

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOFLUIDOS DE FERRITAS DE
 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.75$)

JAVIER ALONSO LOPEZ MEDINA



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FISICA
MAESTRIA EN CIENCIAS FISICA
SANTIAGO DE CALI

2010

**SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOFLUIDOS DE FERRITAS
DE $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.75$)**

JAVIER ALONSO LOPEZ MEDINA

**Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Máster en Ciencias Físicas**

Director

GUSTAVO ADOLFO ZAMBRANO ROMERO

Ph.D.

UNIVERSIDAD DEL VALLE

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE FISICA

MAESTRIA EN CIENCIAS FISICA

SANTIAGO DE CALI

2010

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FISICA
MAESTRIA EN CIENCIAS FISICA

JAVIER ALONSO LOPEZ MEDINA, 1979

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOFLUIDOS DE FERRITAS DE
 $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.75$)

Temas:

Coprecipitación química.

Nanopartículas.

Magnetismo.

Ferritas de cobalto - zinc.

Ferrofluidos.

Santiago de Cali

2010

RESUMEN

Preparamos nanopartículas magnéticas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ con $0 \leq x \leq 0.75$ por el método de coprecipitación química a partir de sales de Co(II) , ZnSO_4 y Fe(III) , en un medio alcalino. Las muestras fueron caracterizadas por las técnicas de EDS, XRD, AFM, SEM y VSM. Las muestras en polvo las caracterizamos estructuralmente, por difracción de rayos x, mostrando la presencia del pico más intenso correspondiente a la orientación cristalográfica (311) de la fase espinel inversa del CoFe_2O_4 . El tamaño medio del cristal de las nanopartículas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ determinado a partir del ancho del pico a la mitad de la altura de la reflexión del pico (311) usando la aproximación de Scherrer fue calculado en 11.4, 9.5, 7.0 y 5.4 nm, respectivamente. La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier FTIR fue usada para confirmar la formación de enlaces Fe – O, permitiendo identificar la presencia de la estructura espinel de la ferrita. Las propiedades magnéticas fueron investigadas usando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM), a temperatura ambiente. Aquí, las muestras presentaron una tendencia al comportamiento superparamagnético, determinado por el ciclo de histéresis. Por último, debido a que el ciclo de histéresis de la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ es muy pequeño, las nanopartículas magnéticas pueden ser consideradas como un material magnético blando. Estas nanopartículas magnéticas tienen interesantes aplicaciones tecnológicas en biomedicina dado su biocompatibilidad, en nanotecnología y en la preparación de ferrofluidos.

ABSTRACT

Magnetic cobalt ferrite nanoparticles of $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ with $0 \leq x \leq 0.75$ were prepared by co-precipitation technique from aqueous salt solutions of Co (II), ZnSO_4 and Fe (III), in an alkaline medium. The samples were characterized by EDS, XRD, AFM, SEM and VSM techniques. The powder samples structurally characterized by X-ray diffraction, showing the presence of the most intense peak corresponding to the (311) crystallographic orientation of the CoFe_2O_4 spinel phase. The mean size of the crystallite of $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles determined from the full-width at half maximum (FWHM) of the strongest reflection of the (311) peak by using the Scherrer approximation was calculated to be 11.4, 9.5, 7.0 y 5.4 nm, respectively. Fourier Transform Infrared Spectroscopy was used to confirm the formation of Fe–O bonds, allowing identifying the presence of ferrite spinel structure. Magnetic properties were investigated with the aid of a vibrating sample magnetometer (VSM) at room temperature. Herein, the samples showed a tendency toward superparamagnetic behavior, determined by the hysteresis loop. Finally, due to the hysteresis loop of the $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ is very small, our magnetic nanoparticles can be considered as a soft magnetic material. These magnetic nanoparticles have interesting technological applications in biomedicine given their biocompatibility, in nanotechnology, and in ferrofluid preparation.

AGRADECIMIENTOS

- ✚ A mi Director de tesis el doctor Gustavo Zambrano por su dedicación y entrega para hacer realidad este trabajo de investigación.
- ✚ A la Doctora María Elena Gómez por su apoyo incondicional como directora del grupo de investigación, al igual que por sus enseñanzas y aportes a este trabajo de investigación.
- ✚ Al Doctor Pedro Prieto, como director del CENM, por el apoyo brindado para el desarrollo de este trabajo de investigación.
- ✚ A Carlos Arango, Hernán Andrade, Fernando Calle y Carlos Román por su colaboración tan valiosa.
- ✚ A los profesores del Departamento de Física, por sus enseñanzas.
- ✚ A mis compañeros del grupo de Películas delgadas, Johan, Leonid, Jaime, Lorena, William, Lina, David, Julio, Andrés, Gerardo, Jackeline, John Edward, Juan, Cesar, Carlos Melo, por su tiempo durante mis estudios y por su infinita colaboración.
- ✚ A Noralba, Luisa, Angie y demás amigos por sus consejos y apoyo incondicional durante mi maestría.

DEDICATORIA

A Dios

Por el camino recorrido.

A mis padres

Por su apoyo incondicional.

A mi familia

Por compartir conmigo este triunfo.

A mis amigos

Por enseñarme el valor de la amistad.

A la vida

Por lo aprendido y aprehendido.

CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Motivación	1
2. FUNDAMENTOS DE MAGNÉTISMO	3
2.1. Revisión de conceptos básicos	3
2.1.1. Inducción magnética y magnetización	3
2.1.2. Densidad de flujo	4
2.1.3. Susceptibilidad y permeabilidad	5
2.1.4. Curvas de histéresis	6
2.1.5. Materiales magnéticos blandos	7
2.1.6. Dominios Magnéticos	9
2.1.7. Estructura de dominios	11
A. Energía de anisotropía	11
B. Energía de la pared el dominio	13
C. Energía magnetoestrictiva	15
D. Energía magnetoestática	16
2.1.8. Dominios magnéticos y ciclo de histéresis	17
2.1.9. Paramagnetismo	19
A. Ecuación de Langevin del paramagnetismo y ley de Curie.	20
2.1.10. Superparamagnetismo	20
2.1.11. Susceptibilidad inicial	27
2.1.12. Ferritas cubicas	28
A. CoFe_2O_4	30
B. ZnFe_2O_4	33
2.2. Referencias	34
3. NANOPARTÍCULAS MAGNETICAS	37
3.1. Aplicaciones biomédicas	39
3.1.1. Transporte de fármacos	40
3.1.2. Catabolismo de tumores vía hipertermia	42
3.1.3. Separación Magnética	45
3.1.4. Agentes de contraste en aplicaciones de resonancia magnética (MRI).	46
3.2. Optoelectronica	48

3.3. Referencias.....	53
4. FLUIDOS MAGNÉTICOS.....	56
4.1. Ferrofluidos.....	56
4.1.1. Ferrofluido Surfactado (SFF).....	59
4.1.2. Ferrofluido Iónico (IFF).....	60
4.2. Estabilidad de los fluidos magnéticos.....	61
4.2.1. Estabilidad de un ferrofluido en un gradiente de campo magnético.....	61
4.2.2. Estabilidad de un ferrofluido en un campo gravitacional.....	63
4.2.3. Estabilidad del ferrofluido contra la aglomeración magnética.....	63
4.3. Interacciones atractivas y repulsivas.....	64
4.3.1. Interacciones atractivas.....	64
A. Interacción dipolar magnética.....	64
B. Interacción de Van der Waals.....	66
4.3.2. Interacciones repulsivas.....	66
A. Interacción estérica.....	67
B. Interacción Coulombiana o electrostática.....	68
4.4. Propiedades Magnéticas de los Ferrofluidos.....	69
4.5. Referencias.....	73
5. PREPARACIÓN Y SÍNTESIS DE UN FERROFLUIDO MAGNÉTICO.....	75
5.1. Coprecipitación química.....	75
5.2. Control experimental del tamaño de partícula.....	79
5.3. Procedimiento experimental.....	80
5.3.1. Síntesis de nanopartículas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	80
5.3.2. Procedimiento.....	81
A. Materiales.....	81
B. Preparación de ferrofluido con nanopartículas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	81
5.4. Referencias.....	84
6. RESULTADOS.....	86
6.1. Caracterización.....	86
6.1.1. Composición química.....	88
6.1.2. Caracterización estructural.....	90
A. Caracterización estructural del ferrofluido con nanopartículas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	91
6.1.3. Caracterización espectroscópica.....	95

A. Caracterización espectroscópica para la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.	95
6.1.4. Caracterización morfológica	97
A. Caracterización morfológica para la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	98
6.1.5. Caracterización magnética	105
A. Caracterización magnética para la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	105
6.2. Referencias	109
7. CONCLUSIONES	110
8. PERSPECTIVAS	112

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ordenamiento de dipolos magnéticos en materiales magnéticos; a) paramagnético b) ferromagnético, c) antiferromagnético d) ferrimagnético.	5
Figura 2. Curva de histéresis para un material magnético	7
Figura 3. Curva de magnetización para materiales blandos y duros.....	8
Figura 4. Curva característica de imanación dando los diferentes procesos de imanación en distintas regiones de la curva.....	9
Figura 5. La figura muestra la energía almacenada al aumentar H hasta la saturación es el área sombreada (izquierda). La energía recuperada al reducir H a cero es el área sombreada (centro). La energía disipada en un ciclo y almacenada en el material ferromagnético es el área encerrada en la curva de histéresis (derecha).....	10
Figura 6. Curvas de imanación para Fe, Ni y Co. En el Fe (BCC), las direcciones [100] son de fácil imanación y las [111] las desfavorables mientras que para el Ni (FCC) las direcciones [111] son de fácil imanación y las [100] las desfavorables. El Co es un cristal hexagonal en el que el eje hexagonal es la dirección de fácil imanación a temperatura ambiente.	11
Figura 7 La asimetría en el solape de las distribuciones electrónicas de iones próximos es un mecanismo de anisotropía magnétocristalina dado que una rotación de las direcciones de spin con respecto a los ejes cristalinos cambia la energía de canje así como la energía de las interacciones electrostáticas de las cargas. La energía de a) no es la misma que la de b)	12
Figura 8. Estructura de la pared de Bloch separando 2 dominios.....	14
Figura 9. Magnetoestricción en materiales cúbicos magnéticos. (a) Negativa. (b) Positiva. (c) Disminución de la magnetoestricción por la creación de dominios más estrechos.....	16
Figura 10. a) la existencia de un dominio único implica la aparición de polos magnéticos sobre la superficie del cristal dando lugar a un valor elevado de la energía	

magnética almacenada en el campo exterior de la muestra y que es proporcional a

$$\frac{M_s^2}{\mu_0} \approx 0.01 J/cm^3 \text{ b) la división del cristal en 2 dominios de imanación opuesta implica}$$

una reducción de la energía magnética a la mitad c) la división en N dominios da lugar a

una reducción de la energía magnética en $\sim \frac{1}{N}$ debido a la reducida extensión del

campo, en d y e) la energía magnética es igual a 0 debido a la aparición de los

denominados dominios de cierre con ángulos de los límites triangulares con la

imanación igual a 45° . No hay campo magnético externo asociado a la imanación. 17

Figura 11. Esquema de la dependencia del campo coercitivo con el tamaño de grano. . 18

Figura 12. Esquema del momento magnético de una partícula para una simetría uniaxial en términos del eje de fácil magnetización. 23

Figura 13. Estructura cubica espinel normal. 30

Figura 14. Aplicación de nanopartícula al tratamiento de cáncer por hipertermia. 42

Figura 15. Micrografía óptica de un cristal coloidal (izquierda) y micrografía electrónica (derecha) donde se aprecian estructuras hexagonales. 49

Figura 16. Cadena unidimensional periódica con periodo Δx , formada por conglomerados de nanopartículas bajo la acción de un campo magnético paralelo al plano de la película de ferrofluido. 50

Figura 17. Estructura hexagonal ordenada en la película de fluido magnético bajo la acción de un campo magnético perpendicular. 51

Figura 18. a) Evolución estructural para una película de fluido magnético con una concentración M_s de 17.63 emu/g $W = 5\text{mm}$ y $L = 3.8\text{ mm}$ b) formación del patrón hexagonal bajo la acción de varios campos magnéticos perpendiculares al plano de la película. 52

Figura 19. Esquema de un grano de ferrofluido surfactado a) grano con una sola capa surfactante. b) grano con doble capa surfactante c) Esquema de un ferrofluido tomado de Ferrotec Inc.. 60

Figura 20. Esquema de un grano de ferrofluido iónico a) grano de ferrofluido ácido. b) grano de ferrofluido alcalino. TAM^+OH^+ es el hidróxido de tetrametilamonio.	61
Figura 21. Representación de dos partículas con diámetro d en un líquido portador con una capa protectora de espesor δ , s es la separación entre superficies y r es la distancia entre los centros de las partículas.	65
Figura 22. Esquema de una nanopartícula recubierta con surfactante.	67
Figura 23. Energía potencial en función de la distancia de separación de partículas coloidales protegidas estéricamente.	68
Figura 24. Mecanismos de nucleación para el crecimiento de partículas.	79
Figura 25. Diagrama de flujo para la síntesis del ferrofluido de CoFe_2O_4	82
Figura 26. Ferrofluido de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizado por coprecipitación química a) sin campo aplicado y b) con campo aplicado.	83
Figura 27. Diagrama de flujo para la síntesis del ferrofluido de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	83
Figura 28. Espectro EDS de a) CoFe_2O_4 b) $\text{Co}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_2\text{O}_4$ c) $\text{Co}_{0.56}\text{Zn}_{0.44}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y d) $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	89
Figura 29. Patrones de difracción para la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. a) CoFe_2O_4 b) $\text{Co}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_2\text{O}_4$ c) $\text{Co}_{0.56}\text{Zn}_{0.44}\text{Fe}_2\text{O}_4$ d) $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	93
Figura 30. Valor del parámetro de red y tamaño de cristal en función de la concentración de zinc.	94
Figura 31. Espectro de infrarrojo (FTIR) para la muestra de CoFe_2O_4	96
Figura 32. Espectro de absorción para la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ con $x = 0.21, 0.44$, y 0.75	97
Figura 33. a) Imagen de AFM de $1 \mu\text{m}^2$ y b) distribución lognormal para la muestra de CoFe_2O_4 . c) Imagen 2D MFM de los dominios magnéticos para la ferrita de CoFe_2O_4	100
Figura 34. Imagen topográfica 2D para la ferrita de Co – Zn, a) $\text{Co}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_2\text{O}_4$ b) $\text{Co}_{0.56}\text{Zn}_{0.44}\text{Fe}_2\text{O}_4$ c) $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	101

Figura 35. a) Imagen topográfica 2D para la ferrita de $\text{Co}_{0.56}\text{Zn}_{0.44}\text{Fe}_2\text{O}_4$ b) Imagen 2D MFM de los dominios magnéticos para la ferrita de $\text{Co}_{0.56}\text{Zn}_{0.44}\text{Fe}_2\text{O}_4$	102
Figura 36. Histograma construido a partir de los datos de AFM para determinar el tamaño medio de los conglomerados a partir de la función de distribución lognormal a) $\text{Co}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_2\text{O}_4$ b) $\text{Co}_{0.56}\text{Zn}_{0.44}\text{Fe}_2\text{O}_4$ c) $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	103
Figura 37. Imágenes de Microscopia electrónica de barrido (SEM) para la ferrita de Co - Zn, a) $\text{Co}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_2\text{O}_4$ b) $\text{Co}_{0.56}\text{Zn}_{0.44}\text{Fe}_2\text{O}_4$ c) $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	104
Figura 38. Curva de magnetización para la ferrita de CoFe_2O_4 tomada a temperatura ambiente.	106
Figura 39. Curva de magnetización para el ferrofluido basado en nanopartículas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ a temperatura ambiente.....	108
Figura 40. Campo coercitivo y tamaño del cristal como función de la concentración parcial de zinc.	108

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Diferencias de Tamaño entre partículas monodominio y multidominio.....	19
Tabla 2. Radio iónico para los elementos de transición.....	30
Tabla 3. Porcentaje atómico y proporciones $x = \frac{\text{Zn}}{\text{Zn}+\text{Co}}$ and $\frac{\text{Fe}}{\text{Zn}+\text{Co}}$ en la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ para las tres concentraciones de zinc.	90
Tabla 4. Valores del parámetro de red y tamaño de cristal obtenidos a partir de los análisis de difracción de rayos x para la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	91
Tabla 5. Valores de parámetro de red, tamaño de cristal y campo coercitivo en función de la concentración de zinc.	107

I. INTRODUCCIÓN

1.1. Motivación

La investigación del comportamiento de la materia en la escala nanométrica abre una prometedora perspectiva de nuevos conocimientos. En las últimas décadas, los nanomateriales, como los óxidos de hierro superparamagnéticos han tenido una gran importancia en diferentes áreas del conocimiento tales como en física, química, ciencia de los materiales, ingeniería, biología y medicina. Cuando las dimensiones de las partículas de un sólido son del orden del nanómetro, o milésima de micra, el número de átomos que las constituyen es del orden de centenas y la mayoría de ellos se encuentran situados en la superficie de las nanopartículas. Las propiedades físicas de estas nanopartículas son muy distintas de las que se observan en un sólido de tamaño normal o macroscópico con la misma composición química. En la actualidad comienzan a utilizarse de modo habitual técnicas experimentales que permiten fabricar, caracterizar y manipular partículas de este tamaño minúsculo que llamamos nanopartículas. Se pueden obtener partículas solidas ultrafinas a través de diversos métodos, tales como co - precipitación química, deposición en fase física de vapor – PVD (pulverización catódica o *sputtering*, ablación laser, etc.), *melt-spinning*, electrodeposición, aleamiento mecánico, etc [72 – 80]. Por otro lado, la estructura final de las nanopartículas puede ser fácilmente modificada a través de tratamientos térmicos específicos. La sorprendente combinación de nuevas propiedades físicas detectadas en diferentes tipos de nanopartículas ha despertado una curiosidad investigadora comparable a la que ejerce el enorme panorama de posibles aplicaciones futuras, especialmente en su uso como ferrofluido. Los fluidos magnéticos o ferrofluidos forman parte de una nueva clase de materiales magnéticos. Estos presentan propiedades magnéticas y de fluido simultáneamente en presencia de un campo magnético externo, convirtiéndose así en materiales de gran importancia tecnológica. En la actualidad se utilizan en sellos magnéticos para motores, como lubricantes en discos magnéticos, instrumentos para

memoria óptica, tintas magnéticas para cheques bancarios, unidades de refrigeración magnética entre otras aplicaciones. Los ferrofluidos magnéticos basados en nanopartículas magnéticas también tienen aplicaciones en biomedicina, para restringir el flujo sanguíneo en determinadas partes del cuerpo, como transporte selectivo de fármacos, para tratamiento de cáncer por hipertermia ambos de prometedor futuro en la terapia del cáncer; fenómenos todos ellos basados en la endocitosis celular mediante la cual la célula capta e introduce en su interior a las nanopartículas magnéticas. También actúan como material opaco o de contraste para el diagnóstico de imágenes usando rayos X o resonancia magnética (MRI) [22 - 30]. Si un fluido magnético o ferrofluido se somete bajo la acción de un campo magnético externo en dirección paralela o perpendicular, aparecen una cantidad de propiedades magneto - ópticas significativas, tales como birrefringencia, magnetocromaticidad y modulación magnética del índice de refracción, generadas a partir de la modulación del campo magnético. Las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de los fluidos magnéticos dependen fuertemente del tamaño de las partículas, como por ejemplo las nanopartículas magnéticas de ferritas de hierro en un fluido magnético o ferrofluido exhiben el fenómeno de superparamagnetismo, mientras que en materiales en bulk este fenómeno no ocurre y su interés se debe a sus propiedades magnéticas y de superficie usadas en potenciales aplicaciones tecnológicas [73, 87, 88].

En el presente trabajo se estudiara la síntesis y caracterización de ferrofluidos magnéticos basados en nanopartículas magnéticas de diferentes tipos de ferrita. En el capítulo dos, se da una descripción de los conceptos básicos sobre magnetismo y propiedades magnéticas de materiales blandos, como una herramienta teórica para el desarrollo de este trabajo. En el capítulo tres se estudia el concepto de nanopartículas y sus diferentes aplicaciones a la nanotecnología. En el capítulo cuatro, se introduce el concepto de ferrofluido y sus diferentes propiedades. En el capítulo cinco, como parte de los resultados experimentales del trabajo, se describe el proceso de síntesis de los diferentes ferrofluidos tratados en la investigación. En el capítulo seis, se presentan los resultados de la caracterización utilizando distintas técnicas para analizar cada uno de los ferrofluidos. Finalmente, se muestran las conclusiones más relevantes y algunas perspectivas para el futuro del trabajo realizado.

2. FUNDAMENTOS DE MAGNÉTISMO

Un sistema magnético manoscopio está formado por partículas o aglomerados magnéticos cuyo tamaño es del orden de algunos nanómetros (nanopartículas). Podemos encontrar sistemas con una distribución de tamaños nanométrico en sólidos (llamados sólidos granulares) o en medios líquidos (llamados ferrofluidos). Las propiedades magnéticas de nanopartículas se encuentran fuertemente influenciadas por efectos de tamaño y de superficie. Los efectos de tamaño surgen debido al tamaño de las partículas, y por ende a un número pequeño de átomos. Por otro lado, los efectos de superficie tienen lugar debido al rompimiento de la simetría de la estructura cristalina en las regiones límites de la partícula, acompañado de una disminución en el número de coordinación y la aparición de desorden estructural debido al proceso de relajación del sistema hacia una estructura más estable. Estos aspectos dan lugar a comportamientos anómalos en las propiedades magnéticas de los sistemas nanométricos respecto al comportamiento del material en su estado másico-volumétrico [1].

2.1. Revisión de conceptos básicos.

2.1.1. Inducción magnética y magnetización

Cuando un campo magnético, H , es aplicado a un material, la respuesta del material es llamada inducción magnética B . La relación entre B y H es una propiedad del material. En algunos materiales (y en el espacio vacío) B es una función lineal de H . La relación entre B y H está dada por:

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (1)$$

Donde M es la magnetización del medio y μ_0 es la permeabilidad del espacio libre. La magnetización está definida como el momento magnético por unidad de volumen, de acuerdo a:

$$M = \frac{m}{V} \quad (2)$$

Donde M es una propiedad del material, y depende de los momentos magnéticos individuales de los iones constituyentes, átomos o moléculas y sobre cómo estos momentos dipolares interactúan entre sí [1].

2.1.2. Densidad de flujo

La inducción magnética, B , también se conoce como la densidad de flujo Φ , dentro del medio. Así como en un material, $B = \Phi/A$, por analogía con $H = \Phi/A$ en el espacio libre. En general, la densidad de flujo en el interior de un material es diferente que en el exterior. De hecho, los materiales magnéticos pueden ser clasificados basados en la diferencia entre su flujo interno y externo. Si el flujo magnético Φ interior es mucho menor que el flujo magnético exterior entonces el material es conocido como diamagnético. Ejemplos de materiales diamagnéticos son el bismuto y el grafito. Estos materiales tienden a excluir el campo magnético de su interior. Su momento dipolar es cero. Si el flujo magnético interior es ligeramente mayor que el flujo exterior entonces el material puede ser paramagnético (Na, Al) o antiferromagnético (MnO, FeO). En materiales paramagnéticos y antiferromagnéticos, los átomos o iones constituyentes tienen momento magnético dipolar. En paramagnéticos, estos momentos dipolares son aleatoriamente orientados, y en los antiferromagnéticos, ellos son ordenados antiparalelos uno del otro. Finalmente, si el flujo magnético Φ interior es mucho mayor que el flujo exterior entonces el material es ferromagnético o ferrimagnético. La figura 1 muestra los diferentes tipos de materiales magnéticos. En ferromagnéticos, los momentos dipolares magnéticos de los átomos tienden a alinearse en la misma dirección. Los ferrimagnéticos son parecidos a los antiferromagnéticos, donde los dipolos se alienan antiparalelamente, sin embargo algunos de los momentos dipolares son más grandes que los otros, así el material tiene un momento magnético total neto. Los ferromagnéticos y ferrimagnéticos tienden a concentrar el flujo magnético en sus interiores [1,2].

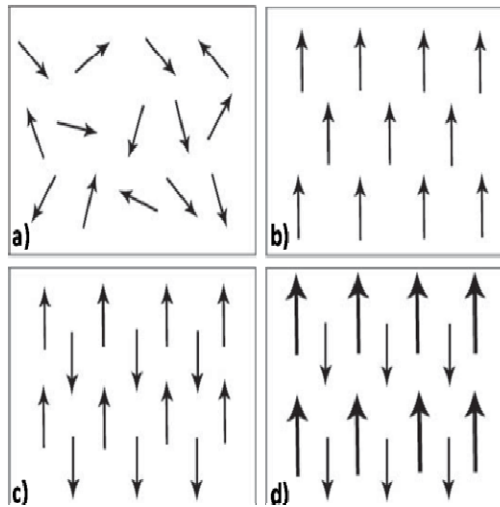


Figura 1. Ordenamiento de dipolos magnéticos en materiales magnéticos; a) paramagnético b) ferromagnético, c) antiferromagnético d) ferrimagnético.

2.1.3. Susceptibilidad y permeabilidad

Las propiedades de un material están definidas no solo por la magnetización, o la inducción magnética, si no por la forma como estas cantidades varían con el campo aplicado. La razón entre la magnetización y el campo aplicado se conoce como susceptibilidad

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3)$$

La susceptibilidad indica como es la respuesta de un material cuando se le aplica un campo. La razón entre la inducción magnética B y el campo aplicado H , se conoce como permeabilidad magnética

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (4)$$

La permeabilidad magnética indica que tan permeable es un material en presencia de un campo magnético. Un material el cual concentra una gran cantidad de densidad de flujo en su interior tiene una alta permeabilidad. La relación entre la permeabilidad y la susceptibilidad viene dada por:

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad (5)$$

Donde μ_0 es la permeabilidad del espacio libre. Las graficas de M o B vs H son llamadas curvas de magnetización, y su comportamiento dependen de cada tipo de material [2,3].

2.1.4. Curvas de histéresis

Al realizar la grafica de la inducción magnética B en función del campo aplicado H, o la magnetización M en función del campo aplicado H, se presenta un comportamiento que describe el cambio en la magnetización o el flujo magnético del material con respecto al campo aplicado, a este comportamiento se le conoce como *ciclo de histéresis*. Si la intensidad de campo magnético aplicado a un material se aumenta hasta alcanzar un valor de saturación, y luego se hace disminuir se puede observar que la trayectoria de regreso no es la misma, en efecto B o M disminuye, pero más lentamente. Entonces cuando H llega a cero, habrá un remanente de campo magnético en el material, se habla entonces de una densidad de flujo residual o magnetización remanente. Para reducir B o M a cero se debe aplicar un campo negativo, la intensidad de campo magnético necesaria para que esto ocurra se llama fuerza coercitiva o campo coercitivo. Al disminuir H todavía más en la dirección negativa, la densidad de flujo magnético se vuelve negativa, siendo la magnetización fácil al inicio y difícil al aproximarse a la saturación. Si se vuelve a disminuir la intensidad de campo magnético a cero, queda una magnetización residual negativa, para reducir la densidad de flujo es necesario aplicar una fuerza coercitiva, pero esta vez en la dirección opuesta. Este fenómeno se observa claramente en la figura 2. La histéresis tiene su origen en la estructura atómica de un material ferromagnético. Estos materiales poseen pequeñas regiones llamadas dominios magnéticos en los que el campo magnético de todos los átomos se encuentran alineados. Un trozo de este material no manifiesta polaridad definida porque los dominios se encuentran dispuestos al azar en la estructura del metal. Pero al aplicar un campo externo al material, los dominios magnéticos orientados en la dirección del campo crecen, estos átomos adicionales incrementan la densidad de campo magnético, lo cual causa el alineamiento de más átomos.

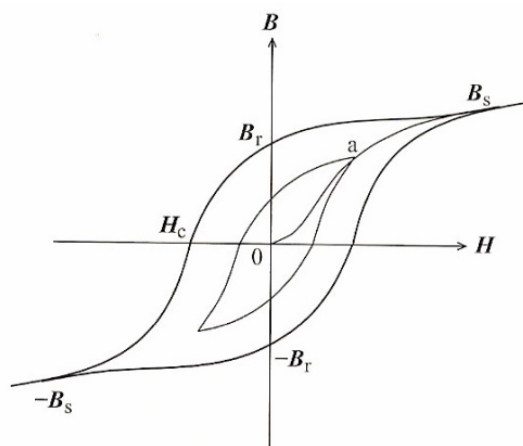


Figura 2. Curva de histéresis para un material magnético

Al finalizar este proceso de retroalimentación positiva casi todos los átomos estarán alineados, y un aumento de la intensidad de campo magnético H no tendrá ningún resultado, pues ya no quedan dominios que al alinearse puedan reforzar el campo. Esta situación es la que se muestra en la región de saturación de la figura 2. La histéresis se produce porque al suprimirse el campo magnético los dominios no se ubican de nuevo al azar, ya que para mover cada dominio de su posición original a una nueva posición se requiere una fuente de energía. La figura 2 muestra la curva de histéresis en donde se observa que los puntos: B_s corresponden a la inducción normal o de saturación, B_r es la inducción residual o remanente, H_c es la coercitividad donde la inducción es cero. Dependiendo del valor de la coercitividad, los materiales ferromagnéticos se clasifican en duros o blandos, la curva de histéresis para estos materiales se muestra en la figura 3. Un material duro necesita un campo intenso para reducir su inducción a cero. Un material blando es fácilmente saturado pero también fácilmente desmagnetizado. Los materiales magnéticos duros y blandos tienen aplicaciones complementarias. Las aplicaciones particulares de los materiales ferrimagnéticos y ferromagnéticos son determinadas en gran parte de las características mostradas por sus curvas de histéresis [2,3].

2.1.5. Materiales magnéticos blandos

Los materiales magnéticos blandos son fácilmente imanables y desimanables presentando curvas de histéresis de apariencia estrecha con bajos campos coercitivos y alta saturación y teniendo por tanto altas permeabilidades magnéticas μ . Este hecho es

debido a la presencia de pocas imperfecciones y defectos que constituyen obstáculos al movimiento de paredes de los dominios magnéticos ó al giro de la imanación dentro de un dominio. Igualmente, y para favorecer estos movimientos, se requieren bajas constantes de anisotropía y de magnetostricción. El uso de estos materiales está centrado en núcleos para transformadores, motores, generadores, equipos de comunicación de alta sensibilidad, etc. En la figura 3 se muestra la curva de histéresis para materiales blandos y duros [3,4].

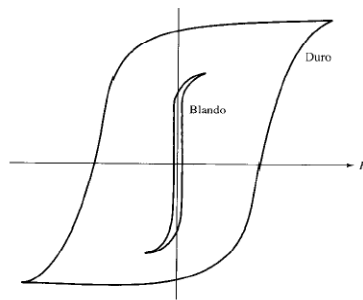


Figura 3. Curva de magnetización para materiales blandos y duros.

