

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**NANOESTRUCTURAS HÍBRIDAS BASADAS EN CLÚSTERES DE  
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS MAGNÉTICOS Y  
CARBOXIMETIL-CELULOSA**

**POR**

**ALEJANDRO ESTRADA DE LA VEGA**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

**ENERO 2016**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**NANOESTRUCTURAS HÍBRIDAS BASADAS EN CLÚSTERES DE  
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS MAGNÉTICOS Y  
CARBOXIMETIL-CELULOSA**

**POR**

**ALEJANDRO ESTRADA DE LA VEGA**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

**ENERO 2016**

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "Nanoestructuras híbridas basadas en clústeres de nanopartículas de óxidos magnéticos y carboximetil-celulosa" realizada por el alumno Alejandro Estrada de La Vega, con número de matrícula 0938071, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en ingeniería de los Materiales.

El Comité de Tesis

Dr. Marco Antonio Garza Navarro  
Asesor

Dr. Iván Eleazar Moreno Cortez  
Revisor

Dr. Alejandro Torres Castro  
Revisor

Dr. Juan Francisco Luna Martínez  
Revisor

Dr. Daniel Sánchez Martínez  
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado

## RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se reporta el desarrollo de materiales híbridos nanoestructurados basados en nanoclústeres de nanopartículas de ferritas espinela  $MFe_2O_4$  ( $M=Fe$ , Co y Mn) estabilizados en una matriz polimérica de carboximetil celulosa (CMC). La preparación de estos materiales se logró en tres etapas, caracterizadas por: (1) la síntesis de las nanopartículas de ferritas espinela, vía descomposición térmica, y su dispersión en medio orgánico; (2) preparación de los nanoclústeres de estas nanopartículas a partir de emulsiones tipo aceite-en-agua, en la que se usó el bromuro de cetiltrimetil-amonio (CTAB) como tensoactivo; y (3) estabilización de los nanoclústeres en CMC, vía la adición de disoluciones acuosas de este polímero en dispersiones acuosas de los clústeres.

De la caracterización realizada por TEM, utilizando técnicas como campo claro, difracción de electrones y campo oscuro anular de ángulo amplio con haz de barrido, se confirmó que las nanopartículas sintetizadas presentan una estructura cristalina acorde a la reportada para la magnetita, ferrita de cobalto y ferrita de manganeso. Estas nanopartículas presentan una morfología quasi-esférica y tamaño promedio de entre 4 y 5 nm; siendo este último dependiente de la concentración del ácido oléico y oleilamina así como de las sales orgánicas usadas en su síntesis. Asimismo, la morfología de los clústeres es dependiente de la concentración del CTAB, ya que se encontró que a concentraciones cercanas a la concentración crítica micelar del surfactante CTAB (1 mM) es posible la obtención de clústeres de nanopartículas quasi-esféricos en los que existe un arreglo compacto de nanopartículas de las ferritas. Más aún, la cantidad de nanoclústeres agregados y la densidad de su arreglo en la matriz de CMC cambió en función de la relación CTAB:CMC; siendo mayor la cantidad de nanoclústeres ensamblados en la matriz de CMC al incrementarse su

contenido en peso de la CMC. De acuerdo con los resultados obtenidos por FTIR, este fenómeno está relacionado a las interacciones entre la cabeza polar del CTAB y los carboximetilos de la CMC.

Además, se encontró que las características magnéticas de los nanoclusteres obtenidos son dependientes de efectos asociados a interacciones núcleo-superficie en las nanopartículas, pero sobre todo a interacciones entre partículas agrupadas en los nanoclústeres. De acuerdo a las medidas magnéticas realizadas, a medida que el nanoclúster aumenta en tamaño y en densidad de nanopartículas agrupadas en él, la temperatura de bloqueo de la muestra lo hace; además de que el proceso asociado a dicho desbloqueo es dependiente del “vecindario” magnético en el cual las nanopartículas se relajan. Estos vecindarios se relacionan a nanopartículas no agrupadas en nanoclústeres y aquellos asociados a las nanopartículas que componen los nanoclústeres.

En consideración de lo anterior se puede concluir que mediante el uso de nanoclústeres de nanopartículas de ferritas espinela  $MFe_2O_4$  ( $M=Fe$ ,  $Co$  y  $Mn$ ) y del polisacárido CMC como matriz polimérica es posible la preparación de materiales híbridos nanoestructurados con aplicaciones potenciales en la medicina terapéutica y de diagnóstico. Más aún, los resultados obtenidos de este proyecto de investigación indican que, a diferencia de otros procesos reportados en la literatura, mediante el proceso aquí planteado es posible disminuir sustancialmente la concentración de agentes surfactantes que promueven el ensamblaje de los clústeres magnéticos.

## INTRODUCCIÓN GENERAL

El desarrollo de nanoestructuras y materiales nanoestructurados ha motivado grandes avances en la tecnología en los últimos 20 años debido a su amplia gama de aplicaciones, por ejemplo en el cuidado de la salud y el medio ambiente. En este sentido, se pueden nombrar una larga lista de investigaciones relacionadas a la preparación de dispositivos médicos terapéuticos y de diagnóstico, limpieza para sistemas de purificación de aguas, por mencionar algunos.

Recientemente, se ha hecho un gran esfuerzo para desarrollar nanoestructuras multifuncionales con propiedades magnéticas. Las investigaciones en el área de la biomedicina han involucrado desde síntesis de estructuras básicas hasta nanoestructuras complejas. Estas últimas son compuestas de diferentes materiales caracterizados por propiedades físicas y químicas peculiares, morfología, tamaño e inclusive actividad biológica. Debido a su capacidad multifuncional, estas nanoestructuras pueden desempeñar distintas “actividades” a la vez. Por ejemplo, un componente de la estructura puede usarse para reconocimiento biológico, otro componente para producción localizada de calor y provocar la muerte de células a base de un campo magnético alterante; o la entrega de fármacos a una ubicación específica en el cuerpo usando un campo externo. Más aún, se ha reportado en la literatura que los materiales desarrollados para entrega localizada de fármacos han sido fabricados a partir de la síntesis de óxidos metálicos y polímeros inteligentes en donde la liberación del medicamento se debe a una respuesta a los cambios de temperatura o pH.

Sin embargo, para su aplicación es importante tener en cuenta el control sobre las propiedades magnéticas de dichos materiales híbridos nanoestructurados, ya que es deseable que este tipo de materiales tengan

propiedades acordes con las denominadas partículas monodominio como el supermagnetismo; mismo que es dependiente del tamaño de partícula, dispersión, morfología y composición química de las especies. Debido a esto, se han sugerido distintas rutas de procesamiento para la obtención, por ejemplo, de materiales híbridos nanoestructurados basados en óxidos metálicos tales como las ferritas espinela y matrices orgánicas como el poli-alcohol vinílico, poli-estireno, poli-propileno y quitosán.

Adicionalmente, se ha documentado en la literatura especializada el uso de polímeros como la carboximetil-celulosa debido a su capacidad para estabilizar y controlar la dispersión de nanopartículas de óxidos metálicos, a través de la formación de complejos de coordinación; o mediante enlaces químicos con los cationes metálicos. Gracias a su carácter polianiónico, se pueden obtener dispersiones coloidales de agregados usando surfactantes catiónicos.

Tomando en cuenta lo mencionado, en el presente trabajo de investigación se presenta una nueva y novedosa metodología para desarrollar materiales híbridos nanoestructurados con propiedades magnéticas basados en nanoclústeres de nanopartículas de ferritas espinela  $MFe_2O_4$  ( $M=Fe$ ,  $Co$  y  $Mn$ ) estabilizadas en una matriz polimérica de carboximetil-celulosa.

## **RECONOCIMIENTOS Y AGRADECIMIENTOS**

Gracias Dios porque siempre has estado conmigo y me has soportado hasta cuando he renegado de ti. Porque cuando me he sentido desfallecer, me has tendido tu mano. Gracias por mandarme ángeles vestidos de amigos que me han brindado su apoyo.

Gracias a toda la gente que de manera directa o indirecta estuvo involucrada en el proyecto, porque todos fueron mis maestros, y de todos aprendí.

Quiero agradecer infinitamente por todas las atenciones al Dr. Marco Antonio Garza Navarro, por toda la experiencia y el aporte en la dirección de esta tesis. Gracias por los consejos acertados.

