposición de las diferentes componentes de los espectros. Los diferentes análisis para cada espectro arrojaron prácticamente la misma información. Los modelos seleccionados finalmente se describen a continuación.

Para M2.5, M10 y M4, los parámetros corrimiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar y ancho de línea fueron fijados para el sexteto y los dobletes. Para Las demás muestras, M0, M6 y MP todos los parámetros Mössbauer se dejaron libres. La escogencia de esto modelos se debe a la dificultad que presentan todos los espectros al superponerse las componentes y los análisis deben considerarse cualitativos. Es importante enfatizar que la información más importante de la técnica Mössbauer en este caso es la presencia de sextetos con líneas muy anchas y dobletes que muestran el carácter superparamagnético de las partículas y su tamaño nanométrico. Se puede anticipar que el tamaño de las partículas revelado por TEM es del orden de 10 nm lo que implica una relación superficie-volumen grande y por lo tanto que estos efectos dominan las propiedades físicas del material.

M2.5 se ajusto, por la técnica de distribuciones, con un sexteto y dos dobletes correspondientes a una parte magnética con líneas muy anchas y campos hiperfinos bajos, comparados con una magnetita estequiométrica y a una parte superparamagnética para los iones Fe^{2+} y Fe^{3+}. Se ha propuesto un doblete para el Fe^{2+} debido a que los espectros consistentemente muestran una estructura que

no fue posible ajustar de otra manera y cuyos parámetros corresponden a dicha componente [19].

Tabla 4.1. Parámetros Mössbauer para las muestras M0, M2.5, M4, M6, M10 y MP.

Muestra	Perfil	ISO (mm/s) ±0.02	ΔQ (mm/s) ±0.02	ΔW ±0.02	Max. Distrib. ΔQ (mm/s) ±0.02	P	Max. Distrib. B (T) ± 2	P	Área Prom. (%) ± 5	
Pura con 3 sext. (M0)	1 sext	0.56	0.00	0.38			478	471	29	mag
	2 sext	0.72	0.01	0.64			442	411	66	mag
	3 sext	1.18	0.25	0.17			111	158	5	mag
2.5% Cn Mayo31 (M2.5)	1 sext	0.26	0.01	0.30			109	219	65	mag
	Dobl 1	0.26		0.60	0.36	0.61			34	no-mag -Fe3+
	Dobl 2	0.81		0.60	1.64	1.65			1	no-mag -Fe2+
4% Cn (M4)	1 sext	0.56	0.01	0.30			56	170	53	mag
	Dobl 1	0.56		0.60	0.68	0.72			47	no-mag -Fe3+
6% Cn (M6)	Dobl 1	0.36		0.50	0.64	0.72			92	no-mag -Fe3+
	Dobl 2	0.82		1.75	1.75	1.75			8	no-mag -Fe2+
10% Cn (M10)	Dobl 1	0.36		0.60	0.66	0.69			81	no-mag -Fe3+
	Dobl2	0.81		0.60	1.65	1.66			19	no-mag -Fe2+
2.5% poliacril. (MP)	1 sext	0.52	-0.08	0.18			92		64	Mag
	1 dobl	0.57		0.60	0.92				36	no-mag -Fe3+

ISO : Corrimiento isomérico
ΔQ : Desdoblamiento cuadrupolar
ΔW : Ancho de banda
Max. distrib.: Máximo en la distribución
Área prom. : Área promedio bajo la curva
Mag: componente magnética
No mag Fe^{3+}: Componente no magnética debida a los Fe^{3+}
No mag Fe^{2+}: Componente no magnética debida a los Fe^{2+}
P: Valores promedio

Para analizar las demás muestras se procedió en forma análoga. M4 fue ajustada con un sexteto y un doblete, M6 se ajusto con dos dobletes y M10 con dos dobletes. La muestra MP se ajusto con un sexteto y un doblete. En algunos casos

solo se uso un doblete debido a que la superposición con la componente magnética ocultaba el segundo doblete. En general las formas de las distribuciones en la figura 5.1a-e, para sextetos y dobletes, muestra rangos amplios de campo hiperfino y desdoblamiento cuadrupolar que son compatibles con características del sistema como distribución de tamaños de partícula, presencia de defectos estructurales, grado de amorficidad y razón superficie–volumen grande. No es posible discernir el efecto de cada una de estas características por medio solo de la espectroscopia Mössbauer. Los análisis para los casos con polímero son cualitativos debido a la dificultad de discernir la magnitud de la superposición de las componentes de los espectros Mössbauer

La Figura 4.1a muestra el espectro de la magnetita obtenida sin la presencia de la macromolécula biocompatible. Este espectro servirá de referencia para observar los cambios cuando el polímero natural es incluido.

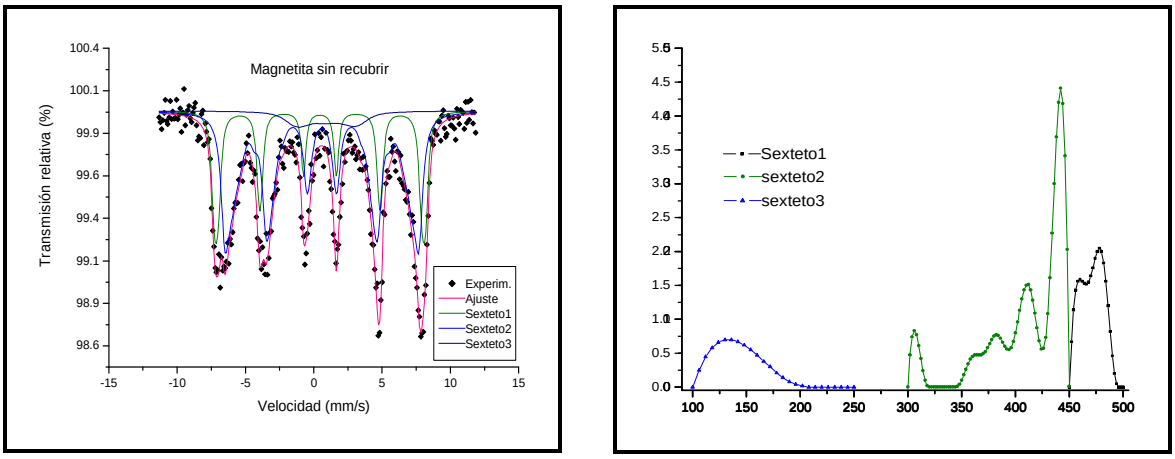
Los espectros Mössbauer en las Figuras 4.1b y 4.1c, correspondientes a las muestras M2.5 y M4, presentan una parte magnética debida a partículas de magnetita con tamaños mayores al crítico [29] y una parte no magnética superparamagnética ajustada con uno o dos dobletes. Los desvíos isoméricos y desdoblamientos cuadrupolares de estos dos dobletes con valores comprendidos entre 0.26-0.56 y 0.36-0.68 corresponden a Fe^{3+} [19] y 0.81-0.82 y 1.64-1.75 mm/s corresponden al Fe^{2+} respectivamente. La muestra M0 solo presenta comportamiento magnético y por el contrario M6 y M10 muestran solo comportamiento superparamagnético.

A medida que la concentración de polímero adicionado durante la síntesis de las partículas de magnetita aumenta, también lo hace la contribución superparamagnética, como puede observarse en la tabla 4.1 por las áreas promedios para los sextetos y dobletes del ajuste. La presencia de los dos dobletes es esperada para la magnetita superparamagnética, ya que esta tiene el hierro en sus estados de oxidación 2+ y 3+. Además, debido a la alta tendencia que tiene la magnetita sintética a oxidarse, la relación Fe^{3+} : Fe^{2+} no es la que se espera para una magnetita estequiométrica . El aumento de la característica superparamagnética de los productos obtenidos muestra que efectivamente la cantidad de polímero adicionado influye en el tamaño y estabilización de las partículas, ya que se lograron obtener suspensiones de magnetita aún a concentraciones de 2.5%w/w en el polímero empleado y estos espectros muestran además que a mayor concentración de polímero, más partículas de magnetita alcanzan un tamaño crítico para convertirse en superparamagnéticas.

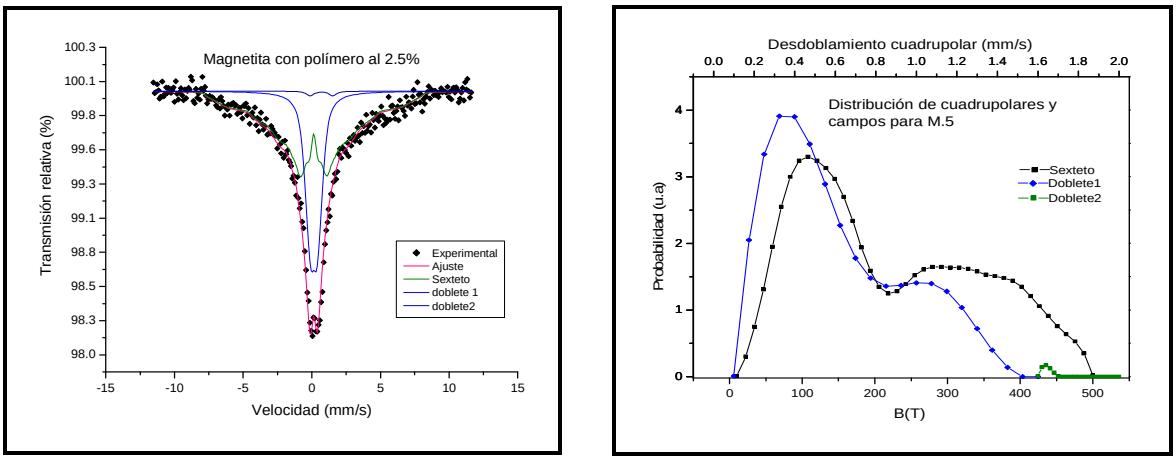
La comparación entre las muestras obtenidas con nuestro polímero al 2.5% y la sintetizada en presencia de Poliacrilato de Sodio en igual concentración (2.5% w/w, figura 4.2) permite deducir que ambas muestras presentan características similares en cuanto el tamaño de partícula obtenido y la capacidad de estabilizar este tipo de suspensiones. Por lo tanto este polímero natural es apto para la obtención de ferrofluidos, ya que además de conseguir tamaños de partícula apropiados es altamente biodegradable.