En el proceso de imanación-desimanación del material magnético acaecen unas pérdidas energéticas básicamente debidas a dos fenómenos

- ✚ Pérdidas por histéresis: son debidas a la disipación de energía requerida para desplazar las paredes de los dominios magnéticos durante la imanación y desimanación del material. Estas pérdidas aumentan por la presencia de impurezas, imperfecciones, precipitados, dislocaciones, etc., que actúan como barreras que impiden el desplazamiento de las paredes de dominios durante el ciclo de imanación, incrementando las pérdidas de energía de histéresis. El área encerrada por la curva de histéresis es una medida de la energía perdida debida a la histéresis magnética.
- ✚ Perdidas por corrientes parásitas: son corrientes inducidas por variaciones en el flujo magnético, y se pueden reducir con un aumento de la resistividad del material. Esto se consigue por ejemplo añadiendo impurezas sustitucionales. Otro modo de reducir las corrientes parásitas a nivel macroscópico en los núcleos de los transformadores consiste en utilizar una estructura laminar o de hojas, aplicando una capa aislante entre una hoja y la siguiente.

2.1.6. Dominios Magnéticos

En materiales ferromagnéticos y para $T \ll T_c$, los momentos magnéticos de los átomos, a escala microscópica, están todos alineados. Pero a escala macroscópica, el momento magnético de la muestra puede ser muy inferior al momento de saturación ó incluso nulo. Es necesario aplicar un campo magnético exterior para provocar la imanación de la muestra y alcanzar la saturación. Esto es válido tanto para monocristales como para muestras policristalinas. La explicación de este fenómeno se basa en que los materiales ferromagnéticos macroscópicos están compuestos de un gran número de pequeñas regiones o dominios magnéticos en cuyo interior la imanación local está saturada. Sin embargo la dirección de imanación en cada uno de estos dominios no tiene por qué ser la misma provocando una imanación macroscópica nula, tal y como se muestra en la figura 4. Los dominios magnéticos se forman también en materiales antiferromagnéticos y ferrimagnéticos. El aumento del momento magnético de una muestra ferromagnética bajo la acción de un campo magnético es debido a dos procesos diferentes, el primero de ellos se debe a que en campos externos débiles el volumen de los dominios orientados favorablemente con respecto a B_{ext} crece por causa de los orientados desfavorablemente, primero de forma reversible y al continuar aumentando el campo de forma irreversible, y segundo, en campos externos intensos la imanación gira en la dirección de B_{ext} [3-5].

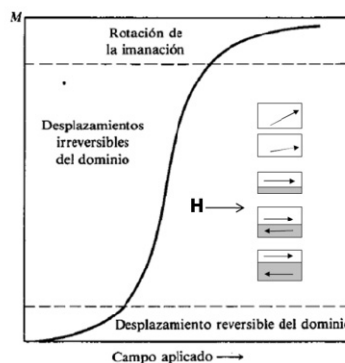


Figura 4. Curva característica de imanación dando los diferentes procesos de imanación en distintas regiones de la curva.

A partir de la curva de histéresis para un material ferromagnético, al comenzar a aumentar el campo magnético aplicado sobre una muestra del material, inicialmente no imanada, se observa un aumento de la inducción. Este aumento es inicialmente lento,

debido al movimiento reversible de paredes de dominios, para luego acelerarse, movimiento irreversible de paredes de dominios, siguiendo una línea recta cuya pendiente define la permeabilidad magnética del material μ_r . En ambos casos de movimientos de paredes, crecen los dominios favorablemente orientados en la dirección del campo aplicado. Este proceso continúa hasta alcanzar un valor de saturación, único de dominios, con su imanación en la dirección del campo aplicado, por encima del cual B sigue una línea de crecimiento recta asociada únicamente al aumento de H . El corte de esta línea recta con el eje de la inducción señala el valor de la imanación de saturación M_s dado por $\frac{B_s}{\mu_0}$. Si ahora reducimos el valor del campo magnético, la inducción no

sigue el mismo camino sino que decrece más lentamente hasta alcanzar un valor remanente B_r a campo magnético aplicado nulo. Esta inducción magnética es motivada por la imanación remanente que permanece en el material al eliminar el campo y asociada al movimiento irreversible de paredes al quedar éstas enganchadas en imperfecciones que impiden el retorno a su posición original. Es necesario aplicar un campo magnético coercitivo en sentido opuesto al primero y de valor H_c para anular esta imanación remanente. La reducción de este campo magnético y su posterior inversión en el mismo sentido que el campo primeramente aplicado cierran el ciclo de histéresis magnético. En este proceso de imanación se gasta energía empleada en desplazar las paredes de los dominios y en girar la imanación en el sentido del campo aplicado. Parte de esta energía queda almacenada en el material en forma de imanación remanente al hacer el campo aplicado igual a cero. La densidad de energía almacenada en el material al aumentar H de 0 a H' es: $\int_0^{H'} \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M}$. Por lo tanto la energía almacenada al aumentar H hasta la saturación se puede ver en la figura 5 [5-9].

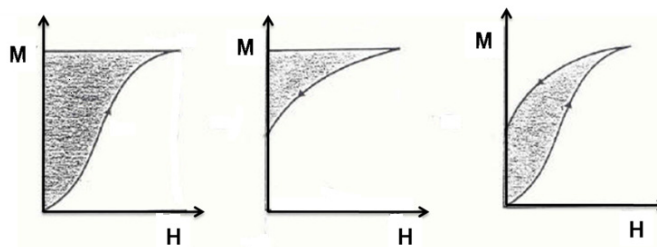


Figura 5. La figura muestra la energía almacenada al aumentar H hasta la saturación es el área sombreada (izquierda). La energía recuperada al reducir H a cero es el área sombreada (centro). La energía disipada

en un ciclo y almacenada en el material ferromagnético es el área encerrada en la curva de histéresis (derecha).

2.1.7. Estructura de dominios.

La estructura de dominios de un material ferro-ferrimagnético está determinada por varios tipos de energía [5]. La estructura más estable se alcanza cuando la energía potencial del conjunto es mínima. La energía magnética total del material es la suma de las siguientes contribuciones que posteriormente pasamos a analizar

- 📊 Energía de anisotropía.
- 📊 Energía de la pared el dominio.
- 📊 Energía magnetostrictiva.
- 📊 Energía magnetoestática.

A. Energía de anisotropía.

En un cristal ferromagnético existe una energía denominada *energía magneto-cristalina* o de *anisotropía* que hace que la imanación se oriente preferentemente a lo largo de ciertos ejes cristalográficos definidos llamados direcciones de fácil imanación. Esta energía no proviene de la interacción de canje isótropa considerada hasta ahora si no que es debida a interacciones electrostáticas asociadas a distribuciones electrónicas. Las curvas presentadas en la figura 6 muestran las direcciones de fácil imanación para el Fe, Co y Ni.

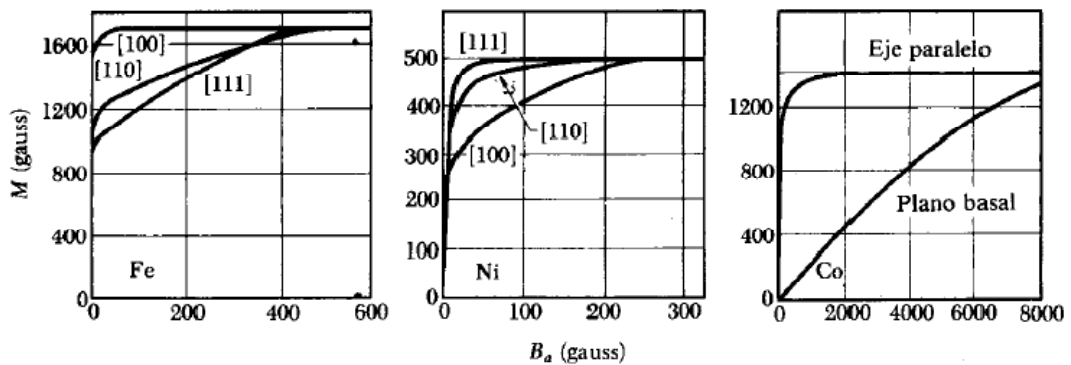


Figura 6. Curvas de imanación para Fe, Ni y Co. En el Fe (BCC), las direcciones [100] son de fácil imanación y las [111] las desfavorables mientras que para el Ni (FCC) las direcciones [111] son de fácil

imanación y las [100] las desfavorables. El Co es un cristal hexagonal en el que el eje hexagonal es la dirección de fácil imanación a temperatura ambiente.

Para materiales ferromagnéticos policristalinos, los granos a diferentes orientaciones alcanzarán imanación de saturación a diferentes intensidades de campo. Los granos cuyas orientaciones están en la dirección de fácil imanación se saturarán a bajos campos, mientras que los orientados en las direcciones difíciles, deberán rotar su momento resultante en la dirección del campo, de manera que alcanzarán la saturación a campos mucho más altos.

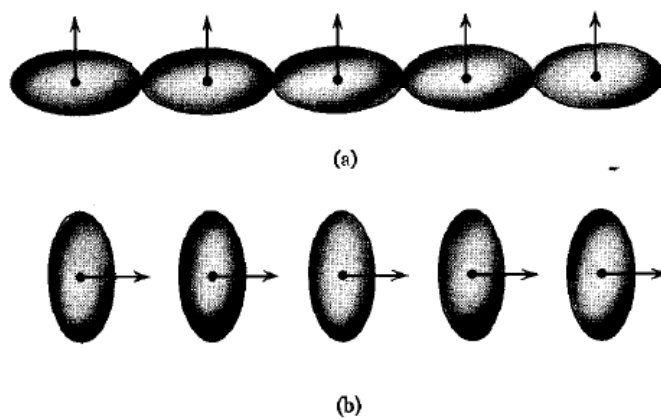


Figura 7 La asimetría en el solape de las distribuciones electrónicas de iones próximos es un mecanismo de anisotropía magnétocristalina dado que una rotación de las direcciones de spin con respecto a los ejes cristalinicos cambia la energía de canje así como la energía de las interacciones electrostáticas de las cargas. La energía de a) no es la misma que la de b)

El trabajo realizado para rotar los dominios debido a esta anisotropía se denomina energía de anisotropía magnétocristalina. La energía de anisotropía tiene su origen en el hecho de que la distribución de cargas de iones próximos no es esférica sino esferoidal, debido a interacción spin-órbita. La asimetría en la distribución de carga está ligada a la dirección del spin provocando que la rotación de la dirección de los spines con respecto a los ejes cristalinicos cambia la energía de canje y la energía de interacción electrostática entre átomos vecinos tal y como se esquematiza en la figura 7 [5-9].

La densidad de energía de anisotropía depende del grado de desorientación de la imanación respecto a la dirección de fácil imanación. Como ejemplo, en el cobalto, siendo θ el ángulo que forma la imanación con el eje hexagonal, y a temperatura ambiente, esta densidad de energía vale

$$U_K = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (6)$$

Con $K_1 = 4,1 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ y $K_2 = 1 \times 10^5 \text{ J/m}^3$. Para el Fe y el Ni que son cristales cúbicos, y las direcciones de las aristas son las de fácil imanación. Para representar la energía de anisotropía del hierro imanado en una dirección arbitraria, de cosenos directores $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ referidos a las aristas del cubo, nos guiaremos por la simetría cubica. La expresión para la energía de anisotropía debe ser una potencia par de cada α_i y debe ser invariante al intercambiar entre si las α_i . La combinación de orden más bajo que satisface las condiciones de simetría es $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2$, pero como es igual a la unidad entonces no describe ningún efecto de anisotropía. La combinación siguiente es la de cuarto grado $\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2$ y la siguiente la de sexto grado $\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2$, así para el Fe y el Ni, la densidad de energía de anisotropía en función de la dirección de imanación ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ cosenos directores) vale:

$$U_K = K_1 (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \quad (7)$$

A temperatura ambiente:

$$K_1^{Fe} = 4,8 \times 10^4 \text{ J/m}^3, \quad K_2^{Fe} = 5 \times 10^3 \text{ J/m}^3, \quad K_1^{Ni} = -4.5 \times 10^3 \text{ J/m}^3, \quad K_2^{Ni} = 2.3 \times 10^3 \text{ J/m}^3$$

Las constantes de anisotropía K tienden a cero cuando la temperatura se acerca a la temperatura de Curie [5].

B. Energía de la pared el dominio

Se denomina pared de dominio o pared de Bloch en un cristal a la zona de transición que separa dos dominios magnéticos adyacentes, imanados en direcciones diferentes. La variación completa de spin no ocurre de un salto discontinuo en un solo plano atómico, sino de forma gradual sobre un gran número de planos atómicos, como muestra la figura 8. La energía de canje es menor cuando se reparte sobre un gran número de spines,

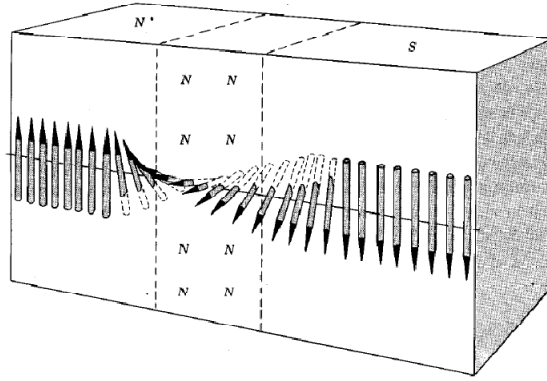


Figura 8. Estructura de la pared de Bloch separando 2 dominios.

Este resultado puede comprenderse interpretando la ecuación clásica de de Heisenberg $U = -2JS_i \cdot S_j$ en una pared que separa dos dominios donde la imanación cambia 180° .

Para dos spines que forman entre ellos un ángulo pequeño ϕ , la energía de interacción de canje entre ellos, referida a la energía entre spines paralelos es igual a $\omega_{ex} = JS^2\phi^2$ donde J es la integral de canje y S es el numero cuántico de spin. Si la variación total en la dirección de la imanación de π ocurre por N pasos sucesivos iguales, el ángulo entre spines adyacentes será π/N , y energía de canje por pares de átomos próximos será:

$\omega_{ex} = JS^2\left(\frac{\pi}{N}\right)^2$. La energía total de canje de una fila de $N + 1$ átomos será:

$$N\omega_{ex} = JS^2 \frac{\pi^2}{N} \quad (8)$$

Si no hubiera energía de anisotropía [5], la pared engrosaría sin límite dado que así minimizaríamos la energía de canje. Sin embargo, los spines contenidos dentro de la pared tienen direcciones muy diferentes a las de fácil imanación y por tanto en una primera aproximación podemos asumir que la energía de anisotropía asociada a la pared es proporcional a su espesor. Consideremos una pared paralela a la cara del cubo de una red cúbica simple separando dominios en direcciones opuestas. Se asume lo anterior, ya que se desea encontrar el número N de planos atómicos contenidos dentro de la pared. La energía de la pared por unidad de área de la pared es la suma de las contribuciones de las energías de canje y de anisotropía dadas por $\sigma_\omega = \sigma_{ex} + \sigma_{anis}$. La energía de canje viene dada por (8) para cada fila de átomos normal al plano de la pared. Si a es el

parámetro de la red, existen $\frac{1}{a^2}$ filas de átomos por unidad de área. Así pues

$\sigma_{ex} = JS^2 \frac{\pi^2}{Na^2}$ La energía de anisotropía es del orden del producto de la constante de anisotropía por el espesor del cristal Na , por lo tanto $\sigma_{anis} = KNa$, así, se tiene que

$$\sigma_{\omega} = JS^2 \frac{\pi^2}{Na^2} + KNa \quad (9)$$

Que es un mínimo con respecto a N cuando

$$\frac{\partial \sigma_{\omega}}{\partial N} = 0 = -\frac{\pi^2 JS^2}{N^2 a^2} + Ka \quad (10)$$

Por lo tanto

$$N = \left(\frac{\pi^2 JS^2}{Ka^3} \right)^{1/2} \quad (11)$$

Para el Fe, $N \gg 300$ y el espesor de la pared de dominio $\gg 0,1$ mm ($a \gg 3\text{\AA}$), por lo tanto la energía total de la pared por unidad de área es igual a:

$$\sigma_{\omega} = 2\pi \left(\frac{KJS^2}{a} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Para el Fe tenemos un valor alrededor de $\sigma_{\omega} \approx 10^{-3}$ J/m², un cálculo preciso para una pared a 180° en un plano (100) da:

$$\sigma_{\omega} = 2 \left(\frac{2K_1 JS^2}{a} \right)^{1/2} \quad (13)$$

C. Energía magnetostrictiva.

Cuando un material se imana, sus dimensiones cambian ligeramente y la muestra se expandirá o contraerá en la dirección de imanación. Esta deformación elástica reversible inducida magnéticamente ($\Delta l/l$) se denomina *magnetostricción* y es del orden de 10^{-6} . Para el Ni, por ejemplo, a la imanación de saturación se contrae unos 40 ppm en la dirección de imanación y se expande en la dirección transversal a la imanación. La

energía debida a los esfuerzos mecánicos de la magnetostricción se llama *energía magnetoestrictiva*. El origen de la magnetostricción está relacionado con el cambio en la longitud de enlace entre átomos, cuando el momento dipolar de su spin electrónico está rotando para la alineación durante la imanación. Los dipolos pueden atraerse o repelerse uno a otro, dando lugar a la contracción o expansión del material durante la imanación. En una distribución de dominios, los cambios dimensionales de los respectivos dominios harán que éstos no encajen exactamente dando lugar a una energía elástica de elongación. Este aumento de energía del sistema es una limitación a la formación de dominios magnéticos [5].

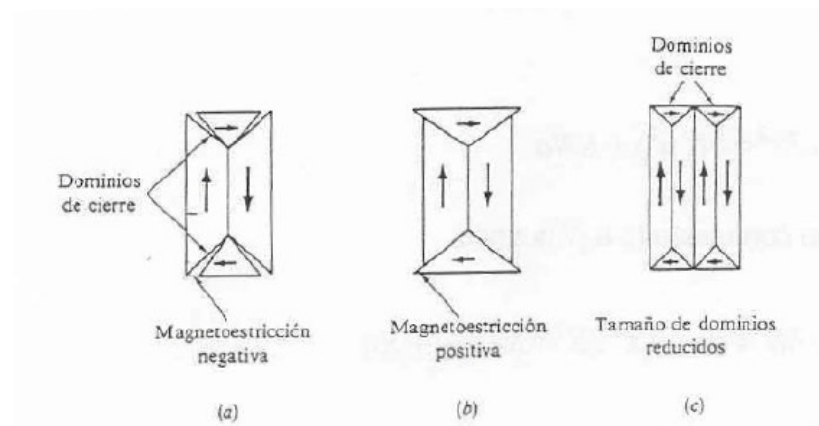


Figura 9. Magnetostricción en materiales cúbicos magnéticos. (a) Negativa. (b) Positiva. (c) Disminución de la magnetostricción por la creación de dominios más estrechos.

D. Energía magnetoestática

La energía *magnetoestática* es la energía potencial magnética de un material ferromagnético debida al campo magnético externo generado [5]. El siguiente esquema muestra diferentes configuraciones de dominios y su energía magnetostática asociada.

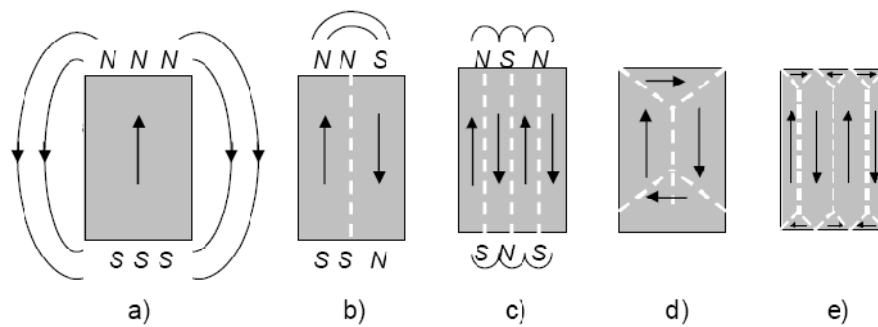


Figura 10. a) la existencia de un dominio único implica la aparición de polos magnéticos sobre la superficie del cristal dando lugar a un valor elevado de la energía magnética almacenada en el campo exterior de la muestra y que es proporcional a $\frac{M_s^2}{\mu_0} \approx 0.01 J/cm^3$ b) la división del cristal en 2 dominios de imanación opuesta implica una reducción de la energía magnética a la mitad c) la división en N dominios da lugar a una reducción de la energía magnética en $\sim \frac{1}{N}$ debido a la reducida extensión del campo, en d y e) la energía magnética es igual a 0 debido a la aparición de los denominados dominios de cierre con ángulos de los límites triangulares con la imanación igual a 45° . No hay campo magnético externo asociado a la imanación.

2.1.8. Dominios magnéticos y ciclo de histéresis

La estructura de dominios es una consecuencia natural de las distintas contribuciones a la energía de un cuerpo ferromagnético (energía de canje, de anisotropía, magnetostática y magnetostrictiva). La configuración de dominios en equilibrio se alcanza cuando la suma de las energías magnetostrictivas, magnetoestáticas y de las paredes de Bloch alcanza un mínimo. El aumento del número de dominios minimiza la energía asociada al campo magnético externo. Por otro lado, la energía magnetostrictiva puede ser grande si el volumen de los dominios de cierre es grande lo que implica que los dominios tienden a ser estrechos para reducir el volumen de dominios de cierre. Sin embargo, el material no se divide en un mosaico infinitamente fino de dominios debido a que la formación de paredes de Bloch precisa energía adicional. El ciclo de histéresis magnético está íntimamente ligado a la estructura de dominios presente en el material. Así como la imanación de saturación queda determinada únicamente por el material magnético estudiado, parámetros tales como la imanación remanente ó el campo coercitivo dependen, no solo del material, sino también de su microestructura, tamaño de grano y presencia de defectos, y de su relación con los dominios magnéticos. La figura 11 muestra un esquema de la dependencia de la coercitividad con el tamaño de grano del material [1,3,5].

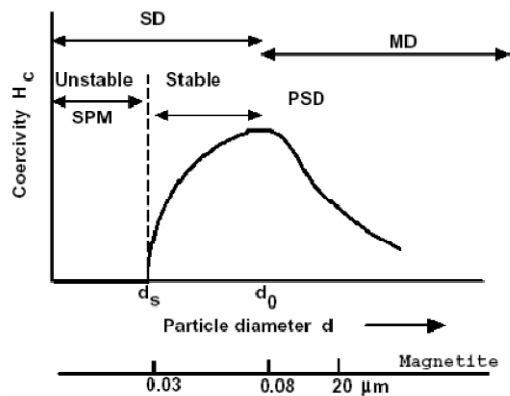
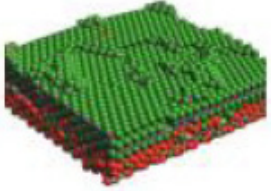
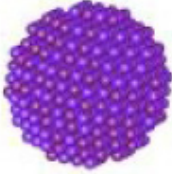
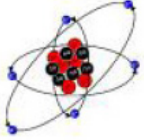


Figura 11. Esquema de la dependencia del campo coercitivo con el tamaño de grano.

Se distinguen básicamente dos zonas: la zona multidominio (MD) en donde cada grano presenta en su interior varios dominios magnéticos, y la zona de dominio único o monodominio (SD) en donde cada grano está asociado a un único dominio. Los materiales magnéticos en la zona MD presentan campos coercitivos y remanencias bajas dado que la imanación está asociada a movimientos de paredes de dominios, proceso energéticamente sencillo y realizable a campos magnéticos bajos. En cambio en la zona SD, la imanación está asociada a rotaciones de la imanación en el dominio, proceso energéticamente costoso, dando lugar a remanencias y coercitividades altas. Para la magnetita, el tamaño de grano de transición entre la zona SD y MD está en torno a los 80 nm. Si dentro de la zona SD el tamaño de grano sigue disminuyendo, entramos en la zona superparamagnética (SPM) en donde tanto la coercitividad como la remanencia se hacen cero. Las dimensiones reducidas de las partículas, junto con las nanoestructuras formadas, hacen que los sistemas granulares presenten una rica variedad de propiedades físicas interesantes, el cual son de gran relevancia tecnológica, ejemplos de estas propiedades son el paramagnetismo, el superparamagnetismo, la cinética de nucleación y crecimiento de granos. En la tabla 1 se ilustran algunos ejemplos, donde se muestra la diferencia entre partículas multidominio y monodominio en función de su tamaño [9-11].

Tabla 1. Diferencias de Tamaño entre partículas monodominio y multidominio.

Multidominio	Monodominio		
Tamaño >100 nm	Tamaño 10 -100 nm	Tamaño 1 -100 nm	Tamaño =0.1 nm
			
Películas delgadas	Nanopartículas	Moléculas simples	Átomos

2.1.9. Paramagnetismo

El paramagnetismo, es la propiedad de ciertas sustancias de magnetizarse en la dirección y sentido de un campo magnético exterior, en magnitud proporcional a éste.

Los materiales paramagnéticos poseen un momento dipolar permanente debido a la cancelación incompleta de los momentos magnéticos orbital o de spin de los electrones. En ausencia de un campo magnético aplicado los momentos dipolares están orientados aleatoriamente, por lo tanto el material no presenta una magnetización neta. Cuando el campo se aplica estos momentos tienden a alinearse por rotación en la dirección del campo aplicado y de esta forma el material adquiere una magnetización neta. En general, esta magnetización es función de la temperatura. Puesto que la no cancelación implica la existencia de pares de electrones de igual espín, los átomos, iones o moléculas presentan paramagnetismo como consecuencia de la interacción del momento angular orbital y el momento angular de espín de los electrones desapareados con el campo aplicado. Sin embargo, esta propiedad no solo depende de la existencia de este tipo de agrupamiento electrónico. Los átomos, iones o moléculas con número par de electrones pueden también presentar paramagnetismo, para lo cual es condición necesaria y suficiente que haya pares de electrones de espines paralelos, en vez de antiparalelos (opuestos). Tal es el caso de ciertos iones de transición y moléculas de estado triplete [1,3,5].

A. Ecuación de Langevin del paramagnetismo y ley de Curie.

Consideremos un medio que contiene N átomos por unidad de volumen, cada uno de los cuales posee un momento magnético μ . La imanación es el resultado de la orientación de los momentos magnéticos en un campo magnético aplicado. La agitación térmica se opone a esta tendencia del campo a orientar los momentos. La energía de interacción del momento magnético μ con un campo magnético aplicado B está dada por

$$U = -\mu \cdot B \quad (14)$$

La imanación viene dada por la ley de Langevin dada por

$$M = N\mu L(x) \quad (15)$$

Donde $x = \frac{\mu B}{k_B T}$ y la función de Langevin es:

$$L(x) \equiv \coth x - \frac{1}{x} \quad (16)$$

Para $x \ll 1$, se tiene que $L(x) \cong x/3$ de forma que la imanación está dada por

$$M \cong \frac{N\mu^2 B}{3k_B T} = \frac{C}{T} B \quad (17)$$

Donde C es la constante de Curie $C = \frac{N\mu^2}{3k_B}$. El resultado anterior se conoce como la ley

de Curie y se aplica en el límite cuando $\mu B \ll k_B T$. Para un electrón $\mu = 0.927 \times 10^{-23}$ J/T. A temperatura ambiente, en un campo magnético de 1T, se tiene $\mu B/k_B T = 2 \times 10^{-3}$, de forma que, en estas condiciones, se puede representar por $\mu B/3k_B T$ la función de Langevin [2,5,12].

2.1.10. Superparamagnetismo

Las partículas de escala nanométrica, más conocidas como nanopartículas, han despertado gran interés en los últimos años, debido a sus propiedades químicas y físicas únicas, así como por su gran potencial en aplicaciones tecnológicas, industriales, ambientales, biológicas y médicas. Las propiedades superparamagnéticas están

directamente ligadas con el tamaño de las nanopartículas magnéticas. Solamente partículas con diámetro menor de 30nm son consideradas como superparamagnéticas. Cuanto más próximo a la forma esférica y mayor uniformidad exista entre las formas, mayor será la eficiencia de las nanopartículas. En este caso, a temperaturas inferiores a la de Curie, la energía térmica es suficiente para cambiar la dirección de la magnetización de estas partículas monodominio. Las fluctuaciones resultantes en la dirección de la magnetización causan que el campo magnético se promedie a cero. De este modo, el material se comporta de manera similar a un paramagneto, solo que en vez de ser cada átomo individual independientemente influenciado por el campo magnético externo, aquí es el momento magnético de la partícula monodominio el que tiende a alinearse con el campo aplicado. Vamos a considerar las propiedades magnéticas de un conjunto de partículas no interactuantes (con una distribución amplia de tamaños y con una distribución aleatoria de ejes de fácil magnetización). Tal sistema puede ser estudiado dentro de la teoría para el superparamagnetismo. La primera suposición de la teoría superparamagnética es la de considerar que los momentos magnéticos atómicos en el interior de una partícula se mueven coherentemente, es decir, que el momento magnético total puede ser representado por un único vector clásico de magnitud [13-16]:

$$\mu = \mu_{atom} N \quad (18)$$

Donde μ_{atom} es el momento magnético atómico y N es el número de átomos magnéticos que conforman dicha partícula. En el caso más simple la dirección del momento magnético es determinada por una anisotropía uniaxial (de origen magnétocristalina, de forma, o magnetoelástica), y por el campo magnético externo. Es decir, una partícula muy pequeña presentara una dirección preferencial llamada eje de fácil magnetización (también conocido como eje fácil), que es, la dirección donde preferentemente se hallara el vector momento magnético. La relajación temporal de estas partículas consistentes de

Un monodominio puede ser descrito con una ley de tipo Arrhenius:

$$M(t) = M_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (19)$$

Donde M_0 es la magnetización inicial y τ es el tiempo característico de decaimiento. Este tiempo característico de la partícula es función de la barrera de energía y de la temperatura:

$\tau = \tau_0 e^{\frac{E_B}{k_B T}}$ Donde τ_0 está asociado a la frecuencia de tentativas de saltos del momento magnético de la partícula entre los sentidos opuestos del eje de fácil magnetización. Su valor puede ser determinado experimentalmente y también puede ser predicho a través de modelos teóricos. Los valores aceptados hoy en día para τ_0 se hallan comprendidos entre $10^{-9} - 10^{-10}$ s. E_B es la barrera de energía que separa a los dos estados de equilibrio y k_B es la constante de Boltzmann. La barrera de energía viene dada por el producto del volumen de la partícula por la densidad de energía de anisotropía K_a . En estos sistemas el comportamiento magnético observado depende del valor del tiempo típico de medición τ_m de la técnica experimental utilizada con respecto al tiempo de relajación τ propio del sistema asociado a la barrera de energía. Si $\tau_m \gg \tau$ la relajación ocurre más rápido que el promedio temporal de la orientación de la magnetización observado en esa ventana temporal, dejando que el sistema llegue al equilibrio termodinámico. Lo que se observa es que el conjunto de partículas se comporta de modo análogo a un sistema paramagnético. Si por el contrario $\tau_m \gg \tau$, la relajación del sistema resulta muy lenta y se observan propiedades cuasiestáticas como en los sistemas magnéticamente ordenados. Este régimen se denomina *bloqueado*. La temperatura que separa estos regímenes se denomina temperatura de bloqueo T_B y depende del tiempo característico de medición τ_m . La temperatura de bloqueo, que se define como aquella en la que $\tau_m = \tau$, está asociada a la barrera de energía, y por ello se incrementa con el aumento de tamaño de la partícula. Por el contrario, para un tamaño dado, T_B disminuye con el incremento del tiempo característico de medición. Para una partícula de simetría uniaxial la anisotropía magnética puede ser escrita como:

$$E_\theta = E_B \sin^2 \theta \quad (20)$$

Donde θ es el ángulo entre la magnetización y el eje de fácil magnetización, y $E_B = K_a V$ es la barrera de energía. Si se aplica un campo magnético H en la dirección del eje z , la energía magnética se reescribirá como [16]:

$$E_\theta = E_B \sin^2 \theta - \mu H \cos \theta \quad (21)$$

Donde μ es el momento de la partícula.