A los doctores Iván Eleazar Moreno Cortez, Daniel Sánchez Martínez, Juan Francisco Luna Martínez y Alejandro Torres Castro por su amistad y los consejos brindados además de su valiosa colaboración a lo largo de mi estancia en este proyecto de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico para la realización de mis estudios.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) por permitirme el uso de su equipo y su invaluable ayuda en este estudio.

A mis compañeros y amigos del DIMAT, con quienes compartí gratos momentos, en especial a Sofía Rodríguez por su amor y cariño incondicional. Gracias por todo...

A mis padres:

Concepción de la Vega vda. De Estrada y Ramón Estrada Santos†

Quienes me han apoyado en todo los momentos de mi vida con amor y respeto. A ustedes les debo lo que hasta ahora soy. Siempre los llevo presentes.

¡Gracias!

# ÍNDICE

Capítulo	Página
<b>1. ANTECEDENTES.....</b>	1
1.1 Introducción .....	1
1.2 Especies en Estudio.....	4
1.2.1 Ferritas Espinela.....	4
1.2.2 Estructura de la Carboximetil Celulosa.....	5
1.3 Propiedades Magnéticas de Nanopartículas.....	9
1.3.1 Principales Efectos por la Reducción del Tamaño del Cristal en Nanopartículas.....	9
1.3.2 El Superparamagnetismo (SPM).....	10
1.3.3 Efectos Superficiales en Nanopartículas Magnéticas.....	11
1.3.4 Interacciones entre Nanopartículas.....	13
1.4 Síntesis de Materiales Magnéticos Nanoestructurados.....	15
1.4.1 Síntesis de Nanopartículas de Ferritas Espinelas.....	16
1.4.1.1 Co-precipitación.....	16
1.4.1.2 Microemulsión.....	17
1.4.1.3 Descomposición Térmica.....	18
1.4.2 Síntesis de los Materiales Híbridos Nanoestructurados.....	20
1.5 Aplicaciones de Materiales Híbridos Nanoestructurados.....	22
1.6 Motivación, Hipótesis y Objetivo del Trabajo de Tesis.....	25
1.6.1 Motivación.....	25
1.6.2 Hipótesis.....	26
1.6.3 Objetivo.....	26
<b>2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	27
2.1 Introducción .....	27
2.2 Experimentación.....	28
2.2.1 Reactivos Utilizados.....	28
2.2.2 Síntesis de Nanopartículas de $MFe_2O_4$ .....	28
2.2.3 Síntesis de Nanopartículas de $MFe_2O_4$ con CTAB.....	30
2.2.4 Síntesis de MHN de $MFe_2O_4$ con CMC.....	31
2.3 Caracterización de los Materiales Híbridos Nanoestructurados $MFe_2O_4$ -CTAB-CMC.....	33
2.3.1 Técnicas de Caracterización.....	33
2.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	33
2.3.3 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR).....	34
2.3.4 Mediciones Magnéticas Estáticas.....	35
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL SISTEMA MAGNETITA.....</b>	36
3.1 Introducción .....	36
3.2 Características Cristalinas y Morfológicas.....	36

3.3 Caracterización Espectroscópica.....	41
3.4 Características Magnéticas.....	46
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL SISTEMA CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.....</b>	<b>52</b>
4.1 Introducción.....	52
4.2 Características Cristalinas y Morfológicas.....	52
4.3 Caracterización Espectroscópica.....	57
4.4 Características Magnéticas.....	61
<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL SISTEMA MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.....</b>	<b>71</b>
5.1 Introducción.....	71
5.2 Características Cristalinas y Morfológicas.....	71
5.3 Caracterización Espectroscópica.....	76
5.4 Características Magnéticas.....	81
<b>6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>88</b>
6.1 Conclusiones.....	88
6.2 Recomendaciones.....	90
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>91</b>
<b>ANEXO A. Producción científica.....</b>	<b>102</b>
<b>LISTA DE TABLAS.....</b>	<b>IV</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>V</b>

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Página</b>
1. Experimentos de muestras MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (M=Fe, Co y Mn)-CTAB.....	31
2. Experimentos de muestras MFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (M=Fe, Co y Mn)-CTAB-CMC...	32

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
1. Tamaño de organismos y biomoléculas que pueden interactuar con las partículas.....	2
2. Estructura de la magnetita.....	5
3. Estructura de la celulosa. ....	6
4. Estructura de la carboximetil-celulosa. ....	7
5. Representación esquemática de compuestos de coordinación CMC/CTAB. ....	9
6. Comportamiento de la coercitividad en sistemas de partículas en función de su tamaño. ....	11
7. Esquema de orientación de espines en nanopartículas.....	13
8. Curvas M(T) ZFC-FC de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Sílice.	15
9. Esquema de reacción para la formación de los MHN.....	22
10. Montaje del reactor para obtención de nanopartículas. ....	29
11. Esquema para la formación de clústeres y MHN. ....	32
12a. Imagen HAADF-STEM de muestra POM-01.....	37
12b. Distribución de tamaño de partícula de muestra POM-01.....	37
12c. Imagen BF de distancias interplanares de muestra POM-01....	37
12d. Patrón SAED de muestra POM-01.....	37
13a. Imagen HAADF-STEM de muestra M01SP.....	38
13b. Imagen HAADF-STEM de muestra M02SP.....	38
13c. Imagen HAADF-STEM de muestra M03SP.....	38
13d. Imagen HAADF-STEM de muestra M04SP.....	38
14a. Imagen HAADF-STEM de muestra M02SP-1:0.8.....	40
14b. Imagen HAADF-STEM de muestra M02SP-1:0.2.....	40
15a. Espectrograma de OL.....	42
15b. Espectrograma de AO.....	42
15c. Espectrograma de muestra POM-01.....	42

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
16a. Espectrograma de CTAB puro.....	43
16b. Espectrograma de muestra M01SP.....	43
16c. Espectrograma de muestra M02SP.....	43
16d. Espectrograma de muestra M03SP.....	43
16e. Espectrograma de muestra M04SP.....	43
17a. Espectrograma de muestra CTAB puro.....	45
17b. Espectrograma de muestra CMC pura. ....	45
17c. Espectrograma de muestra M02SP-1:0.8.....	45
17d. Espectrograma de muestra M02SP-1:0.2. ....	45
18. Gráfica normalizada M(H) a 1.8 K de la muestra POM-01.....	46
19. Gráfica M(T) ZFC-FC a 100 Oe de la muestra POM-01.....	47
20a. Gráfica M(T) ZFC-FC a 100 Oe de la muestra M01SP.....	49
20b. Gráfica M(T) ZFC-FC a 100 Oe de la muestra M02SP.....	49
20c. Gráfica M(T) ZFC-FC a 100 Oe de la muestra M03SP.....	49
20d. Gráfica M(T) ZFC-FC a 100 Oe de la muestra M04SP.....	49
21a. Gráfica dM/dT ZFC-FC a 100 Oe de la muestra M01SP.....	50
21b. Gráfica dM/dT ZFC-FC a 100 Oe de la muestra M02SP.....	50
21c. Gráfica dM/dT ZFC-FC a 100 Oe de la muestra M03SP.....	50
21d. Gráfica dM/dT ZFC-FC a 100 Oe de la muestra M04SP.....	50
22a. Imagen BF y patrón SAED de de muestra POCo-01.....	53
22b. Distribución de tamaño de partícula de muestra POCo-01.....	53
23a. Imagen HAADF-STEM de muestra Co01SP.....	54
23b. Imagen HAADF-STEM de muestra Co02SP.....	54
23c. Imagen HAADF-STEM de muestra Co03SP.....	54
23d. Imagen HAADF-STEM de muestra Co04SP.....	54
24a. Imagen HAADF-STEM de muestra Co02SP-1:0.8.....	56
24b. Imagen HAADF-STEM de muestra Co02SP-1:0.2.....	56
25a. Espectrograma de OL.....	58
25b. Espectrograma de AO.....	58
25c. Espectrograma de muestra POCo-01.....	58