Figura 4.1. Espectros Mössbauer de las muestras obtenidas en presencia de un polímero estabilizante al 0, 2.5, 4, 6 y10 %w/w con sus respectivas distribuciones

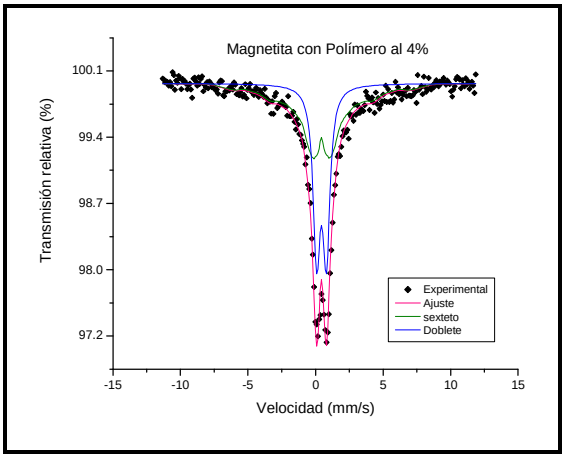
a

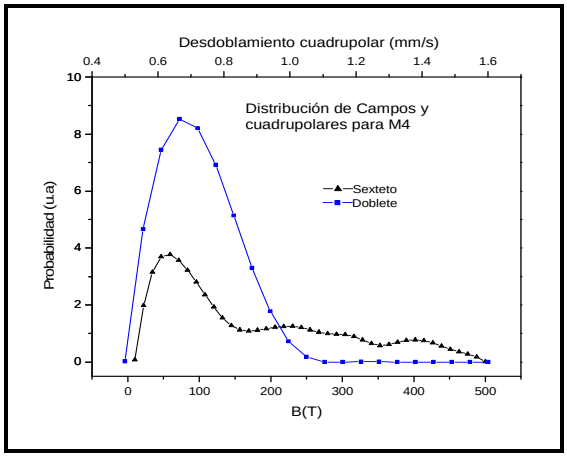


b

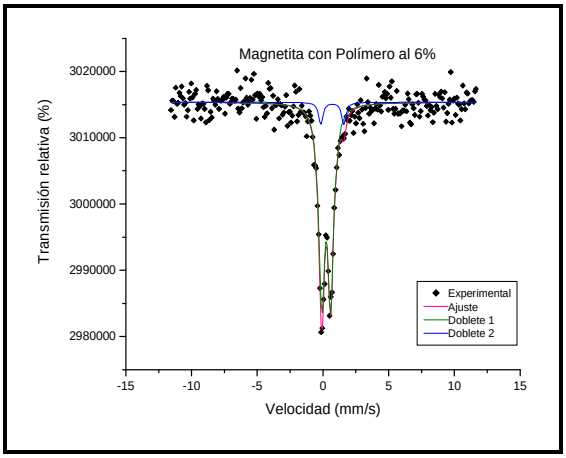


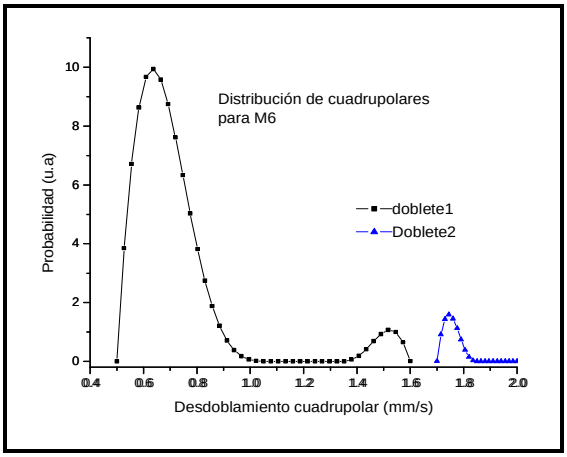
c


Magnetita con Polímero al 4%
Transmisión relativa (%)
Velocidad (mm/s)
Experimental
Ajuste
sexteto
Doblete

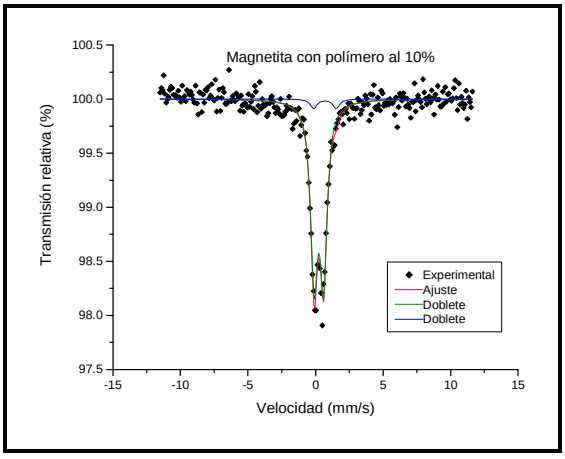

Desdoblamiento cuadrupolar (mm/s)
Distribución de Campos y cuadrupolares para M4
Probabilidad (u.a)
B(T)
Sexteto
Doblete

d


Magnetita con Polímero al 6%
Transmisión relativa (%)
Velocidad (mm/s)
Experimental
Ajuste
Doblete 1
Doblete 2


Distribución de cuadrupolares para M6
Probabilidad (u.a)
Desdoblamiento cuadrupolar (mm/s)
doblete1
Doblete2

e


Magnetita con polímero al 10%
Transmisión relativa (%)
Velocidad (mm/s)
Experimental
Ajuste
Doblete
Doblete

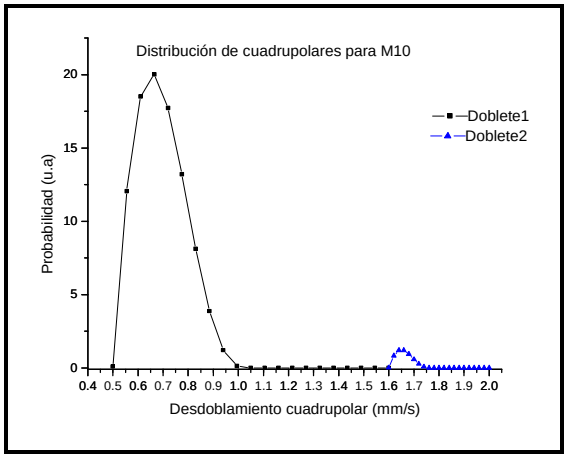
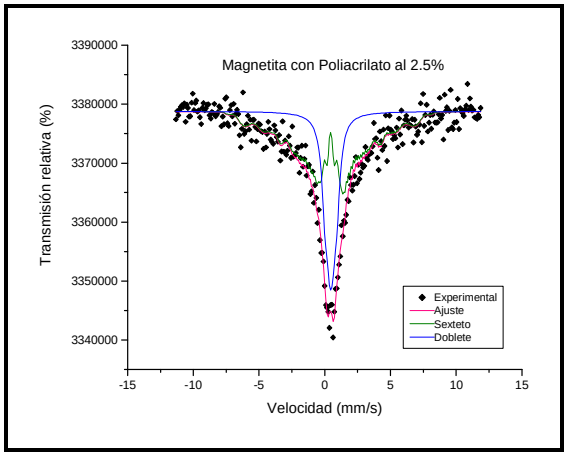
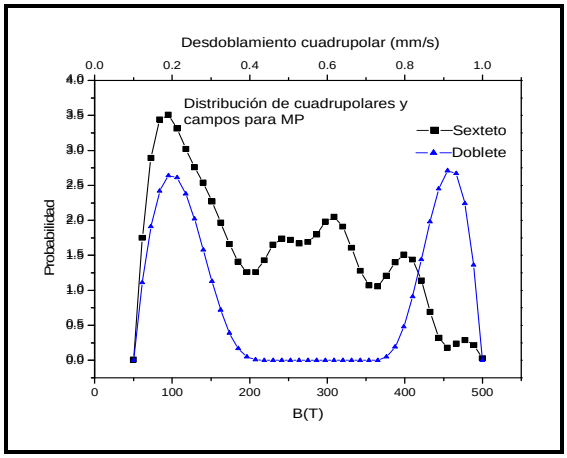

Distribución de cuadrupolares para M10
Probabilidad (u.a)
Desdoblamiento cuadrupolar (mm/s)
Doblete1
Doblete2

Figura 4.2. Magnetita sintetizada en presencia de poliacrilato de sodio al 2.5%w/w





4.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

Las muestras sintetizadas fueron analizadas por espectroscopia de infrarrojo con el objeto de determinar posibles interacciones entre las partículas de magnetita y las cadenas poliméricas de la sustancia superficialmente activa empleada. Para esto se compararon los espectros tomados para la magnetita obtenida sin estabilizante, para la sustancia estabilizante y para las muestras estabilizadas con el polímero. Este tipo de análisis se encuentra ampliamente reportado en la literatura [30,31,32]

Los espectros de infrarrojo fueron tomados con un espectrómetro FT-IR Thermonicolet Avatar 330 con reflectancia difusa. Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas con KBr para espectroscopia. El equipo fue purgado con $CO_{2(g)}$ para eliminar la humedad ambiental durante 20 minutos antes de la toma de los espectros.