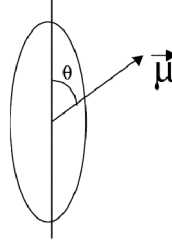


Figura 12. Esquema del momento magnético de una partícula para una simetría uniaxial en términos del eje de fácil magnetización.

Ahora vamos a definir un volumen crítico V_c a una cierta temperatura constante T_0 , lo que requiere $\tau_m = \tau$

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K_a V_c}{k_B T_0} \quad (22)$$

y, por lo tanto, para $\tau_m = 100$ s tenemos que

$$V_c \approx \frac{25 k_B T}{K_a} \quad (23)$$

Para un tiempo dado de medida es posible definir la temperatura que separa ambos regímenes, conocida como la temperatura de bloqueo (T_B). Ahora, para un cierto volumen fijo $V = V_0$ también hacemos que $\tau_m = \tau$; de modo que se obtiene

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{K_a V_0}{k_B T_0} \quad (24)$$

y para $\tau_m = 100$ s, obtenemos un resultado bastante conocido:

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

Estos resultados indican algunos aspectos muy importantes. El volumen crítico para el superparamagnetismo es directamente proporcional a la temperatura, o sea, cuanto mayor sea la temperatura, mayor será el tamaño crítico de las partículas y todas aquellas que tengan un tamaño menor o igual al crítico estarán en régimen superparamagnético. O mejor, si tenemos una distribución de tamaños, al elevar la temperatura cada vez más

partículas van entrando en el régimen superparamagnético. De la ec. (35) vemos que la temperatura de bloqueo es directamente proporcional al volumen de las partículas y a su constante de anisotropía, o sea, partículas mayores van a ser superparamagnéticas a temperaturas más elevadas. Para altas temperaturas o partículas extremadamente pequeñas, el tiempo característico τ de relajación térmica resulta ser mucho menor que cualquier tiempo característico utilizado en los equipos de medición, y por lo tanto el momento magnético puede “saltar” de un pozo de potencial al otro varias veces durante la medición y el sistema se encontrara en el régimen superparamagnético. Por otro lado, cuando la temperatura es suficientemente baja, la escala temporal τ se torna muy grande, mucho mayor que cualquier tiempo de observación, y por lo tanto los momentos magnéticos permanecen “congelados”, sin poder explorar nuevos estados (la activación térmica no es suficiente para superar la barrera de energía) con lo que el estado magnético que se mide depende de la historia previa del sistema. Ahora consideremos un conjunto formado por partículas monodominio cada una con un momento magnético μ y una anisotropía despreciable. A pesar de que el magnetismo es un fenómeno puramente cuántico, podemos considerar al momento magnético μ como un vector clásico, considerando que los momentos magnéticos de cada átomo dentro de cada partícula están acoplados ferromagnéticamente. De este modo, todos estos momentos magnéticos estarán acoplados fuertemente, aun durante una rotación del momento total μ (conocido como *rotación coherente*). Por lo tanto, el tratamiento estadístico de este sistema puede seguir la misma formulación clásica del paramagnetismo, solo que con momentos magnéticos mucho mayores que el de los iones. Vamos a considerar que el sistema se encuentra a una temperatura T , en presencia de un campo magnético H , y ya habiendo alcanzado el equilibrio térmico. A esa temperatura todas las partículas se encontraran en el estado superparamagnético. Tenemos así una distribución de Boltzmann de los momentos μ con relación al campo H , de modo análogo al caso del paramagnetismo clásico. Cada momento magnético tiene una cierta energía potencial U_p dada por

$$U_p = -\mu \cdot H = \mu H \cos \theta \quad (26)$$

El numero de momentos entre θ y $\theta + d\theta$ es proporcional a dA multiplicado por el factor de Boltzmann:

$$dn = K dA e^{\frac{U_p}{k_B T}} = 2\pi K e^{\frac{\mu H \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta \quad (27)$$

Donde K es un factor de proporcionalidad, determinado por la condición

$$\int_0^n dn = n$$

Si

$$a = \frac{\mu H}{k_B T}$$

Entonces

$$n = 2\pi K \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta d\theta \quad (28)$$

Multiplicando el número de momentos magnéticos dn por la contribución $\mu \cos \theta$ de cada momento, e integrando sobre el número total de momentos, obtenemos la magnetización total M :

$$M = \int_0^n \mu \cos \theta dn \quad (29)$$

$$M = 2\pi K \mu \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta \cos \theta d\theta \quad (30)$$

$$M = \frac{n\mu \int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{a \cos \theta} \sin \theta d\theta} \quad (31)$$

$$M = n\mu \left(\coth a - \frac{1}{a} \right) \quad (33)$$

Donde $n\mu$ es el máximo valor posible del momento que el material puede tener y corresponde al alineamiento perfecto de todos los momentos magnéticos con el campo. Esa magnetización corresponde a la magnetización de saturación M_0 [1,2,3,5,16]:

$$\frac{M}{M_0} = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{\mu H}{k_B T} = L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (33)$$

Donde L es la conocida función de Langevin. De la ec. (33) se puede ver que es relativamente simple analizar si un sistema es superparamagnético o no. Basta con realizar medidas de magnetización vs campo magnético a diversas temperaturas. Al realizar la gráfica de M/M_0 vs H/T se espera que todas las curvas converjan a una única curva universal (curva de Langevin). En los sistemas reales uno de los motivos principales por los que no se tiene un buen ajuste de la curva experimental se debe a que existe una distribución de tamaños, o una distribución aleatoria de ejes de anisotropía (con lo que se pueden tener momentos magnéticos bloqueados, o que dada su orientación no ven la barrera de energía) y las interacciones entre partículas. Los sistemas de partículas con los que se trabaja comúnmente presentan una distribución de tamaños de partículas. Sea $f(\mu)$ la función distribución de tamaños de partículas, la magnetización macroscópica estará dada por:

$$M(H, T) = \int_0^{\infty} \mu L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) f(\mu) d\mu \quad (34)$$

Para aplicar la ec. (34) a datos experimentales se debe considerar una función de distribución apropiada. Generalmente, observaciones a través de microscopia electrónica indican que la distribución de tamaños en sistemas granulares sigue una función de distribución del tipo log-normal [16]:

$$f(\mu) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\ln^2\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)}{2\sigma^2}} \quad (35)$$

De acuerdo con la definición dada, el momento magnético medio esta dado por:

$$\langle \mu \rangle = \mu_0 e^{\frac{\sigma^2}{2}} \quad (36)$$

De este modo, los parámetros μ_0 y σ pueden ser determinados a través de un ajuste apropiado a la curva de magnetización experimental. Además de eso, si consideramos que las partículas poseen simetría esférica, es posible obtener la distribución de tamaños, densidad de partículas y distancia media entre ellas. Existen otras medidas magnéticas que pueden ser utilizadas para estudiar sistemas superparamagnético, como

la espectroscopia Mössbauer, las medidas magnéticas macroscópicas en función de la temperatura son muy importantes y aportan considerable información fundamental al estudio de partículas finas. En este tipo de medidas podemos destacar las mediciones de magnetización de enfriado sin campo magnético aplicado (*Zero Field Cooling, ZFC*) y enfriado con campo magnético aplicado (*Field Cooling, FC*), que indican con precisión la temperatura media de bloqueo y también dan información acerca del perfil de la distribución de tamaños de partículas.

2.1.11. Susceptibilidad inicial

La susceptibilidad inicial de una partícula monodominio con volumen V , anisótropa uniaxial K y con magnetización de saturación M_s será: Para el caso en que $T > T_B$: la partícula es superparamagnética y la magnetización de la partícula está dada por la función de Langevin. Para valores pequeños de a , o sea, campos magnéticos bajos o altas temperaturas, la función de Langevin puede ser expandida en serie de potencias como:

$$\ell(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \frac{2a^5}{945} \quad (37)$$

Y por lo tanto, para $a \rightarrow 0$, la función de Langevin se aproxima a una recta con pendiente $a/3$. De esta forma, la magnetización de la partícula queda como

$$M(H, T) = \frac{N\mu^2 H}{3k_B T} \quad (38)$$

y la susceptibilidad inicial para la partícula superparamagnética $\chi_{sp} = M/H$ estará dada por:

$$\chi_{sp} = \frac{N\mu^2}{3k_B T} \quad (39)$$

Siendo $\mu = M_s V$ el momento magnético de la partícula, y $N = 1/V$ el número de partículas por unidad de volumen, entonces:

$$\chi_{sp} = \frac{M_s^2 V}{3k_B T} \quad (40)$$

Que es la llamada ley de Curie.

Para el caso en que $T < T_B$ la partícula está bloqueada y su magnetización se orienta de forma que se minimiza la energía libre. Cuando es aplicado un pequeño campo H , que forma un ángulo θ con la dirección de magnetización fácil, la expresión para la energía libre viene dada por [1,2,5,16,17]:

$$\chi = \frac{2M_s}{3H_{an}} \quad (41)$$

siendo H_{an} el llamado campo de anisotropía de la partícula, dado por $H_{an} = \frac{2K}{M_s}$

La susceptibilidad inicial entonces queda dada por

$$\chi = \frac{2M_s^2}{3K} \quad (42)$$

2.1.12. Ferritas cubicas

Las ferritas cubicas tienen la formula general MFe_2O_4 donde M es un ion divalente. Estas ferritas cristalizan en la estructura espinela. La estructura espinela está compuesta de un arreglo de oxígenos empaquetados, en el cual 32 iones de oxígeno forman la celda unitaria. Estos aniones se encuentran empaquetados en una celda cubica centrada en las caras (FCC), dejando dos clases de espacios entre los aniones: sitios coordinados tetraédricos (A), rodeados por 4 oxígenos y sitios coordinados octaédricos (B), rodeados por seis átomos de oxígeno como se muestra en la figura 13. En total, hay 64 sitios tetraédricos y 32 sitios octaédricos en la celda unidad, de los cuales 8 sitios tetraédricos y 16 sitios octaédricos están ocupados, resultando una estructura que es eléctricamente neutra. La localización de iones tanto en los sitios A como en los sitios B depende fundamentalmente de los iones y tamaño de la red, también se ha observado que depende de la temperatura y la preferencia orbital para una coordinación específica.

En general, los iones divalentes son más grandes que los iones trivalentes (tabla 2). Esto se debe a que el núcleo del ion trivalente produce una mayor atracción electrostática, por lo tanto su orbital electrónico se contrae. Los sitios octaédricos son

más grandes que los sitios tetraédricos, así los iones divalentes están localizados en los sitios octaédricos mientras que los iones trivalentes están en los sitios tetraédricos. Existen dos estructuras espinela, la espinela normal y la espinela inversa. La estructura de espinela ideal está caracterizada por dos parámetros, la constante de red “a” y el parámetro de oxígeno “u”. En la estructura de espinela ideal, el parámetro de oxígeno $u=3/8=0.375$. Sin embargo, en muchas espinelas $u = 0.375$ las cuales cambian a una distorsión trigonal de octaedros de oxígenos rodeando al sitio B a lo largo de (111) mientras que los sitios A permanecen en simetría cúbica. En el caso de la estructura espinela normal, los iones divalentes están todos ubicados en los sitios A, y los iones trivalentes ocupan los sitios B. La mayoría de estas ferritas presentan comportamiento paramagnético, Ejemplos de tales ferritas incluye a ZnFe_2O_4 y CdFe_2O_4 . En la estructura espinela inversa, los iones divalentes ocupan solo los sitios B, mientras que los iones trivalentes están localizados tanto en los sitios A como en los sitios B en igual proporción, ejemplos de esta, son las ferritas de Hierro, de Cobalto y de Níquel todos ellos son ferrimagnéticos. Los momentos de espines de todos los iones de Fe^{3+} en los sitios octaedros están alineados paralelos a los otros, pero dirigidos opuestamente a los momentos de los espines de los iones Fe^{3+} ocupando los sitios tetraedros. Entonces los momentos magnéticos de todos los iones Fe^{3+} se cancelan y no hacen una contribución neta a la magnetización del sólido. Sin embargo todos los iones divalentes tienen sus momentos alineados paralelos a los otros, y este momento total es responsable de la magnetización neta. Así la magnetización de saturación de un sólido ferrimagnético puede ser calculada del producto de los momentos de espín neto, de cada catión divalente y de la concentración de los cationes divalentes. Las ferritas cubicas son blandas, y así son fácilmente magnetizables y desmagnetizables, debido a que tienen una alta permeabilidad, alta magnetización de saturación y baja conductividad eléctrica. Se ha observado que las propiedades magnéticas en este tipo de ferritas dependen del tamaño de las partículas. Una disminución en el tamaño de partícula da como resultado una disminución en el campo coercitivo y en la magnetización de saturación considerando que la susceptibilidad y la constante de anisotropía incrementan [18 - 21].

Tabla 2. Radio iónico para los elementos de transición.

ion	Radio iónico (Å)
Fe^{2+}	0.83
Fe^{3+}	0.67
Co^{2+}	0.82
Zn^{2+}	0.74
Ni^{2+}	0.78
Mn^{3+}	0.70

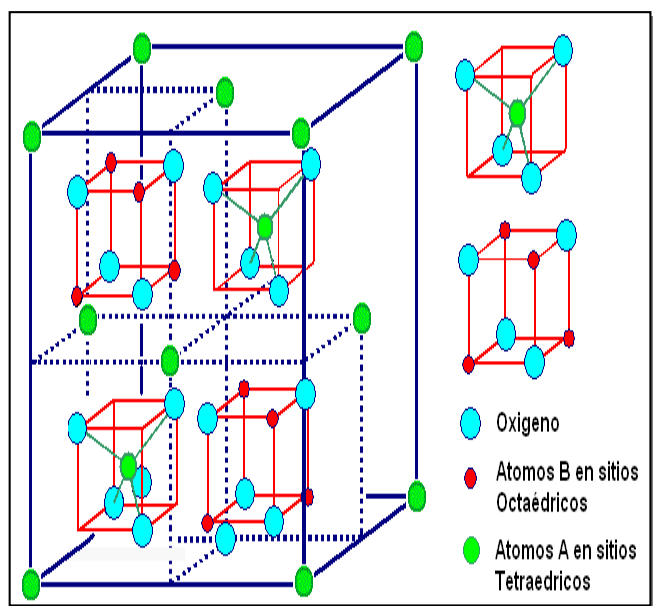


Figura 13. Estructura cúbica espinel normal.

A. CoFe_2O_4

Algunas propiedades de las ferritas es la facilidad con la que se puede incorporar iones divalentes metálicos dentro de su estructura. En el caso de la ferrita de cobalto, la incorporación de iones de cobalto aumenta la coercitividad debido a un incremento en la anisotropía magnetocristalina como resultado del acoplamiento de los espines de los iones de hierro y cobalto. La ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) tiene una estructura espinel

inversa [5] donde los iones de Co^{+2} están localizados en los sitios B y los iones Fe^{+3} en los sitios A y B. La celda unidad está caracterizada por un parámetro de red de 8.38 Å. Esta ferrita se caracteriza por tener una constante de anisotropía mayor que las ferritas comunes como la magnetita y manhemita. La espinela CoFe_2O_4 , es un óxido binario de ferrita con alta coercitividad, magnetización de saturación moderada, así mismo con una gran estabilidad química. La ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) es predominantemente una espinela inversa con la fórmula: $\text{Co}_x\text{Fe}_{(1-x)}(\text{Co}_{(1-x)}\text{Fe}_{(1+x)})\text{O}_4$ (con $x \rightarrow 0$) donde x es el factor de distribución del catión el cual describe la fracción de los sitios tetraédricos ocupados por los cationes Co^{2+} . Varios modelos han sido propuestos incluyendo el modelo de migración de ión, en la cual la distribución de los cationes ha cambiado; por ejemplo los iones de Co migran de los sitios octaédricos a los sitios tetraédricos mientras que los hierros migran de los sitios tetraédricos a los sitios octaédricos. El CoFe_2O_4 tiene una estructura de espinela inversa cúbica con grupo espacial $\text{O}_h^7(\text{Fd}3\text{m})$, la cual da 39 modos normales:

$$\Gamma = \text{A}_{1g}(\text{R}) + \text{E}_g(\text{R}) + \text{F}_{1g} + 3\text{F}_{2g}(\text{R}) + 2\text{A}_{2u} + 2\text{E}_u + 4\text{F}_{1u}(\text{IR}) + 2\text{F}_{2u} \quad (43)$$

Donde los 5 modos ópticos son activos Raman ($\text{A}_{1g} + \text{E}_g + 3\text{F}_{2g}$) y cuatro son activos infrarrojos (4F_{1u}). En las fórmulas (43) y (46) las letras de los sumandos y los subíndices tienen los siguientes significados:

A: simétrico con respecto al eje principal de simetría.

B: antisimétrico con respecto al eje principal de simetría.

E: vibraciones doblemente degeneradas.

F: vibraciones triplemente degeneradas.

g y u: simétrico o antisimétrico con respecto a un centro de simetría.

1 y 2: simétrico o antisimétrico con respecto a un eje de rotación o eje de rotación-reflexión. Un factor que complica la estructura de la espinela es que la distribución de cationes en los sitios tetraédricos y octaédricos puede variar entre dos casos extremos, los cuales dan lugar a la espinela inversa y a la espinela normal. Tales distribuciones se describen mediante la expresión:

$$A_d^{2+}B_{1-d}^{3+}[A_{1-d}^{2+}B_{1+d}^{3+}]O_4^{2-} \quad (44)$$

Aquí los iones localizados en los sitios tetraédricos están escritos antes del paréntesis, mientras que aquellos en los sitios octaédricos están adentro del paréntesis rectangular. El parámetro d define el grado de desorden, el desorden completo está dado por d igual a $1/3$, en la espinela normal d es 1, mientras que para la espinela inversa d es cero. Los sitios tetraédricos en la malla cúbica centrada en las caras de los iones de oxígeno tienen menor volumen que en los sitios octaédricos. En realidad la estructura se distorsiona por el movimiento de los iones oxígeno, los cuales incrementan el volumen de los sitios tetraédricos, pero disminuye el volumen de los sitios octaédricos. La distribución de los cationes A y B depende de diferentes condiciones geométricas, radio atómico, valencia, y el estado de las cargas en la malla. Los sitios tetraédricos son más pequeños que los octaédricos, así es de esperarse que los iones trivalentes vayan a los sitios tetraédricos mientras que los bivalentes, los cuales son más grandes, se acomodan en los sitios octaédricos. La configuración electrónica también juega un papel importante en la distribución catiónica, ya que los electrones del metal pueden dar lugar a enlaces direccionados los cuales producen mallas con energía mínima. La estructura del oxígeno que contiene sitios tetraédricos y octaédricos, pues como ésta es negativa, los iones metálicos con cargas positivas pequeñas pueden ser rodeados por exactamente cuatro iones oxígeno, mientras que los iones con cargas más grandes pueden estar rodeados por seis iones oxígeno. Esta es una manera de lograr la neutralidad eléctrica local dentro de la malla. La competencia entre el tamaño de los sitios tetraédricos y octaédricos y la presencia de los iones divalentes y trivalentes, introduce restricciones que producen espinelas donde la regla de cuatro y seis iones oxígeno arriba descrita no se sigue. Por lo tanto la espinela ni es normal, ni inverso y tampoco totalmente desordenado. La descripción de estas diferentes espinelas con la misma estequiometría está dado a través de d . Jacob et. al. han demostrado que las propiedades termodinámicas difieren de acuerdo a la distribución de los cationes. Una expresión de estos mismos investigadores para la distribución de cationes como función de la temperatura es:

$$-RT \ln \left[\frac{X^2}{(1-x)(2-x)} \right] = 25540 \text{ Joules/mol} \quad (45)$$

Donde $x = 1 - d$. El parámetro d depende de las condiciones de preparación de la espinela ya que éste se relaciona con la cantidad de vacancias, las cuales a su vez están relacionadas con la temperatura. La ecuación (56) permite cuantificar la normalidad de la espinela, en esta ecuación cuando T disminuye hasta el cero absoluto se tiene espinela normal y cuando T tiende hacia el infinito, x tiende a $2/3$, lo cual implica que d es $1/3$ cuando la malla está totalmente desordenada [18 – 21].

B. ZnFe_2O_4

ZnFe_2O_4 es uno de los óxidos binarios de ferrita con la estructura de espinela, y es paramagnético a temperatura ambiente, también ha sido estudiado como ferrimagnético, otros lo han estudiado como antiferromagnético por debajo de 10K. La fórmula estructural se escribe generalmente como $(\text{ZnFe})_x[\text{ZnFe}]_{2-x}\text{O}_4$, donde los paréntesis y los corchetes denotan los lugares de coordinación del tetraedro A y octaedro B, respectivamente, y donde x representa el grado de inversión definida como la fracción de los sitios A ocupados por Fe^{3+} . La temperatura y el tratamiento mecánico generalmente influyen en el desorden de los iones Zn y Fe sobre los sitios del tetraedro y octaedro, lo cual conduce a una variación significativa en la estructura. La difracción de rayos X indica que la ferrita de ZnFe_2O_4 se cristaliza en una estructura cúbica con un parámetro de celda unitaria de $a=8.4416\text{\AA}$ y parámetro de oxígeno $u=0.3845$. La muestra de ZnFe_2O_4 tiene cierto grado de desorden de iones de Fe y Zn sobre los sitios tetraedrales y octaédrales con un parámetro de inversión de $x= 0.10$. La espinela ZnFe_2O_4 tiene una estructura cúbica que pertenece al grupo espacial $O_h^7(\text{Fd}3\text{m})$. Aunque la celda unitaria llena contiene 56 átomos, la celda de Bravais más pequeña consiste de 14 átomos; consecuentemente, el análisis del factor del grupo predice los siguientes modos en la espinela ZnFe_2O_4 [18 - 21]:

$$\Gamma = A_{1g}(\text{R}) + E_g(\text{R}) + F_{1g} + 3F_{2g}(\text{R}) + 2A_{2u} + 2E_u + 4F_{1u}(\text{IR}) + 2F_{2u} \quad (46)$$

Hay cinco modos activos Raman de primer orden ($A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$).

2.2. Referencias

- [1] Spaldin, N.A. *Magnetic Materials: Fundamentals and Device Application*. Cambridge University Press. Cambridge. 1-23, 42-88, 107-122 (2003).
- [2] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, First ed. ed. Londond: Chapman & Hall, 1991.
- [3] Cullity, B. D., and C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. New York, NY: Wiley-IEEE Press, 2008. ISBN: 9780471477419.
- [4] Smith, W.F. *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. 2da. Edición. Edit McGraw-Hill. 683-734 (1993).
- [5] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*. 7.ed. New York: JohnWiley & Sons, 1996.
- [6] Campbell, P. *Permanent Magnet Materials and their Application*. Cambridge University Press, Cambridge. 1-23 (1999).
- [7] Chih-Wen Chen. *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials*. Dover Publications, INC. New York. 1-97 (1986).
- [8] W. Schiessl, W. Potzel et al. *Physical Review B* 53(14) 9143-9152 (1996).
- [9] K. H. Hsu, J. H. Wu, Y. Y. Huang, H. Y. Lee, L. Y. Wang and J. G. Lina “Critical size effects on the magnetic resonance in Fe_3O_4 nanoparticles”, *Journal of applied physics* 97, 114322 (2005).
- [10] Shengqiang Zhou, K Potzger, H Reuther, G Talut, F Eichhorn, J von Borany, W Skorupa, M Helm and J Fassbender. “Crystallographically oriented magnetic ZnFe_2O_4 nanoparticles synthesized by Fe implantation into ZnO” *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 964-969. 2007.

- [11] Oliver, S. A.; Hamdeh, H. H.; Ho, J. C. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, Volume 60, Issue 5, August 1, 1999, pp.3400-3405.
- [12] Y. Köseoğlu, A. Baykal, F. Gözüak and H. Kavas. *Polyhedron* Volume 28, Issue 14, 23 September 2009, Pages 2887-2892.
- [13] M.S. Tomar, S.P. Singh, O. Perales-Perez, R.P. Guzman, E. Calderon and C. Rinaldi-Ramos. *Microelectronics Journal* Volume 36, Issues 3-6, March-June 2005, Pages 475-479.
- [14] Guilherme V. M. Jacintho, Alexandre G. Brolo, Paola Corio, Paulo A. Z. Suarez and Joel C. Rubim. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113 (18), pp 7684–7691.
- [15] T. Yu, Z.X. Shen, S. Shi & J. Ding. *J. Phys.: Condens. Matter.* 14 L613-L618 (2002).
- [16] M. Knobel, L. M. Socolovsky, J. M. Vargas, “Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales”, *Rev. Mex. Fís. E* 50 (1) (2004) 8–28.
- [17] A. Goldman, *Modern Ferrite Technology* New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.
- [18] M. Knobel, W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De Biasi, J. M. Vargas, and J. C. Denardin, Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: A review on ideal and real systems, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8, 2836 (2008).
- [19] M. Dahlgren, Roland Grössinger, *Materials Science Forum* (Volumes 302 - 303) pp. 263-272. 1999.
- [20] V. Pillai and D. O. Shah, "Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 163, pp. 243-248, 1996.

- [21] Daliya S. Mathew, Ruey-Shin Juang. "An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions", Chemical Engineering Journal 129 (2007) 51 - 65.

3. NANOPARTÍCULAS MAGNETICAS

La investigación del comportamiento de la materia en la escala nanométrica abre una prometedora perspectiva de nuevos conocimientos. Cuando las dimensiones de las partículas de un material son del orden de los nanómetros, o milésima de micras, el número de átomos que las constituyen es del orden del número de Avogadro. La mayoría de ellos se encuentran situados en la superficie de las partículas. Las propiedades físicas de estas partículas son muy distintas de las que se observan en un material en bloque o macroscópico con la misma composición química. Actualmente se están utilizando técnicas experimentales que permiten fabricar, caracterizar y manipular partículas de tamaño nanométrico, conocidas como nanopartículas. La combinación de nuevas propiedades físicas detectadas en diferentes tipos de nanopartículas ha despertado una curiosidad investigadora comparable a la que ejerce el enorme panorama de posibles aplicaciones futuras. La escala alcanzada en este tipo de materiales ha permitido aterrizar las aplicaciones de la nanotecnología en diferentes áreas como la biología y la biomedicina. La utilización de nanopartículas magnéticas puede tener una trascendental incidencia en fenómenos como la hipertermia y el transporte selectivo de fármacos, ambos de prometedor futuro en la terapia del cáncer [22-23]. Las nanopartículas magnéticas de diversos materiales han sido sistemas ampliamente estudiados durante varias décadas. Tomemos, por ejemplo, los materiales ferromagnéticos. En ellos cada campo magnético de origen atómico es producido por un dipolo o un momento magnético y cada uno está ordenado con los otros, o sea, todos permanecen perfectamente orientados y unidos por una fuerza cohesiva. A la energía involucrada en este se le conoce como energía de intercambio. Si queremos cambiar la dirección de uno de los dipolos, los restantes tratarán de mantenerlo en su posición. Esta fuerza o unión juega un papel importante entre los dipolos obligándolos a que actúen en forma cooperativa. Para vencer esta energía de cohesión se necesita otra; energía térmica, por ejemplo. A la temperatura por encima de la cual los dipolos se desordenan completamente se la denomina temperatura de orden (T_c).

Ahora, si bajamos la temperatura por debajo de T_c , espontáneamente aparece nuevamente un estado ordenado. Los sistemas reales, como el hierro, cobalto y níquel, por ejemplo, tienen una T_c de 1050°C, 1380°C y 630°C respectivamente. A mayor temperatura de orden, mayor es la *energía de intercambio* involucrada. Por otro lado, un dipolo ubicado en la superficie de la partícula tiene menos vecinos, sufre menos la cooperación entre dipolos que uno interno y se ve más libre para cambiar de orientación. Entonces, al disminuir el tamaño de las partículas aumenta la relación superficie a volumen, y decrece la cantidad de dipolos ordenados en la misma dirección. Esto quiere decir que la magnetización total del material, que mide la suma de los dipolos orientados en la misma dirección, también decrece, es decir, la superficie suele ser menos magnética que el centro de la partícula. Sobre la magnetización y el campo coercitivo, se puede apreciar cómo la magnetización de un gramo de material disminuye notablemente al disminuir el tamaño de las partículas. La superficie es proporcional al cuadrado del diámetro de la partícula promedio, mientras que el volumen es proporcional al cubo de este. El cociente superficie/volumen, deberá ser entonces proporcional a la inversa del diámetro de la partícula si hay efecto de contribución superficial. Esto indica que si queremos fabricar un imán con pequeñas partículas, estas no pueden ser demasiado pequeñas porque si no tendríamos poca magnetización para la fuerza en el imán. Otra de las propiedades físicas interesantes que presentan las nanopartículas magnéticas es que su campo coercitivo, el campo magnético externo necesario para anular su magnetización, tiene una fuerte dependencia con el tamaño. El campo coercitivo es una variable importante para fabricar imanes dado que un tamaño óptimo de partícula es aquel con mayor H_c (además de una alta magnetización). Las últimas investigaciones muestran que hay un esfuerzo importante para tratar de comprender cómo es el papel que juegan las interacciones entre partículas. Sabemos que los dipolos tratarán de encontrar un arreglo en sus orientaciones de forma tal de minimizar la energía contenida en el campo magnético. Ahora que ya sabemos cómo son algunos de los comportamientos magnéticos de pequeñas partículas o cristales veremos algunas aplicaciones y formas en que se pueden acomodar formando estructuras nanométricas. Como anticipamos, en algunos casos es posible cambiar las propiedades del material a partir de la dependencia que existe en el tamaño de las

nanopartículas, ya que estas presenta dos características relacionadas con las propiedades magnéticas, la primera de ellas es la enorme fracción de átomos de superficie que presentan una simetría local distinta y, por tanto, una anisotropía magnética de distinto valor que el volumen y la segunda de ellas es que presentan una estructura del espectro de energía electrónica caracterizada por un mayor espaciado entre niveles. Esta modificación lleva a variaciones de la densidad de estados al nivel de Fermi y consecuentemente de las propiedades magnéticas intrínsecas de los materiales. La estructura electrónica de las nanopartículas es también regulable mediante el enlace con diferentes tipos de moléculas. El enlace, más o menos, fuerte con moléculas es necesario para preservar la precipitación y aglomeración de las nanopartículas y para que así, cada una de ellas, mantenga su unidad aislada del resto de ellas. Este enlace es fundamental en un campo de aplicaciones de enorme interés actual como es el de la biomedicina. Se pretende que nanopartículas metálicas transporten moléculas como ácidos nucleicos, aminoácidos, azúcares o ADN enlazadas a los átomos de la superficie y que puedan viajar por el organismo hasta depositarse en áreas bien definidas. En su lugar de anclaje liberarían las moléculas transportadas dando lugar a una quimioterapia selectiva que reduciría al máximo los efectos colaterales. Recientemente se ha encontrado que partículas de oro de 1.4 nanómetros de tamaño recubiertas con moléculas orgánicas a través de enlaces oro-azufre presentan magnetismo permanente incluso a temperatura ambiente. Lo interesante de este hallazgo no es exclusivamente la presencia de magnetismo en un metal diamagnético como es el oro sino la superación del límite superparamagnético a temperatura ambiente con tamaños tan pequeños de partícula [22 – 25].