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
26a. Espectrograma de CTAB puro.....	59
26b. Espectrograma de muestra Co01SP.....	59
26c. Espectrograma de muestra Co02SP.....	59
26d. Espectrograma de muestra Co03SP.....	59
26e. Espectrograma de muestra Co04SP.....	59
27a. Espectrograma de muestra CTAB puro.....	60
27b. Espectrograma de muestra CMC pura.....	60
27c. Espectrograma de muestra Co02SP-1:0.8.....	60
27d. Espectrograma de muestra Co02SP-1:0.2.....	60
28. Gráfica normalizada M(H) a 1.8 K de la muestra POCO-01.....	62
29a. Gráfica TRM de muestra POCO-01.....	64
29b. Gráfica TRM de muestra Co03SP.....	64
29c. Gráfica TRM de muestra Co04SP.....	64
30a. Gráfica d(TRM)/dT de curvas TRM de la muestra POCO-01.....	65
30b. Gráfica d(TRM)/dT de curvas TRM de la muestra Co03SP.....	65
30c. Gráfica d(TRM)/dT de curvas TRM de la muestra C04SP.....	65
31a. Gráfica M(T) ZFC-FC a 100 Oe de la muestra POCO-01.....	66
31b. Gráfica M(T) ZFC-FC a 100 Oe de la muestra Co03SP.....	66
31c. Gráfica M(T) ZFC-FC a 100 Oe de la muestra Co04SP.....	66
32a. Gráfica dM/dT ZFC-FC a 100 Oe de la muestra POCO-01.....	69
32b. Gráfica dM/dT ZFC-FC a 100 Oe de la muestra Co03SP.....	69
32c. Gráfica dM/dT ZFC-FC a 100 Oe de la muestra Co04SP.....	69
33a. Imagen BF y patrón SAED de de muestra POMn-01.....	72
33b. Distribución de tamaño de partícula de muestra POMn-01.....	72
34a. Imagen HAADF-STEM de muestra Mn01SP.....	73
34b. Imagen HAADF-STEM de muestra Mn02SP.....	73
34c. Imagen HAADF-STEM de muestra Mn03SP.....	73
34d. Imagen HAADF-STEM de muestra Mn04SP.....	73
35a. Imagen HAADF-STEM de muestra Mn02SP-1:0.8.....	75
35b. Imagen HAADF-STEM de muestra Mn02SP-1:0.2.....	75

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
36a. Espectrograma de OL .....	77
36b. Espectrograma de AO .....	77
36c. Espectrograma de muestra POMn-01.....	77
37a. Espectrograma de CTAB puro. ....	78
37b. Espectrograma de muestra Mn01SP.....	78
37c. Espectrograma de muestra Mn02SP.....	78
37d. Espectrograma de muestra Mn03SP.....	78
37e. Espectrograma de muestra Mn04SP.....	78
38a. Espectrograma de muestra CTAB puro.....	80
38b. Espectrograma de muestra CMC pura.....	80
38c. Espectrograma de muestra Mn02SP-1:0.8.....	80
38d. Espectrograma de muestra Mn02SP-1:0.2.....	80
39. Gráfica normalizada M(H) a 4.2 K de la muestra POMn-01.....	82
40. Gráfica M(T) ZFC-FC a 100 Oe de la muestra POMn-01.....	83
41a. Gráfica M(T) ZFC-FC a 100 Oe de la muestra Mn01SP.....	85
41b. Gráfica M(T) ZFC-FC a 100 Oe de la muestra Mn02SP.....	85
41c. Gráfica M(T) ZFC-FC a 100 Oe de la muestra Mn03SP.....	85
41d. Gráfica M(T) ZFC-FC a 100 Oe de la muestra Mn04SP.....	85
42a. Gráfica dM/dT ZFC-FC a 100 Oe de la muestra Mn01SP.....	86
42b. Gráfica dM/dT ZFC-FC a 100 Oe de la muestra Mn02SP.....	86
42c. Gráfica dM/dT ZFC-FC a 100 Oe de la muestra Mn03SP.....	86
42d. Gráfica dM/dT ZFC-FC a 100 Oe de la muestra Mn04SP.....	86

# **Capítulo 1**

## **Antecedentes**

### **1.1 Introducción**

La nanotecnología es un área interdisciplinaria que involucra a la biología, la química, la física y la ingeniería entre otras disciplinas. En la última década ha tenido un gran desarrollo por la aplicación de materiales a nivel nanométrico (menor de 100 nm), ya que aportan propiedades biológicas, físicas y químicas muy distintas a las del material en bulto [1-3]. Entre los nanomateriales se encuentran las nanopartículas (NPs), clústeres de nanopartículas (NCS), nanotubos, películas delgadas, etc.

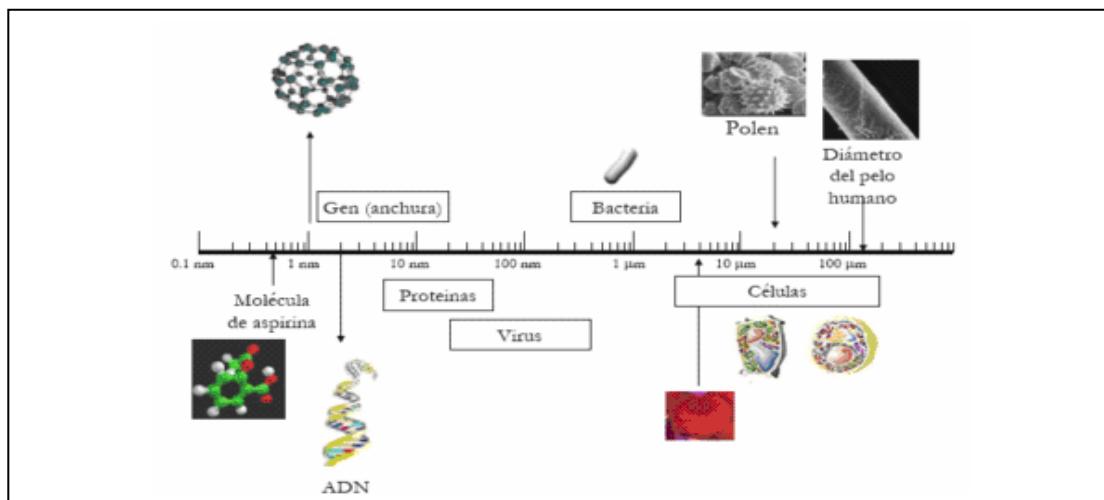
Algunas propiedades de materiales a nivel nanométrico suelen ser distintas a materiales de tamaño macroscópico, como se mencionó anteriormente. Por ejemplo, en las partículas magnéticas, la reducción de volumen conlleva a un cambio de comportamiento magnético del material, ya que pasa de ser ferro o ferrimagnético a superparamagnético donde, por efecto de la energía térmica, el momento magnético de cada partícula fluctúa de dirección siendo el momento magnético neto igual a cero [4-6].

Las NPs magnéticas son de gran interés ya que cuentan con una amplia gama de aplicaciones como son los fluidos magnéticos, almacenamiento de datos, catálisis y diversas aplicaciones biológicas. En esta última área, en las aplicaciones biomédicas se utilizan las NPs magnéticas, por ejemplo de óxido de hierro (magnetita o maghemita), para bioseparación magnética y detección de entidades biológicas (células, proteínas, ácidos nucleicos, enzimas, bacterias, virus, etc.); en el diagnóstico clínico y terapéutico (imágenes de resonancia magnética e hipertermia); entrega localizada de medicamento; y

para marcaje biológico. No obstante, el control del tamaño, forma y estabilidad de las NPs en un disolvente adecuado para algunas de estas aplicaciones es un desafío tecnológico [7-9].

En las NPs magnéticas se destaca el uso del hierro en forma de óxido, porque presenta las siguientes características [10]:

- Fácilmente metabolizado dentro del cuerpo.
- Las partículas presentan tamaños comparables al de las proteínas, células, virus y ADN (véase **Figura 1**).
- Se podría funcionalizar su superficie para unir biomoléculas de interés.
- Presentan un elevado momento magnético.



**Figura 1.** Tamaño de los organismos y biomoléculas que pueden interactuar con las partículas.

Uno de los principales requisitos para que las NPs magnéticas tengan aplicaciones biomédicas son la biocompatibilidad y biodegradabilidad, así como estabilidad a largo plazo; pero uno de los inconvenientes es el transporte preciso y localización de las partículas sobre un objetivo en el cuerpo humano, ya que las NPs que no alcanzan el órgano de interés son desechadas de la circulación; por lo tanto, se necesita una alta

susceptibilidad magnética para un “enriquecimiento” magnético efectivo en el área a atacar [11].