En la figura 4.3 se muestran los espectros infrarrojos obtenidos para la muestra de magnetita sin polímero (M0), con polímero al 2.5% (M2.5) y 6% (M6) y el espectro para la muestra del polímero empleado como estabilizante de las soluciones de magnetita.

En la tabla 4.2 se recopilan las bandas más significativas encontradas en los espectros de las muestras sintetizadas y se reporta además, para efectos de comparación, los números de onda típicos para las vibraciones más importantes.

Tabla 4.2. Bandas de infrarrojo en cm^{-1} para las muestras M0, M2.5, M6 y polímero

	Banda típica [4,5,6]	Magnetita pura (M0)	Polímero	2.5% Polímero (M2.5)	6% Polímero (M6)
Fe-O (M)	375			430	448
Fe-O (M)	570	580			580
Fe-O (MH)				642	
PO_4^{2-}			1095	1095	1071
C-N (P)	1200-1250		1244	1245	
O-H (A)		1421			
C-H (P)			1443	1431	
N-H (P)	1515-1670		1533	1551	
H_2O (M,P)		1629			
C=O (P)	1650		1642		
C-H, C=C (P)			2945	2950	2950
O-H, H_2O , N-H (A,M,P)	3125-3500	3439	3360	3310	3407

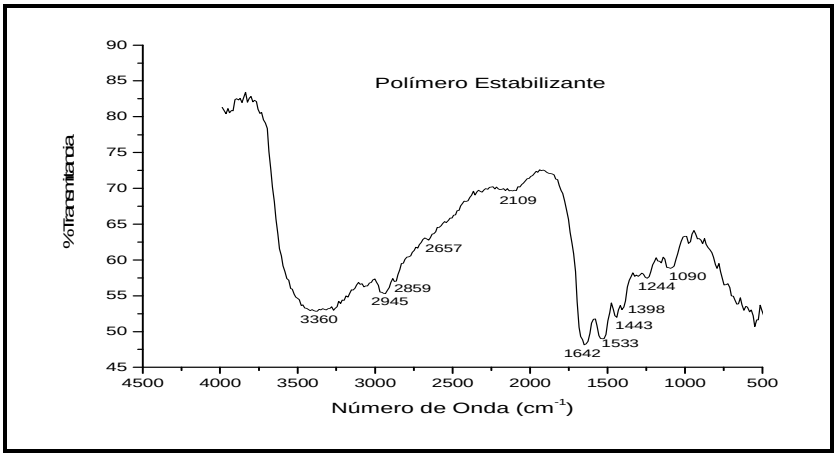
M : Vibración correspondiente a la magnetita

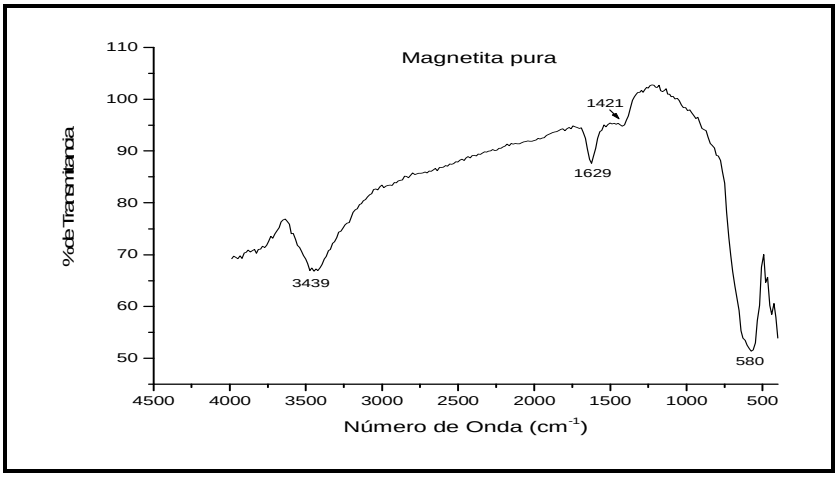
MH : Vibración correspondiente a la maghemita

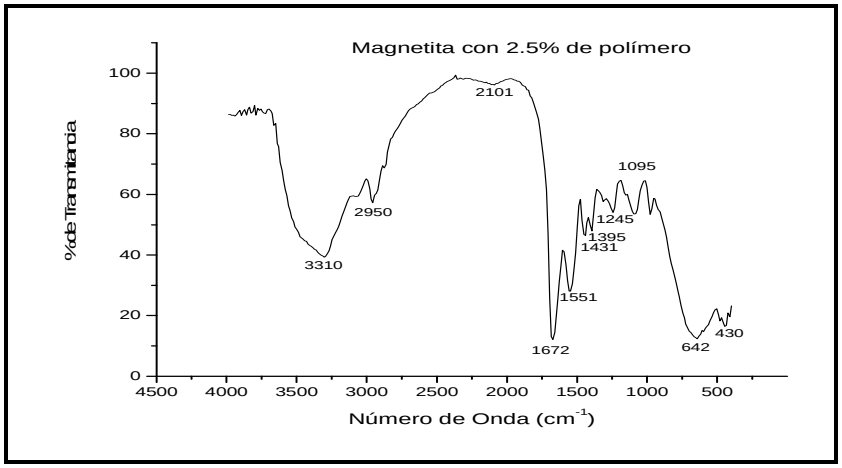
P: Vibración correspondiente al polímero

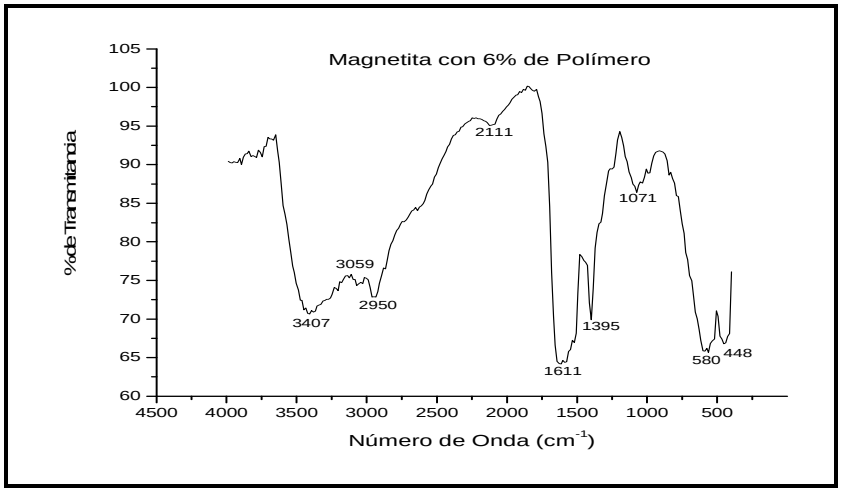
A: Vibración debida a moléculas de agua adsorbidas

Figura 4.3. Espectros de infrarrojo para las muestras: polímero, M0, M2.5 y M6.




Magnetita pura
%de Transmitancia
Número de Onda (cm-1)
3439
1629
1421
580


Magnetita con 2.5% de polímero
%de Transmitancia
Número de Onda (cm-1)
3310
2950
2101
1672
1551
1431
1395
1245
1095
642
430


Magnetita con 6% de Polímero
%de Transmitancia
Número de Onda (cm-1)
3407
3059
2950
2111
1611
1395
1071
580
448

En la figura 4.3 se puede ver el espectro del polímero, que posee grupos amida, empleado para estabilizar las partículas de magnetita. El espectro infrarrojo del grupo amida se caracteriza por tres bandas bien diferenciadas, llamadas bandas amida I (1670 cm^{-1}), debida a la vibración del grupo carbonilo, amida II (1515-1670 cm^{-1}), debida a la flexión del enlace N-H y amida III por la vibración C-N (1200-1250 cm^{-1}) [33]. En la figura 4.3 correspondiente al polímero, se puede observar la banda típica para el grupo carbonilo de una amida a 1642cm^{-1}. En este espectro también se observa la vibración correspondiente al enlace C-N en 1244 cm^{-1} y al enlace N-H en 1533 cm^{-1}. En aproximadamente 3400 cm^{-1} se encuentra una banda ancha correspondiente a la tensión O-H de grupos funcionales alcohólicos y moléculas de agua adsorbidas en el polímero.

En el espectro de la magnetita pura, se puede observar una gran banda típica de este compuesto en 580 cm^{-1}, correspondiente a la tensión Fe-O. Además la presencia de una banda ancha en 3400 cm-1 y una más pequeña en 1629cm^{-1}, debida probablemente a la vibración de flexión H-O-H, muestran que posiblemente las partículas de magnetita han fisisorbido agua en su superficie. La banda en 1421 cm-1 corresponde a la vibración de deformación del OH [26]. La banda en 642 cm-1 para el caso de 2.5% de polímero es el resultado de una oxidación de la magnetita a maghemita. Lo más probable es que en todos los casos estudiados tengamos una mezcla de ambas fases.

Es importante recordar que estos experimentos se realizaron a valores de pH donde las partículas de magnetita presentan una carga negativa superficial [16].

En la figura 4.3 también se observan los espectros de las muestras de magnetita recubierta con el polímero natural. Esta se adicionó en un 2.5 y un 6%, respectivamente. En el espectro para el polímero al 2.5%, se puede observar el desplazamiento de la banda correspondiente al carbonilo de la amida a números de onda mayores, i.e. 1672 cm^{-1} y una mayor diferenciación entre las bandas de C=O y N-H comparados con los espectros de la magnetita pura y el polímero puro. Esto implica la formación de un enlace entre estos grupos y la superficie de las partículas de magnetita, y/o la formación de enlaces intermoleculares entre cadenas poliméricas. Ambos probablemente del tipo enlaces de hidrogeno.
La banda N-H de la amida no sufre un desplazamiento significativo.