3.1. Aplicaciones biomédicas.

Para diversas aplicaciones se requiere fabricar nanopartículas con un mismo tamaño o, por lo menos, con poca dispersión en tamaño. Además, debido a que la relación de la superficie respecto del volumen crece al reducir las dimensiones de la partícula, esta superficie puede aprovecharse para recubrirla con otra sustancia. Las nanopartículas magnéticas se desempeñan en este caso como soporte de materiales de reactividad química selectiva que forman un recubrimiento estable en su superficie. Se obtiene así

un material altamente reactivo de relativamente bajo volumen y con gran superficie de reacción. Por otro lado, la utilización de nanopartículas magnéticas es fundamental ya que al tener momentos magnéticos muy grandes pueden ser transportadas y conducidas por medio de campos magnéticos externos. En otras palabras, la nanopartícula sirve como el medio de transporte perfectamente controlado de un agente químico que puede reaccionar fuertemente con el medio. En los últimos años se ha utilizado este concepto para su aplicación en campos tan diversos como medicina, estudios biológicos y tratamiento de residuos peligroso. Las nanopartículas magnéticas son de sumo interés en biomedicina por sus diversas e importantes aplicaciones [22,25]

- ✚ Para transporte de fármacos terapéuticos o de radioisótopos.
- ✚ Para el catabolismo de tumores vía hipertermia.
- ✚ Como separadores magnéticos de células marcadas.
- ✚ Como agentes de contraste en aplicaciones de resonancia magnética.

El hecho de que puedan fabricarse con un tamaño homogéneo que va desde unos pocos nanómetros hasta decenas, las coloca en una dimensión comparable a entidades biológicas como una célula (10-100 μm), un virus (20-450 nm), una proteína (5-50 nm) o un gen (2 nm de ancho por 10-100 nm de largo) [22].

3.1.1. Transporte de fármacos

En la actualidad, la mayor desventaja de los tratamientos que implican transporte de drogas o radioisótopos, es la inadecuada distribución de los medicamentos en el cuerpo. Las drogas terapéuticas se administran en forma intravenosa y por lo tanto se distribuyen en el torrente sanguíneo, con el consecuente efecto no deseado de que atacan todo tipo de células, incluidas las sanas. Por ejemplo, los efectos secundarios de la administración de anti-inflamatorios en pacientes con artritis crónica conllevan a la suspensión de su uso; sin embargo, si su aplicación pudiera localizarse sólo en la parte afectada, entonces podría aplicarse una droga potente y efectiva de forma continua. A fines de la década de los 70, científicos dedicados a este tema propusieron usar portadores magnéticos con el fin de atacar sitios específicos dentro del cuerpo humano,

como por ejemplo un tumor cancerígeno. El objetivo era lograr una mayor localización de la droga para disminuir los efectos colaterales y las dosis aplicadas. En una terapia dirigida magnéticamente, una droga se enlaza a una nanopartícula magnética y biocompatible que funciona como portador. Este complejo droga-portador se inyecta al sistema sanguíneo del paciente, normalmente en forma de ferrofluido biocompatible. Cuando las partículas han entrado en el torrente sanguíneo se aplica un campo magnético externo para concentrar el ferrofluido en algún sitio específico del cuerpo. Una vez localizada en el objetivo deseado, la droga puede liberarse por medio de alguna actividad enzimática, por cambios en las condiciones fisiológicas o bien por variación de temperatura⁴, y ser absorbida por el órgano o células afectadas. Las nanopartículas están formadas por un núcleo magnético, que normalmente es magnetita Fe_3O_4 o una ferrita del tipo MFe_2O_4 donde M puede ser un ion de Fe, Co, Zn, Mn, Ni, Au etc., recubierto con un material biocompatible [22]. El revestimiento de la nanopartícula magnética tiene la función de aislarla del medio evitando así que se disuelvan o se oxiden en el medio fluido, pero también puede favorecer la funcionalización de carboxilos. Los recubrimientos más utilizados son los polímeros, como el polivinil alcohol o el dextran, o los compuestos inorgánicos como la sílica; sin embargo, últimamente, se están estudiando los recubrimientos con metales nobles como el oro. Por otro lado, aunque el níquel y el cobalto son tóxicos y susceptibles de oxidación, se están investigando distintos tipos de recubrimientos para convertirlos en biocompatibles. Por ejemplo, actualmente se trabaja en cobalto recubierto de sílica para su uso oftalmológico en el tratamiento de desprendimiento de retina. Desde el primer estudio se han reportado varias investigaciones exitosas sobre el transporte de droga terapéutica y la remisión de tumores, incluso usando diferentes animales como cerdos, conejos y ratas. A pesar de que estos resultados fueron tan prometedores, se han encontrado serias dificultades en el transporte de drogas por portadores magnéticos. Estas limitaciones incluyen la posibilidad de embolia debido a la acumulación de portadores magnéticos y la toxicidad de los mismos. Sin embargo, resultados preclínicos y experimentales recientes indican que aún es posible vencer estas limitaciones [26 -32].

3.1.2. Catabolismo de tumores vía hipertermia

Específicamente, en el campo de la medicina se ha iniciado una línea de investigación en el tratamiento de afecciones tumorales por métodos basados en partículas recubiertas. Esta técnica se conoce como *hipertermia*, el cual es un procedimiento terapéutico basado en la elevación de la temperatura de una región del cuerpo, afectada por un tumor maligno, con el fin de eliminar dicho tumor [22,23]. El principio de esta técnica consiste en conducir la medicación que se encuentra recubriendo las partículas magnéticas de forma que solo actúe en la zona afectada por el tumor. Esto se consigue localizando un campo magnético en la región tumoral en el momento de la aplicación de la medicación, manteniéndola en la zona afectada hasta que la misma haya completado su ciclo curativo. Con esta técnica se consigue la focalización del efecto del tratamiento de quimioterapia con las ventajas de una reducción de la dosis de la medicación que se le aplica al organismo y por otro lado se atenúan los efectos colaterales sobre el resto del organismo. En la figura 14 se esquematiza la técnica de hipertermia para el tratamiento de cáncer.

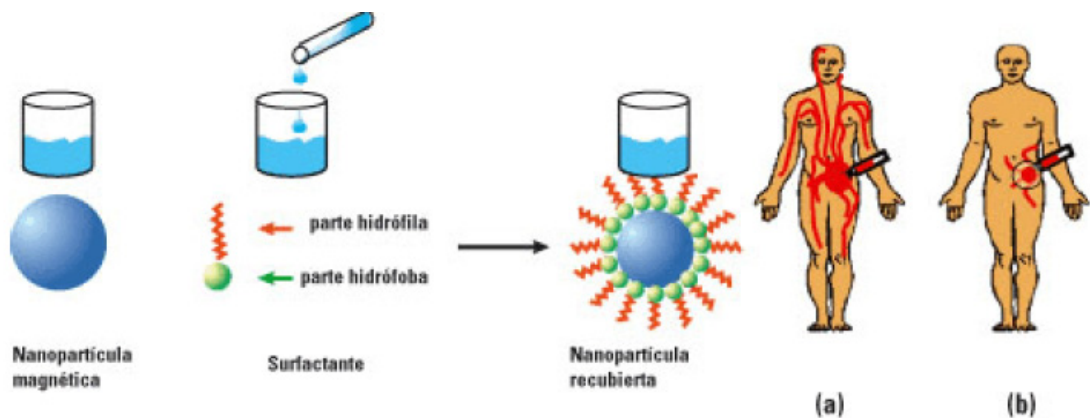


Figura 14. Aplicación de nanopartícula al tratamiento de cáncer por hipertermia.

En la figura 14, el recubrimiento en las partículas se realiza adicionando un surfactante, que posee una zona hidrófila y otra zona hidrófoba, a una suspensión de nanopartículas. De esta forma, una de las zonas del surfactante se adhiere a la partícula quedando un recubrimiento con la otra zona activa para interactuar con las otras nanopartículas recubiertas. Aplicaciones en medicina: Tratamientos médicos basados en la quimioterapia tienen el inconveniente de que la medicación se distribuye finalmente en

todo el organismo por medio del sistema circulatorio bajando la eficiencia del método y, por otra parte, afectando a las células sanas del individuo (a). La idea del direccionamiento magnético del tratamiento consiste en inyectar al paciente un ferrofluido compuesto por una suspensión de nanopartículas magnéticas en la medicación. Durante y después de la aplicación, la medicación es conducida y fijada en la zona afectada por un campo magnético (círculo claro) reduciendo el efecto sobre el resto del organismo y aumentando la eficiencia del tratamiento (b). Hasta ahora, la hipertermia ha sido usada en tumores superficiales, como un tratamiento complementario dentro de la Oncología. Se ha descrito el uso de la hipertermia en el tratamiento de tumores cerebrales, prostáticos, pélvicos, cáncer de mama, etc. Asimismo se han descrito nuevos avances técnicos en la separación de partículas magnéticas y dispensación de dichas partículas y sus aplicaciones en biomedicina, así como su papel como coadyuvante con la quimioterapia o con la radioterapia en el tratamiento de los tumores malignos, basado en el aumento de la capacidad para “matar” células a temperaturas superiores a 41-42°C. Las investigaciones más recientes sobre hipertermia tienen como objetivo estabilizar y homogeneizar la temperatura alrededor de 42-43°C en la masa tumoral, aunque existe una línea alternativa, denominada generalmente termo - ablación magnética, basada en el empleo de temperaturas de hasta 55°C. Los efectos perjudiciales sobre las células sanas a esta temperatura son importantes, aunque se trata de minimizarlos restringiendo la localización de las partículas al interior de la masa tumoral. Para alcanzar la temperatura deseada dentro de la masa tumoral se han utilizado, a lo largo de la última década, nanopartículas magnéticas de óxido de hierro (Fe_3O_4), compuestos metálicos (Fe C, Sm Co) y metales (Fe, Co, Zn, Au, etc.), con diámetros entre 10 y 500 nanómetros. Estas nanopartículas pueden ser bien toleradas por el organismo (dextran-magnetita, Fe) o precisar un recubrimiento para ser biocompatibles. La idea no es nueva: el uso de óxidos de hierro para calentar y destruir tumores ya fue propuesto por Gilchrist en 1957. Sin embargo, en la actualidad, subsisten varios problemas técnicos sin resolver de modo satisfactorio, lo que ha impedido la utilización clínica de una terapia tan prometedora. La razón estriba en que las soluciones sencillas, que pueden mejorar el comportamiento de las nanopartículas en un determinado aspecto, con frecuencia afectan negativamente

a otro. Esto da lugar a que materiales que “funcionan” en los ensayos *in vitro* den resultados negativos *in vivo*. Sin embargo la aplicación de esta técnica trae implicaciones y riesgos en el momento de ser utilizada para el tratamiento de cáncer, entre estas implicaciones y riesgos encontramos:

- ✚ Implantación de las partículas en el área tumoral
- ✚ Confinamiento de las partículas en el área tumoral
- ✚ Generación de calor y control de la temperatura
- ✚ Tolerancia del organismo y efectos secundarios

Partiendo de la base de la biocompatibilidad del material utilizado o de su recubrimiento, la inyección de las partículas en el torrente sanguíneo y localización hasta el área del tumor requiere diseñar estrategias para evitar, en lo posible, su captación y eliminación por el *Sistema Retículo - Endotelial*. Las partículas, una vez inyectadas por vía intravenosa, son inmediatamente recubiertas por las proteínas del plasma, en el proceso denominado opsonización. Este proceso hace a las partículas reconocibles por los fagocitos que las eliminan rápidamente. Las últimas investigaciones apuntan al recubrimiento de las nanopartículas con polímeros hidrófilos y a la reducción de su tamaño, factores ambos que parecen ralentizar el proceso descrito, aunque no evitarlo.

Una vez inyectadas las partículas magnéticas, deben permanecer confinadas en el volumen del tumor para que el tratamiento de hipertermia sea eficaz. Desde este punto de vista podría ser interesante el uso de partículas con una distribución de tamaños que permitiera, por una parte la difusión de las partículas menores por el tumor, y por otra la embolización, desde dentro, del mismo, lo que contribuiría eficazmente al confinamiento deseado. En cualquier caso es necesario un confinamiento magnético, que se puede realizar en primer lugar *in vitro*, mediante la construcción de una maqueta del modelo animal y el diseño y construcción de una configuración adecuada de imanes permanentes. Posteriormente se procedería a la utilización del dispositivo en los ensayos *in vivo*.

Ahora, como se sabe, la generación de calor en las partículas magnéticas puede producirse por dos mecanismos: las corrientes eléctricas inducidas en la partícula por un campo magnético alterno y, en las partículas ferromagnéticas por las pérdidas irreversibles en el proceso de imanación. En primera aproximación, el calor generado por el primer mecanismo aumenta con el cuadrado de la frecuencia y el segundo con la frecuencia del campo magnético aplicado. En ambos casos aumenta con la permeabilidad y con el momento magnético del material, que es el producto de la imanación del material por el volumen del mismo. Teniendo en cuenta estos aspectos creemos que los materiales más adecuados serían los ferromagnéticos, ya que su permeabilidad y su imanación son mucho más altas que en otros materiales, lo que permite, para generar la misma potencia, la utilización de campos magnéticos de menor frecuencia e intensidad. Dentro de este tipo de materiales, los amorfos metálicos y los nanocristalinos son los que presentan una mayor permeabilidad magnética. Por otra parte, estos materiales ferromagnéticos dejan de serlo a una temperatura crítica, conocida como temperatura de Curie (T_c), disminuyendo drásticamente su permeabilidad y su momento magnético y, por consiguiente las corrientes eléctricas inducidas. Esta propiedad proporciona un método ideal para el control de la temperatura del tratamiento, fabricando un material con la temperatura de Curie adecuada. Otra alternativa al uso de materiales magnéticos tradicionales la presentan las nanopartículas magnéticas de metales nobles como el Au. Su comportamiento ferromagnético, hasta temperatura ambiente, en nanopartículas de oro funcionalizadas con diámetros medios por debajo de los 3nm. Ofrece una vía alternativa para producir un calentamiento local controlado utilizables con fines terapéuticos como los tratamientos de hipertermia [33-39].

3.1.3. Separación Magnética

La utilización de nanopartículas recubiertas en el área de la biología, es su uso en la tecnología de ácidos nucleicos [25]. El proyecto de decodificación del genoma humano ha permitido que la tecnología del secuenciamiento ADN haya sido perfeccionada notablemente en los últimos años consiguiéndose cierta automatización en ella. Los métodos clásicos de separación de ADN/ARN tienen la desventaja de que estos

insumen un tiempo apreciable y requieren, en general, una cantidad sustancial de muestra dificultando la automatización del proceso. Con el uso de la tecnología de nanopartículas magnéticas recubiertas se pueden evitar estas limitaciones haciendo que la preparación de las muestras se realice más rápidamente y con alta adaptabilidad a los procesos de automatización. Esta tecnología se basa en nanopartículas magnéticas encapsuladas en una matriz de poli-vinil-alcohol (PVA) al que se modifica en la superficie de tal forma que se deja un arreglo de cargas negativas que se acoplan perfectamente a varias secuencias de ácidos nucleicos componentes del ADN o ARN. Estas partículas interactúan con las muestras y luego son separadas magnéticamente portando consigo la información de trozos de la secuencia genética que se pretende analizar. A partir de este punto el análisis de la información se realiza con los métodos tradicionales. La ventaja final de la utilización de las nanopartículas reside en el alto poder separador de estas y, por ende, la reducida cantidad de muestra utilizada. Este mismo principio de separación de elementos se está utilizando en el área del tratamiento de residuos peligrosos (derrames de plantas químicas, metales pesados, residuos nucleares, etc.). El concepto es el mismo; las partículas son recubiertas con un emulsionante químicamente afín con el residuo que se desea depurar; los residuos reaccionan con el recubrimiento quedando unidos a las partículas. Una vez finalizada la reacción se remueven con la aplicación de un campo magnético externo a las nanopartículas magnéticas junto al residuo peligroso y se los traslada hasta su destino final. Este método ha demostrado ser altamente eficiente, principalmente para la seguridad humana y la conservación del medio ambiente [40 – 44].

3.1.4. Agentes de contraste en aplicaciones de resonancia magnética (MRI).

Numerosas aplicaciones de la nanomedicina necesitan el apoyo de las técnicas de imagen, que ayudan a visualizar a escala molecular la morfología de las distintas estructuras del cuerpo humano. La nanotecnología ha impulsado un nuevo avance en las técnicas de diagnóstico por imagen, en unos casos desarrollando nuevas técnicas y en otros aumentando la resolución y sensibilidad de las técnicas existentes. En contraposición al diagnóstico por imagen clásico, el diagnóstico molecular, basado en nanotecnología, pretende identificar las causas que producen la enfermedad a escala

molecular y no identificar las consecuencias que en último término tiene esta enfermedad. Las principales ventajas de la convergencia de la nanotecnología con el diagnóstico por imagen son la detección temprana de enfermedades, aumentando enormemente las posibilidades de curación, el seguimiento de las distintas fases de una enfermedad, como los procesos de metástasis en cáncer, el desarrollo de la medicina personalizada y la valoración en tiempo real de la eficacia de métodos de cirugía y terapia. El diagnóstico por imagen ha ido ganando importancia a través de los años y hoy en día es una herramienta indispensable para el diagnóstico de numerosas enfermedades como el cáncer, las enfermedades cardiovasculares y los síndromes neurológicos. En paralelo al desarrollo de las técnicas de imagen, se ha creado una nueva generación de trazadores y agentes de contraste. Los nuevos agentes de contraste, utilizados para incrementar la sensibilidad y dar mayor contraste en las técnicas de imagen, serán cada vez más complejos, formados por nanopartículas sintéticas y biológicas. Las nanopartículas sintéticas que pueden usarse con este propósito son, entre otras, los puntos cuánticos, nanocápsulas y nanopartículas magnéticas y superparamagnéticas. Los agentes de contraste pueden diseñarse para ser dirigidos a algún ente biológico relevante para la determinación de enfermedades, consiguiendo un diagnóstico más temprano, específico y preciso. En la actualidad, alguno de estos agentes de contraste se encuentran disponibles de forma comercial. Éstos han demostrado su utilidad en el diagnóstico molecular de cáncer en estadios tempranos de la enfermedad, debido a su capacidad para localizar específicamente células individuales asociadas a diferentes tipos de cáncer. La resonancia magnética es considerada por muchos como la modalidad de diagnóstico por imagen más versátil, poderosa y sensible disponible en la actualidad. De forma sencilla, la resonancia magnética funciona aplicando un potente campo magnético homogéneo para alinear la magnetización nuclear de los átomos de hidrógeno o protones del agua en el organismo. Se utilizan pulsos de radiofrecuencia para excitar la magnetización, lo que conduce a la generación de una señal. Se emplea un grupo de bobinas ortogonales de gradiente para alterar el campo magnético de forma sistemática y para obtener la codificación espacial de la magnetización, lo que puede usarse para generar la imagen. Modificando los tiempos y el orden de la secuencia de activaciones de los pulsos de radiofrecuencia y

gradiente, junto con la abundancia natural y las propiedades de relajación (T_1 y T_2) de los *spines* nucleares de los diferentes tipos de tejido, pueden generarse imágenes de resonancia magnética de diverso tipo y con diferentes contrastes. Su importancia médica se puede resumir brevemente como la capacidad de generar finas secciones de modo no invasivo, imágenes funcionales de cualquier parte del organismo desde cualquier ángulo y dirección en un periodo relativamente corto; las imágenes espectroscópicas de resonancia magnética permiten rastreos de componentes bioquímicos que corresponden a cualquier corte anatómico del cuerpo humano. Esto produce una información biomédica y anatómica básica con un gran potencial para el conocimiento fundamental y el diagnóstico precoz de múltiples enfermedades. La IRM ofrece una resolución anatómica y de contraste superior a los Rayos X. Su capacidad para distinguir entre los diferentes tejidos se basa en los diferentes tiempos de relajación de los momentos magnéticos del protón cuando está dentro de diferentes ambientes. Con frecuencia, sin embargo, las diferencias no son lo suficientemente fuertes como para mostrar imágenes de alta resolución. Para el caso de un ferrofluido con nanopartículas magnéticas biocompatibles, estas son selectivamente absorbidas por algún tipo de tejido, éste será visible con una alta resolución en la imagen de resonancia magnética. Las nanopartículas magnéticas son captadas por el sistema reticuloendotelial (SER), lo cual es importante, debido a que las células tumorales no tienen el sistema reticuloendotelial tan eficaz como el de las células sanas, de modo que su tiempo de relajación no se ve alterada por el agente de contraste, que los hace distinguirse de las células sanas circundantes. Pankhurst, et.al [23], en una revisión reciente de actualidad sobre las aplicaciones de nanopartículas magnéticas en la biomedicina, han enumerado una serie de situaciones en las que la técnica de RM con contraste ferrofluido se ha utilizado con buenos resultados [45 – 50].

3.2. Optoelectronica.

Los campos de la ciencia y la nanotecnología dependen de materiales con dimensiones críticas en el rango de nanómetros, ejemplo de estos materiales son los ferrofluidos magnéticos, donde las nanopartículas magnéticas cuando se encuentran en forma de película delgada, reaccionan bajo la acción de un campo magnético externo

(perpendicular /paralelo) formando cadenas o columnas magnéticas de acuerdo a la dirección del campo aplicado. Las propiedades de estos materiales dependen de su tamaño, la forma de las nanopartículas y de su ordenamiento estructurado ya sea en 2-D o 3-D. Este tipo de materiales encuentran aplicaciones en campos como nanofónica, opto – electrónica, entre otros. Debido a que los ferrofluidos presentan fenómenos, como la formación de patrones estructurados cuando se encuentran bajo la acción de un campo magnético externo aplicado, son de gran interés para la construcción de diferentes dispositivos tecnológicos como son los cristales fotónicos, ya que este tipo de materiales presentan propiedades ópticas como la birrefringencia. Un cristal fotónico es un sistema en el que la constante dieléctrica varía de forma periódica. Esta variación periódica puede tener lugar en una, dos o las tres direcciones del espacio, apareciendo de esta forma un conjunto de bandas prohibidas (gaps), donde no existen modos de propagación de frecuencias electromagnéticas permitidos para ninguna dirección del cristal.

Esta periodicidad estructural hace que estos materiales presenten para los fotones una estructura de bandas de energía similar a la que tienen los metales para los electrones. Esto les confiere las propiedades ideales para desarrollar, a partir de ellos, dispositivos con importantes aplicaciones en el campo de la nanotecnología. Como se menciona anteriormente, existe una analogía entre el comportamiento de los fotones en un cristal fotónico y el de los electrones en un semiconductor. Mientras que el comportamiento de los electrones obedece a la ecuación de Schrödinger, los fotones se rigen por las ecuaciones de Maxwell.

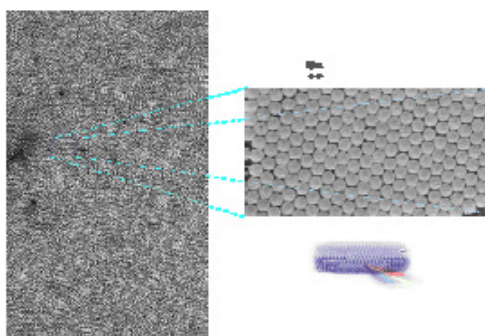


Figura 15. Micrografía óptica de un cristal coloidal (izquierda) y micrografía electrónica (derecha) donde se aprecian estructuras hexagonales.

Para observar los patrones estructurales y su evolución en el tiempo, que se forman bajo la acción de un campo magnético externo aplicado al ferrofluido, es necesario encapsularlo en una celda de vidrio de tal forma que el campo magnético sea aplicado de forma paralela o perpendicular al plano de la película de fluido magnético. Cuando la película de fluido magnético se expone a la acción de un campo magnético paralelo al plano de la misma, una porción de conglomerados de nanopartículas magnéticas se alinean en la dirección del campo, formando cadenas en forma de agujas dentro de la película. A medida que el campo magnético externo se incrementa, mas nanopartículas participan en la formación de conglomerados y de esta forma se crean más cadenas que se distribuyen aleatoriamente en la película. La estructura que se forma es una cadena unidimensional periódica de conglomerados de nanopartículas magnéticas del ferrofluido.

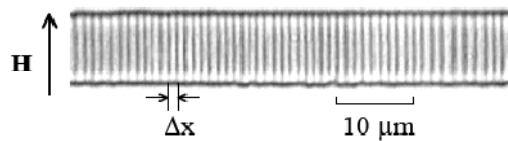


Figura 16. Cadena unidimensional periódica con periodo Δx , formada por conglomerados de nanopartículas bajo la acción de un campo magnético paralelo al plano de la película de ferrofluido.

El periodo de la cadena Δx se puede modular en varias decenas de micrómetros con la variación de la intensidad del campo magnético externo aplicado. Al aplicar un campo magnético perpendicular al plano de la película de fluido magnético, se forman columnas cilíndricas con un radio a de conglomerados de nanopartículas, el cual evolucionan en el tiempo hasta que el campo magnético alcanza su valor crítico es decir hasta que este llegue a la magnetización de saturación y no se puedan formar mas conglomerados de nanopartículas y el sistema alcanza un estado de equilibrio. La estructura que se forma en la película de fluido es muy homogénea y evoluciona de un estado monodisperso a uno desordenado cuando el campo magnético H aumenta de un valor cero hasta el valor crítico o de saturación, formando cada vez nuevas columnas. Una consecuencia de lo anterior, es la aparición de un patrón hexagonal estructurado de columnas de conglomerados como se muestra en la figura 17.

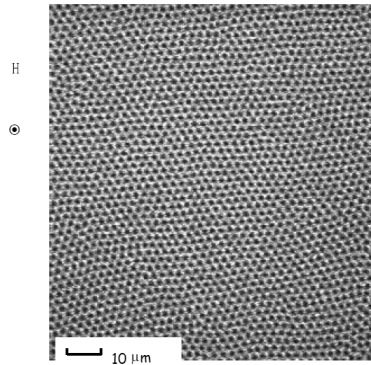
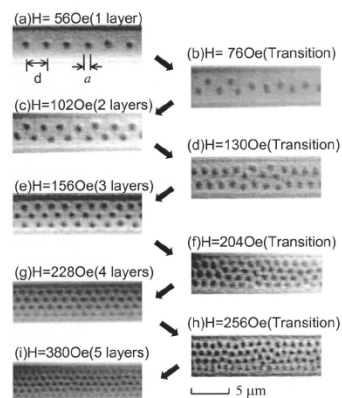
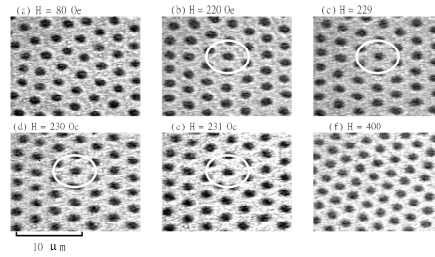


Figura 17. Estructura hexagonal ordenada en la película de fluido magnético bajo la acción de un campo magnético perpendicular.

El patrón estructurado en la película de fluido magnético, se caracteriza por la distancia promedio d entre dos columnas continuas y el diámetro promedio a de cada una de las columnas. Este estudio muestra que la distancia d entre columna disminuye para campos magnéticos H altos, mientras que el valor de a permanece constante. El mecanismo físico que describe la relación entre la distancia d con el aumento del campo magnético H viene dado por dos interacciones, la primera es la interacción atractiva entre columnas magnéticas y el campo magnético externo H y la otra es la interacción repulsiva entre dos columnas magnéticas con magnetización paralela.



a)



b)

Figura 18. a) Evolución estructural para una película de fluido magnético con una concentración M_s de 17.63 emu/g $W = 5\text{mm}$ y $L = 3.8\text{ mm}$ b) formación del patrón hexagonal bajo la acción de varios campos magnéticos perpendiculares al plano de la película.

Estudios recientes muestran que estas estructuras ordenadas en una micro – tira de la celda de fluido magnético, la constante dieléctrica ϵ varía periódicamente dentro de la tira, esto resultado implica que la tira de fluido magnético actúa como un cristal fotónico bidimensional. Además, el ancho de la separación entre dos tiras puede ser manipulado en todo el espacio de las columnas. Por lo tanto, en una línea se puede lograr una estructura ordenada en la película de fluido magnético, esto dará lugar a una configuración o una estructura geométrica necesaria para formar un cristal fotónico en una guía de onda. Cabe señalar que el espacio entre dos columnas vecinas se puede variar en el rango de micrómetros a submicrómetros ajustando apropiadamente los parámetros establecidos anteriormente. Lo anterior muestra que utilizando estas estructuras ordenadas de fluido magnético se puede obtener un cristal fotónico apto para el IR y las microondas [51 – 54].

3.3. Referencias

- [22] Antonio Hernando Grande. Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat. Vol. 101, No. 2, pp 321-327, 2007.
- [23] Pankhurst Q A, Connolly J, Jones S K, Dobson J. (2003) J. Phys. D: Appl. Phys. 36: R167 – R181.
- [24] Pedro Tartaj, Maria del Puerto Morales, Sabino Veintemillas-Verdaguer, Teresita Gonzalez-Carreño and Carlos J Serna, J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) R182 - R197.
- [25] Scherer C, and Figueiredo Neto A. M. (2005) Brazilian Journal of Physics, 35 (3A): 718 – 727.
- [26] Vladimir P. Torchilin. European Journal of Pharmaceutical Sciences 11 Suppl. 2 (2000) S81 - S91.
- [27] R Jurgons, C Seliger, A Hilpert, L Trahms, S Odenbach and C Alexiou. J. Phys.: Condens. Matter 18 (2006) S2893 - S2902.
- [28] Lacava L. M, B. Lacava M, Azevedo R. B, Lacava Z. G. M, Buske N, Tronconi A. L, Morais P. C. (2001) Journal of Magnetism and Magnetic Materials 225: 79 – 83.
- [29] OV Salata. Review: “Applications of nanoparticles in biology and medicine” Journal of Nanobiotechnology 2004, 2. pp. 1 – 6.
- [30] Ch. Alexioua,, A. Schmidt, R. Klein, P. Hulin, Ch. Bergemann, W. Arnold Journal of Magnetism and Magnetic Materials 252 (2002) 363 – 366.
- [31] Peter HM Hoet, Irene Bröske-Hohlfeld and Oleg V Salata. Review: “Nanoparticles – known and unknown health risks” Journal of Nanobiotechnology 2004, 2: 12.