Las NPs magnéticas de óxido de hierro constituyen en la actualidad uno de los sistemas más prometedores dentro del campo de la biomedicina. Por ejemplo, se ha propuesto la preparación de suspensiones coloidales a base de arreglos nanoestructurados de partículas de magnetita para entrega localizada de medicamentos como terapia anticancerígena; abarcando desde la síntesis de partículas monodispersas hasta la evaluación concreta en la liberación de fármacos [12]. Para ello se propone la síntesis de materiales híbridos nanoestructurados (MHN), es decir la modificación estructural de las NPs de óxido de hierro con biopolímeros para facilitar la compatibilidad biológica.

Un material híbrido es un compósito que consiste de dos constituyentes a nivel molecular o nanométrico. Comúnmente los componentes tienen naturaleza orgánica e inorgánica. Así, estos difieren de los compósitos tradicionales donde los constituyentes son a escala macroscópica (micrómetros o milímetros). Estos materiales pueden ser clasificados basados en las posibles interacciones que conectan las especies orgánicas e inorgánicas como [12]:

- **Clase 1.-** aquellos que muestran interacciones débiles entre las dos fases como puente de hidrógeno, Van Der Waals o interacciones electrostáticas débiles.
- **Clase 2.-** aquellos que muestran fuertes interacciones químicas entre los componentes como los enlaces covalentes.

Algunos de los más importantes MHN que han sido desarrollados son aquellos que presentan propiedades magnéticas medibles [13]. Una de las

áreas que más ha tenido relevancia de los MHN con propiedades magnéticas es la biomédica en cuanto al diagnóstico, terapia o teragnóstico del tratamiento de enfermedades como el cáncer. En este rubro, se han reportado materiales que presentan múltiples aplicaciones en una misma nanoestructura biocompatible; tal como lo reportan B. Sivacumar y colaboradores, quienes llevaron acabo la entrega inteligente de fármacos y la inducción de hipertermia usando MHN [14].

## 1.2 Especies en Estudio

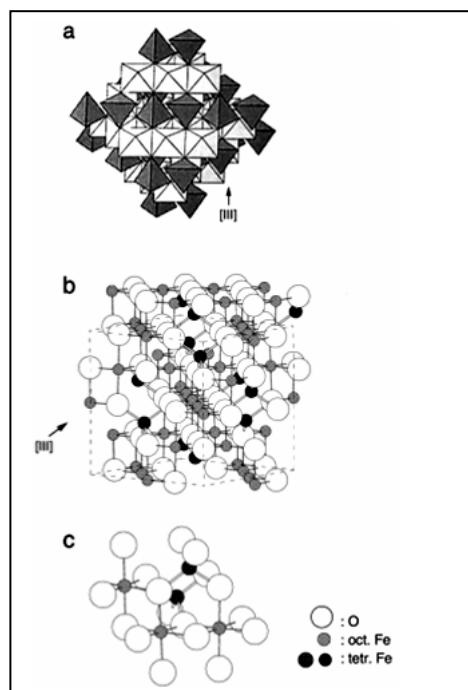
### 1.2.1 Ferritas Espinela

La estructura espinela es derivada del mineral aluminato de magnesio ( $MgAl_2O_4$ ). De manera similar, las espinelas magnéticas tienen como fórmula general  $MAI_2O_4$ , donde M es un catión metálico divalente, y el catión Al(III) es remplazado por el catión Fe(III). Algunas espinelas son  $Fe_3O_4$ ,  $CoFe_2O_4$  y  $MnFe_2O_4$ . Por ejemplo la magnetita,  $Fe_3O_4$ , es un mineral ferrimagnético de color negro cuya celda unidad se encuentra compuesta de 8 unidades fórmula. Su fórmula es del tipo  $Y[XY]O_4$ , en donde X = Fe(II), Co(II) o Mn(II) Y = Fe(III), y los corchetes denotan sitios octaédricos. Lo anterior significa que los iones férricos, Fe(III), se encuentran distribuidos tanto en sitios octaédricos como tetraédricos; mientras que los iones ferrosos, Fe(II), se encuentran en sitios octaédricos. Esto puede describirse de la siguiente manera [12,15]:

- Los sitios tetraédricos (A) son ocupados en su totalidad por cationes Fe (III). Los lugares tetraédricos ocupados por estos iones son 8 de 64 disponibles por celda unidad.
- Los sitios octaédricos (B) son ocupados en su mitad por cationes Fe(II) y el resto por cationes Fe(III). Los lugares octaédricos ocupados

por ambos tipos de iones son solo 16 de los 32 disponibles por celda unidad.

La magnetita presenta una estructura de tipo espinela inversa (véase **Figura 2**). La magnetita es frecuentemente no estequiométrica, lo cual indica que tiene una deficiencia del catión Fe(III). En la magnetita estequiométrica  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)} = 0.5$ . El hierro divalente puede ser parcial o completamente remplazado por otros iones divalentes agregando iones externos dentro de la estructura.



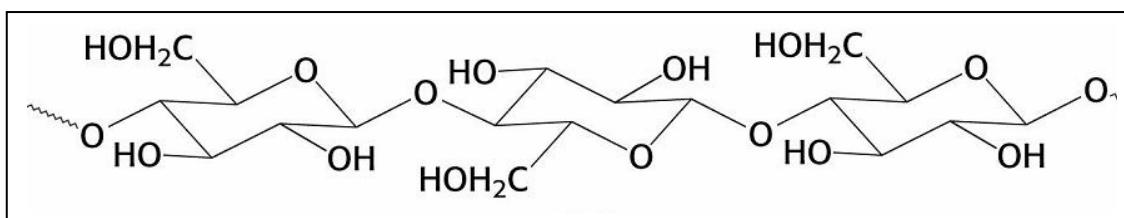
**Figura 2.** Estructura de la magnetita.

### 1.2.2 Estructura de la Carboximetil Celulosa

En virtud de que las potenciales aplicaciones de los MHN antes mencionados sean en la medicina terapéutica y de diagnóstico, el uso de polímeros insolubles en medios acuosos es limitado, ya que en este caso es

mandatario que los materiales resultantes de la síntesis sean sujetos a un tratamiento superficial que los haga estables en medio acuoso. En su lugar, muchos autores han recomendado el uso de polímeros inteligentes y solubles en agua como matriz para la síntesis de MHN; dada la versatilidad de su respuesta a cambios en temperatura y pH. En este caso, se ha reportado el uso de polisacáridos para la síntesis de MHN, como lo son el alginato de sodio [16], dextrano [17], carboximetil-dextrano [18], quitosán [18,19], carboximetil-quitosán [13,20] y CMC [21,22], entre otros.

Los polisacáridos son carbohidratos que se pueden hidrolizar, dando repetidas unidades de monosacáridos. Estos son polímeros naturales (biopolímeros) de los carbohidratos. Dentro de los polisacáridos se encuentra la celulosa (polímero de la glucosa), la cual es la sustancia orgánica más abundante en el mundo. Es un polímero de unión glicosídica  $\beta$  - 1, 4' de la D – glucosa, debido que el carbono anomérico (dependiendo del lado del grupo carbonilo protonado) se encuentra en la posición cis con respecto al CH<sub>2</sub>OH. Este carbono se identifica fácilmente ya que es el único átomo de carbono que va enlazado a dos oxígenos. Su nombre sistemático es poli – (1,4' – O -  $\beta$  - D glucopiranósido) [23]. En la **Figura 3** puede observarse la estructura de la celulosa.