Al aumentar la concentración de polímero al 6%, se puede observar un cambio significativo en el aspecto y ubicación de las bandas correspondientes al grupo amida. Se observa la aparición de una banda importante en aproximadamente 1600 cm^{-1}. Esta está conformada posiblemente por la superposición de la banda C=O y la banda N-H que sufre un desplazamiento significativo a mayores

números de onda. En este caso, se puede notar que el enlace N-H tiene una mayor constante de fuerza debido a la formación de importantes enlaces intermoleculares, específicamente enlaces de hidrogeno donde participan el hidrogeno de la amina secundaria, con los oxígenos negativos en la superficie de las partículas magnéticas, además de la formación de enlaces de hidrogeno entre cadenas poliméricas adyacentes. Esta banda es mucho más notoria en este espectro, ya que la disponibilidad de grupos amida que interactúen aumenta con el incremento de la concentración. Este resultado esta de acuerdo con el reportado por Etzion et al [35]. El gran efecto que tiene la concentración en los desplazamientos de las bandas principales de la amida permite ver que las interacciones son en mayoría de tipo intermolecular entre las cadenas poliméricas adyacentes y no intramolecular [33,26]. La técnica de espectroscopia de infrarrojo es de gran utilidad en la determinación del tipo de enlaces e interacciones que se presentan en sistemas similares al analizado. Así, se ha reportado la identificación de complejos superficiales y enlaces de hidrogeno [36,37] en sistemas núcleo-coraza y la dependencia de la forma de las bandas amida en espectroscopia de infrarrojo de factores tales como la temperatura, la concentración del polímero y la fuerza iónica del medio [35].

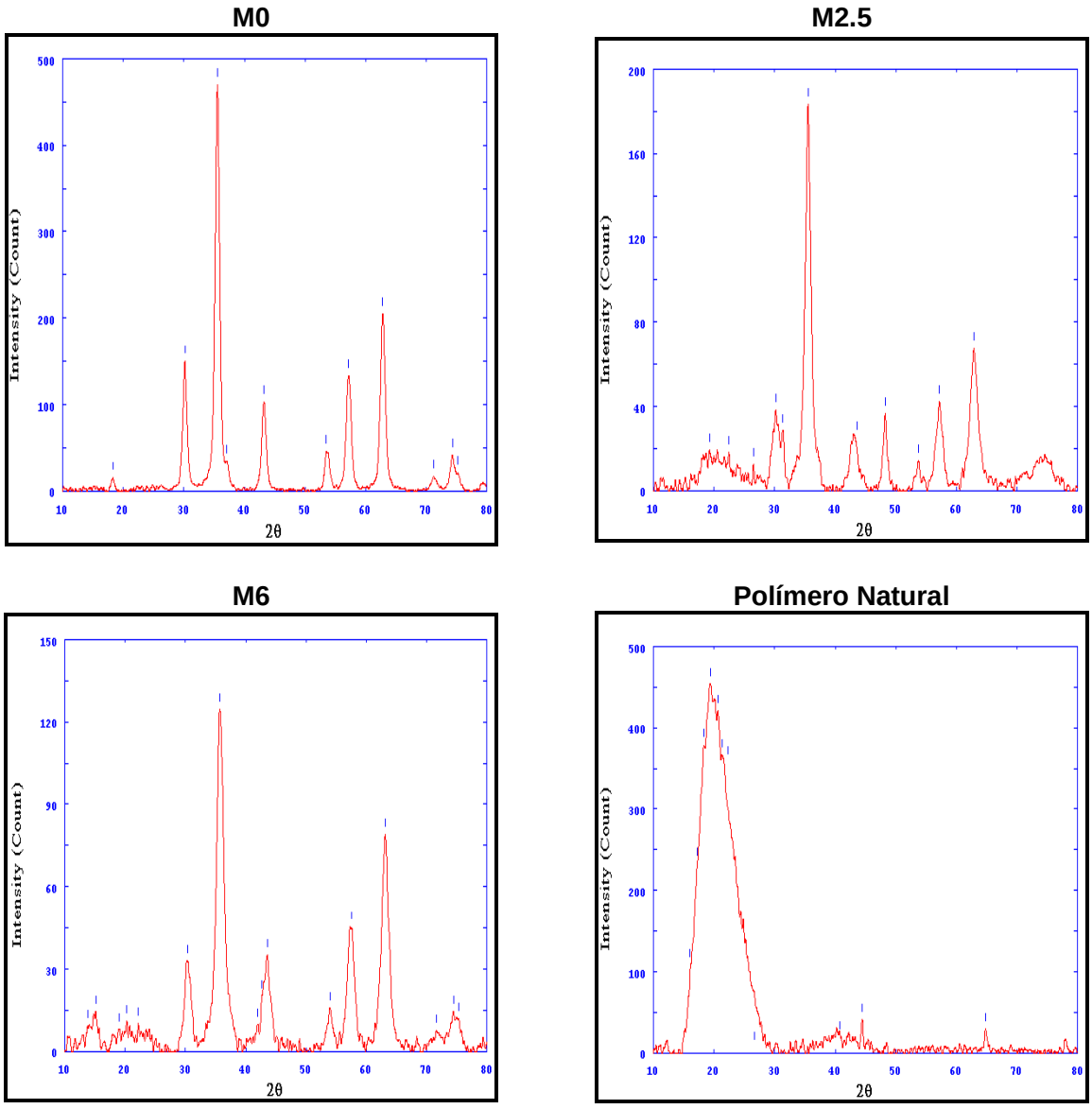
4.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la figura 4.4 se consignan los difractogramas de la magnetita pura y las muestras obtenidas en presencia de polímero natural M0, M2.5, M6 y del polímero natural como estabilizante. Se debe recordar que los sistemas analizados pueden ser mezclas de magnetita y maghemita. Se hizo un análisis más fino de los espectros con el software PowderX [38] haciendo una sustracción de la línea base y un suavizado de los difractogramas. Los parámetros usados para estas operaciones se mantuvieron constantes para todas las muestras.

Los espectros fueron tomados con un espectrómetro marca Rigaku, Modelo Rint 2200, con tubo de cobre. El tiempo de conteo por paso fue 1 segundo, el paso angular fue 0.02º 2θ. La calidad de los difractogramas solo permite la identificación de fases presentes.

Los difractogramas muestran picos anchos, cuya anchura se incrementa de M0 a M6. Esto indica un sistema con distribución de tamaños de partícula y/o con una tendencia hacia la amorficidad. Este comportamiento está de acuerdo con los resultados Mössbauer discutidos arriba.

Figura 4.4. Espectros de Rayos X de las muestras M0, M2.5 M6 y del polímero empleado en la estabilización



Se observa en las muestras M2.5 y M6 una línea de base prominente en la región de 15-30 2θ debida al polímero.

En la tabla 4.3 se consignan los parámetros de rayos X obtenidos para las muestras M0, M2.5, M6 y el Polímero ajustados con el software Powder X. Además en la tabla 4.4 se comparan los picos obtenidos para las muestras anteriores con los picos correspondientes a una magnetita estándar sintética reportada en una base de datos [39]. Si se observa el pico más intenso de las muestras se puede notar que no hay un cambio significativo en el ángulo de la reflexión y por lo tanto no hay un cambio en la constante de la red dentro de los límites de calidad del difractograma.

Tabla 4.3. Parámetros de rayos X para las muestras M0, M2.5, M6, MP y para el polímero empleado como estabilizante.

Muestra	2θ	Height	Área	FWHM
Magnetita Pura	18.304	14.6	483.1	0.66
	30.173	149.4	4924.2	0.66
	35.548	469.5	16896	0.72
	37.076	33.8	800.4	0.48
	43.215	103.2	3816.8	0.74
	53.473	45.6	1873.5	0.86
	57.178	132.8	5561.1	0.84
	62.805	204.6	7978.5	0.78
	71.197	16.8	753.8	0.90
	74.284	40.7	1344.1	0.66
	75.154	20.7	390.5	0.42
Polimero	16.073	108.1	1829.2	0.34
	17.320	232.8	4049.8	0.38
	18.346	379.1	13246.1	0.76
	19.399	454	18059.1	0.80
	20.648	421.5	22334	1.06
	21.374	366	9721.6	0.54
	22.272	358.1	7484.7	0.70
	26.659	7.0	5057.7	0.72
	40.761	19.8	1226.3	0.98
	44.474	41.7	1164.6	0.58
	64.778	29.8	973.6	0.70
Magnetita con polímero al 2.5%	19.245	19.2	345.1	0.38
	22.460	18.3	429.2	0.50
	26.507	12.5	286.8	0.46
	30.213	38.2	1522	0.84
	31.357	28.7	714.3	0.50
	35.527	183.3	7512.1	0.82
	43.615	25.1	1712.2	1.32

Muestra	2θ	Height	Área	FWHM
Magnetita con polímero al 2.5%	48.228	36.3	1233.5	0.68
	53.720	14.1	380.5	0.54
	57.168	42.2	2224.7	1.06
	62.853	67.2	3966.4	1.18
Magnetita con polímero al 6%	13.810	9.4	282.7	0.70
	15.139	14.5	507.0	0.74
	18.980	8.1	162.6	0.40
	20.296	11.2	203.9	0.40
	22.207	10.1	206.4	0.42
	30.378	33.2	2001.6	1.22
	35.706	124.6	6597.4	1.06
	42.022	9.8	199.4	0.42
	42.706	20.2	430.8	0.42
	43.560	34.9	1046.7	0.60
	53.983	15.9	492.3	0.62
	57.616	45.2	2313.2	1.04
	63.139	79.0	3527.5	0.90
	71.592	7.5	172.2	0.48
	74.425	14.6	363.2	0.50
	75.280	12.1	305.9	0.52