- [32] D Bahadur et al . Applications of magnetic nanoparticles. *Pramana J. Phys.*, Vol. 65, No. 4, October 2005. pp. 663 – 679.
- [33] R. Hiergeist, W. Andra, N. Buske, R. Hergt, I. Hilger, U. Richter, W. Kaiser. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 201 (1999) 420 – 422.
- [34] R.E. Rosensweig *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 252 (2002) 370 – 374.
- [35] Andreas Jordan, Regina Scholz, Klaus Maier-Hau, Manfred Johannsen, Peter Wust, Jacek Nadobny, Hermann Schirra, Helmut Schmidt, Serdar Deger, Stefan Loening, Wolfgang Lanksch, Roland Felix. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 225 (2001) 118 – 126.
- [36] Vladimir P. Torchilin *The AAPS Journal* 2007; 9 (2) E128 – E147.
- [37] Natalie P. Praetorius and Tarun K. Mandal. “Engineered Nanoparticles in Cancer Therapy” *Recent Patents on Drug Delivery & Formulation* 2007, 1, 37-51.
- [38] Frank Alexis, Pamela Basto, Etgar Levy-Nissenbaum, Aleksandar F. Radovic-Moreno, Liangfang Zhang, Eric Pridgen, Andrew Z. Wang, Shawn L. Marein, Katrina Westerhof, Linda K. Molnar, and Omid C. Farokhzad. *ChemMedChem* (2008), 3, 1839 - 1843.
- [39] G. F. Goya, V. Grazú, M. R. and Ibarra. “Magnetic Nanoparticles for Cancer Therapy” *Current Nanoscience*, 2008, 4, 1-16.
- [40] Ramazan Asmatulu, Michael A Zalich, Richard. O. Claus, Judy S. Riffle. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 292 (2005) 108 – 119.
- [41] Ajay Kumar Gupta, Mona Gupta. *Biomaterials* 26 (2005) 3995 - 4021.
- [42] Andreas S. Lubbe, Christoph Alexiou and Christian Bergemann. *Journal of Surgical Research* 95 (2001), 200 - 206.
- [43] Lisa Brannon - Peppas, James O. Blanchette. *Advanced Drug Delivery Reviews* 56 (2004) 1649 - 1659.

- [44] Hirak K. Patra, Shuvojit Banerjee, Utpal Chaudhuri, Prabir Lahiri, Anjan Kr. Dasgupta. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine 3 (2007) 111 - 119.
- [45] D.K. Kim, Y. Zhang, J. Kehr, T. Klason, B. Bjelke, M. Muhammed. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 225 (2001) 256 - 261.
- [46] Christoph Alexiou, Wolfgang Arnold, Peter Hulin, Roswitha Judith Klein, Helmut Renz, Fritz Gunther Parak, Christian Bergemann, Andreas Stephan Lubbe. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 225 (2001) 187 - 193.
- [47] Eun Hee Kim, Hyo Sook Lee, Byung Kook Kwak, Byung-Kee Kim. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 289 (2005) 328 - 330.
- [48] Jian-xin Yu, Vikram D. Kodibagkar, Weina Cui and Ralph P. Mason. Current Medicinal Chemistry, 2005, 12, 819 – 848.
- [49] K. Raj, B. Moskowitz, R. Casciari. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 149 (1995) 174 – 180.
- [50] Zhao Meng, Zou Jibin, Hu Jianhui. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 303 (2006) e428 - e431.
- [51] Joannopoulos, John D., Steven G. Johnson, Robert D. Meade, and Joshua N. Winn. *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light*. Princeton, NJ: Princeton University Press, 2008. ISBN: 9780691124568.
- [52] Shieh-Yueh Yang, Herng-Er Horng, Chin-Yih Hong and Hong-Chang Yang3Tamkang Journal of Science and Engineering, Vol. 5, No. 2, pp. 85-93 (2002).
- [53] Hong R.Y, Zhang S.Z, Han Y.P, Li H.Z, Ding J, Zheng Y. Powder Technology. 2006, 170: 1 –11.
- [54] Tamkang Journal of Science and Engineering, Vol. 5, No. 2, pp. 85-93 (2002)

4. FLUIDOS MAGNÉTICOS

4.1. Ferrofluidos

Un fluido magnético o ferrofluido, está compuesto de partículas ferromagnéticas o ferrimagnéticas ultra finas (nanopartículas) suspendidas en un líquido portador, el cual presentan una respuesta al aplicar un campo magnético externo. El líquido portador puede ser polar o no polar, usualmente es un solvente orgánico o agua. Las partículas tienen un diámetro promedio de 10nm y están cubiertas por un surfactante para evitar su aglomeración, como por ejemplo ácido oleico, hidróxido de tetrametilamonio, dodecil sulfato de sodio (SDS) etc., el cual debe tener compatibilidad con el líquido portador. Las partículas se comportan como un solo dominio magnético y es por esto que se pueden tratar como pequeños imanes térmicamente agitados en el líquido portador [25].

En los últimos años estos materiales han incrementado sus aplicaciones tecnológicas. Los ferrofluidos se diferencian de los fluidos *magnetoreológicos* en que estos están formados por partículas de tamaño micrométrico dispersas en aceite, y al ser sometidos a la acción de un campo magnético externo, pueden variar sus propiedades de flujo (reológicas), al cambiar su comportamiento de un líquido normal (Newtoniano) de baja viscosidad a un fluido con una viscosidad elevada comportándose como un sólido. Mientras que los ferrofluidos conservan su fluidez al ser sometidos a un campo magnético externo hasta un orden de 10kG.

El gran interés en los ferrofluidos reside principalmente en que estos poseen propiedades de líquidos (fluido base) y sólidos (nanopartículas magnéticas). simultáneamente, es por esto que se dice que un ferrofluido es un sistema de dos fases, debido a que en él coexisten una fase líquida y una fase sólida según sea el estímulo externo al que será sometido [25,51].

A nivel macroscópico el sistema se ve como un líquido ordinario, sin embargo, a escala coloidal, el fluido parece constituido por pequeñas partículas sólidas inmersas en un líquido. A nivel nanométrico, cada partícula consiste en un núcleo que se comporta

como un monodominio magnético, y por lo tanto tienen un momento magnético proporcional a su volumen dado por:

$$m = MV \quad (47)$$

En su superficie nacen cadenas de polímeros que impiden que distintos coloides se aglomeren. A pesar de que cada partícula es un ferromagneto, el sistema en su conjunto se comporta como un paramagneto, esto es, los ejes de fácil magnetización de cada coloide son aleatorios, generando un sistema, en principio, desordenado. Sin embargo, el momento magnético de cada partícula es mucho más grande que los momentos en un paramagneto con valores típicos del orden de 10^{-19} Am^2 para coloides magnéticos. Es decir, presentan un comportamiento que es conocido como superparamagnético. Estos sistemas presentan una gran ventaja, debido a que su magnetización puede ser controlada fácilmente. Esta propiedad ha dado origen a numerosas aplicaciones [25,52,53].

Un sistema superparamagnético presenta un momento dipolar en cada una de sus partículas que debe poder rotar libremente en la unidad de tiempo. En coloides magnéticos existen básicamente dos modos de rotación del momento magnético, según este asociado el eje de rotación con el eje de la magnetización. El primero de ellos es la rotación Browniana, en la cual el eje de magnetización rota junto con la partícula. Este modo es el resultado de la difusión rotacional de las partículas en el líquido portador. Este modo está caracterizado por un tiempo de relajación τ_B definido como el tiempo promedio que le toma al sistema de saltar de un mínimo de energía a otro, y viene dado por:

$$\tau_B = \frac{3v\eta_0}{k_B T} \quad (48)$$

Donde v es el volumen de la partícula, η_0 es la viscosidad del solvente, k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura. Para coloides con diámetros de 10 nm en un solvente con $\eta_0 = 10^{-3} \text{ Pas}$, τ_B es $4 \times 10^{-7} \text{ s}$. El otro modo de rotación es la rotación de Néel, la cual domina a temperaturas suficientemente altas que permiten que el momento magnético de la partícula se mueva aleatoriamente sobre las barreras de energía de

anisotropía de la partícula, independiente del movimiento de rotación de ella. El tiempo de relajación para este proceso está dado por [52 – 54]:

$$\tau_N = f_0^{-1} e^{\frac{K_V}{k_B T}} \quad (49)$$

Donde K es la constante de anisotropía del material ferromagnético y f_0 es la frecuencia de Larmor cuyo valor es aproximadamente 10^9 s^{-1} . Claramente, la dependencia del tiempo de relajación de Néel respecto del volumen de la partícula es mucho mayor que en el caso de una rotación browniana. Por ejemplo, el τ_N de un coloide magnético ($K = 1.1 \times 10^4 \text{ Jm}^{-3}$) aumenta desde $4 \times 10^{-9} \text{ s}$ a $7 \times 10^{-5} \text{ s}$ al cambiar el diámetro de la partícula de 10nm a 20nm. Las rotaciones Brownianas y de Néel no influyen en las propiedades magnéticas una vez que el sistema está en equilibrio, sin embargo influyen fuertemente en su dinámica.

Debido al surfactante, los coloides son muy estables frente a sedimentación y la aglomeración, esta es una propiedad muy importante que permite mantener un material bien definido en el tiempo, lo cual lo hace apropiado para investigación y aplicaciones. La sedimentación ocurre bajo la acción de un campo gravitacional o gradientes de campos magnéticos. La aglomeración ocurre principalmente por dos mecanismos: interacción magnética del tipo dipolo-dipolo y fuerzas atractivas del tipo Van der Waals. La interacción magnética del tipo dipolo-dipolo tiende a ordenar los momentos magnéticos en función de la geometría del sistema y está dada por [25,53,54]:

$$V_{dipolar} = \frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{i \neq j}^N \left[\frac{\mu_i \cdot \mu_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\widehat{\mu_i} \cdot \widehat{r_{ij}})(\widehat{\mu_j} \cdot \widehat{r_{ij}})}{r_{ij}^5} \right] \quad (50)$$

Donde $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ es la distancia entre las partículas i y j definidas por sus momentos magnéticos μ_i y μ_j .

El potencial de Van der Waals contiene dos términos, uno atractivo, y otro repulsivo, que crece rápidamente (con potencia inversa a la 12) a distancias pequeñas. Este potencial tiene la forma:

$$V_{Waals} = 2 \sum_{i \neq j}^N \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \epsilon_{ij} \quad (51)$$

Donde ϵ y σ son constantes que dependen del material magnético que se utilice. El origen de la componente repulsiva reside en la superposición de las nubes de electrones de partículas cercanas y la parte atractiva se debe a la interacción de los dipolos eléctricos inducidos en cada una de las partículas (la llamada interacción de dispersión de London). El término repulsivo permite que el sistema tenga un tamaño finito, es decir, una densidad volumétrica definida. Si no existiese este término las partículas podrían colapsar unas con otras. En cambio la parte atractiva es importante para la cohesión del sistema de partículas; sin ella las partículas se alejarían infinitamente unas de las otras. Bajo ciertas condiciones, la energía de agitación térmica $k_B T$ puede ser mucho mayor que estos potenciales, pudiendo producirse una aglomeración de las partículas. Para impedir este efecto, las partículas están cubiertas por un surfactante, como ácido oleico, con un grosor típico de 2 a 3nm el cual impide que partículas vecinas se aglomeren [25,53,54].

Para evitar la aglomeración, las partículas magnéticas son recubiertas por una nube de un material apropiado. De acuerdo al recubrimiento los ferrofluidos se clasifican en dos grupos principales: ferrofluido surfactado (SFF) si el recubrimiento es un surfactante y en ferrofluido iónico (IFF) si el recubrimiento es una nube o capa eléctricamente cargada [25]. La tarea del surfactante es producir la repulsión entrópica necesaria para vencer la intensa atracción de Van der Waals de corto alcance que de otra forma resulta en una agregación de partículas y la consecuente inestabilidad coloidal que da lugar a la precipitación [55-59].

4.1.1. Ferrofluido Surfactado (SFF)

Los ferrofluidos surfactados están formados por partículas magnéticas, por lo general magnetita Fe_3O_4 recubiertas con agentes surfactantes (ácido oleico, dodecil sulfato de sodio SDS entre otros) para prevenir su agregación. La repulsión estérica entre las partículas actúa como una barrera física que mantiene los granos en la solución y estabiliza el coloide. Si las partículas están dispersas en un medio no polar como aceite se necesita de una capa surfactante para formar una capa hidrofóbica externa, la

hidrofobia es el rechazo al agua. Esta es una característica natural de ciertas moléculas como es el caso de algunas grasas, que pueden ser utilizadas como parte de un proceso de separación de mezclas.

En este caso la cabeza polar del surfactante es atraída a la superficie de las partículas y la cadena carbónica está en contacto con el líquido portador ver figura 19a. De otro lado, si las partículas están dispersas en un líquido polar, como agua, se necesita de una doble surfactación para formar una capa hidrofílica alrededor de las partículas, en este caso las cabezas polares de las moléculas surfactantes pueden ser aniónicas, cationicas o no iónicas (ver figura 16b). Los ferrofluidos surfactados son ampliamente utilizados en dispositivos tecnológicos que se encuentran disponibles comercialmente [25].

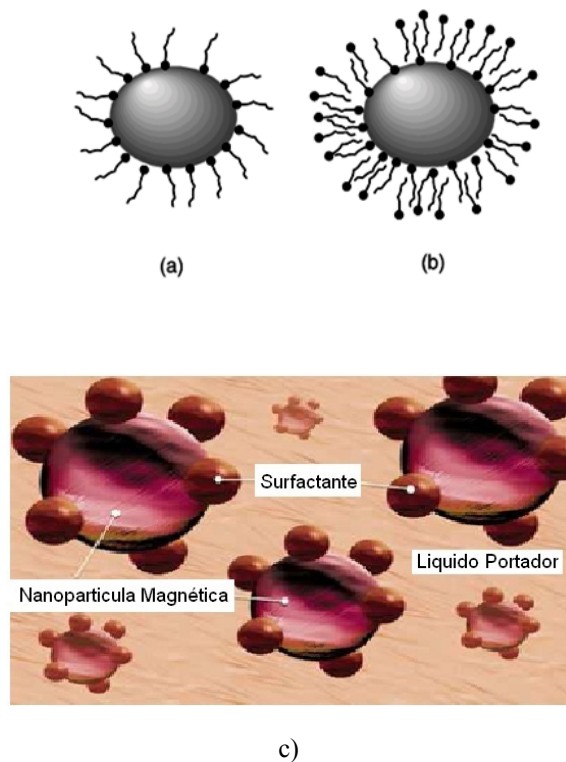


Figura 19. Esquema de un grano de ferrofluido surfactado a) grano con una sola capa surfactante. b) grano con doble capa surfactante c) Esquema de un ferrofluido tomado de Ferrotec Inc..

4.1.2. Ferrofluido Iónico (IFF)

En los ferrofluidos iónicos, las nanopartículas están eléctricamente cargadas para mantener el sistema coloidal estable. Las partículas magnéticas (usualmente γ Fe_2O_3 - y diferentes ferritas de hierro como MFe_2O_4 donde $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}$) son

obtenidas a través del método de coprecipitación química y en una reacción ácido – alcalina entre partículas y el volumen mantienen la superficie eléctricamente cargada. Usualmente el líquido portador es agua y el pH de la solución puede variar desde 2 a 12, y dependiendo del signo de la superficie cargada de la partícula se puede tener un ferrofluido iónico ácido ($\text{pH} < 7$) el cual tiene partículas cargadas positivamente, o un ferrofluido iónico alcalino ($\text{pH} > 7$) el cual tiene partículas cargadas negativamente (ver figura 17). La densidad de carga superficial de las partículas es del orden de $10\mu\text{C} / \text{cm}^2$, y por lo tanto es una función del pH de la solución [25].

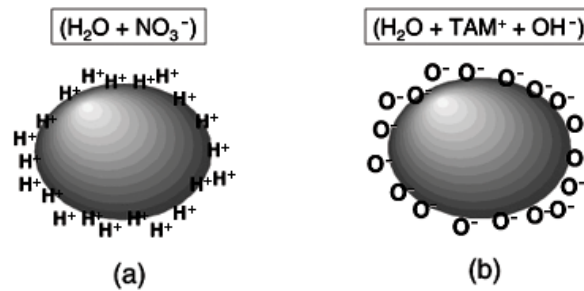


Figura 20. Esquema de un grano de ferrofluido iónico a) grano de ferrofluido ácido. b) grano de ferrofluido alcalino. TAM^+OH^- es el hidróxido de tetrametilamonio.

4.2. Estabilidad de los fluidos magnéticos.

A través del tiempo, las nanopartículas dispersas en el fluido tienden a aglomerarse para así reducir la alta energía libre de la superficie. Como este proceso es tan lento, las propiedades de estos fluidos se mantienen inalteradas por un largo periodo. Por lo tanto esta estabilidad no se trata de una estabilidad termodinámica, sino que se trata de una agregación muy lenta, llamada estabilidad coloidal, y se refiere a un tipo de estabilización cinética. La estabilidad del coloide está determinada por el equilibrio entre diversas formas de energía, tales como la energía térmica $k_B T$, la energía magnética $\mu_0 M H V$ y la energía gravitacional $\Delta \rho V g L$, así como el balance entre las atracciones atractivas (Van der Waals y dipolo – dipolo) y las interacciones repulsivas (estéricas y coulombianas) [25, 55-60].

4.2.1. Estabilidad de un ferrofluido en un gradiente de campo magnético.

Una suspensión de nanopartículas superparamagnéticas debe ser estable en el tiempo, inclusive cuando es sometida a un gradiente de campo magnético externo. La alta

estabilidad del fluido magnético se debe a el balance entre las interacciones del tipo partícula – partícula y de la partícula con moléculas y otros iones del liquido portador o dispersante. Existen cuatro parámetros fundamentales para mantener la estabilidad del fluido magnético, ellos son:

- ✚ Agitación térmica (movimiento Browniano).
- ✚ Interacción entre dipolos magnéticos (dipolo – dipolo).
- ✚ Interacción de Van der Waals.
- ✚ Repulsión estérica (por contacto entre las partículas).
- ✚ Repulsión electrostática.

Cuando un campo magnético se aplica a un ferrofluido, las nanopartículas son atraídas a las regiones de mayor intensidad del campo magnético, mientras que la energía térmica contrarresta la fuerza del campo y proporciona movimientos aleatorios que permiten a las partículas permanecer dispersas en el volumen del líquido portador. Con el fin de que el ferrofluido permanezca estable y para evitar la aglomeración de las partículas en un gradiente de campo magnético, la relación entre la energía térmica y la energía magnética debe ser alta, es decir:

$$\frac{k_B T}{\mu_0 M H} > 1 \quad (52)$$

Y al evaluar el diámetro típico de la partícula (D) para evitar la aglomeración magnética se compara la energía térmica con la energía del par dipolo – dipolo o la energía magnética del sistema, la cual está dada por:

$$D \leq \left(\frac{6k_B T}{\pi \mu_0 M H} \right)^{1/3} \quad (53)$$

Donde k_B es la constante de Boltzmann, es la temperatura absoluta, μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío, H es la intensidad de campo magnético y M es la intensidad de magnetización. Para valores típico se encuentra que $D \cong 10$ nm. Experimentalmente, se puede decir que un ferrofluido es estable cuando las

nanopartículas espontáneamente se redistribuyen en todo el volumen de líquido portador durante un período de tiempo después de que el campo es eliminado.

4.2.2. Estabilidad de un ferrofluido en un campo gravitacional.

Las nanopartículas magnéticas en un ferrofluido constantemente son atraídas hacia abajo por efecto de la gravedad, pero siguen siendo dispersas en el líquido portador debido a la agitación térmica. La razón entre la energía gravitacional y la energía magnética que indica el mecanismo a favor de la aglomeración de las partículas. Si

$$\frac{\Delta\rho gL}{\mu_0 MH} \ll 1 \quad (54)$$

Entonces la aglomeración de las nanopartículas se debe principalmente al campo magnético. Esta relación usualmente se satisface.

4.2.3. Estabilidad del ferrofluido contra la aglomeración magnética.

Un fluido magnético o ferrofluido típico contiene del orden de 10^{23} partículas por metro cúbico, de ahí que las colisiones entre partículas son muy frecuentes. Si las partículas se adhieren entre ellas después de la colisión habría una rápida aglomeración, por lo que se genera la posible inestabilidad con respecto a la segregación en un gradiente de campo magnético. Sin embargo, la adherencia de partícula – partícula se puede impedir por diversos fenómenos, dependiendo del tipo de dispersante utilizado. Cuando dos partículas están en contacto, estas pueden ser separadas mediante la aplicación de una energía denominada energía de contacto dipolo-dipolo, dada por:

$$U_{dd} = \frac{1}{12} \mu_0 M^2 V \quad (55)$$

Estos aglomerados se pueden romper por agitación térmica, la estabilidad contra la aglomeración, por lo tanto, es dada por la razón entre la energía térmica y la energía de contacto dipolo-dipolo, la cual se escribe como:

$$\frac{12k_B T}{\mu_0 M^2 V} \geq 1 \quad (56)$$

Por lo tanto, el tamaño de las partículas para evitar la aglomeración debe obedecer la siguiente relación [25, 55-60]:

$$D \leq \left(\frac{72k_B T}{\pi \mu_0 M^2} \right)^{1/3} \quad (57)$$

4.3. Interacciones atractivas y repulsivas.

Los fluidos magnéticos se diferencian por el tipo de interacción que las nanopartículas sufren en el líquido portador para mantener su estabilidad. Recordemos por ejemplo que para el caso de un ferrofluido iónico (IFF) estos evitan la aglomeración por medio de una interacción electrostática mientras que los ferrofluidos surfactados (SFF) evitan la aglomeración debido a que las nanopartículas son recubiertas con un surfactante produciendo una repulsión estérica que se contrapone a la acción de las fuerzas de Van der Waals y de dipolo magnético. Las interacciones atractivas y repulsivas que influyen la estabilidad coloidal de estos sistemas se discuten a continuación [59 – 65].

4.3.1. Interacciones atractivas

Existen básicamente dos interacciones atractivas importantes entre las partículas magnéticas en un ferrofluido, las interacciones dipolo - dipolo (dipolar magnética) y la interacción de Van der Waals.

A. Interacción dipolar magnética.

Un fluido magnético contiene 10^{23} partículas por metro cúbico, por lo tanto las colisiones entre partículas son muy frecuentes. Consideremos dos cargas con la misma intensidad y signos iguales, separadas una distancia $s + d$ donde s es la distancia de entre las superficies de cada una de las nanopartículas, y d es el diámetro de las nanopartículas de acuerdo a la figura mostrada

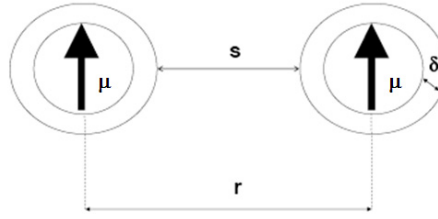


Figura 21. Representación de dos partículas con diámetro d en un líquido portador con una capa protectora de espesor δ , s es la separación entre superficies y r es la distancia entre los centros de las partículas.

Entonces la energía de interacción dipolo – dipolo E_{dd} entre las dos partículas con momentos magnéticos μ_1 y μ_2 es una interacción de largo alcance y está dada por:

$$U_{dd} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\mu_1 \cdot \vec{r})(\mu_2 \cdot \vec{r}) \right) \quad (58)$$

En un ferrofluido iónico de MnFe_2O_4 basado en agua con $d = 10.7 \text{ nm}$, el momento magnético de un grano es de alrededor de $10^{-19} \text{ Am}^2 / \text{grano}$.

Cuando los momentos están alineados de tal forma que $\mu_1 = \mu \hat{r}$, $\mu_2 = \mu \hat{r}$ y sustituyendo $r = r \hat{r}$ se tiene que:

$$U_{dd} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\mu^2}{r^3} - \frac{3}{r^5} (\mu)(\mu) \right) \quad (59)$$

$$U_{dd} = \mu_0 \frac{\mu^2}{2\pi r^3} \quad (60)$$

Consideremos ahora que $r = (s+d)$ y que $\mu = \frac{\mu_0 M \pi d^3}{6}$ donde M es la magnetización, μ_0 es la permeabilidad magnética del vacío y d es el diámetro de las partículas sustituyendo en la ecuación (60) se tiene que:

$$U_{dd} = \frac{\mu_0 M^2 \pi d^3}{9(l+2)^3} \quad (61)$$

Donde $l = \frac{2s}{d}$. Consideremos ahora el caso de dos partículas en contacto es decir $l = 0$

y con un volumen de las nanopartículas dado por $V = \frac{\pi d^3}{6}$ entonces se tiene que:

$$U_{dd} = \frac{\mu_0 M^2 V}{12} \quad (62)$$

Que es la energía de contacto entre las nanopartículas.

B. Interacción de Van der Waals

La interacción atractiva de Van der Waals, es la facilidad con la que átomos neutros o moléculas se atraen o son atraídos por cargas eléctricas debido a fluctuaciones de energía de fuerzas dipolo – dipolo que siempre están presentes. La interacción de Van der Waals ocurre por causa de varios tipos de interacciones, como las interacciones entre dipolos inducidos y dipolos permanentes. La energía de interacción entre dos partículas esféricas idénticas U_{vw} viene dada por:

$$U_{vw} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{l^2 + 4l} + \frac{2}{(l+2)^2} + \ln \frac{l^2 + 4l}{(l+2)^2} \right] \quad (63)$$

Donde A es la constante de Hamaker, que depende de las propiedades dieléctricas de las nanopartículas en el medio, y l como se había definido anteriormente. O sea que su valor se calcula a partir del número de átomos por unidad de volumen y de la polarizabilidad [59 -65]. Se puede decir que la fuerza de Van der Waals es proporcional a l^{-1} para partículas que están próximas de l^{-6} para las cuales estas son distantes. Esa dependencia de l^{-1} indica que se necesita de una energía infinita para separar un par de partículas que se aglomeran y para partículas coloidales que coagulen, por el contrario ellas tienen que estar separadas una distancia del orden de grandes radios moleculares. La fuerza de Van der Waals depende de la distancia entre partículas, siendo repulsiva cuando están muy cerca y atractivo cuando están en un alcance intermedio [25].

4.3.2. Interacciones repulsivas

Para obtener ferrofluidos magnéticos estables, es necesario introducir interacciones repulsivas que se opongan a las interacciones atractivas, como las interacciones repulsivas estéricas y coulombianas las cuales serán discutidas a continuación.

Existen básicamente dos interacciones repulsivas importantes entre las partículas magnéticas en un ferrofluido. En ferrofluidos iónicos, las interacciones electrostáticas

de largo alcance entre las partículas cargadas dan un aumento a las interacciones repulsivas, el cual garantizan la estabilidad del coloide, mientras que en ferrofluidos surfactados, existen fuerzas de repulsión estérica, naturalmente de corto alcance [25].

A. Interacción estérica.

La repulsión estérica se utiliza para evitar que la atracción de Van der Waals prevalezca sobre las partículas cuando estas están cerca una de la otra. Esto se logra por la presencia de moléculas de cadena larga que son adsorbidas en la superficie de las partículas magnéticas que actúan como un parachoques elástico (ver figura 19). Las colas de las cabezas polares son elegidas de tal forma que presenten propiedades similares de compatibilidad a la matriz de fluido circundante (líquido portador) y deben ser del orden de 1 a 2 nm. de longitud [25].

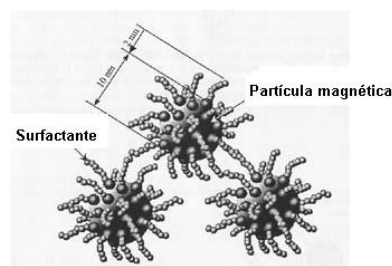


Figura 22. Esquema de una nanopartícula recubierta con surfactante.

En este caso, la interacción repulsiva se origina con las moléculas absorbidas de acuerdo con el tratamiento superficial realizado a las nanopartículas. Cuando son absorbidas en la superficie las nanopartículas, las moléculas con alta afinidad por el líquido portador presentan una interacción estérica entre ellas. Ellas impiden la aproximación de las nanopartículas para evitar la aglomeración entre ellas mismas [59 – 65].

Estos materiales absorbidos, también llamados agentes de protección, están formados por grupos polares que se enlazan a la superficie de las nanopartículas y tienen propiedades semejantes a las del líquido portador. El papel de este material absorbido o surfactante, es producir una repulsión entrópica para suprimir la atracción de corto alcance producida por la fuerza de Van der Waals, previniendo de esta forma la aglomeración irreversible de las nanopartículas.

La energía de repulsión estérica, la cual depende linealmente de la temperatura para partículas esféricas de diámetro d por unidad de área de superficie entre dos esferas idénticas con una nube surfactante, viene dada por:

$$U_{es} = \frac{\pi d^3 \xi k_B T}{2} \left[2 + \frac{l+2}{t} \ln \left(\frac{l+t}{1+\frac{l}{2}} \right) - \frac{l}{t} \right] \quad (64)$$

Donde $l = \frac{2s}{d}$, $t = \frac{2\delta}{d}$, d es el diámetro de las partículas, s es la distancia de superficie a superficie ($s = r - d$), k_B es la constante de Boltzmann T la temperatura del sistema, δ es el espesor de la nube surfactante, ξ densidad o la concentración superficial de las moléculas por nm^2 [25, 59 – 62].

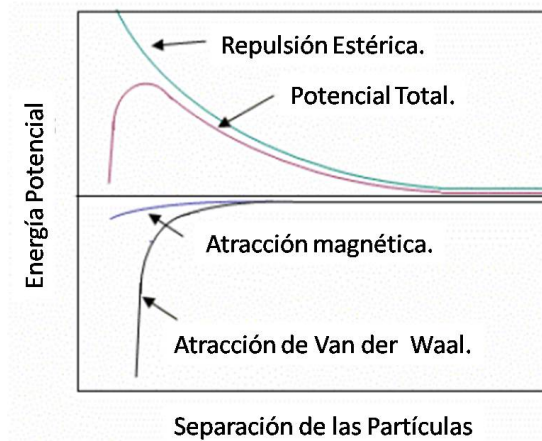


Figura 23. Energía potencial en función de la distancia de separación de partículas coloidales protegidas estéricamente.

B. Interacción Coulombiana o electrostática.

Otro tipo de interacción repulsiva, utilizada para mantener la estabilidad del ferrofluido es la repulsión Coulombiana. Cuando las partículas poseen carga o potenciales superficiales iguales y del mismo signo, ellas tienden a repelerse creando de esta forma una barrera de potencial que impide la aglomeración. En un medio polar, las partículas adquieren cargas eléctricas superficiales originadas de la ionización, de la adsorción de iones y la disolución de iones. Esa distribución influencia los iones del medio en torno a las partículas, en que los iones de carga opuesta, o *contra-iones*, son atraídos hacia la superficie de la nanopartícula y los iones de carga con el mismo signo, que no fueron

adsorbidos (*co – iones*) son repelidos. Por lo tanto, el efecto de movimiento térmico, lleva a la formación de una doble camada eléctrica, formada por dos partes: una región interna, con los iones absorbidos y una región difusa donde se distribuyen igualmente los contra – iones en exceso a los co - iones. Un análisis simple sobre la formación de cargas en la superficie de las nanopartículas fue hecho por Gouy et. al. [59]. Donde se considero la superficie de la partícula como plana, de extensión infinita, con cargas distribuidas uniformemente, los iones tratados con carga z , de acuerdo con la distribución de Boltzmann se obtiene la siguiente expresión [25]

$$U_{\text{electrica}} = \frac{B\epsilon k^2 T^2 a \gamma^2}{z^2} e^{-\kappa x} \quad (65)$$

Donde x es la menor distancia entre esferas idénticas de radio $a = \frac{D}{2}$ y diámetro D , $B=4.36 \times 10^{20} \text{ A}^{-2}\text{s}^{-2}$, y γ esta dado por:

$$\gamma = \frac{\exp\left[\frac{ze\psi_\delta}{2\kappa T}\right] - 1}{\exp\left[\frac{ze\psi_\delta}{2\kappa T}\right] + 1} \quad (66)$$

Donde ψ_δ es el potencial de Stern y κ esta dado por:

$$\kappa = \left(\frac{2e^2 N_A c z^2}{\epsilon k_B T} \right)^{1/2} \quad (67)$$

Donde N_A es el número de Avogadro, c la concentración y ϵ es la permisividad del medio.