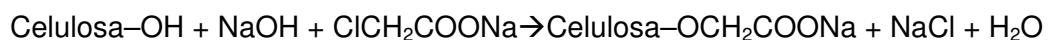


**Figura 3.** Estructura de la celulosa.

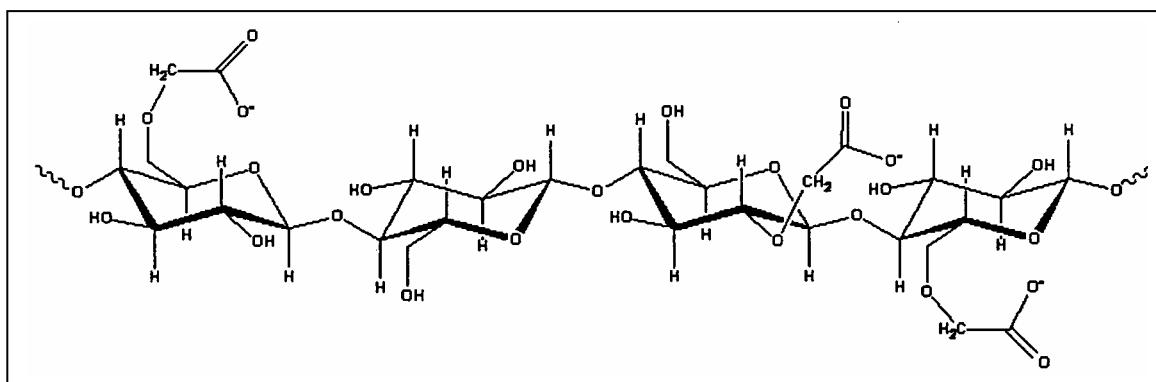
La carboximetil celulosa de sodio (CMC) es un derivado hidrosoluble del polisacárido celulosa y uno de los ésteres celulósicos más utilizados. La

CMC con un grado de sustitución (DS) entre 0.5 y 0.8 se usa en detergentes y como apresto textil. Los productos con DS más alto se usan como espesantes y en composiciones de lodos de perforación. El grado de sustitución se reporta comúnmente en términos de la cantidad promedio de grupos carboximetilo por unidad repetitiva del polímero.

La CMC se obtiene por la reacción de la celulosa sódica (producto de la reacción de celulosa e hidróxido sódico) y el ácido cloroacético de la siguiente manera [24]:



En la **Figura 4** se muestra la estructura de la carboximetil celulosa.

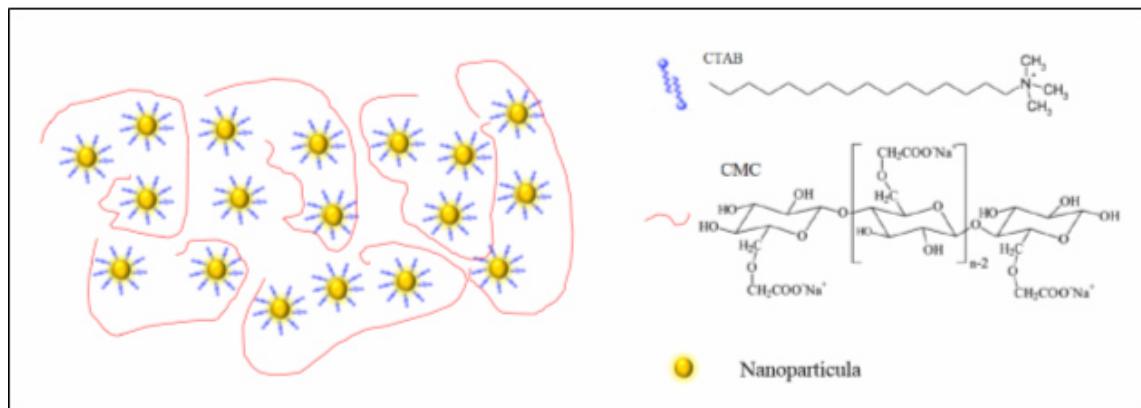


**Figura 4.** Estructura molecular de la carboximetil celulosa.

La carboximetil celulosa cuenta con un carácter polielectrolítico debido a la presencia de grupos débilmente acidificados. A un pH de 4 se comporta como un polianión [25]. En la literatura, es posible encontrar sugerencias en cuanto al uso de la CMC para formar complejos de coordinación; esto ocurre en medios acuosos con metales de transición a partir de una reacción de desplazamiento y reemplazo del catión  $\text{Na}^+$ . Esta característica ha sido útil para la síntesis de MHN basados en CMC y nanoestructuras de cobre ( $\text{Cu}$ ),

hierro (Fe) o plata (Ag), partiendo de los complejos de coordinación entre CMC y los cationes metálicos en cuestión [26-29]; toda vez que los cationes metálicos, en cada caso, son reducidos de manera *in situ* a fin de controlar el tamaño, dispersión y morfología de las nanoestructuras resultantes, a partir de variables como el DS de la CMC y la relación molar CMC: Metal.

Debido al carácter polielectrolítico de la CMC, es factible la preparación de dispersiones coloidales de micro/nanopartículas de CMC, mediante la adición de moléculas de surfactantes iónicos a disoluciones acuosas del polisacárido. Esto ocurre de la siguiente manera. Si a una disolución acuosa de CMC, con pH mayor a 4, se le añade una disolución de un surfactante catiónico, se pueden enumerar tres concentraciones críticas C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> y C<sub>3</sub> del surfactante en el sistema [30]: la concentración C<sub>1</sub> es referida como la concentración a la cual la interacción entre las cadenas del surfactante y del polielectrolito comienza; mientras que C<sub>2</sub> es considerada la concentración cuando el polímero se encuentra saturado de surfactante. Si en este punto se incrementa la concentración hacia C<sub>3</sub>, las moléculas de surfactante ya no se ligarán al polímero, pero si disminuirán la tensión superficial del sistema, favoreciendo la formación de micelas. Estas micelas pueden adsorberse en las cadenas del polielectrolito, formando así agregados de cadenas poliméricas sobre las micelas adsorbidas. La formación de dichos agregados depende de la capacidad de las cadenas de ambos, polielectrolito y surfactante, de interactuar y formar complejos. La **Figura 5** muestra una representación esquemática de este fenómeno, reportada para un sistema compuesto por CMC y el surfactante catiónico CTAB [30].



**Figura 5.** Representación esquemática de compuestos de coordinación CMC/CTAB.

### **1.3 Propiedades Magnéticas de Nanopartículas.**

La principal motivación del desarrollo de MHN es el que sus propiedades magnéticas pueden diferir sustancialmente de las mostradas por las ferritas espinela en bullo.

### **1.3.1 Principales Efectos por la Reducción del Tamaño del Cristal en Nanopartículas.**

- Reducción en la cantidad de dominios magnéticos a uno solo (partículas monodominio).
  - Incremento de la dependencia de fenómenos superficiales sobre sus propiedades magnéticas.
  - Incremento de la sensibilidad del orden magnético a la temperatura.

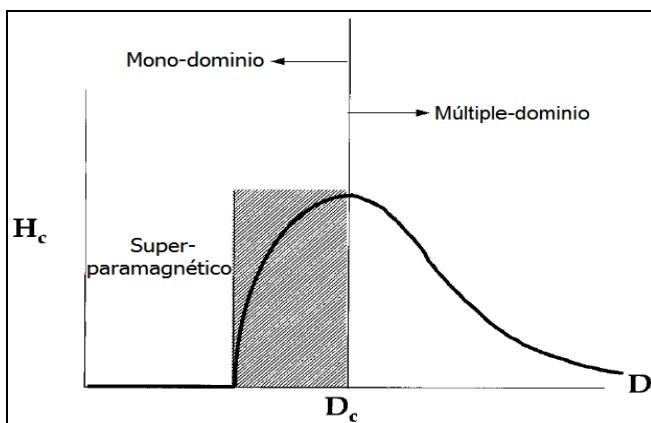
En el siguiente apartado se describirán las características magnéticas reportadas para las NPs así como también del efecto de la nanoestructura de la matriz polimérica.

### 1.3.2 El Superparamagnetismo (SPM).

Los momentos magnéticos (Mmag) de los materiales ferromagnéticos (FOM) en bulto se encuentran “organizados” en zonas denominadas dominios magnéticos (DOM). Estos DOM agrupan Mmag que están alineados de manera paralela, y están separados de otros similares por paredes (tipo Bloch o Néel) con un ancho característico, siendo la energía magnetostática la responsable de la creación de los DOM [31]. No obstante, a medida que el tamaño de cristal disminuye hacia un diámetro crítico ( $D_c$ ), la formación de paredes de DOM no es favorable. Esto limita el ordenamiento de los Mmag del cristal o partícula a un solo dominio [4]. El cambio en la orientación de los Mmag de este tipo de materiales “granulados” ocurre a través de la coherente rotación de los Mmag de cada cristal. Esta situación incrementa su coercitividad ( $H_c$ ), incluso por encima de lo esperado para este mismo material en su forma en bulto [32].