Tabla 4.4. Comparación entre los ángulos para los picos de Rayos X para una magnetita estándar y los picos encontrados para las muestras M0, M25 y M6

Magnetita Estándar	M0	M25	M6
18.28	18.30	19.24	18.98
30.10	30.17	30.21	30.37
		31.35	
35.45	35.54	35.52	35.70
37.13	37.07		
43.12	43.21	43.61	43.56
		48.22	
53.48	53.47	53.72	53.98
57.01	57.178	57.168	57.616
62.58	62.805	62.853	63.139

Los resultados consignados en la tabla 4.4, muestran que el espectro obtenido para la muestra M0 tiene picos correspondientes a magnetita comparados con las reflexiones de una magnetita estándar sintética. Además las muestras M2.5 y

M6 también comparten picos característicos de una espinela inversa. Los picos en 31.357 y 48.228 2θ pueden ser debidos a las dificultades que presentó el material, por su consistencia fibrosa, para la toma del difractograma ya que tuvo que ser adherido al portamuestras mediante un pegante. El pico de 37.13 2θ no aparece en estas muestras porque se superpone con el de 35.45 2θ.

4.3.1 Determinación del tamaño promedio de cristalito para las muestras M0, M2.5 y M6

Se determinó el tamaño promedio de cristalito empleando la ecuación de Scherrer [40]. Para buscar el tamaño de partícula se escoge el pico más intenso, que en este caso es el que se encuentra a aproximadamente a $2\theta = 35.55$

$$MC\Delta = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta}\frac{180}{\pi} \qquad con \quad \kappa = 0.9 \quad \lambda = 0.1540598\ nm \quad \beta = FWHM$$

En la tabla 4.5 están tabulados los datos de los tamaños de cristalito encontrados para las muestras M0, M2.5 y M6

Tabla 4.5. Tamaño promedio de cristalito en nanómetros determinado con la formula de Scherrer

Muestra	Tamaño de Cristalito (nm)
M0	12
M2.5	10
M6	8

Los resultados en la tabla 4.5 muestran que con la adición del polímero natural empleado para estabilizar las suspensiones de las partículas magnéticas, se logró disminuir el tamaño promedio del cristalito, o región de coherencia de los rayos X. Como se puede observar en la tabla 4.5, a medida que se incrementa la cantidad de polímero estabilizante el tamaño de cristalito disminuye. La adición del polímero impidió de forma parcial la agregación de las partículas magnéticas, de tal manera que las partículas de la muestra M0 están conformadas por grandes agregados de cristalitos de magnetita, como se confirma por SEM, cuyo tamaño es de varias micras. En cambio el tamaño de partícula de las muestras M2.5 y M6 es similar al tamaño del cristalito tal como se desprende de las micrografías TEM que se analizarán más adelante. La técnica de dispersión de luz (sección 4.5), a su vez,

muestra una distribución de tamaños con un máximo en 70 nm ya que ella ve un tamaño que incluye la capa de polímero adherida a la superficie de las partículas de magnetita. (Diámetro hidrodinámico).

4.4 TERMOGRAVIMETRIA

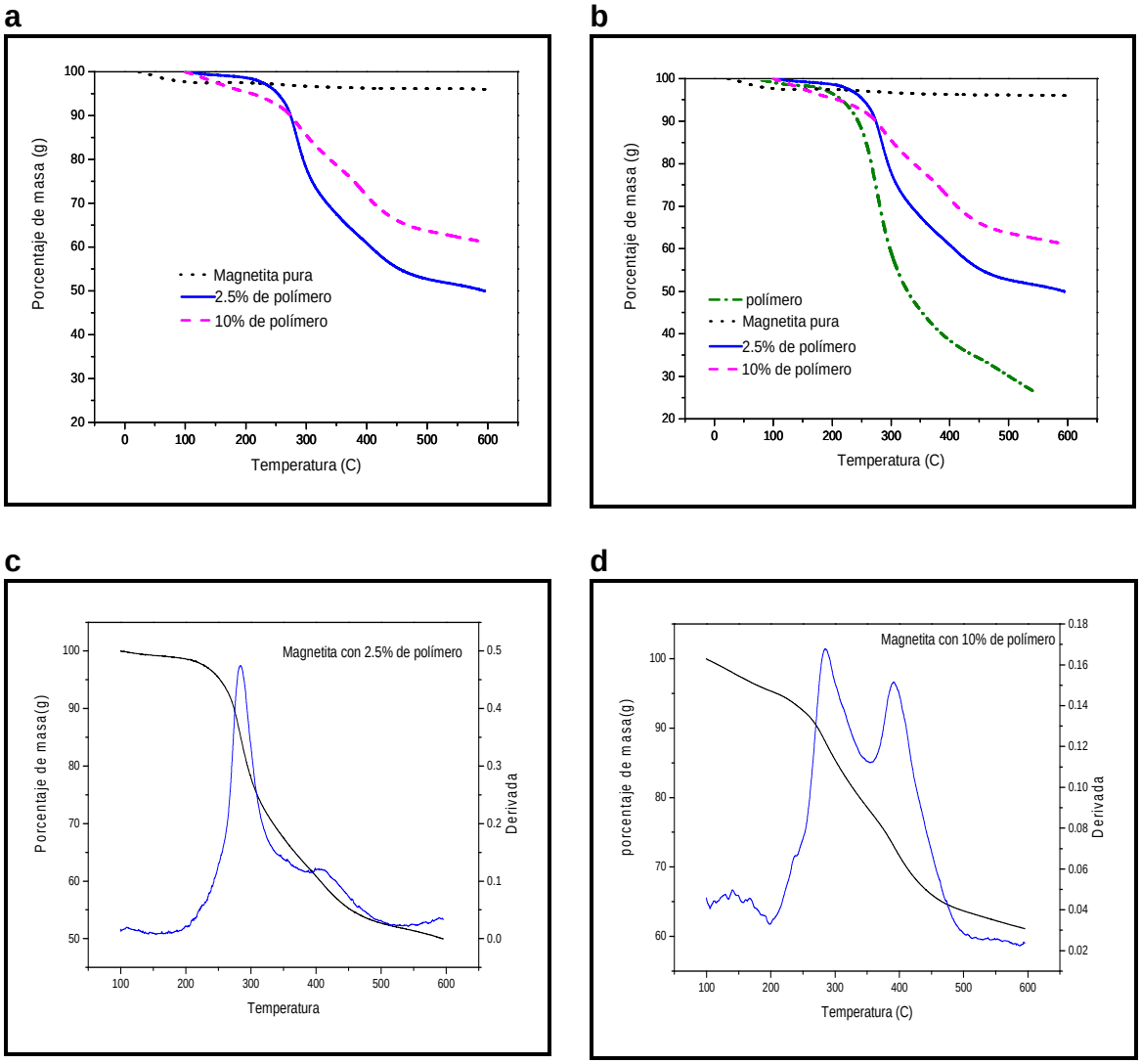
La termogravimetría fue realizada con un analizador termogravimetrico TA instrument, con atmósfera de $N_{2(g)}$ durante todo el análisis. Todas las muestras fueron equilibradas a 100 C a la máxima velocidad del equipo y luego calentadas hasta 600 C a 10C por minuto.

Los termogramas para la magnetita sin recubrimiento (M0) y con 2.5 (M2.5) y 10% (M10) de polímero se muestran en la figura 5.5 a. En la figura 5.5 b se encuentran los termogramas para M0, M2.5, M10 y para el polímero natural empleado en la estabilización del ferrofluido. Además, en la figura 5.5 c y 5.5d se muestran los termogramas con sus derivadas para M2.5 y M10 respectivamente.

Debido a que la magnetita no tiene aguas de hidratación en su estructura, ni como en el caso de otros óxidos de hierro, no posee grupos hidroxo que puedan descomponerse con un aumento de la temperatura, su termograma (figura 4.5) muestra solo una pequeña perdida de masa inicial debida posiblemente a la desorción de algunas moléculas de agua adsorbidas en la superficie de esta.

Las muestras obtenidas en presencia del polímero presentan a su vez una primera perdida de masa en el intervalo de 100-250 C, debida a la perdida de humedad de las muestras. Esta es más relevante para la muestra M10, debido a que las partículas compuestas Magnetita-polímero están conformadas por una primera capa de polímero fuertemente adsorbida a la superficie, seguida por capas posteriores adsorbidas con menor intensidad. A medida que estas se alejan de la superficie empiezan a primar interacciones intermoléculares que favorecen la formación de estructuras con cavidades que permiten la adsorción de un mayor número de moléculas de agua. Este efecto es claramente mayor para mayores concentraciones de polímero. Para M2.5 se presenta una segunda e importante pérdida de masa entre 280 y 420 C. Esta se debe a la descomposición térmica del polímero. Esta descomposición también es observada para la muestra M10, solo que en este caso se da de una forma más relevante, como se observa en la grafica de su derivada, con una curva más intensa (figura 4.5 c). Esto es debido probablemente a la presencia de interacciones predominantemente intermoleculares entre las cadenas poliméricas de las capas más externas adheridas a la superficie de las partículas magnéticas y a una mayor interacción y a un mejor recubrimiento de las partículas de magnetita con el polímero.