4.4. Propiedades Magnéticas de los Ferrofluidos

En un ferrofluido, cada partícula tiene un momento magnético m asociado. En ausencia de un campo externo aplicado, las nanopartículas están orientadas aleatoriamente, por lo que el fluido no tiene una magnetización neta. Sin embargo, al aplicar un campo magnético débil, los momentos magnéticos se alinean en la dirección del campo aplicado en detrimento de la agitación térmica [65 – 70].

Con el aumento de la magnitud del campo, los momentos magnéticos de las nanopartículas se tornan cada vez más alineados con la dirección del campo y adquieren un momento magnético atómico gigante, característico del comportamiento superparamagnético de un ferrofluido. Para estudiar este efecto, se utiliza la teoría clásica de Langevin.

Suponiendo un campo H actuando sobre un material magnético con magnetización M . Este material estará sujeto a un torque $\delta\vec{\tau}$ debido al campo aplicado, dado por $\delta\vec{\tau} = \mu_0 \vec{M} \times \vec{H}$. Suponiendo que las interacciones magnéticas partícula – partícula son despreciables. Tenemos que $|\delta\vec{\tau}| = \mu_0 MH \sin\theta$, donde θ es el ángulo formado por la magnitud de la magnetización M y la magnitud del campo aplicado H . Si una partícula tiene un volumen V y una magnitud m de su momento magnético dado por $\mu_0 MV$, entonces el torque toma la forma [16, 65 – 70]:

$$\tau = \mu_0 MV \sin\theta = mH \sin\theta$$

La energía utilizada en la rotación de una partícula para que se alinee paralelamente al campo magnético, viene dada por la integral de torque sobre el ángulo θ :

$$U = \int_0^\theta \tau d\theta = mH \int_0^\theta \sin\theta d\theta = mH(1 - \cos\theta) \quad (68)$$

Para una cantidad definida de partículas $n(\theta)$, la función de distribución viene dada por

$$n(\theta)d\theta \propto \frac{N}{2} e^{-\frac{U}{k_B T}} \sin\theta d\theta \quad (69)$$

Donde n es el número total de partículas y k_B es la constante de Boltzman. Este factor es proporcional a la probabilidad de encontrar una partícula en una dirección dada, en presencia de un campo magnético externo a una temperatura T dada [65 – 70]. El momento dipolar efectivo de una partícula esta dado por la componente a lo largo de la dirección del campo magnético, es decir, $m \cos\theta$. Para calcular el valor medio de $m \cos\theta$ en términos de la función de distribución angular, el valor medio de m se escribe como [16]:

$$\overline{m} = \langle m \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi mn(\theta) \cos \theta d\theta}{\int_0^\pi n(\theta) d\theta} \quad (70)$$

Sustituyendo la ecuación (68) en la (69) y resolviendo para la ecuación (70) se tiene que

$$n(\theta)d\theta = \frac{N}{2} e^{-\frac{mh(1-\cos\theta)}{k_B T}} \sin\theta d\theta$$

$$\overline{m} = \frac{\int_0^\pi m \cos \theta e^{\alpha \cos \theta} d\cos \theta}{\int_0^\pi e^{\alpha \cos \theta} d\cos \theta} \quad (71)$$

Donde $\alpha = \frac{mH}{k_B T}$, resolviendo (71) se encuentra que

$$\overline{m} = \frac{m \int_0^\pi \alpha \cos \theta e^{\alpha \cos \theta} d\cos \theta}{\alpha^2 \frac{1}{\alpha} \int_0^\pi e^{\alpha \cos \theta} d\alpha \cos \theta} \quad (72)$$

Aquí la integral del numerador en la ecuación (72) toma el valor $[\alpha e^\alpha + \alpha e^{-\alpha} - e^\alpha + e^{-\alpha}]$ mientras que la integral del denominador toma el valor de $[e^\alpha + e^{-\alpha}]$, de esta forma el valor medio del momento magnético queda como [16]:

$$\overline{m} = m \left(\frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} \right) - \frac{m}{\alpha} \left(\frac{e^\alpha - e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} \right) \quad (73)$$

Finalmente

$$\frac{\overline{m}}{m} = \coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \equiv L(\alpha) \quad (74)$$

La magnetización de una muestra superparamagnética sigue la función de Langevin estudiada anteriormente. El momento magnético m típico para nanopartículas magnéticas puede ser muchas veces del orden de 10^2 a 10^4 mayor que el momento de un electrón ($\mu_e \sim 1\mu_B$), donde μ_B es el magnetón de Bohr [65 – 70]. Es importante señalar, que el material de protección, usado para estabilizar las nanopartículas, también posee una influencia o una contribución en las propiedades magnéticas, es decir, los agentes estabilizadores pueden cambiar la anisotropía del momento magnético de los átomos

metálicos localizados en la superficie de la partícula. Si la magnetización total de un sistema de partículas es medida con un tiempo comparado con el tiempo de bloqueo, que es el tiempo en el que el sistema se encuentra bloqueado, la magnetización sufrirá durante el experimento una relajación magnética. Existen dos tipos de mecanismos de relajación, el primero de ellos, es el tiempo de relajación determinado por Neel $\tau_N = \tau_0 e^{\frac{K_{ef}V}{k_B T}}$, donde k_B es la constante de Boltzmann, $K_{ef}V$ es la energía de barrera anisotrópica efectiva que separa las dos direcciones de magnetización y τ_0 toma valores 10^{-11} a 10^{-9} s. En un fluido magnético, las nanopartículas se encuentran dispersas en un líquido portados, y sufren una difusión rotacional, llevando a un segundo mecanismo o tipo de relajación, y es el caso de la relajación Browniana descrita anteriormente y dada por:

$$\tau_B = \frac{3V\eta_0}{k_B T} \quad (75)$$

Donde V es el volumen hidrodinámico de la partícula, que se encuentra dispersa en líquido portador, y η la viscosidad del mismo. Una relajación –Browniana tiene relevancia cuando las partículas están dispersas en el líquido portador, lo cual no ocurre para la relajación de Neel, la cual no depende del estado de las nanopartículas [71]. Cuando $\tau_N \ll \tau_B$, la relajación ocurre por medio del mecanismo de Neel, por lo tanto el material posee superparamagnetismo intrínseco. Cuando $\tau_N \gg \tau_B$, la relajación será determinada por el mecanismo Browniano y el material exhibe un superparamagnetismo extrínseco [16].

4.5. Referencias

- [55] L.A. García-Cerda, O.S. Rodríguez-Fernández, R. Betancourt-Galindo, R. Saldívar - Guerrero (2003) *Superficies y Vacío*. 16(1): 28-31.
- [56] *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 10 (2005) 133 – 140.
- [57] Jan C. T. Eijkel Albert van den Berg. *Microfluid Nanofluid* (2005) 1 (3). pp. 249-267.
- [58] Rosensweig, R.E. *Ferrohydrodynamics*. 1.ed. New York: Dover, 1985.
- [59] Massart, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE* (1981) 17(2), pp.1247-1248.
- [60] Ling Zhang, Rong He, Hong-Chen Gu. *Applied Surface Science* (2006), 253, pp. 2611–2617
- [61] M.H. Sousa, J.C. Rubim, P.G. Sobrinho, F.A. Tourinho. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 225 (2001), pp. 67 – 72.
- [62] R.H. Kodama. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 200 (1999) 359 – 372.
- [63] Marie-Paule Pileni. *Adv. Funct. Mater.* (2001) 11(5), pp. 323 – 336.
- [64] A.Yu. Zubarev, L.Yu. Iskakova. *Physica A* 367 (2006), pp. 55–68.
- [65] Nihad A Yusuf. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 22 (1989), pp. 1916-1919.
- [66] R. Arulmurugana, G. Vaidyanathana, S. Sendhilnathanb, B. Jeyadevanc. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 298 (2006), pp. 83 – 94.
- [67] Bahadur D, Giri J, Bibhuti B N, Sriharsha T, Pradhan P, Prasad N K, Barick K C and Ambashta R D. *Pramana* (2005) *J. Phys.*, 65 (4), pp. 663 – 679.
- [68] Perez-Castillejos R, Plaza J. A, Esteve J, Losantos P, Acero M. C, Cane C, Serra-Mestres F. (2000) *Sensors and Actuators*, 84, pp. 176 – 180.

- [69] Piso M.I. (1999) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 201 (1), pp. 380 - 384.
- [70] Atkins, P.W. and De Paula, J. *Physical Chemistry, 8th edition*, W.H. Freeman, New York, 2006 ISBN 0-7167-8759-8.
- [71] Jordan A, Scholz R, Wust P, Föhling H, Felix Roland (1999) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.*, 201: 413 – 419.
- [72] M. A. Willard, L.K. Kulrihara, E.E. Carpenter, S. Calvin and V.G. Harris, “Chemically prepared magnetic nanoparticles”, *International Material Reviews* (2004). 49 (3), pp. 125 – 170.
- [73] E. Auzâns, D. Zins, E. Blûms and R. Massart, Synthesis and properties of Mn-Zn ferrite ferrofluids *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 1253 - 1260.
- [74] Ladislau Vekas, Mircea Rasa, and Doina Bica. *Journal of Colloid and Interface Science* (2000) 231, pp. 247 – 254.
- [75] Franklin Thomas A. -“Ferrofluid flow phenomena”; Thesis (S.M.) Massachusetts Institute of Technology, Dept. of Electrical Engineering and Computer Science, 2003.

5. PREPARACIÓN Y SÍNTESIS DE UN FERROFLUIDO MAGNÉTICO

Los ferrofluidos no existen en la naturaleza y por eso son preparados artificialmente. La síntesis de nanopartículas con una distribución de diámetros del orden de los 10 nm ha sido un reto para muchos investigadores. Existen varias técnicas para la preparación de ferrofluidos. Los primeros métodos se basaban en la molienda por varias semanas de partículas magnéticas con tamaño micrométrico en un molino mecánico en presencia de surfactantes, produciendo de esta forma partículas con una distribución de tamaños muy grandes. El método más utilizado y más preciso para la síntesis de ferrofluidos, ha sido por varios años el método de coprecipitación química, el cual presenta una distribución de tamaño de partículas del orden de los nanómetros. Un ejemplo muy conocido es la síntesis de magnetita a partir de sales de Fe(II) y Fe(III) en una solución alcalina, donde las partículas se dispersan y se estabilizan con ayuda de un surfactante. El primer ferrofluido (basado en agua) fue sintetizado en el año de 1938 por Elmore, utilizando el método de molienda, pero la investigación exhaustiva en la síntesis de ferrofluidos empezó en el año de 1960 con Rosensweig y Papell. Ellos desarrollaron ferrofluidos basados en aceites y estabilizados por surfactantes el cual son utilizados en la actualidad. En esa década, las investigaciones hechas en la elaboración de ferrofluidos basados en agua fueron hechas por Masart y Cabuil. Más tarde, se sintetizaron ferrofluidos con partículas metálicas de Fe, Ni, Co, Zn, las cuales fueron sintetizadas por métodos como CVD, sonolisis y reducción de sales metálicas. En la actualidad la síntesis de nanopartículas para su uso como ferrofluido se hace por métodos como sol-gel, ablación laser y el método de micelas inversas [72 – 75].

5.1. Coprecipitación química

El método de coprecipitación química, es utilizado para sintetizar óxidos de hierro en una solución acuosa alcalina. Este método puede producir partículas con tamaños en el rango de los micrómetros y los nanómetros dependiendo de las sales utilizadas. Para obtener partículas de tamaño nanométrico se debe utilizar sales de Fe(II) y Fe(III).

La síntesis de un ferrofluido se lleva a cabo en dos pasos muy importantes; el primer paso es la preparación de partículas de tamaño nanométrico y el segundo paso, es la estabilización de las nanopartículas en diferentes líquidos portadores ya sean polares o no polares con ayuda de un surfactante para evitar la aglomeración de las mismas. Las propiedades y aplicaciones de los ferrofluidos tienen una gran dependencia del líquido portador en el que estén suspendidas las partículas magnéticas. La estabilización de los ferrofluidos se logra mediante el recubrimiento de las partículas magnéticas con moléculas de un surfactante de cadena larga, como el ácido láurico, ácido oleico, polivinil – alcohol (PVA), SDS y surfactantes de doble capa. La tarea de este surfactante es producir la repulsión entrópica necesaria para vencer la intensa atracción de fuerzas de Van der - Waals de corto alcance el cual produce una agregación de partículas y la consecuente inestabilidad coloidal que da lugar a la precipitación [76].

Los precipitados formados como resultado de la mezcla de dos soluciones presentan enormes variaciones con respecto a su tamaño de partícula. En algunos casos, las partículas individuales son tan pequeñas que estas tienden a quedar suspendidas indefinidamente formando un sistema sólido - líquido conocido como suspensión coloidal. En contraposición, otros precipitados se forman con partículas que pueden llegar a tener tamaños del orden de las decimas de milímetro, estas partículas se sedimentan rápidamente y la dispersión temporal de estas partículas en el medio líquido recibe el nombre de suspensión cristalina. Las propiedades físicas de una mezcla sólido - líquido varían de un modo continuo al ir creciendo el tamaño de partícula de la fase sólida. No se pueden discernir discontinuidades abruptas; pues hay una variación gradual y continua del comportamiento de la mezcla a medida que se convierte de suspensión coloidal a cristalina. Como resultado, existe una serie de tamaños de partícula que presentan propiedades intermedias entre los extremos antes definidos. La mayoría de precipitados se pueden identificar fácilmente como pertenecientes a una u otra categoría y el modo práctico de tratar ambos tipos de precipitados es completamente diferente. El tamaño de las partículas del precipitado viene determinado hasta cierto punto por las condiciones experimentales que prevalecen en el momento de su formación. La temperatura, el pH de la solución, la velocidad con que se mezclan los precursores, las concentraciones de los mismos y la solubilidad del precipitado en el momento de la precipitación, son las variables que afectan el tamaño de las partículas y

todas estas propiedades se pueden relacionar en una sola propiedad, conocida como sobresaturación relativa del sistema. Se dice que una solución es sobresaturada cuando contiene una concentración de soluto superior a la que tiene una solución saturada. La sobresaturación se puede definir como [76]:

$$\sigma = Q - S \quad (76)$$

Donde Q es la concentración de soluto en la solución en un instante dado y S es su concentración de equilibrio en una solución saturada. Las soluciones sobresaturadas son inestables y revierten eventualmente el estado saturado por formación de una fase solida. En algunos casos, esta reversión tiene lugar rápidamente y la condición de solución sobresaturada existe solamente de un modo momentáneo al mezclar los precursores, en otros casos, la sobresaturación puede mantenerse durante horas, días o incluso meses antes de que tenga lugar la formación de una fase solida. La sobresaturación relativa es otro término que es útil para describir el estado de sobresaturación y se define por

$$\sigma_{\text{Relativa}} = \frac{Q - S}{S} \quad (77)$$

Numerosas observaciones experimentales han puesto de manifiesto que el tamaño de las partículas de un precipitado está íntimamente relacionado con el grado de sobresaturación relativa existente en el instante inmediatamente anterior al iniciarse la precipitación. Es decir, si la sobresaturación relativa es elevada, las partículas son microscópicas o submicroscópicas; si aquella es baja, las partículas serán muy grandes. La formación de una fase solida a partir de una solución tiene lugar en dos etapas. La primera se denomina nucleación o de formación de núcleos, y la segunda de crecimiento de las partículas. El tamaño final de las partículas de un sólido depende de las velocidades relativas con que tienen estos dos procesos competitivos [76].

En la nucleación muy pocos iones, átomos o moléculas (a lo sumo cuatro o cinco) se juntan para formar partículas sólidas estables. Con frecuencia, estos núcleos se forman sobre la superficie de contaminantes sólidos suspendidos, como las partículas de polvo. La precipitación posterior implica una competencia entre la nucleación adicional y el crecimiento de núcleos ya existentes (crecimiento de partícula). Si predomina la

nucleación, se forma un precipitado que consiste de numerosas partículas pequeñas; si predomina el crecimiento, se producen partículas grandes y menos numerosas. Se cree que la velocidad de nucleación aumenta considerablemente con el aumento de la sobresaturación relativa, mientras que la velocidad de crecimiento de partícula sólo aumenta moderadamente. Así, cuando se forma un precipitado a una alta sobresaturación relativa, la nucleación es el principal mecanismo de precipitación, formándose un gran número de pequeñas partículas. Por otro lado, la baja sobresaturación relativa hace que predomine el crecimiento de partícula al depositarse el sólido sobre las partículas ya existentes, dado que ya no hay más nucleación, formándose una suspensión cristalina. De otro lado, en la nucleación, para todo precipitado, existe un número de iones o de moléculas necesario como mínimo para que se produzca una segunda fase estable en contacto con la solución. Esto es, mientras no se reúna este número mínimo de iones o de moléculas en una cierta disposición ordenada, no puede formarse en la solución una fase solida con un tiempo de existencia finito. Designaremos a esta partícula estable de tamaño mínimo con el nombre de núcleo: el primer paso en la formación de un precipitado debe consistir, evidentemente, en la generación de muchos de tales núcleos. Para un compuesto iónico insoluble AB, la formación de núcleos implica una relación que se puede escribir como



Donde n es el número mínimo de iones A^{+} y B^{-} que tienen que combinarse para producir la partícula estable $(AB)_n$. La velocidad a la cual se forman los núcleos en el seno de una solución depende del grado de sobresaturación. Si este es bajo, la velocidad será pequeña, de otro lado, en una solución altamente sobresaturada la velocidad de nucleación llega a ser muy elevada. La velocidad aumenta exponencialmente con la sobresaturación de acuerdo a

$$v_{nucleacion} = k(Q - S)^x \quad (79)$$

Donde k y x son constantes siendo x mayor que la unidad. La representación grafica de esta función se muestra en la siguiente figura, indicando que hay un campo de sobresaturaciones bajas para el cual la velocidad de nucleación es esencialmente igual a

cero. La sobresaturación que corresponde a la región rápidamente creciente de la curva de nucleación indica regiones en las que tiene lugar una formación muy rápida de núcleos [76].

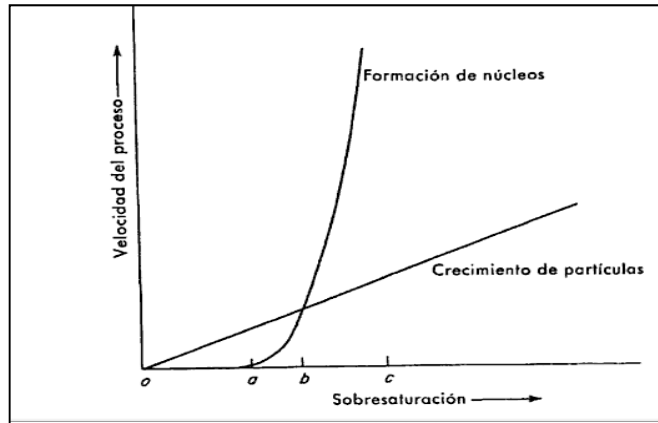


Figura 24. Mecanismos de nucleación para el crecimiento de partículas.

5.2. Control experimental del tamaño de partícula

Las variables experimentales que minimizan la sobresaturación y favorecen la formación de precipitados cristalinos incluyen: temperaturas elevadas para aumentar la solubilidad del precipitado, el uso de soluciones diluidas (para minimizar Q), y una adición lenta del reactivo precipitante junto con una buena agitación. Con las últimas dos medidas también se minimiza la concentración del soluto (Q). También pueden obtenerse partículas pequeñas controlando el pH. En la práctica no es posible que se formen muchos precipitados cristalinos. En cambio, es común que se forme un sólido coloidal cuando un precipitado tiene tan baja solubilidad que S siempre es despreciable con respecto de Q . De ahí que, la sobresaturación relativa se mantenga alta durante todo el proceso de precipitación, dando como resultado una suspensión coloidal. Por ejemplo, en condiciones factibles para un análisis los óxidos hidratados de hierro (III), aluminio y cromo (III), así como los sulfuros de la mayoría de los iones de metales pesados, sólo forman coloides debido a que tienen muy baja solubilidad. Las suspensiones coloidales normalmente son estables durante periodos indefinidos [76].

5.3. Procedimiento experimental

5.3.1. Síntesis de nanopartículas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Existen diferentes métodos para producir nanopartículas magnéticas con tamaños del orden de los 10nm, pero el método más utilizado para la producción de nanopartículas, es el método de coprecipitación química. En este método es necesario partir de una mezcla de diferentes sales para obtener las nanopartículas. Para obtener las nanopartículas del sistema $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ se mezclan sales $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, siempre conservando su respectiva estequiometría y la razón 2:1 entre la concentración de hierro y la concentración de cobalto - zinc. La mezcla de los precursores es suspendida en un medio alcalino en solución acuosa. Posteriormente la solución es sometida a varios procesos como calentamiento, decantación magnética, estabilización, dispersión de las nanopartículas y calcinación. La síntesis de nanopartículas magnéticas tiene dos pasos muy importantes: en primer lugar la preparación de las partículas magnéticas de tamaño nanométrico y en segundo lugar la subsecuente estabilización y dispersión con ayuda del surfactante y el líquido portador [77 – 82].

Después de obtener las partículas magnéticas, estas son recubiertas con un surfactante de cadena larga, con el fin de evitar la aglomeración de nanopartículas, producida por las interacciones de repulsión estérica y de van der Waals. El ácido oleico es usualmente el surfactante más utilizado para este tipo de ferritas, ya que él forma una capa protectora alrededor del núcleo metálico de la nanopartícula evitando que esta se aglomere. En la síntesis de nanopartículas es también importante controlar parámetros tales como la concentración molar de las soluciones, temperatura de reacción, velocidad de la reacción y pH de la solución; debido a que el tamaño y las propiedades de las nanopartículas dependen fuertemente del control de dichos parámetros en el momento de la síntesis [83].

5.3.2. Procedimiento

A. Materiales

Para preparar las nanopartículas del sistema $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ se mezclan sales de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97 %) y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99 %), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (97 %), hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante y ácido oleico ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) grado HPCL como material surfactante. Los precursores son procedentes de la firma MerckTM. Para disolver las sales se usó agua desionizada, y etanol como líquido portador.

B. Preparación de ferrofluido con nanopartículas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

Las nanopartículas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ fueron preparadas por la técnica de coprecipitación química. Para $x = 0$, partimos de sales de FeCl_3 y CoCl_2 conservando la proporción 2:1 y su respectiva estequiometría. La reacción de este proceso es la siguiente:



Se preparó una solución de 25 mL de 0.4 M de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y una solución de 25 mL de 0.2 M de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Las soluciones se mezclaron y se agitaron vigorosamente durante una hora a 80°C y una vez se alcanzó la temperatura de reacción se agregó gota a gota y muy lentamente una solución de 25 mL de 3 M de NaOH como agente precipitante. La solución cambió a un color negro durante este proceso de precipitación, característico de este material. Después de la precipitación la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente, y de esta forma se empezó a controlar el pH, el cual se encuentra en un estado básico, del orden de 13. Después de enfriada la solución, se comienza con el proceso de lavado y decantación magnética, hasta obtener un valor de pH de alrededor de 10, pH en el cual el surfactante se liga al núcleo magnético de las partículas de CoFe_2O_4 . Cuando el pH de la solución alcanza el valor requerido, se adiciona una cantidad específica de ácido oleico a la solución, agitando y calentando nuevamente a 80°C durante dos horas a temperatura constante. El siguiente paso a seguir consiste en dejar enfriar la solución a temperatura ambiente, haciendo dos lavados con agua destilada, etanol y acetona, para remover el exceso de surfactante remanente en la solución. Después se procede a

centrifugar a 3000 rpm por 15 minutos para separar el precipitado y finalmente una parte de la muestra se calcina a 600°C durante 10 horas para realizar la caracterización estructural y morfológica de la muestra en polvo y la otra parte de la muestra se dispersa en etanol en forma de ferrofluido para llevar a cabo la caracterización magnética y espectroscópica. En la figura 25 se muestra el diagrama de flujo del proceso realizado para la síntesis del ferrofluido de CoFe_2O_4 [88 – 90].

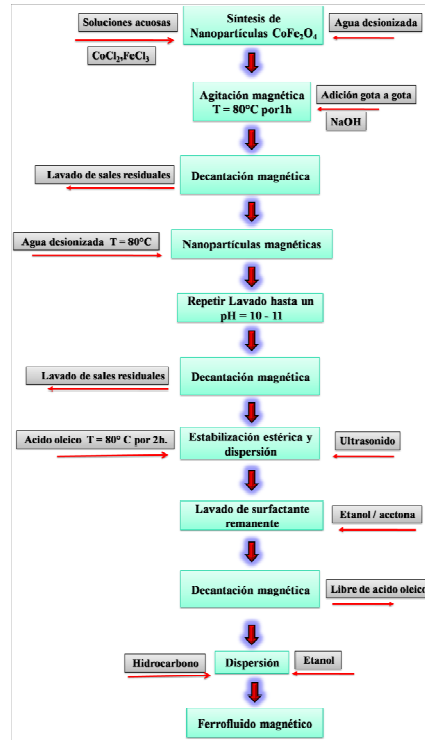
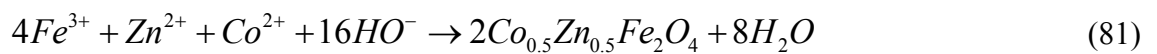


Figura 25. Diagrama de flujo para la síntesis del ferrofluido de CoFe_2O_4 .

Para $x = 0.50$, la síntesis de $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se procede de manera análoga teniendo en cuenta que las concentraciones de CoCl_2 , FeCl_3 y ZnSO_4 cambian en el proceso de síntesis. Para esta ferrita, se preparo una solución de 75mL de 0.4M de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, una solución de 75mL de 0.1M de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y de 0.1M de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Para esta síntesis, la concentración del agente precipitante fue de 75 mL de 3M de NaOH , los pasos posteriores fueron análogos a los descritos para la ferrita con $x = 0$. Teniendo en cuenta que para las otras concentraciones se mantuvo la razón 2:1 en el proceso de síntesis. La reacción de este proceso es la siguiente:



Para $x = 0.25$ la concentración de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fue 0.15M y la de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fue de 0.05M, ambos se mezclaron en 75 mL de agua desionizada. Mientras que para $x = 0.75$ la concentración de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fue 0.05M y la de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fue de 0.15M, de igual forma, ambos se mezclaron en 75 mL de agua desionizada. En la figura 27 se muestra el diagrama de flujo del proceso realizado para la síntesis del ferrofluido con $x = 0.25$, 0.50 y 0.75. En la figura 26, se muestra el producto final de la síntesis del ferrofluido de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [91].



Figura 26. Ferrofluido de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizado por coprecipitación química a) sin campo aplicado y b) con campo aplicado.

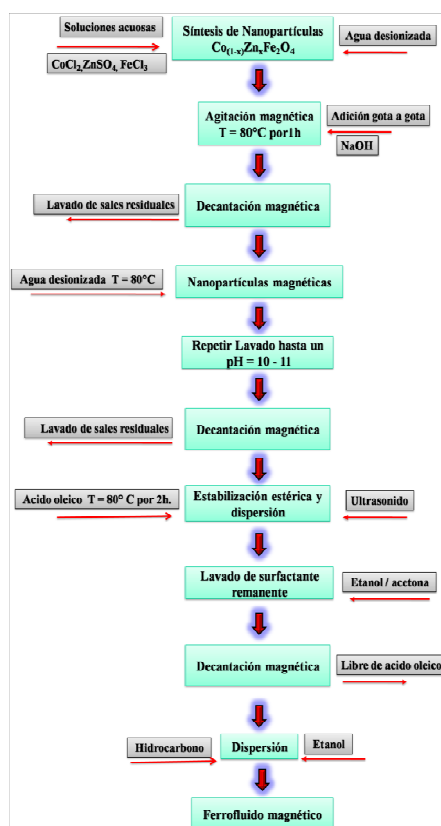


Figura 27. Diagrama de flujo para la síntesis del ferrofluido de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

5.4. Referencias.

- [76] Ioan Bica. Materials Science and Engineering B68 (1999) 5–9.
- [77] R.Y. Hong, T.T. Pan, H.Z. Li. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 303 (2006) 60–68.
- [78] Xuehui Li, Zhongfan Liu, Hong An, Xiuling Zhang, Rui Qi. Surface & Coatings Technology 201 (2007) 5371–5373.
- [79] Konrad Moras, Rolf Schaarschuch, Werner Riehemann, Svetlana Zinoveva, Hartwig Modrow, Dietmar Eberbeck. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 293 (2005) 119–126.
- [80] D.A. Skoog y D.M. West, “Fundamentos de Química Analítica”, 4ª edición. Vol.1-2, Reverté. 1996.
- [81] R. Massart (1981) IEEE Trans. Magn.17: 1247 - 1248.
- [82] Tourinho F. Franck R. and Massart R. (1990) J. Mater. Sci. , 25 (7): 3249 - 3254.
- [83] Kholmetsk A.L, Vorobyov S.A,T, Lesnikovich A.I, Mushinsk V.V, Sobal N.S. . (2005) Materials Letters, 59: 1993 – 1996.
- [84] Râcuciu M, Creangă D. E, Călugăru Gh. (2005) Journal of Optoelectronics and Advanced Materials., 7(6): 2859 - 2864.
- [85] R.Y. Hong, S.Z. Zhang, Y.P. Han, H.Z. Li, J. Ding, Y. Zheng. Powder Technology (2006) 170, pp. 1 – 11.
- [86] Martínez-Mera I, Espinosa-Pesqueira M.E, Pérez-Hernández R, Arenas-Alatorre. J. Materials Letters 61 (2007) 4447–4451.
- [87] Jiwon Lee, Tetsuhiko Isobe, and Mamoru Senna. Journal of Colloid and Interface Science (1996)177, pp. 490–494.

- [88] K. Butter, K. Kassapidou, G.J. Vroege, A.P. Philipse. *Journal of Colloid and Interface Science* 287 (2005), pp. 485–495.
- [89] Wang X, Zhang C, Wang X, Gu H. *Applied Surface Science*. 2007 253: 7516 –7521.
- [90] C. Rath, K.K. Sahu, S. Anand, S.K. Date, N.C. Mishra, R.P. Das. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 202 (1999), 77 – 84.
- [91] Chin - Yih Hong, I. J. Jang and H. E. Horng, C. J. Hsu, Y. D. Yao, H. C. Yang. *J. Appl. Phys* (1997) 81 (8), pp. 4275 – 4277.
- [92] R.Y. Hong, T.T. Pan, Y.P. Han, H.Z. Li, J. Ding, Sijin Han. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2007) 37 – 47.
- [93] A.L. Kholmetskiia, S.A. Vorobyovab,T, A.I. Lesnikovichb, V.V. Mushinskiib, N.S. Sobalb. *Materials Letters* 59 (2005), pp. 1993 – 1996.
- [94] O. Ayala-Valenzuela, J. Matutes-Aquino, R. Betancourt-Galindo, L.A. García-Cerda , O. Rodríguez Fernández, P.C. Fannin, A.T. Giannitsis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 294 (2005) e37 – e41.
- [95] Vaidyanathan G., Sendhilnathan S, Arulmurugan R. (2007) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 313: 293 – 299.