Sin embargo, si el tamaño de partícula continua disminuyendo por debajo del  $D_c$ , la  $H_c$  puede llegar a un valor de cero, como se aprecia en la **Figura 6**. Esto reduce las características propias de histéresis del orden FOM. En materiales nanoestructurados, la perdida de  $H_c$  puede ocurrir a temperaturas menores de la temperatura de Curie ( $T_c$ ) reportada para el material en bulto. La pérdida de  $H_c$  es debida a la reducción del cristal, ya que se disminuye la barrera energética que mantiene estable la reorientación de sus Mmag; y comienza a ser cercana a la energía térmica aún a temperaturas por encima de  $T_c$  del material en bulto. Así, las vibraciones térmicas inducidas al material provocarán la fluctuación de sus Mmag, haciendo que la magnetización de los cristales del material “salten” rápidamente entre distintos estados metaestables. Cuando dichos “saltos” ocurren en intervalos de tiempo inferiores al tiempo de respuesta del equipo con que se miden las propiedades magnéticas del material, se dice que este

se encuentra bajo el régimen SPM; en virtud de que el material exhibe una respuesta magnética análoga al de un paramagneto convencional [4,32]. La temperatura por encima de la que este régimen da inicio se denomina temperatura de bloqueo ( $T_B$ ).



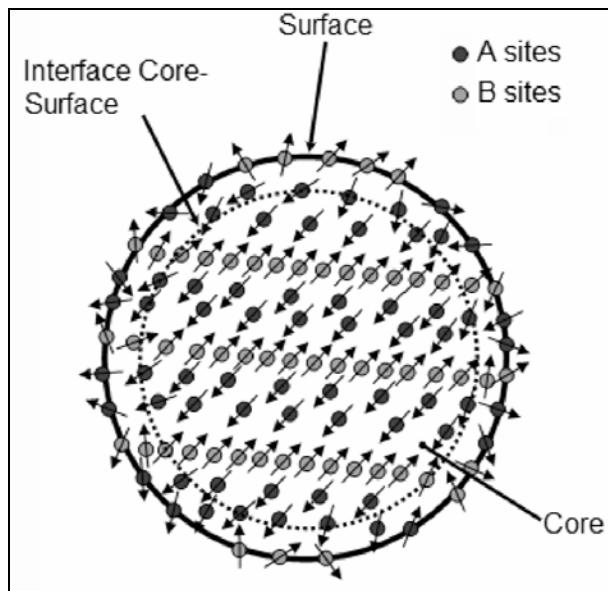
**Figura 6.** Ilustración cualitativa del comportamiento de la coercitividad en sistemas de partículas ultrafinas en función del cambio en su tamaño [4].

### 1.3.3 Efectos Superficiales en Nanopartículas Magnéticas

Como se ha señalado en la literatura, en la superficie de los nanocristales se encuentra un número considerable de átomos [33]. En este sentido, la idea de un mono-dominio magnético formado por el alineamiento paralelo de todos los momentos magnéticos al interior de las nanopartículas no es del todo correcta; ya que existen espines superficiales desorientados [33]. Este “orden” ocurre particularmente en las NPs de óxidos metálicos, dado que la orientación paralela o antiparalela de sus espines depende de la distribución y coordinación de los cationes en su estructura cristalina. Por lo

tanto, la ruptura de enlaces, defectos superficiales, coordinación incompleta, desestabilizarán el “orden” FOM en este tipo de NPs.

Se ha reportado que la magnetización en las NPs no es uniforme, siendo los espines superficiales los que menos contribuyen en la magnetización de las NPs [33]. Además, se han realizado distintos estudios donde se modela el perfil de magnetización, y algunos sugieren que los espines superficiales no contribuyen en la magnetización de las NPs [34]. Otras aproximaciones sugieren que los espines superficiales tienen una inclinación aleatoria, debido a la coordinación incompleta de los cationes en la estructura cristalina de las NPs [35]. De acuerdo a este modelo, el orden magnético en las NPs se caracteriza por tener un núcleo con espines alineados de forma co-lineal, y una superficie con espines alineados aleatoriamente con respecto a los del núcleo. Esta alineación aleatoria no es necesariamente co-lineal con respecto a los espines en el núcleo o entre aquellos en la superficie [33]. La **Figura 7** esquematiza este modelo [36]. Este modelo es el más aceptado para describir el orden magnético en NPs de óxidos metálicos, ya que ha sido validado experimentalmente para nanoestructuras como la maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), y para ferritas espinela de níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) y cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ), usando técnicas como la espectroscopía Mössbauer [35], la dispersión inelástica y polarizada de neutrones [37,38] y resonancia ferromagnética [39].



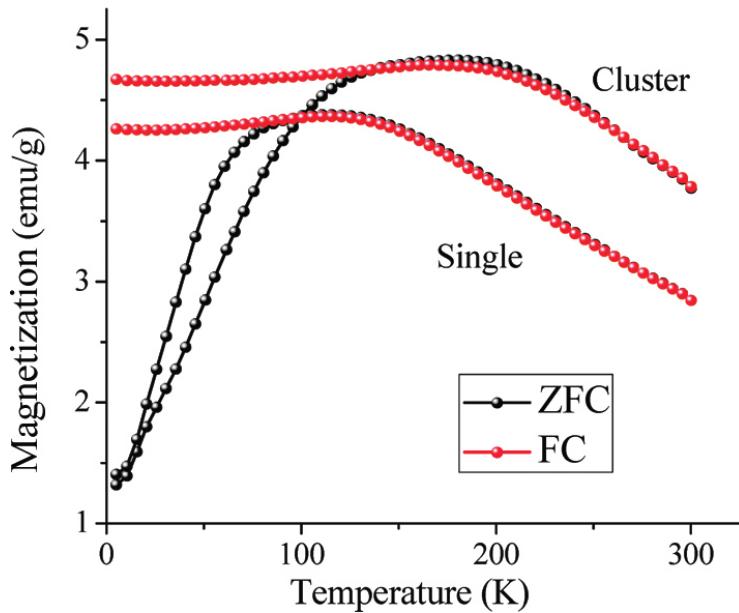
**Figura 7.** Representación esquemática de las orientaciones de los espines en NPs [36].

### 1.3.4 Interacciones entre Nanopartículas

Estas interacciones son características extrañas que dominan la respuesta magnética de los materiales nanoestructurados ya que pueden provocar un estado de “bloqueo” cooperativo en la respuesta magnética de un material nanoestructurado. Además, estas restringen la relajación individual de los Mmag de cada nanoestructura a una orientación preferencial, de acuerdo al tipo de arreglo en que éstas se encuentren ensambladas. Se ha sugerido que las interacciones entre las nanoestructuras pueden ser de tipo dipolo-dipolo, entre NPs que no están en contacto, y de intercambio a través de la interfase de NPs en contacto [33].

Por ejemplo, se ha reportado variación en las características de bloqueo/des-bloqueo de sistemas de NPs de magnetita, cuando éstas se

hallan dispersas (separadas entre sí, sin interacción medible) y ensambladas en nanoclústeres (NCS) [40]. Estos NCS son MHN compuestos de NPs ensambladas en una matriz de sílice. La **Figura 8** muestra el cambio en la respuesta de magnetización en función de la temperatura, obtenida de las NPs dispersas y de NPs ensambladas en el MHN. Como se observa, el máximo de la curva por medio de la técnica de enfriamiento de cero campo aplicado (ZFC, por sus siglas en inglés), atribuido normalmente a  $T_B$ , del MHN se “corre” al menos 70 K por encima del registrado para las NPs dispersas. Este corrimiento demuestra que el desbloqueo de las NPs ensambladas en el MHN está dominado por las interacciones entre ellas. Estas interacciones bloquean la respuesta térmica del MHN a una relajación cooperativa. De acuerdo a este reporte, la interacción dominante es de tipo dipolo-dipolo [40]. Este fenómeno también ha sido observado en MHN basados en NPs ensambladas en matrices de complejos de coordinación CMC/CTAB; en donde, se ha demostrado que dependiendo de la densidad del arreglo de NPs ensambladas en la matriz, la respuesta magnética de las NPs puede modularse [22]. Esta respuesta puede estar dominada por interacciones de tipo dipolo-dipolo o de intercambio entre NPs, y ser de naturaleza desmagnetizante, como los FOM convencionales, o magnetizante.