Figura 4.5. Termogramas para M0, M2.5 y M10



Debido a que la magnetita no tiene aguas de hidratación en su estructura, ni como en el caso de otros óxidos de hierro, no posee grupos hidroxo que puedan descomponerse con un aumento de la temperatura, su termograma (figura 4.5) muestra solo una pequeña perdida de masa inicial debida posiblemente a la desorción de algunas moléculas de agua adsorbidas en la superficie de esta.

Las muestras obtenidas en presencia del polímero presentan a su vez una primera perdida de masa en el intervalo de 100-250 C, debida a la perdida de humedad de las muestras. Esta es más relevante para la muestra M10, debido a que las

partículas compuestas Magnetita-polímero están conformadas por una primera capa de polímero fuertemente adsorbida a la superficie, seguida por capas posteriores adsorbidas con menor intensidad. A medida que estas se alejan de la superficie empiezan a primar interacciones intermoléculares que favorecen la formación de estructuras con cavidades que permiten la adsorción de un mayor número de moléculas de agua. Este efecto es claramente mayor para mayores concentraciones de polímero. Para M2.5 se presenta una segunda e importante pérdida de masa entre 280 y 420 C. Esta se debe a la descomposición térmica del polímero. Esta descomposición también es observada para la muestra M10, solo que en este caso se da de una forma más relevante, como se observa en la grafica de su derivada, con una curva más intensa (figura 4.5 c). Esto es debido probablemente a la presencia de interacciones predominantemente intermoleculares entre las cadenas poliméricas de las capas más externas adheridas a la superficie de las partículas magnéticas y a una mayor interacción y a un mejor recubrimiento de las partículas de magnetita con el polímero.

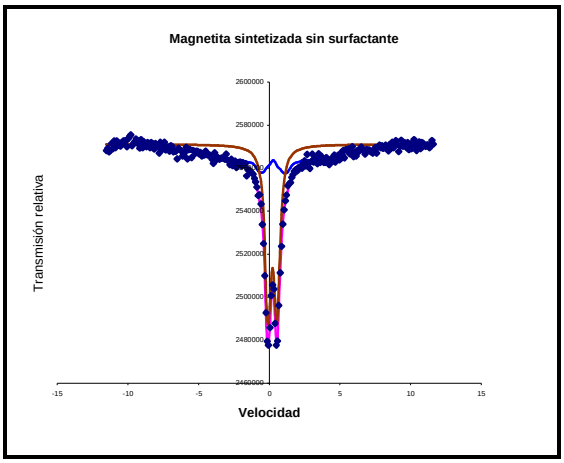
La figura 4.5 b compara los termogramas de las muestras de magnetita recubierta con diferentes concentraciones, sin recubrir y el polímero natural. Se observa que el polímero sufre una descomposición continua que da lugar a una perdida de masa regular en el intervalo de temperaturas entre 220 C y 450 C. Las muestras de magnetita recubiertas con el polímero natural presentan varios estados de descomposición y son más estables a la descomposición térmica. Esto es debido a la posible formación de enlaces intermoleculares entre las cadenas poliméricas y la superficie de las partículas de magnetita. Los estadios de descomposición se presentan debido a las diferentes magnitudes de interacción intermolecular, ya que las cadenas poliméricas más cercanas a la superficie se ven más fuertemente adheridas a esta. Un comportamiento similar fue observado por Lin et al [26] para partículas recubiertas con un polímero de ácido acrílico.

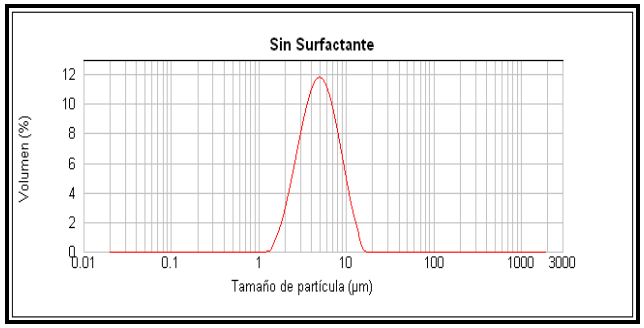
4.5 DISPERSIÓN DE LUZ

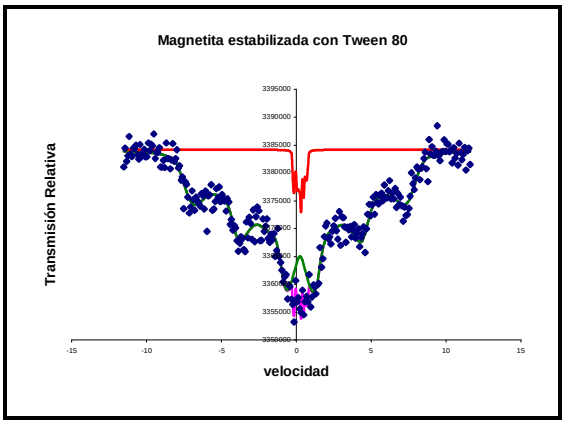
La técnica de dispersión de luz fue empleada para determinar el tamaño de las partículas sintetizadas en suspensión y para establecer las mejores condiciones de síntesis y de estabilización de las suspensiones de magnetita.

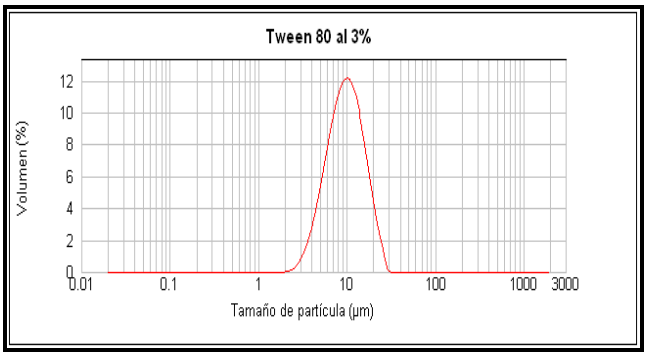
Para la estabilización se emplearon inicialmente diferentes sustancias con actividad superficial. En nuestros primeros intentos para obtener el fluido se usaron dos tipos de surfactantes, uno no ionico, el Tween 80 y un surfactante anionico, el Dodecilbenceno Sulfonato de Sodio (DDBS). En la figura 4.6 se observan los espectros Mössbauer y las curvas de dispersión de luz para las muestras sintetizadas sin surfactante y en presencia de Tween 80 y DDBS.

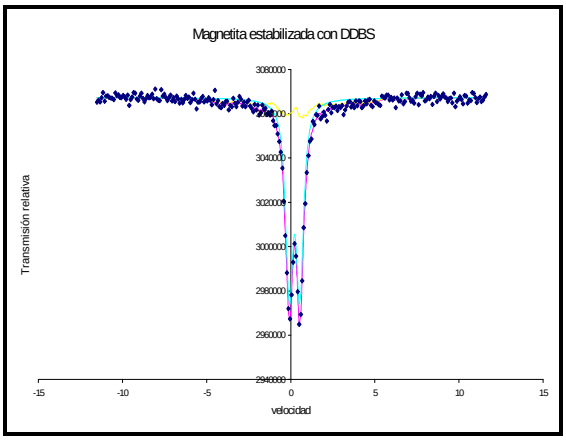
Figura 4.6. Espectros Mössbauer y de Dispersión de Luz para muestras sin surfactante, con Tween 80 y DDBS

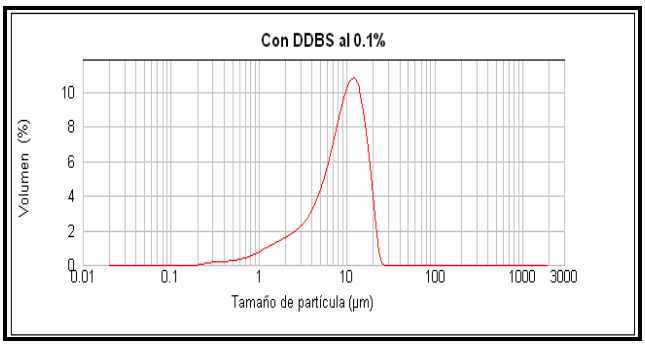








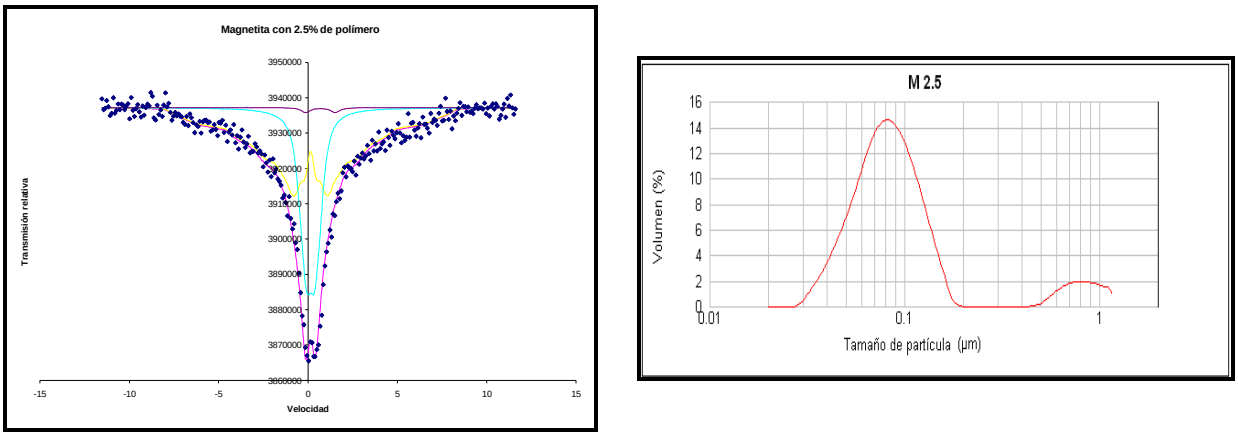




Como puede observarse de los espectros Mössbauer, las partículas obtenidas sin surfactante y con DDBS tienen comportamiento superparamagnético y por lo tanto son de muy pequeño tamaño. Por dispersión de Luz encontramos tamaños de partícula de 5 a 10 μm. Debido a estos resultados se puede deducir que las partículas magnéticas de tamaño nanometrico (<50 nm) se aglomeran después de su formación en conglomerados de gran tamaño. Esto permitió ver que las condiciones de síntesis y las sustancias estabilizantes no son las apropiadas para obtener la dispersión de las partículas nanometricas.