6. RESULTADOS

6.1. Caracterización

La caracterización de los ferrofluidos con nanopartículas magnéticas de diferentes tipos de ferrita fue realizada utilizando las siguientes técnicas:

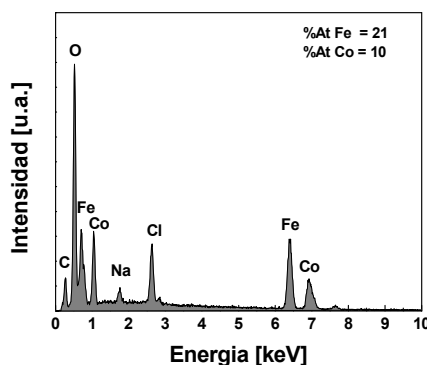
- ✚ Difracción de rayos X (XRD): Se utilizó para determinar la estructura cristalina y el tamaño medio del cristal de las nanopartículas obtenidas. Los difractogramas de rayos-X de las muestras en polvo fueron registrados a un ángulo rasante de 2 grados (GIXRD por sus siglas en inglés) en un difractómetro RIGAKU (Dmax2100) utilizando la línea $K\alpha$ del Co ($\lambda=1.78899 \text{ \AA}$, 30 kV and 16 mA). Los picos en el patrón de difracción fueron indexados y analizados usando la base de datos y comparados con el estándar de CoFe_2O_4 y ZnFe_2O_4 . La base de datos utilizada es de la ICDD-PDF2 (International Centre for Diffraction Data) y el software para la identificación es el WINJADE 8.5. El parámetro de red fue determinado a partir de un ajuste completo del patrón de difracción (WPF por sus siglas en inglés) y mediante refinamiento Rietveld de la estructura cristalina con ayuda del software Materials Data Jade 8.5 (MDJ).
- ✚ Microscopia de fuerza atómica (AFM): Se utilizó para determinar la morfología de conglomerados formados en la muestra. Se calculó el tamaño promedio de los conglomerados a partir de un ajuste lognormal de los datos obtenidos en el histograma. Las medidas de AFM se realizaron en un microscopio de fuerza atómica MFP-3D Asylum Research en modo de no contacto y en el modo de fuerza magnética (MFM) en aire a temperatura ambiente. El cantiléver y la punta utilizada, fue un cantiléver ASYMFM de Si de 50nm con recubrimiento de CoCr con constante de resorte 1-2 N/m, frecuencia de resonancia de 55-90 KHz, coercitividad en el rango de 300 - 450Oe, y una punta con un radio de menos de 20 nm. Las medidas de AFM

- ✚ se hicieron sobre las muestras secas, depositadas en un sustrato de mica y dispersadas con acetona.
- ✚ Magnetómetro de muestra vibrante (VSM): Se utilizó para determinar las propiedades magnéticas de las nanopartículas. La caracterización magnética de las nanopartículas de las diferentes muestras se realizaron utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) de Quantum Design, a temperatura ambiente con un campo aplicado en el rango de los -15000 a 15000 Oe.
- ✚ Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR): Se utiliza para analizar las bandas de absorción presentes para las diferentes muestras, y así determinar la formación de enlaces químicos presentes en las ferritas. El estudio por medio de esta técnica fue utilizado para confirmar e identificar la presencia de la estructura espinel inversa del material en estudio establecido previamente a través del análisis estructural por XRD y observar las bandas características de los enlaces metal-oxígeno-metal en las ferritas. Las medidas de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) fueron registradas a temperatura ambiente utilizando un espectrómetro – Shimadzu 8400 en el rango de $3500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ con una resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras de ferrofluido se dejaron secar sobre un sustrato de silicio transparente al infrarrojo, y el espectro fue medido en el modo de transmisión.
- ✚ Microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDS): La microscopia electrónica de barrido (SEM) permite realizar la caracterización estructural y elemental de la muestra de ferrofluido la cual fue recubierta con oro como material conductor. La información que se obtiene en este equipo es la imagen tridimensional de alta resolución y el análisis químico del material. El EDS es una técnica que permite realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos por energía dispersiva de rayos-X (EDS). Los resultados se dan en porcentaje de peso atómico y en porcentaje de número de elementos de los cuales está formada la muestra analizada. Con esta técnica se determinó la

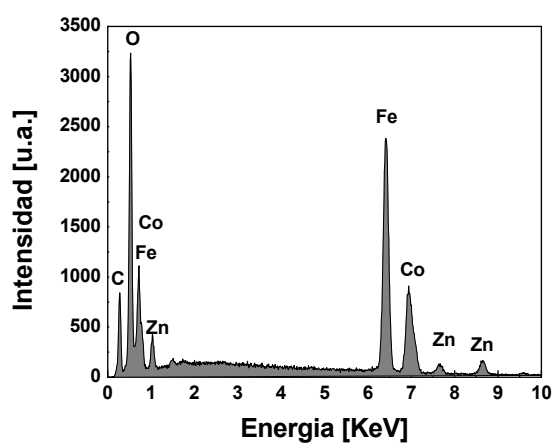
concentración de cada una de los componentes del ferrofluido después de su síntesis y se corroboró la razón molar 2:1 y se identificó los elementos presentes en las muestras.

6.1.1. Composición química.

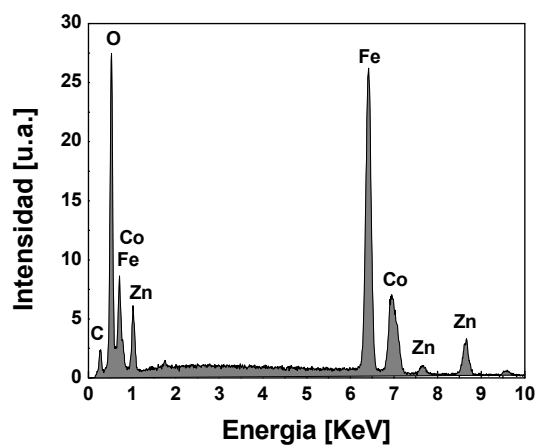
Para el estudio de la composición elemental de las muestras se utilizó una sonda EDS conectada a un microscopio electrónico de barrido (SEM). En la figura 28 se muestra el análisis por espectroscopia de energía dispersiva de rayos x (EDS) de las nanopartículas magnéticas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, confirmando en todos los casos la presencia de Co, Zn, Fe, y O_2 en cada una de las muestras. En la tabla 1, se presenta el porcentaje atómico relativo y las proporciones de $x = \frac{\text{Zn}}{\text{Zn}+\text{Co}}$ y de $\frac{\text{Fe}}{\text{Zn}+\text{Co}}$ en la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, como función de la inclusión de zinc en las muestras de ferrita. La Tabla 3 revela que la proporción entre el metal $x = \frac{\text{Zn}}{\text{Zn}+\text{Co}}$ aumentó monótonamente de 0,21 a 0,75, mientras que la relación de $\frac{\text{Fe}}{\text{Zn}+\text{Co}}$ se mantuvo prácticamente cerca de 2:1 con el aumento de las concentraciones de zinc en la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Debemos tener en cuenta que los verdaderos valores de x son ligeramente diferentes de las nominales. A partir de ahora, vamos a utilizar los valores reales extraídos de los análisis de la composición química de EDS.



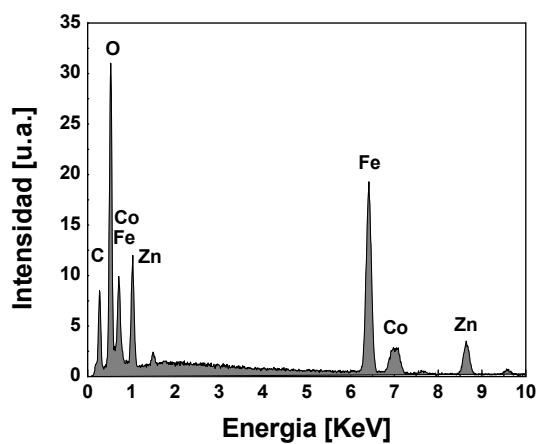
a)



b)



c)



d)

Figura 28. Espectro EDS de a) CoFe_2O_4 b) $\text{Co}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_2\text{O}_4$ c) $\text{Co}_{0.56}\text{Zn}_{0.44}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y d) $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Tabla 3. Porcentaje atómico y proporciones $x = \frac{\text{Zn}}{\text{Zn}+\text{Co}}$ and $\frac{\text{Fe}}{\text{Zn}+\text{Co}}$ en la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ para las tres concentraciones de zinc.

Muestra	Co at%	Zn at%	Fe at%	$\frac{\text{Zn}}{\text{Zn}+\text{Co}}$	$\frac{\text{Fe}}{\text{Zn}+\text{Co}}$
CoFe_2O_4	10	0	21	0	2.10
$\text{Co}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_2\text{O}_4$	11	3	30	0.21	2.14
$\text{Co}_{0.56}\text{Zn}_{0.44}\text{Fe}_2\text{O}_4$	9	7	33	0.44	2.06
$\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	3	9	26	0.75	2.16

6.1.2. Caracterización estructural

Los efectos de tamaño de los sistemas nanoparticulados están relacionados con el hecho de que el volumen de las nanopartículas es pequeño (decenas de nm^3) lo que afecta su comportamiento y sus propiedades magnéticas. El tamaño de partícula depende de la técnica experimental utilizada para su estimación. Por ejemplo la dimensión de un núcleo (considerando las nanopartículas como esféricas con un diámetro D), utilizando la técnica de microscopia electrónica de transmisión (TEM) D_{TEM} es diferente al tamaño obtenido por difracción de rayos X (XRD) D_{XRD} y al diámetro calculado a partir de datos de medidas magnéticas D_{M} o diámetro hidrodinámico D_{H} , siendo $D_{\text{H}} > D_{\text{TEM}} > D_{\text{M}}$. Así cada tipo de medida da información sobre diferentes aspectos del núcleo, como dimensión de la partícula, dimensiones con propiedades magnéticas y dimensiones hidrodinámicas que incluyen el efecto del surfactante o el recubrimiento de las nanopartículas. La identificación de la estructura cristalina puede ser obtenida por medio de la técnica de difracción de rayos X. El análisis de los patrones de difracción obtenidos a través de esta técnica proporciona información sobre la estructura cristalina, la constante de red y el diámetro medio del cristal. Las medidas del tamaño del cristal son determinadas a partir de la relación de Scherrer. El tamaño medio del cristal de nanopartículas se calcula a partir del ancho del pico de la reflexión más intensa

correspondiente al plano (311) a la altura media, usando la aproximación de Scherrer dada por

$$D_N = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (82)$$

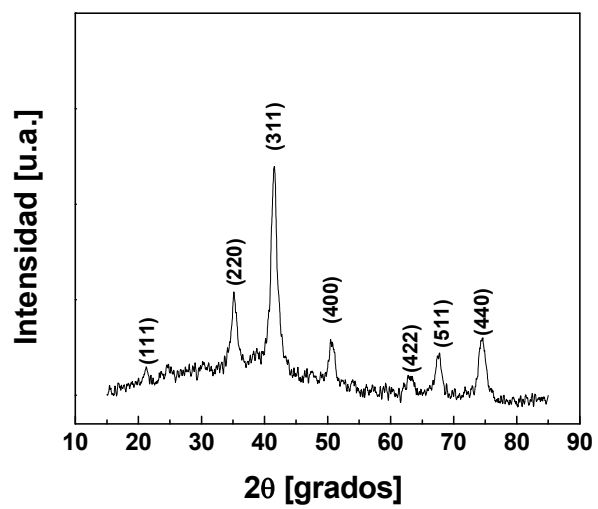
Donde D_N es el tamaño medio del cristal, k es una función de forma, en este caso toma un valor de 0.9, λ es la longitud de onda de la radiación, β es el ancho del pico a la altura media (FWHM) en radianes en la escala 2θ y θ el ángulo de Bragg.

A. Caracterización estructural del ferrofluido con nanopartículas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

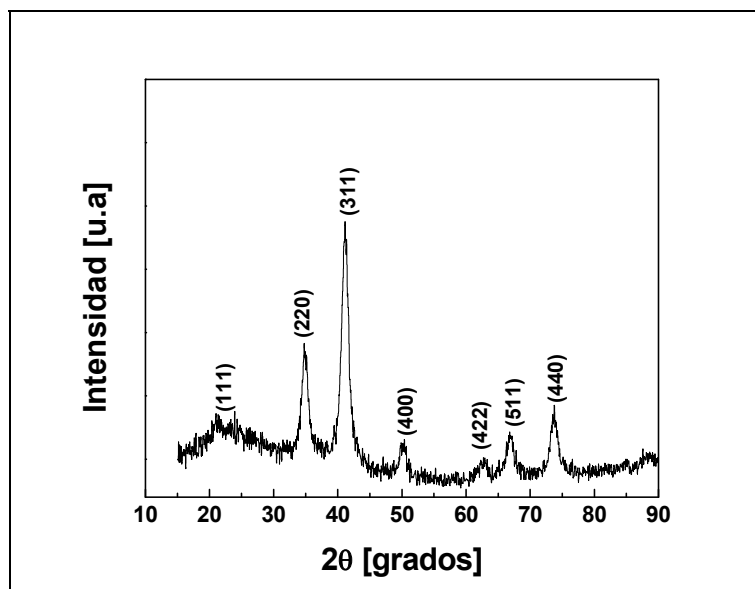
Para el caso de la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Los patrones de difracción se muestran en la figura 29. Aparece la reflexión del pico más intenso correspondiente a la orientación cristalográfica del plano (311), indicando la formación de la fase espinel. Los picos indexados (111), (220), (311), (400), (422), (511) y (440) corresponden a los planos de la celda cubica unitaria característica de la estructura espinel inversa de la ferrita de cobalto [91]. El valor del parámetro de red para la ferrita $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ con $x = 0,0,25,0.50$ y 0.75 respectivamente, se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Valores del parámetro de red y tamaño de cristal obtenidos a partir de los análisis de difracción de rayos x para la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

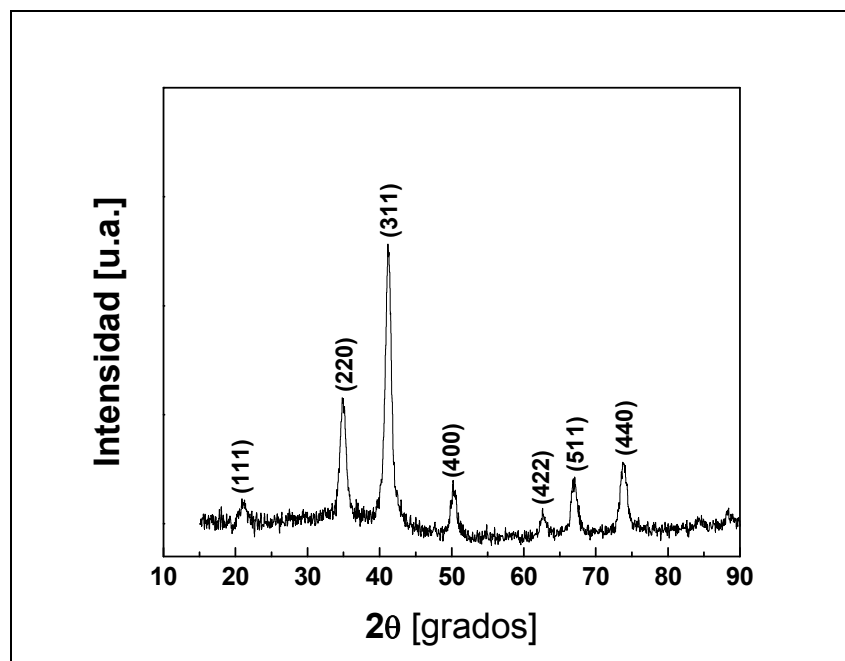
Muestra	Parámetro de red (Å)	Tamaño del cristalito (nm)
CoFe_2O_4	8.385 ± 0.003	11.3 ± 0.2
$\text{Co}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.394 ± 0.003	9.5 ± 0.3
$\text{Co}_{0.56}\text{Zn}_{0.44}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.433 ± 0.001	7.0 ± 0.2
$\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.443 ± 0.002	5.4 ± 0.2



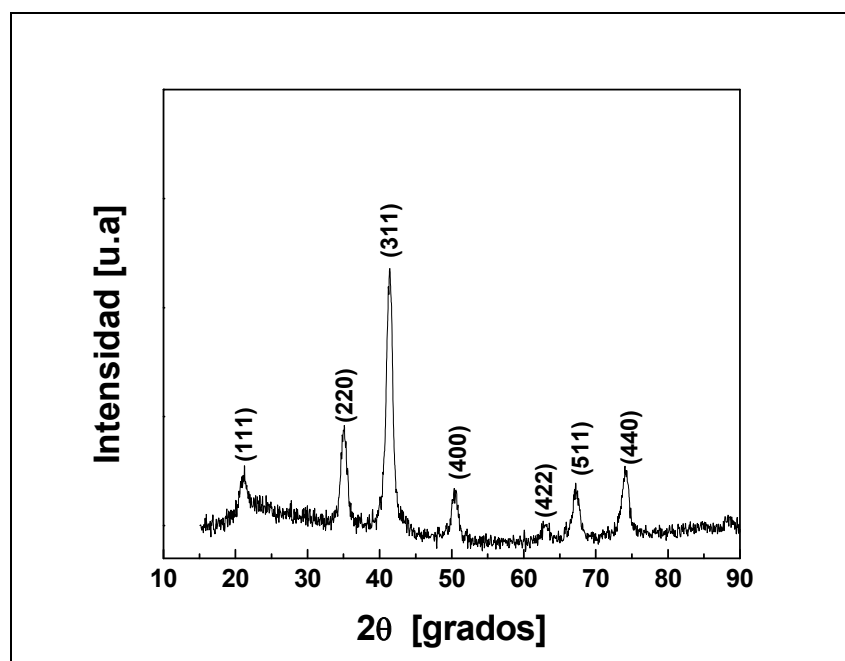
a)



b)



c)



d)

Figura 29. Patrones de difracción para la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. a) CoFe_2O_4 b) $\text{Co}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_2\text{O}_4$ c) $\text{Co}_{0.56}\text{Zn}_{0.44}\text{Fe}_2\text{O}_4$ d) $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$

En la figura 30 se muestra que el parámetro de red en la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ aumenta al incrementar la concentración de zinc, debido a que el zinc sustituye al cobalto en la celda unidad debido a que el radio atómico del zinc es mayor que el radio atómico del cobalto.

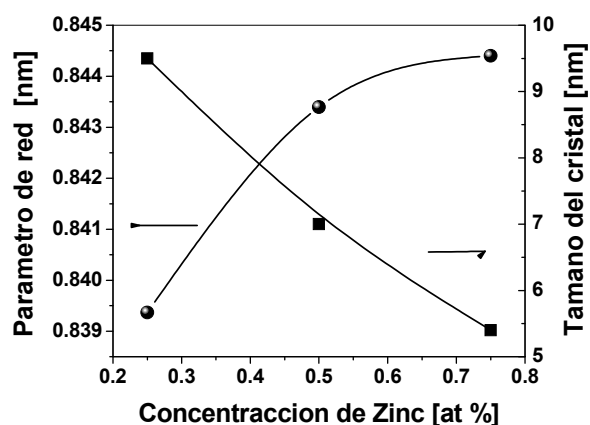


Figura 30. Valor del parámetro de red y tamaño de cristal en función de la concentración de zinc

De igual forma, a partir de la figura 30 y de los resultados mostrados en la tabla 2; se puede afirmar que las medidas del tamaño del cristalito de las nanopartículas magnéticas para la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ determinadas a partir de la relación de Scherrer (a partir del ancho del pico de la reflexión (311) a la altura media) que el tamaño medio del cristal estimado decrece con el incremento en la concentración de zinc. El ancho de los picos indexados en el patrón de difracción para la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, indica que hay presencia de partículas de tamaño pequeño, en este caso partículas de tamaño en el rango de los nanómetros, por lo tanto se puede afirmar que el método de síntesis utilizado ha sido eficaz para obtener nanopartículas de la ferrita en este rango. De igual manera, los patrones de difracción mostrados en la figura 29 se observa que para las muestras en polvo, que el material se cristaliza en una estructura de espinel inversa para el caso de la ferrita de cobalto sin hacer la sustitución de zinc. También se observa en los patrones de difracción que no existe ningún cambio significativo entre los picos de rayos X en este material y los reportados por otros autores en trabajos previos. Se observaron siete picos en ángulos 2θ de 21.4° , 35.12° , 41.42° , 50.32° , 62.72° , 67.22° y 74.06° , correspondientes a los planos (111), (220), (311), (400), (422), (511) y (440) de los policristalinos CoFe_2O_4 y ZnFe_2O_4 . También se observa que al aumentar la concentración de Zn, los picos se desplazan ligeramente hacia la derecha.

En la estructura de espinel, la intensidad de (220) depende exclusivamente de los cationes ocupando los sitios A. El cambio aparente en las intensidades de los picos (220) indica que la concentración de cationes de la posición A decrece y el número de

cationes ocupando la posición B se incrementa, es decir, los cationes pasan adecuadamente de los sitios tetraédricos hacia los sitios octaédricos. Así mismo, considerando las fórmulas estructurales según W. Fontjin et al. siendo para ZnFe_2O_4 su fórmula estructural $[\text{Zn}]_{\text{T}}[\text{Fe}]_{2\text{O}}\text{O}_4$ y para CoFe_2O_4 su fórmula estructural $[\text{Fe}]_{\text{T}}[\text{Co,Fe}]_{\text{O}}\text{O}_4$, se puede describir una posible explicación sobre la migración de los iones de Zn, Co y Fe cuando varía la composición en el sistema. Cuando se comienza a agregar Zn (o disminuir Co) al sistema, los iones de Zn comienzan a ocupar los lugares de los iones de Fe que se encuentran en los sitios tetraedrales y estos iones de Fe migran hacia los sitios octaedrales desplazando a los iones de Co, incrementando con ello los iones de Fe en los sitios octaedrales. De esta manera el sistema se transforma de una estructura espinel inversa a una estructura espinel normal. Este proceso ocasiona que en los rayos X se observe que los picos aumenten de tamaño conforme se incrementa el Zn (o disminuye el Co) y que los picos se desplacen ligeramente, puesto que en la estructura lo que ocurre es que los iones de Zn reemplazan a los iones de Fe en los sitios tetraedrales y estos desplazan a los iones de Co de los sitios octaedrales.

6.1.3. Caracterización espectroscópica

La espectroscopia de infrarrojo es útil para conocer los grupos funcionales presentes en las muestras de ferrofluidos, también para confirmar e identificar la presencia de la estructura espinel de las diferentes ferritas en estudio, establecida previamente a través del análisis estructural por XRD y la presencia de determinados tipos de sustancias químicas absorbidas por la superficie de las nanopartículas.

A. Caracterización espectroscópica para la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Para el caso de la ferrita de cobalto ($x=0$), El espectro de infrarrojo presenta picos intensos en las bandas comprendidas entre los 400 y 750 cm^{-1} pertenecientes a los modos de vibración de tensiones relacionadas con sitios octaédricos y tetraédricos, asociados probablemente a las bandas de absorción de los enlaces Fe – O en la estructura cristalina de CoFe_2O_4 característicos de la estructura espinel inversa y para las ferritas en particular. El espectro de infrarrojo también muestra bandas ubicadas aproximadamente entre 1400 y 1600 cm^{-1} , correspondientes al modo de vibración de flexión del grupo H-O-H característicos de la molécula de agua, correspondiente a la

presencia grupos hidroxilo unidos por enlaces de hidrogeno a la superficie del núcleo de oxido de hierro. Finalmente el espectro muestra una banda de absorción a 1847 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de tensión del grupo carboxilo ($\text{C}=\text{O}$) y una banda de absorción correspondiente a la vibración de tensión de los enlaces $\text{C}-\text{H}$ correspondientes a los grupos metilo entre los 2800 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} asociadas nuevamente a la molécula de ácido oleico indicando su presencia en el material, como se muestra en la figura 31.

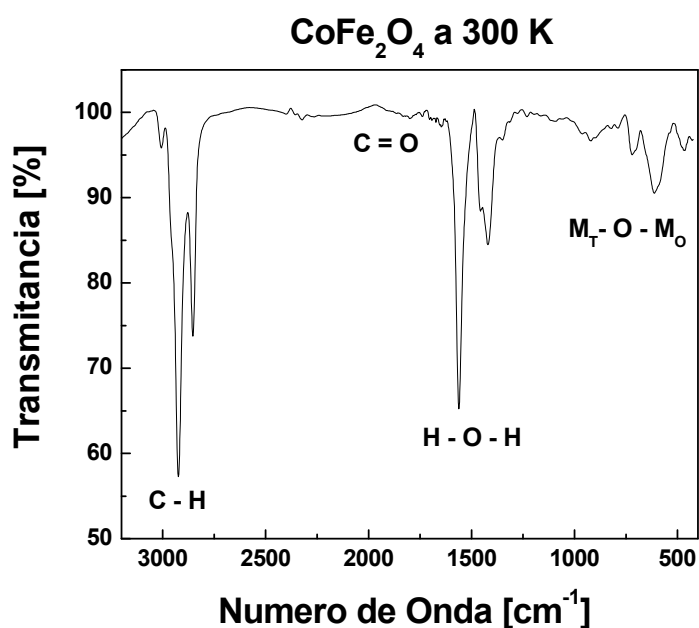


Figura 31. Espectro de infrarrojo (FTIR) para la muestra de CoFe_2O_4 .

Para el caso de la ferrita de $\text{Co}-\text{Zn}$ ($x = 0.21, 0.44$, y 0.75), el espectro de infrarrojo exhibe dos bandas intensas correspondiente a los números de onda entre 590 and 621 cm^{-1} , pertenecientes a los modos de vibración de tensión asociados a las bandas de absorción metal oxígeno $\text{Fe}-\text{O}$ en la red cristalina de la ferrita $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, relacionados con el metal ubicado en sitios octaédricos y tetraédricos de la celda unidad para la ferrita. Nuevamente estas bandas son características de la estructura espinel. El espectro también muestra la presencia de una banda de absorción entre 1247 cm^{-1} and 1650 cm^{-1} Correspondiente al modo de vibración de tensión del grupo carboxílico $\text{C}=\text{O}$, asociado a la molécula de ácido oleico. En la figura 32 se muestra el espectro de infrarrojo para la ferrita de cobalto – zinc.

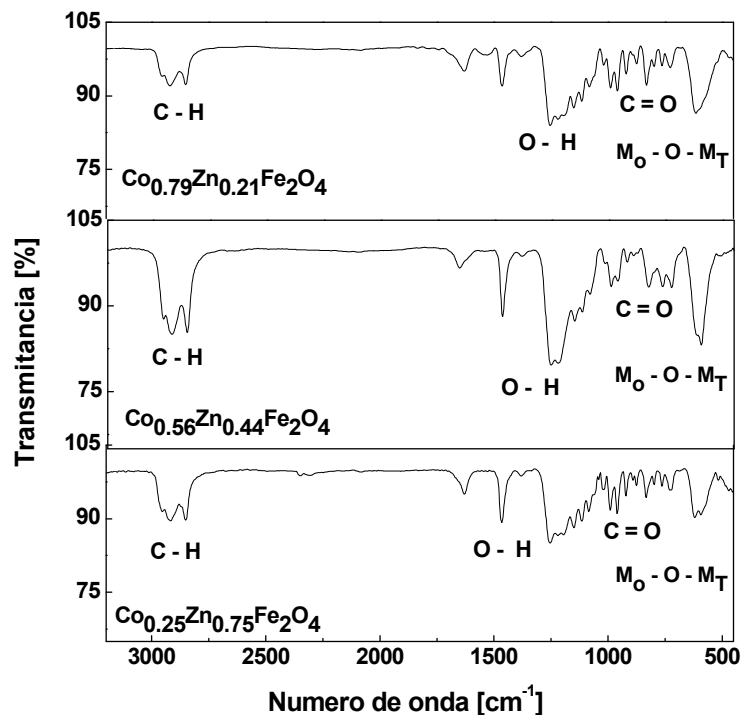


Figura 32. Espectro de absorción para la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ con $x = 0.21, 0.44$, y 0.75 .

6.1.4. Caracterización morfológica

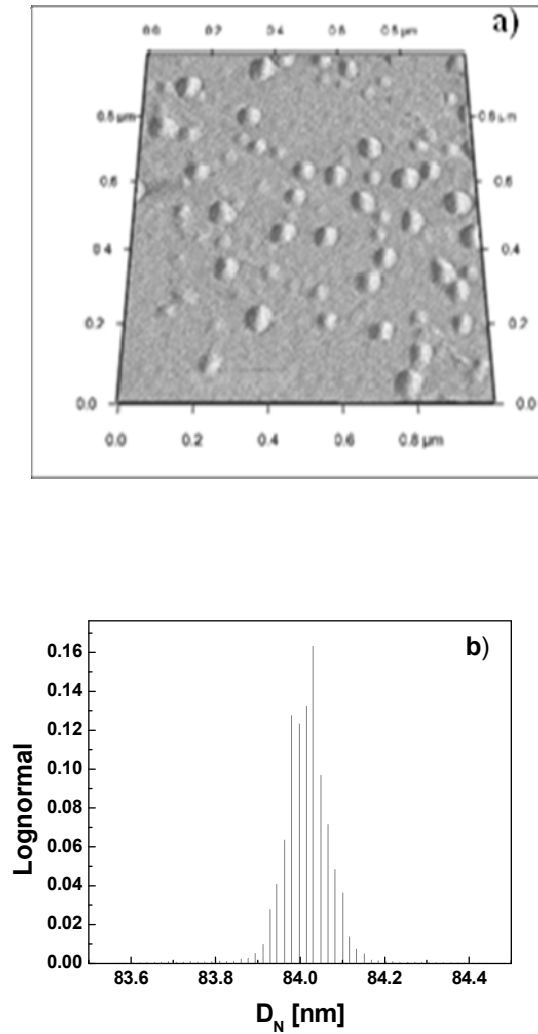
En la actualidad, la microscopia de sonda de barrido (SPM) es una poderosa herramienta en el estudio de superficies; esta técnica se basa en la interacción entre una superficie y una punta nanométrica la cual está fija en el extremo libre de un soporte. La microscopia de fuerza atómica (AFM) pertenece a los SPM. En este trabajo la caracterización morfológica se realizó con un microscopio de fuerza atómica (AFM), el cual es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los piconewtons. Al analizar una muestra, es capaz de registrar su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica con un tamaño del orden de los nanómetros suspendida sobre un cantiléver. El microscopio de fuerza atómica ha sido esencial en el desarrollo de la nanotecnología, para la caracterización y visualización de muestras a dimensiones nanométricas, y para nuestro caso las medidas de AFM proveen información cualitativa y cuantitativa del diámetro y la altura de conglomerados de nanopartículas formados en las muestras. También se realizaron estudios de microscopia de fuerza magnética (MFM) sobre las muestras. La Microscopía de Fuerza

Magnética es una técnica de gran utilidad para el análisis del comportamiento magnético de los materiales a escala nanométrica. Por su carácter local, el MFM es complementario a otras técnicas de caracterización magnética macroscópica como el magnetómetro de muestra vibrante (VSM) o el SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices). En el caso de materiales nanométricos, solamente algunas técnicas pueden ofrecernos información sobre el comportamiento individual de cada nano-elemento y la MFM es una de ellas por presentar una alta resolución y por ofrecer información sobre el proceso general de magnetización y en particular el proceso de reversión de la magnetización. La microscopia de fuerza magnética (MFM) tiene como principio de funcionamiento la interacción entre una punta con un recubrimiento magnético y el campo magnético generado, para este caso, de un conjunto de partículas o conglomerados con propiedades magnéticas. A partir de las propiedades vibrantes del sistema punta-muestra es posible obtener información de cómo se distribuye la fuerza magnética a lo largo de la muestra. La microscopia de fuerza magnética MFM permite estudiar tanto estructura como tamaño de dominios magnéticos.