**Figura 8.** Curvas de enfriamiento de la magnetización en función de la temperatura a cero campo aplicado (ZFC) y con campo aplicado (FC) obtenidas de un sistema de NPs de magnetita dispersas (single) y ensambladas en una matriz de sílice [40].

## 1.4 Síntesis de Materiales Magnéticos Nanoestructurados

Debido a las interesantes propiedades de los materiales magnéticos y su potencial aplicación en el área biomédica, en la literatura se ha propuesto la formación de estructuras tipo núcleo-coraza (core-shell) de NPs magnéticas, estabilizadas con surfactante; en donde las NPs actúan como núcleo y el biopolímero CMC como coraza [11].

A continuación se presentan diferentes metodologías reportadas para la preparación de nanopartículas de ferritas espinelas y de los materiales híbridos nanoestructurados resultantes de estas y el biopolímero CMC.

## **1.4.1 Síntesis de Nanopartículas de Ferritas Espinelas**

### **1.4.1.1 Co-precipitación**

La síntesis de NPs por co-precipitación involucra un proceso en el que a una disolución de sales inorgánicas le es adicionado una disolución de algún álcali, con la finalidad de precipitar de manera conjunta los cationes en disolución. Se ha reportado que la síntesis de MHN se logra combinando esta ruta con la de polimerización de matrices como el poli(alcohol-vinílico), poliestireno y algunos de sus co-polímeros como el poli[estiren-b-(etilen-co-butilen)-b-estireno)], poli-propileno, CMPO y TBP, entre otros; o a partir de la co-precipitación de cationes metálicos en disoluciones sólidas poliméricas de biopolímeros como el quitosán y la carboximetil-celulosa (CMC); de donde se han obtenido MHN basados en NPs de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) [41-43], manganeso ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) [42], magnesio ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) [42], magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [21,44] y maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [21,45].

Además, se han preparado vehículos de entrega localizada de fármacos y agentes de contraste para imágenes por resonancia magnética (IRM), a partir de MHN sintetizados por co-precipitación. En este caso, se ha documentado la preparación de MHN basados en NPs de magnetita recubiertas de complejos de montmorillonita/N-(carboxiacil)/quitosán, por una ruta que involucra: (1) la síntesis de las NPs por co-precipitación; (2) funcionalización de la superficie de las NPs con quitosán; (3) funcionalización del quitosán con N-(carboxiacil); (4) formación de complejo montmorillonita/N-(carboxiacil)/quitosán; y (5) cargado de fármaco paracetamol [19].

Usando también la ruta de co-precipitación para la síntesis de NPs, se ha reportado el desarrollo de MHN pH-sensitivos, que se usan como sondas

multimodales contraste-IRM/inductores-hipertermia. Estos MHN se basan en NPs de magnetita y polietilenglicol (PEG), y se han sintetizado por una ruta de tres pasos: (1) síntesis de NPs; (2) funcionalización de NPs con el fármaco anti-tumoral dexorrubicina (DOX); y (3) recubrimiento de NPs con PEG a través de ligandos acilhidrazona pH-sensitivos [46].

#### **1.4.1.2 Microemulsión**

La síntesis de NPs por el método de microemulsión se enfoca a limitar su nucleación y el crecimiento, confinando la reacción al interior de micelas. Al interior de estas micelas se confinan pequeños volúmenes de una fase orgánica o acuosa, que se hallan dispersos en una disolución de características disimilares (orgánica o acuosa). La formación de estas micelas se logra usando surfactantes anfifílicos que son capaces de compatibilizar disoluciones acuosas en orgánicas, o viceversa, preparando así una emulsión. La emulsificación del medio disimilar ocurre cuando la concentración del surfactante excede el límite conocido como concentración crítica micelar (ccm).

Esta metodología se ha usado en la preparación de NPs de ferritas de cobalto [47-52], manganeso [52-55] y magnesio [56], en microemulsiones de micelas inversas (agua-en-aceite), usando surfactantes como el sulfato de sodio (NaDS), bis sulfosuccinato de 2-etilhexilo (AOT), bromuro de cetiltrimetil-amonio (CTAB), el dodecilbencen-sulfato de sodio (NaDBS) y Triton-X. Así también, se ha reportado la síntesis de NPs de cobalto en microemulsiones de micelas normales (aceite-en-agua), a partir de disoluciones de cloruro de Fe(II) y acetato de Co(II), o nitratos de Fe(II) y Co(II), utilizando NaDS como surfactante [56-59].

En algunas de estas aproximaciones se ha logrado la síntesis de MHN basados en NPs núcleo/coraza (core/shell), de NPs como ferrita de cobalto; a partir de una ruta que involucra la síntesis de las NPs en microemulsión, y posterior recubrimiento superficial con una coraza de sílica [24]. Así también, se ha reportado la síntesis de este tipo de materiales, basados en NPs de magnetita dispersas en microesferas de poliestireno. La preparación de este material híbrido se logró a partir de una ruta de dos pasos, que involucró: (1) la síntesis de las NPs a través de la metodología de co-precipitación; y (2) su dispersión en una disolución orgánica de estireno, para su posterior polimerización. La dispersión de las NPs en el medio orgánico se realizó a través de la preparación de una microemulsión tipo aceite-en-agua, usando el NaDBS como surfactante [60].

#### **1.4.1.3 Descomposición Térmica.**

En esta metodología, sales orgánicas de metales de transición son disueltas en un medio orgánico en presencia de dioles/polioles y agentes surfactantes, como el ácido oleico (AO), y la reacción de síntesis tiene lugar a temperaturas cercanas a la ebullición del disolvente usado. Debido a la alta temperatura, los precursores son descompuestos, lo cual da lugar a la formación de nanopartículas, cuyo tamaño y morfología pueden controlarse ajustando variables como la concentración de precursores y velocidad de calentamiento de la reacción [61, 62].

Esta metodología de síntesis se ha empleado en la preparación de NPs de cobalto y magnetita, a partir de sales orgánicas como acetil-acetonatos (acac) de Fe(III) y Co(II); surfactantes como la oleilamina (OL) y AO; y dioles como el 1, 2-hexadecanodiol (HDD) y el dietilen-glicol

[40,61,63]. Así también, se ha logrado la síntesis de clústeres de nanopartículas (NCS) de NPs de cobalto y magnetita, cuya principal característica es su relativamente alta estabilidad en medio acuoso, gracias al uso de surfactantes catiónicos como el CTAB. Estas nanoestructuras se prepararon a través de una metodología de dos pasos, a saber: (1) síntesis de NPs por la metodología de descomposición térmica; (2) preparación de los NCS, vía microemulsión aceite-en-agua [40] Se ha reportado que dichos clústeres son susceptibles de recubrirse con polisacáridos como la CMC, a fin de mejorar su estabilidad en medio acuoso, y posteriormente funcionalizarse con drogas, para usarse con vehículos de entrega de fármaco; o incluso para usarse como inductores de hipertermia [40,64]

Por ejemplo el trabajo reportado por Gómez y colaboradores en el 2009 [12] en donde llevan a cabo la modificación superficial de las nanopartículas de magnetita variando la concentración de surfactantes como el ácido oléico y la oleilamina, dando diferentes morfologías tales como cuasi – esféricas, cúbicas, etc. Además se explica el mecanismo de nucleación y crecimiento de las NPs, en donde el crecimiento de las mismas se atribuye al tiempo de reacción. Adicional a esto, se llevó a cabo un diseño de transporte de liberación de fármacos por medio del pH usando un fármaco como la citoquina

La metodología de descomposición térmica, en comparación con las otras rutas de síntesis, presenta las siguientes ventajas:

- La superficie de las nanopartículas sintetizadas son recubiertas por los ligandos hidrofílicos de poliol, y en consecuencia, se pueden dispersar fácilmente en medios acuosos y otros solventes polares.
- La temperatura elevada del sistema favorece la formación de partículas con alta cristalinidad y, en consecuencia, notables

propiedades magnéticas

- La distribución de tamaños de las nanopartículas es más estrecha que la de aquellas producidas por otras rutas reportadas en la literatura.