Simultáneamente se sintetizaron partículas de magnetita en presencia de un polímero natural, buscando mejores condiciones de estabilidad. En la figura 4.7 se observa la dispersión de luz para la muestra obtenida. En este caso, las partículas de magnetita tuvieron un descenso significativo en su tamaño (300 nm en promedio). Debido a esto, el polímero empleado se considero bastante adecuado para lograr la estabilidad del fluido magnético, ya que logra evitar la agregación de manera efectiva, es una sustancia biodegradable y biocompatible.

Figura 4.7. Espectro Mössbauer y de Dispersión de Luz para la magnetita obtenida en presencia del polímero natural

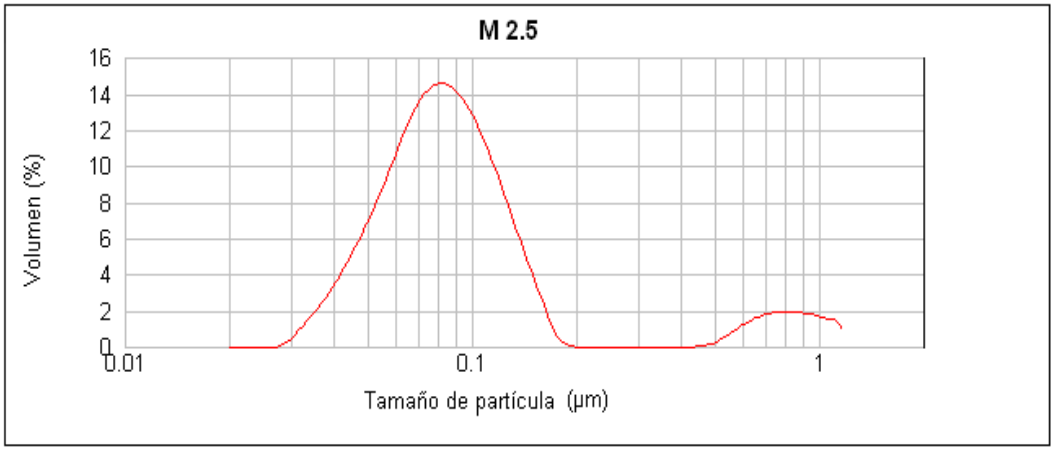


4.5.1 Análisis de dispersión de luz para la muestra sintetizada en presencia del polímero natural

En la figura 4.8 se observan los análisis de dispersión de luz para las muestra obtenida en presencia de 2.5% (M2.5). Esta muestra tiene una distribución de tamaños de partícula de 70nm. Este resultado difiere de los encontrados con espectroscopia Mössbauer con respecto al tamaño de partícula. Esto es debido a que la técnica de dispersión estática de luz laser, no registra el tamaño de las

partículas magnéticas individuales, sino que por esta técnica se logra ver una matriz de polímero que contiene algunas partículas magnéticas embebidas en ella, como un todo, como es observado también por TEM (sección 4.6)

Figura 4.8. Distribución de tamaños de partícula por Dispersión de Luz para las muestras M2.5



4.6 SEM y TEM

En la figura 4.9 se muestra la imagen SEM para la magnetita sintetizada sin el polímero natural. Se observa que las partículas de magnetita obtenidas por este método son agregados de gran tamaño (mayores de 10 µm). En la figura 4.10 se observa la imagen TEM de la magnetita obtenida en presencia de un polímero natural que actúa como surfactante. En este caso podemos ver que algunas de las partículas se encuentran ubicadas en una matriz de polímero, completamente rodeadas por él y presentan tamaños comprendidos entre 8 y 10 nm. Además se pueden observar partículas independientes de tamaños muy pequeños que no hacen parte de agregados rodeando el agregado principal. Los resultados hallados con TEM están de acuerdo con los obtenidos por espectroscopia Mössbauer (sección 4.1), donde se observó que las partículas obtenidas con el polímero natural presentaban un comportamiento superparamagnetico, debido a su tamaño del orden de los nanometros.

Figura 4.9. Imagen SEM de la magnetita sintetizada sin surfactante

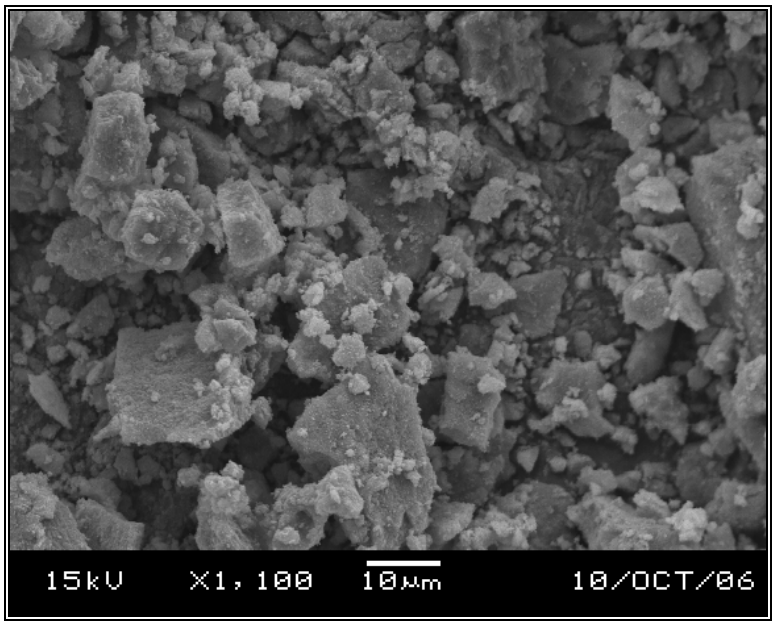
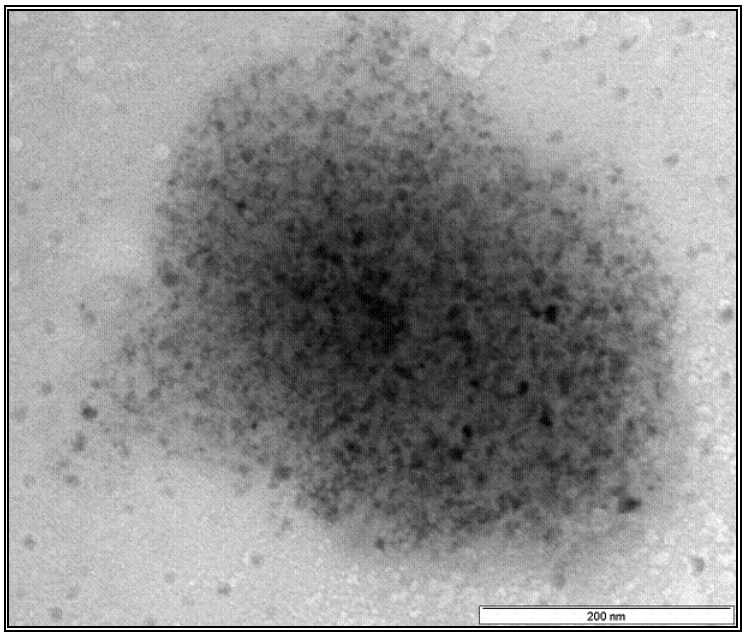


Figura 4.10. Imagen TEM de la magnetita obtenida en presencia de 2.5% de polímero natural



5 CONCLUSIONES

1. Se produjo un ferrofluido con características muy similares a los reportados en la literatura [8,25,26], en cuanto a su tamaño de partícula, el tipo de partícula magnética, su comportamiento magnético y el tipo de estabilización coloidal al emplearse un polímero natural no iónico para este fin.

2. Se usaron diferentes surfactantes para producir el ferrofluido los cuales no tuvieron un comportamiento óptimo en cuanto a producir tamaños de partícula adecuados. Sin embargo estos sistemas podrían usarse para otras aplicaciones.

3. La espectroscopia Mössbauer mostró que al incrementar el porcentaje de polímero natural se obtiene un decrecimiento en el tamaño de las partículas magnéticas. Esto se observó en la evolución de los espectros Mössbauer que presentaron componentes magnéticas, una mezcla de componente magnética y superparamagnética hasta una componente puramente superparamagnética para la mayor concentración del polímero. Esto indica directamente la reducción en el tamaño de partícula del sistema magnético estudiado. Estos resultados son similares a los reportados en la literatura para otros tipos de polímero [28].

4. El los análisis por espectroscopia Mössbauer de los sistemas donde se usó un surfactante no apropiado se obtuvieron espectros que muestran comportamiento de partícula pequeña, similares a los ferrofluidos exitosos. Sin embargo, la estructura de las partículas, cuyo tamaño es del orden de las micras, es diferente pues están compuestas de multitud de regiones nanométricas. El caso de la magnetita sin surfactante ilustra este tipo de comportamiento.

5. La difracción de rayos X, confirma los resultados de la espectroscopia Mössbauer en cuanto al tamaño de partícula y además la fase obtenida en la síntesis es un sistema de espinela que puede ser una mezcla de magnetita y maghemita.