A. Caracterización morfológica para la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

La Figura 33a muestra una imagen de AFM para la muestra de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ con $x = 0$ en una escala de $1 \times 1 \mu\text{m}$. Observamos en la imagen, la formación de conglomerados magnéticos de nanopartículas de CoFe_2O_4 respectivamente, sobre una superficie de morfología uniforme correspondiente al de la mica. Nuevamente, el tamaño medio de la altura medida por AFM es mucho mayor que el tamaño medio del cristalito medido por XRD, debido a que el AFM registra la formación de conglomerados o agregados de partículas que presentan un tamaño mucho mayor. La existencia de estos conglomerados se debe, nuevamente a que las fuerzas de atracción eléctricas y magnéticas no son balanceadas por la fuerza de repulsión estéricas conferidas por el ácido oleico como surfactante. La imagen de AFM y el histograma de la distribución lognormal de la muestra de CoFe_2O_4 se presenta en la figura 33b. El diámetro promedio de los conglomerados se encuentra a partir de la función de distribución lognormal, la cual representa la mejor curva de ajuste para encontrar el diámetro promedio más probable. Para este caso, en la muestra de CoFe_2O_4 se encuentra un diámetro promedio de $(84.0 \pm 0.2)\text{nm}$. De otro lado, la medida de

microscopia de fuerza magnética (MFM) realizada sobre la ferrita de cobalto, muestra la presencia de dominios magnéticos de conglomerados de nanopartículas, donde aparecen zonas oscuras relacionadas con fuerzas de repulsión de los dominios mientras que las zonas brillantes se relacionan con fuerzas de atracción de los dominios magnéticos. Para este caso la muestra y la punta fueron magnetizadas antes de la medición por un campo magnético externo en la dirección perpendicular al plano del sustrato de mica, la imagen de MFM se muestra en la figura 33c.



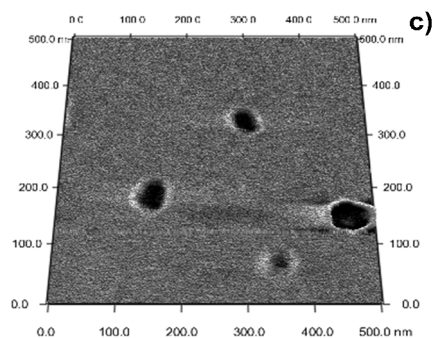
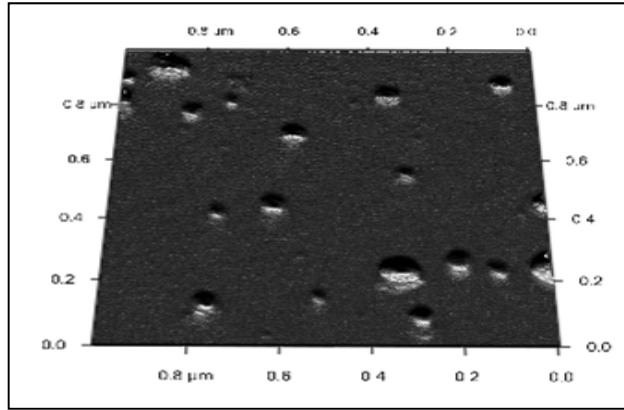


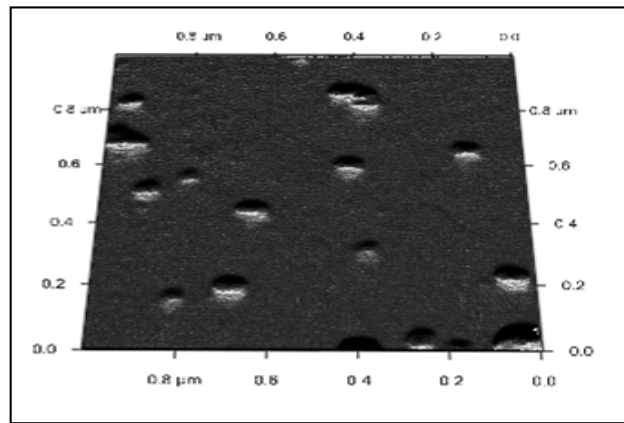
Figura 33. a) Imagen de AFM de $1\ \mu\text{m}^2$ y b) distribución lognormal para la muestra de CoFe_2O_4 . c) Imagen 2D MFM de los dominios magnéticos para la ferrita de CoFe_2O_4 .

La ferrita de Co – Zn, se caracterizo morfológicamente utilizando la microscopia de fuerza atómica y la microscopia electrónica de barrido. Las medias de AFM para este caso, sobre las muestras secas depositadas sobre un sustrato de mica muestran nuevamente la formación de conglomerados pre – existentes en la muestra, y nuevamente se puede afirmar que la presencia de estos conglomerados se debe, nuevamente a que las fuerzas de atracción eléctricas y magnéticas no son balanceadas por la fuerza de repulsión estérica conferida por el acido oleico como surfactante. La imagen topográfica de la muestra observada en la figura 34 evidencia la presencia de dichos conglomerados para las diferentes concentraciones de zinc. De igual forma la medida de microscopia de fuerza magnética (MFM) realizada a la muestra de $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ muestra la presencia de dominios magnéticos de conglomerados de nanopartículas, donde aparecen zonas oscuras relacionadas con fuerzas de repulsión de los dominios mientras que las zonas brillantes se relacionan con fuerzas de atracción de los dominios magnéticos. Para este caso la muestra y la punta fueron magnetizadas antes de la medición por un campo magnético externo en la dirección perpendicular al plano del sustrato de mica, la imagen de MFM se muestra en la figura 35. Finalmente la figura 36 muestra el histograma de la distribución de tamaño medio de los conglomerados con la mejor curva de ajuste realizada a partir de la función de distribución lognormal. Esta función de distribución, para las diferentes concentraciones de zinc, muestra que el tamaño de los conglomerados decrece con el aumento en la concentración de zinc, y se encuentra que al variar el valor de x, los tamaños vienen dado por (62.9 ± 0.3) nm para $x=0.21$, (59.0 ± 0.2) para $x=0.56$, and (16.6 ± 0.3) para

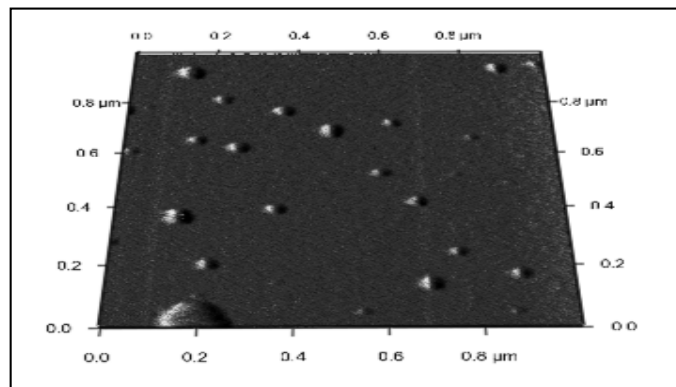
$x=0.75$, este comportamiento en el tamaño medio de los conglomerados, es similar al comportamiento observado por difracción de rayos X para el tamaño de cristal, donde se observó que el tamaño de cristal disminuía al aumentar la concentración de zinc.



a)



b)



c)

Figura 34. Imagen topográfica 2D para la ferrita de Co – Zn, a) $\text{Co}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_2\text{O}_4$ b) $\text{Co}_{0.56}\text{Zn}_{0.44}\text{Fe}_2\text{O}_4$ c) $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

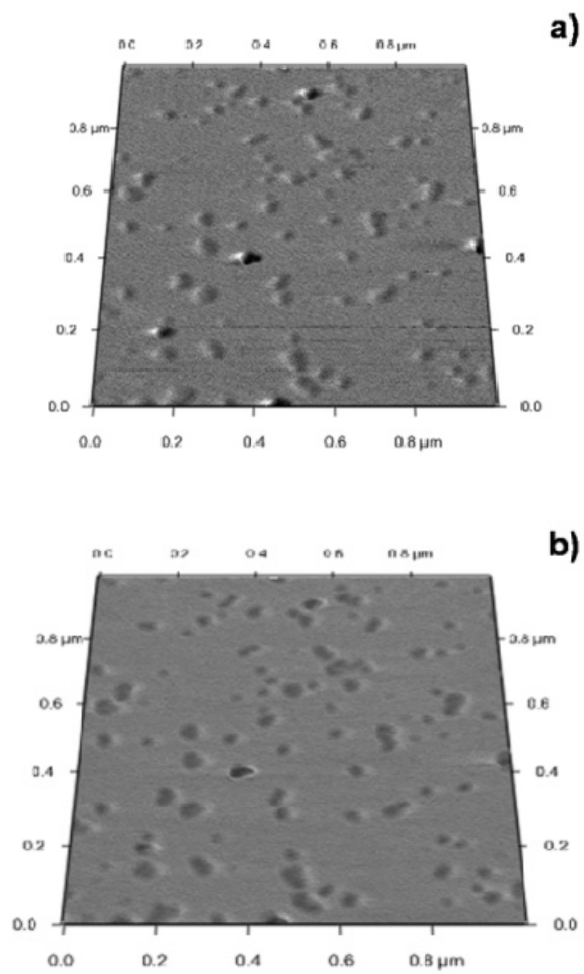
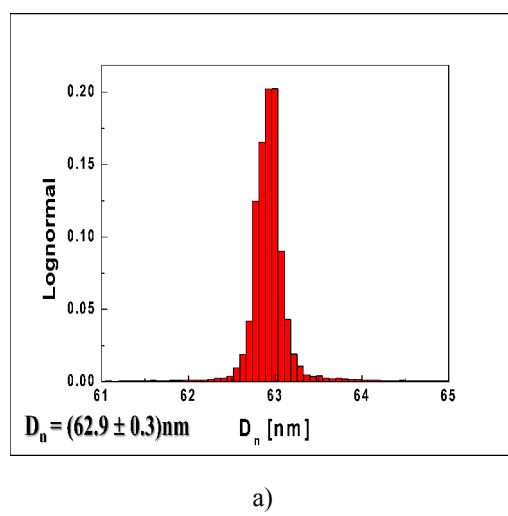


Figura 35. a) Imagen topográfica 2D para la ferrita de $\text{Co}_{56}\text{Zn}_{0.44}\text{Fe}_2\text{O}_4$ b) Imagen 2D MFM de los dominios magnéticos para la ferrita de $\text{Co}_{56}\text{Zn}_{0.44}\text{Fe}_2\text{O}_4$.



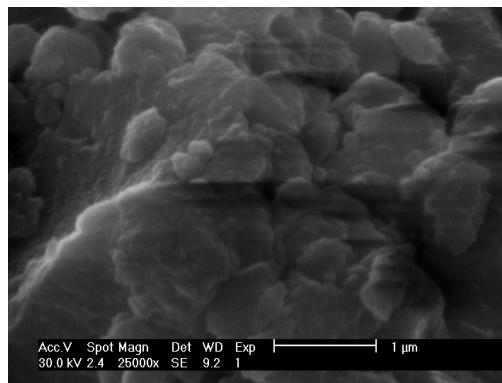
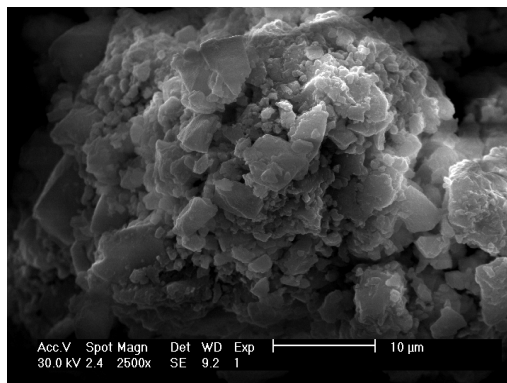
b)

c)

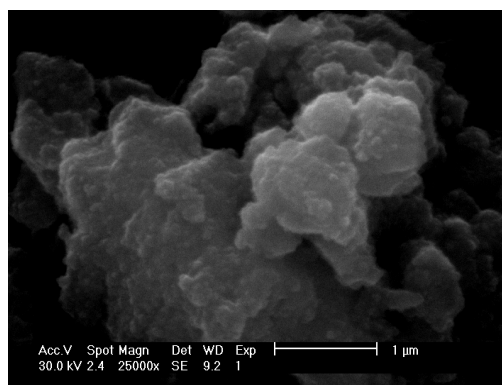
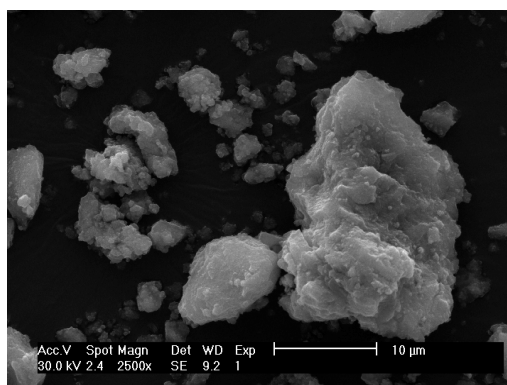
Figura 36. Histograma construido a partir de los datos de AFM para determinar el tamaño medio de los conglomerados a partir de la función de distribución lognormal a) $\text{Co}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_2\text{O}_4$ b) $\text{Co}_{0.56}\text{Zn}_{0.44}\text{Fe}_2\text{O}_4$ c) $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Las imágenes de microscopia electrónica de barrido se tomaron sobre las muestras en polvo recubiertas con una película de oro como material conductor. Esta técnica sirve para estudiar la uniformidad, el tamaño y la morfología de las nanopartículas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$. Se puede observar en las imágenes, que las muestras en polvo se encuentran en el rango de tamaños del orden nanométrico, sin embargo por medio de esta técnica no es posible obtener mayor información del tamaño promedio de estas partículas. Se puede apreciar la formación de agregados o conglomerados de nanopartículas y resulta difícil distinguir nanopartículas aisladas. La forma en que se agrupan o se conglomeran estas nanopartículas es a través de pequeñas áreas de contacto formando un conjunto de partículas mayores; este fenómeno se debe a que el agrupamiento de nanopartículas son producto de problemas energéticos asociados a la

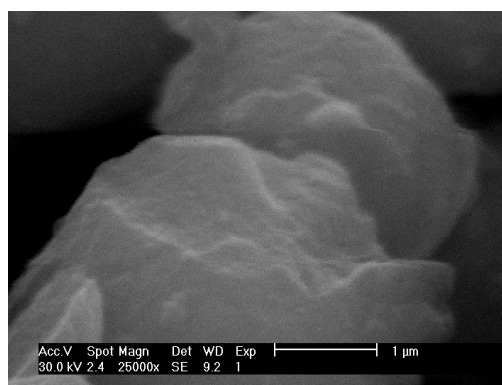
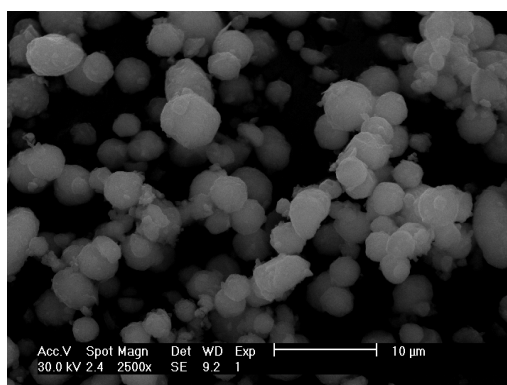
tensión superficial y a los efectos estéricos del material surfactante. También se puede observar que los conglomerados tienen una geometría del tipo semi - esférica. La figura 37 muestra las imágenes de SEM para las tres concentraciones de zinc.



a)



b)



c)

Figura 37. Imágenes de Microscopia electrónica de barrido (SEM) para la ferrita de Co - Zn,

a) $\text{Co}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}\text{Fe}_2\text{O}_4$ b) $\text{Co}_{0.56}\text{Zn}_{0.44}\text{Fe}_2\text{O}_4$ c) $\text{Co}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

6.1.5. Caracterización magnética

En nanopartículas con un diámetro menor que un valor crítico, desde el punto de vista energético se convierten en monodominios magnéticos con todos sus momentos alineados resultando en un momento efectivo de miles de μ_B y fluctuando térmicamente en conjunto de igual forma que un paramagneto. Las curvas de imanación para este tipo de materiales muestran valores de saturación y coercitividad que dependen especialmente del tamaño de las partículas obtenidas. El material es superparamagnético cuando el tamaño de partícula está por debajo de 15 nm, y ferromagnético cuando los tamaños son mayores. Las propiedades magnéticas de las nanopartículas están determinadas principalmente por la forma de la curva de histéresis. Por lo general estas curvas presentan un comportamiento superparamagnético, debido a que cada nanopartícula puede tratarse como un monodominio en presencia de un campo magnético exterior H aplicado. Cuando se aplica el campo externo, el momento magnético (μ) de las partículas trata de alinearse en la dirección del campo magnético que conduce a una magnetización macroscópica del sistema. La magnetización M de todo el sistema se comporta como la magnetización de un sistema superparamagnético. En este tipo de materiales se ve una reversibilidad de la magnetización, comportamiento mostrado en la curva de histéresis ($M-H$), el cual está relacionado con la rotación de las paredes de dominio debido a impurezas o a fronteras de grano dentro del material, así como a los efectos intrínsecos tales como la anisotropía magnética de la red cristalina. La forma de las curvas de histéresis está determinada en gran parte por el tamaño de las partículas, es decir que a tamaños en el orden de las decenas de nanómetros o menos uno puede ver un comportamiento superparamagnético, donde el momento magnético de las nanopartículas como un todo es libre de fluctuar en respuesta a la energía térmica, mientras los momentos atómicos individuales permanecen en un estado ordenado uno respecto a los otros. Esto da como resultado un comportamiento en la curva $M-H$ que no presenta histéresis.

A. Caracterización magnética para la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$

La espinela de cobalto, CoFe_2O_4 , tienen gran interés por coercitividad y magnetización de saturación moderada. Dadas estas propiedades, son ampliamente utilizadas en

sistemas de almacenamiento de información, diagnóstico médico y ferrofluidos. La figura 38 muestra la curva de histéresis para la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ con $x = 0$, donde se observa un comportamiento ferrimagnético debido a la existencia de un campo coercitivo bajo, del orden de $H_c = (593 \pm 0.2) \text{ Oe}$, a temperatura ambiente. El estudio del ciclo de histéresis de este material provee la información acerca del comportamiento del mismo frente a campos magnéticos externos para temperaturas fijas. Para el caso de materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos a temperaturas menores que la temperatura de Curie presentan una estructura de dominios microscópicos con una magnetización espontánea M . Los materiales ferrimagnéticos presentan en cada dominio una estructura de spin ordenada que contiene tanto componentes de spin hacia arriba como hacia abajo, a diferencia del ferromagnético en el cual el spin está casi alineado. Cuando se les aplica un campo de intensidad magnética H los dominios se reordenan produciendo un campo magnético macroscópico que no desaparece al suprimirse el campo (campo coercitivo diferente de cero). Esto da origen al fenómeno de histéresis. La estructura de estos dominios depende de la temperatura, anulándose M para temperaturas mayores a T_c .

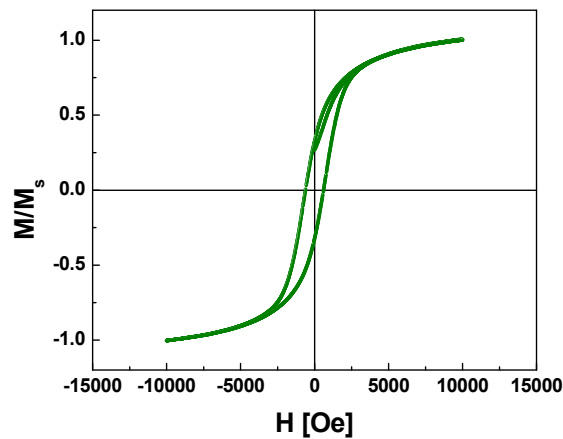


Figura 38. Curva de magnetización para la ferrita de CoFe_2O_4 tomada a temperatura ambiente.

Para el caso de la ferrita de $\text{Co} - \text{Zn}$, el estudio de las propiedades magnéticas de las muestras obtenidas, en conjunto con los resultados de DRX ya vistos, permitió encontrar correlaciones entre los tamaños de las nanopartículas y los valores de coercitividad H_c permitiendo así, determinar qué condiciones experimentales resultan adecuadas para obtener partículas de tamaño nanométrico con una tendencia a favorecer

un comportamiento superparamagnético y óptima cristalinidad a temperatura ambiente. En la figura 39 se muestra la curva de magnetización para la ferrita de Co – Zn dispersada en etanol como liquido portador a diferentes concentraciones de Zn a temperatura ambiente. A partir de la curva de histéresis, se puede observar que las nanopartículas magnéticas consideradas como un monodominio presentan una tendencia al comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente característico de un material ferrimagnético blando. Teniendo en cuenta que en los sistemas cúbicos de la estructura espinela, el orden magnético se debe principalmente a un mecanismo de interacción de intercambio producido por los iones metálicos que ocupan los sitios A y B dentro de la red cristalina. La sustitución parcial con iones como el zinc, dará como resultado una ocupación preferencial de los sitios A, por lo tanto hay una reducción en la interacción de intercambio entre los sitios A y B. Por lo tanto, variando el grado de sustitución de zinc las propiedades magnéticas de las nanopartículas pueden ser variadas y como resultado se puede observar que al aumentar la concentración o la sustitución parcial de zinc el campo coercitivo H_C disminuirá así como el tamaño del cristal y de los conglomerados de nanopartículas; resultados observados a partir de las medidas de difracción de rayos X y de microscopia de fuerza atómica. En la figura 40 se muestra la variación del campo coercitivo y el tamaño medio de cristal como función de la concentración o sustitución parcial de zinc. Finalmente, se puede afirmar que los cambios en las propiedades magnéticas de las nanopartículas tales como el campo coercitivo H_C , se debe a la influencia de la estequiometría catiónica y su ocupación en los sitios específicos. En la tabla 5 se relacionan los valores de campo coercitivo, tamaño medio de cristal como función de la concentración de zinc [92 – 104].

Tabla 5. Valores de parámetro de red, tamaño de cristal y campo coercitivo en función de la concentración de zinc.

Muestra	Parámetro de red [nm]	Tamaño del cristal [nm]	Campo coercitivo [Oe] ± 0.2
CoFe ₂ O ₄	0.838 $\pm$ 0.002	11.3 $\pm$ 0.2	593
Co _{0.79} Zn _{0.21} Fe ₂ O ₄	0.839 $\pm$ 0.003	9.5 $\pm$ 0.3	30
Co _{0.56} Zn _{0.44} Fe ₂ O ₄	0.843 $\pm$ 0.001	7.0 $\pm$ 0.2	26
Co _{0.25} Zn _{0.75} Fe ₂ O ₄	0.844 $\pm$ 0.002	5.4 $\pm$ 0.2	24

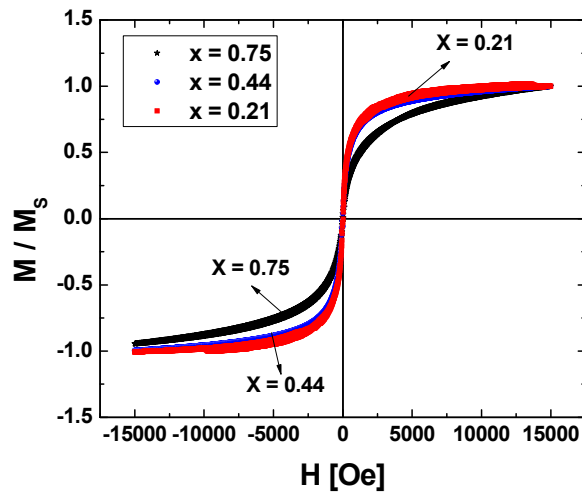


Figura 39. Curva de magnetización para el ferrofluido basado en nanopartículas de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ a temperatura ambiente.

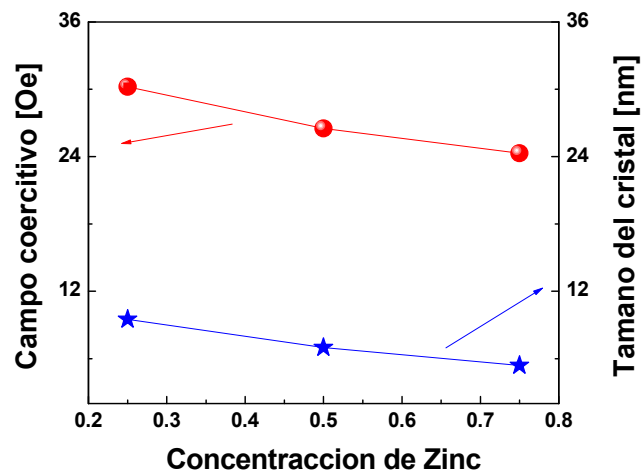


Figura 40. Campo coercitivo y tamaño del cristal como función de la concentración parcial de zinc.

6.2. Referencias

- [96] Bragg W.L. (1915) *Nature* 95: 561.
- [97] Kim Y. Il, Kim D, Lee C.S. (2003) *Physica B*. **337**: 42 – 51.
- [98] G.F.Goya and E.R. Leite (2003) *J. Phys. Condens. Matter* 15: 641-651.
- [99] W. F. J. Fontijn, P.J. van der Zaag and R. Metselaar (1999) *J. Appl. Phys.* 85(8) 5100-5105.
- [100] Ahn Y, Choi E.J, Kim E.H. (2003), *Rev. Adv. Mater. Sci.* 5: 477
- [101] V.C.Farmer (1974), “The Infrared Spectra Of Minerals” Ed. By V.C. Farmer Mineralogical Society, London, p.18.
- [102] Farmer V. C. Phil (1982) *Trans. R. Soc. Lond. A.*; 305: 609-619.
- [103] Peia W, Kumadaa H, Natusmea T, Saitoa H, Ishio S. (2007) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310: 2375–2377.
- [104] López-López M.T, Durán J.D.G, Delgado A.V, González-Caballero F. (2005) *Journal of Colloid and Interface Science* 291: 144 – 151.
- [105] Apetroaie N, Roca A, Creanga D. E. (2005) *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 7(6): 2865 – 2868.
- [106] Lacava L. M, B. Lacava M, Azevedo R. B, Lacava Z. G. M, Buske N, Tronconi A. L, Morais P. C. (2001) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 225: 79 - 83.
- [107] Butter K, Philipse A.P, Vroege G.J. (2002) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 252:101 – 103.
- [108] Ling Z; Rong He, Hong-Chen G. (2006) *Applied Surface Science* 253(5): 2611-2617.

7. CONCLUSIONES

- El método de coprecipitación química usado para la síntesis de nanopartículas magnéticas para los diferentes tipos de ferrita mostró que teniendo un control riguroso sobre los parámetros que intervienen en el proceso químico (pH, temperatura, etc.) se pueden obtener partículas de tamaño nanométrico.
- El análisis por espectroscopia de energía dispersiva de rayos x (EDS) para la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, muestra la presencia en todos los casos de Co, Zn, Fe, y O_2 para las nanopartículas magnéticas. Confirmando la relación 2:1 existente entre la concentración de hierro y la concentración de, cobalto - zinc, a medida que se sustituye el cobalto por el zinc en la ferrita.
- Las medidas de difracción de rayos X y de espectroscopia de infrarrojo permitieron determinar la presencia de la estructura espinel inversa y espinel normal características de este tipo de nanopartículas.
- El tamaño medio del cristal para las diferentes ferritas se calculo a partir de la relación de Scherrer, el cual asume que la presencia de picos anchos en el patrón de difracción se debe a la existencia de partículas muy pequeñas, en este caso de nanopartículas magnéticas. Por lo tanto, el carácter nanométrico del tamaño determinado, puede ser ideal para diversas aplicaciones tecnológicas.
- A partir de los patrones de difracción de rayos-X se logro establecer que el valor del parámetro de red de la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ incrementa, debido a la sustitución de Co por Zn ya que el radio atómico del Zn es mayor que el radio atómico del Co.
- Se estudio el efecto de la variación de los parámetros de composición (valor de x) en el comportamiento magnético del sistema $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ a temperatura ambiente. Se observo que cuando $x=0$ la muestra podría ser un

- ✚ material ferrimagnético; mientras que, si $x = 0.21$, $x = 0.44$ y $x = 0.75$, las muestras presentan una tendencia al comportamiento superparamagnético de un material.
- ✚ De otro lado, el tamaño del cristal y el valor del campo coercitivo disminuyeron al incluir el Zn en la ferrita de $\text{Co}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, lo cual se refleja en la tendencia al comportamiento superparamagnético de su curva de histéresis a temperatura ambiente, en comparación con el comportamiento ferrimagnético de las nanopartículas de CoFe_2O_4 sin hacer la sustitución de Zn. Se observa que las propiedades magnéticas son fuertemente dependientes del tamaño de partícula.
- ✚ las medidas de AFM muestran que los conglomerados tienen un diámetro promedio del orden de decenas de nanómetros, confirmando la presencia de nanopartículas. De igual forma se observa que al aumentar la concentración de zinc, el diámetro promedio de los conglomerados de nanopartículas disminuye; comportamiento similar al resultado obtenido por difracción de rayos X.
- ✚ las medidas de MFM muestran la presencia de dominios magnéticos en los conglomerados de nanopartículas, donde se visualiza franjas oscuras y brillantes correspondientes a fuerzas de atracción y repulsión magnética entre la Punta y la muestra.
- ✚ Los ferrofluidos obtenidos por el método de coprecipitación química, basados en nanopartículas magnéticas, son materiales magnéticos blandos a temperatura ambiente, con potenciales aplicaciones en el campo de la biomedicina y de la nanotecnología.

8. PERSPECTIVAS

- ✚ Realizar un estudio morfológico de todas las ferritas utilizando la microscopia electrónica de transmisión (TEM), la cual da un valor más exacto de los tamaños de partícula, y comparar con los resultados obtenidos promedio de AFM y DRX.
- ✚ Utilizar la interferometría laser para determinar propiedades magnéticas y ópticas de los ferrofluidos con diferentes tipos de nanopartículas.
- ✚ Estudiar, investigar y aplicar la parte biocompatible para estos sistemas para que de esta forma los resultados obtenidos en este trabajo sean utilizados en áreas del conocimiento como la biomedicina y la biología.
- ✚ Sintetizar y caracterizar sistemas similares como $\text{Co}_{(1-x)}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Co}_{(1-x)}\text{Pt}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Mn}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ con potenciales aplicaciones en biomedicina.