6. Los espectros de infrarrojo muestran la interacción polímero- partícula magnética a través del desplazamiento y ensanchamiento de los picos del

espectro. El desplazamiento y ensanchamiento se intensifican al aumentar la concentración del polímero.

7. Los termogramas de las muestras permiten ver la interacción polímero partícula y complementan los resultados de espectroscopia de infrarrojo. Además, el comportamiento térmico de las muestras sintetizadas en presencia del polímero y de la magnetita y el polímero solos, muestra que efectivamente las partículas magnéticas se encuentran recubiertas con capas poliméricas que dependen de la concentración de polímero natural adicionado.

8. El método de dispersión estática de luz laser nos permitió observar la variación del tamaño de partícula del ferrofluido como función de la concentración del polímero natural. Sin embargo, el tamaño promedio de partícula medido, del orden de 70 nm, es el hidrodinámico o sea el tamaño de la partícula con su recubrimiento polimérico y las moléculas de aguas adheridas a él.

9. La imagen SEM de las partículas de magnetita sin polímero, muestra el proceso de crecimiento y agregación de las partículas durante la síntesis. . El TEM del ferrofluido nos confirma la presencia de partículas del orden de 10 nm y complementa los resultados anteriormente observados para la técnica de dispersión de luz láser. Permite observar también el importante papel del sistema polimérico para lograr el control del crecimiento y la agregación y obtener así partículas lo suficientemente pequeñas con un potencial importante de aplicación.

10. Se logró obtener un ferrofluido de partículas magnéticas tipo espinela con tamaño promedio de partícula del orden de los 10 nm, estabilizadas en medio acuoso por un polímero natural en diferentes concentraciones.

11. Este ferrofluido presenta características en el tamaño de partícula y en el polímero biocompatible que lo conforman que lo pueden hacer apto para potenciales aplicaciones en sistemas biológicos. Para aplicaciones concretas es necesario realizar estudios de estabilidad coloidal y toxicidad en dichos sistemas biológicos.

12. Se usó otro polímero en el proceso de síntesis que permitió evaluar el comportamiento relativo del polímero natural de nuestro interés al obtener características similares para el ferrofluido.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] GARCÍA-CERDA L.A., *et al*. Síntesis y propiedades de ferrofluidos de magnetita. En : Superficies y vacío. Vol. 16, No 1 (mar2003); p. 28-31

[2] SUN Yongkang, *et al.* An improved way to prepare superparamagnetic magnetite-silica core-shell nanoparticles for possible biological application. En : Journal of magnetism and magnetic Materials. Vol. 285, (2005); p. 65-70

[3] ARIAS J.L., *et al*. Synthesis and characterization of poly(ethyl-2-cyanoacrilate) nanoparticles with a magnetic core. En : Journal of controlled release Vol. 77, (2001); p 309-321

[4] RAMIREZ, Liliana P. Superpara and paramagnetic polymer colloids by miniemulsion processes. Potsdam, 2004, 110 p. Tesis. Universität Potsdam, Mathemathisch Naturwissenschaftlichen Fakultät.

[5] ITOH, Hiroyuki and SUGIMOTO, Tadao. Systematic control of size, shape, structure and magnetic properties of uniform magnetite and maghemite particles. En : Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 265 (2003); p 283-295

[6] XU, X.Q, *et al*. Core-Shell structure and magnetic propierties of magnetite magnetic fluids stabilized with dextran. En : Applied surface science. In press (2005).

[7] GÓMEZ LOPERA, S. A.; PLAZA R.C. and DELGADO, A.V. Synthesis and characterization of spherical Magnetite/biodegradable polymer composite particles. En : Journal of colloid and interface science. Vol. 240 (2001); p 40-47

[8] LEE Seung-Jun et al. Magnetic enhancement of iron oxide nanoparticles encapsulated with poly (D,L-Lactide-co-glycolide). En : Colloids and surfaces A. Physicochem. Eng. Aspects Vol. 255 (2005); p 19-25

[9] LU Yu, *et al*. Modifying the surface properties of superparamgnetic iron oxide nanoparticles through a Sol-Gel approach. En : Nano letters. Vol. 2, No 3 (2002); p. 183-186

[10] BUTTERWORTH M.D.; ILLUM L. and DAVIS S.S. Preparation of ultrafine silica-and PEG-Coated magnetite particles. En : Colloids and surfaces A: Physicochemicals and engineering Aspects. Vol.179 (2001); p. 93-102

[11] SHAW, Duncan J. Introduccion a la Química de Coloides y Superficies. Madrid: Editorial Alhambra, S.A., 1970. 214 p.

[12] ROSS, Sydney and MORRISON, Ian D. Colloidal Systems and Interfaces. New York: Jhon Wiley & Sons, 1988. 422 p.

[13] HUNTER Robert J. Foundations of colloid science. New York: Oxford. University press, 2001. 806p. SBN 0198505027

[14] TARTAJ, Pedro *et al*. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *En* : Journal of physics D: Applied Physics. Vol. 36 (2003); p. R182-R197

[15] CASTELLAN, Gilbert W. Fisicoquímica. Segunda edicion. D.F México; Addison Wesley Longman. 1987. ISBN 968444316

[16] SUN, Zhong-Xi, *et al*. Surface characteristics of magnetite in aqueous suspensions. En : Journal of colloids and interface science. Vol. 197, (1998); p. 151-159

[17] JOLIVET Jean Pierre. Metal Oxide Chemistry and Synthesis. From Solutions to Solid State. Chichester: Jhon Wiley & Sons, INC, 1994. 321 p. ISBN 041970565

[18] MATSUNO, Ryosuke, et al. Polystyrene and poly(3vinilpyridine) Grafted magnetite nanoparticles prepared through surface initiated nitroxide mediade radical polymerization. En : Macromolecules. Vol. 37 (2004); p. 2203-2209

[19] VANDENBERGHE, Robert E. Mössbauer Spectroscopy and Applications in Geology. 2 ed. Ghent: International training center for post- graduate soil scientists, 1991.

[20] BOHÓRQUEZ G. Alberto. Espectroscopia Mössbauer. En : Curso sobre espectroscopía Mössbauer. (1 : 1993 : Cali). Cali.

[21] SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER Clayton G. and MORRILL Terence C. Spectrometric identification of organic compound. Quinta edición. New York: John Wiley & Sons Inc.,1991. 419p. ISBN 0-471-63404-2

[22] WADE, L.G. Química orgánica. Segunda edición. D.F México : Pearson educación, 1993. 1312 p. ISBN 968-880-245-X.

[23] HOBART H. Willard, *et al*. Métodos instrumentales de análisis. D.F Mexico: Grupo Editorial Iberoamerica, 1991. 879 p. ISBN 968-7270-83-7

[24] McKELVEY, J. P. Física del estado sólido y de semiconductores. México D. F.: Limusa Noriega editores. 1994.

[25] PETRI-FINK A., *et al*. Development of functionalized superparamagnetic iron oxide nanoparticles for interaction with human cancer cells. En : Biomaterials. Vol. 25 (2005); p. 2685-2694

[26] LIN Chia-Lung; LEE Chia-Fen and CHIU Wen-Yen. Preparation and properties of poly(acrylic acid) oligomer stabilized superparamagnetic ferrofluid. En : Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 291(2005); p. 411-420

[27] CORNELL R. M. y SCHWERTMANN U. The Iron Oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and uses. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.p , 1996. 573 p. ISBN 3-527-28576-S

[28] KIM Do Kyung, *et al*. Protective Coating of superparamagnetic iron oxide nanoparticles. En : Chemical Materials. Vol. 15 (2003); p. 1617-1627

[29] SUN, Shouheng and ZENG, Hao. Size Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles. En : Journal of chemical society. Vol. 124 (2002); p 8204-8205

[30] ILLÉS Erzsébet and TOMBÁCZ Etelka. The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles. En : Journal of Colloid and Interface Science Vol.295 (2006); p. 115-123.

[31] MA Ming, *et al* , Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane. En : Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng Aspects 212 (2003) 219-226

[32] MCGUIRE Melanie J.; ADDAI-MENSAH Jonas and BREMMELL Kristen E. Spectroscopic investigation of the adsorption mechanisms of polyacrylamide polymers onto iron oxide particles. En : Journal of Colloid and Interface Science Vol. 299 (2006); p. 547-555.

[33] FESSENDEN, Ralph and FESSENDEN Joan S. Química orgánica. D.F. Mexico 1983 ISBN 0 534-03144-9

[34] PAPAEFTHYMIOU Georgia C. Nanometer size clusters and particles:a comparative study of magnetic behavior. En : Journal of Magnetism and Magnetic Materials (2004); p. e1227-e1229

[35] ETZION Y., *et al*. Determination of protein concentration in raw milk by mid-infrarred fourier transform infrared/ Attenuated Total Reflectance Spectroscopy. En : Journal Dairy Science. Vol.87 (2004); p. 2779-2788.

[36] ZHANG Yong; KOHLER Nathan and ZHANG Miqin. Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake. En : Biomaterials. Vol. 23 (2002); p.1553-1561

[37] FU, Hongbo and QUAN Xie. Complexes of fulvic acid on the surface of hematite, goethite and akaganeite: FTIR observation. En : Chemosphere. Vol. 63 (2006); p 403-410

[38] CHENG DONG Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences. P. O. Box 603, Beijing 100080

[39] JCPDS
, X-Ray diffraction data cards of the joint committee on powder diffraction standards196 (2001)

[40] PKLUG, Harold and LEROY E.,Alexander. X ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. Segunda Edición. New York: Jhon Wiley & Sons, 1974. 656p.