#### **1.4.2 Síntesis de los Materiales Híbridos Nanoestructurados.**

Para la preparación de los MHN, el uso de surfactantes catiónicos estabilizadores de la nanopartícula, facilita la incorporación de los polisacáridos, particularmente la CMC, ya que como se mencionó anteriormente, la CMC es susceptible a formar complejos CMC/CTAB [25]; además que los clústeres pueden presentar propiedades magnéticas colectivas, que las NPs individuales no. Otra característica es que los surfactantes catiónicos, ayudan a la transferencia de las NPs de fases orgánicas a acuosas [40]

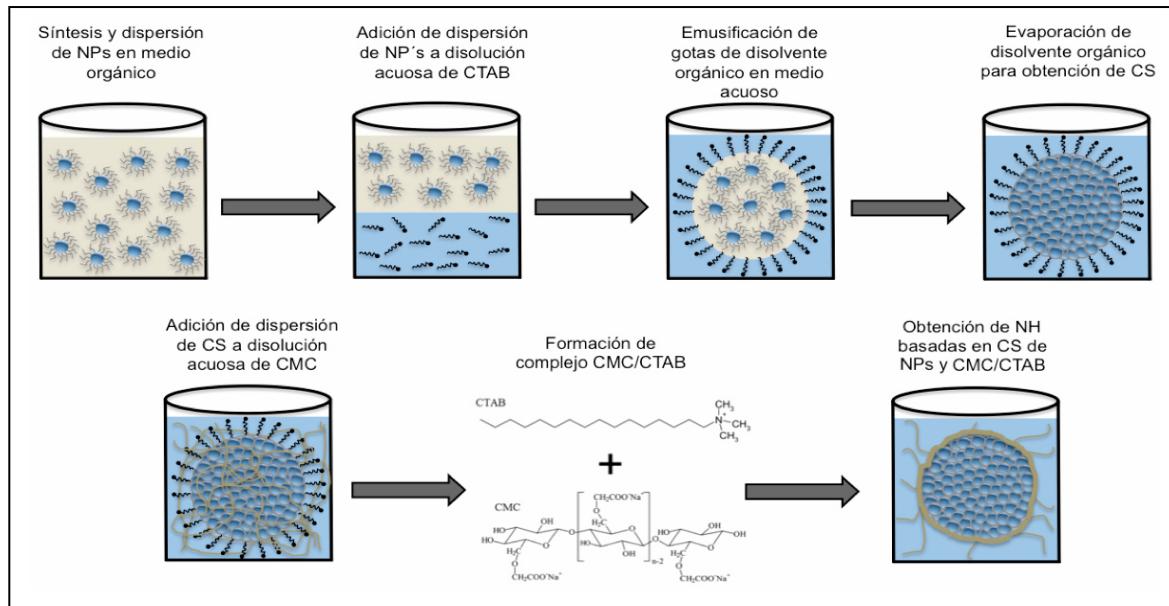
La formación de agregados de NPs/CTAB, con la finalidad de estabilizar nanopartículas ha sido reportada por diferentes métodos como el one pot [22] o por ultrasonido [40,65]. El método por ultrasonido, presenta la ventaja de utilizar la mínima cantidad de disolvente, además de reducir tiempos de reacción.

Por ejemplo el trabajo reportado por Qiu y colaboradores que en el 2010 prepararon clústeres metálicos magnéticos y semiconductores de nanopartículas de magnetita (preparadas previamente por el método del poliol) y las estabilizaron mediante ultrasonido con CTAB [40]

Según se documenta en la literatura, la síntesis de MHN es comúnmente llevada a cabo a partir de la dispersión de nanoestructuras (previamente sintetizadas y estabilizadas en medios orgánicos o acuosos) en medios en que las matrices, orgánicas o inorgánicas, se hallan dispersas; o en el caso de polímeros, durante su reacción de polimerización. Esto sugiere que la preparación de MHN se logra a partir de rutas que involucran varios pasos; y que pueden lograrse a través de diferentes metodologías.

Específicamente, la síntesis de MHN magnéticos basados en NPs de ferritas espinela se ha realizado siguiendo metodologías como la coprecipitación, microemulsión, descomposición térmica, entre otras; para posteriormente dispersarlas en matrices poliméricas para su ensamblaje así como estabilización [12,44,66-69].

Además de la formación de clústeres, también se ha reportado la formación de estructuras tipo core-shell (agregados de nanopartículas embebidas en matrices poliméricas) mediante ultrasonido [70]. En la **Figura 9**, se puede observar el esquema de reacción que se llevó a cabo para la formación de MHN, en este trabajo de investigación.



**Figura 9.** Esquema de reacción para la formación de los MHN.

## 1.5 Aplicaciones de Materiales Híbridos Nanoestructurados

La importancia en el avance en los últimos años de la nanotecnología, radica que se han desarrollado materiales versátiles para resolver problemas, mejorar y facilitar las actividades de la sociedad. Por ejemplo en el área de la electrónica, construcción, medio ambiental, biomédica, etc. Dentro de los nanomateriales, el desarrollo de los MHN, ha incrementado en el uso de dispositivos para diagnóstico y terapia médica, purificación de agua, celdas solares y electroquímicas, etc [70-73].

Los MHN, dentro de la biomedicina, se han aplicado en el desarrollo de agentes de contraste para resonancia magnética, inductores de hipertermia, vehículos para la liberación inteligente de fármacos e ingeniería de tejidos [70-75].

En la literatura es posible encontrar diversas rutas sintéticas para la obtención de dispersiones coloidales de NPs en medios acuosos, en donde los mencionados “nano-inductores”, comúnmente nanoestructuras de óxidos metálicos, se encuentran estabilizados en medios acuosos u orgánicos, gracias al uso de surfactantes o matrices poliméricas.

En la terapia para el combate del cáncer, se han diseñado materiales alternos y menos agresivos. Este tipo de sistemas son capaces de disipar calor cuando se hallan sujetos a un campo magnético alterante, por lo cual, si se disponen en las inmediaciones de tejidos cancerígenos, éstos pueden ser quemados por el incremento localizado de la temperatura [76].

Por ejemplo en aplicaciones de terapia contra el cáncer, en el trabajo reportado por Hergt y colaboradores [76], que en el 2006 compararon rutas de procesamiento de NPs (precipitación química, molienda, síntesis bacteriana, etc) y obtuvieron distribuciones estrechas de tamaño. Hicieron una optimización acerca de la pérdida de energía, encontrando una respuesta de entrega de mayor energía, esto debido a que la pérdida de energía por hipertermia es limitada por la amplitud del campo alterante y la frecuencia. Además mencionan que las partículas <10 nm no son óptimas para un calentamiento efectivo pero recomiendan el uso de suspensiones estables de partículas monodominio.

Algunos MHN desarrollados para la liberación inteligente de fármacos por ejemplo son reportados por Liong y colaboradores [77], que en el 2006 mencionan que es posible la entrega de medicamento, resonancia magnética y marcación celular usando nanocristales de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  encapsuladas con esferas de sílica mesoporosa. Las drogas anticancerígenas insolubles en agua se entregaron en células de cáncer humanas.

Algunas partículas pueden contener estructuras que aportan aplicaciones duales como las preparadas por Sivakumar y colaboradores [14], que utilizaron NPs magnéticas de ferritas de Fe y polímero biocompatible de CMC con aplicaciones multifuncionales contra el cáncer tanto para la liberación de fármacos como para hipertermia por medio de un campo magnético alternante. Los resultados mencionan que tiene una alta eficiencia para la liberación del fármaco, alta biocompatibilidad y baja citotoxicidad celular.

Para la aplicación de este tipo de sistemas magnéticos es importante que las partículas que los componen sean capaces de exhibir propiedades afines a las denominadas partículas de monodominio magnético, como el superparamagnetismo, el cual depende del tamaño de las nanoestructuras, así como del tamaño, dispersión y morfología de sus partículas. Entonces el control de las propiedades magnéticas, tanto intrínsecas como debidas a la interacción o acomplamiento entre partículas en los MHN son altamente importantes.

## **1.6. Motivación, Hipótesis y Objetivo del Trabajo de Tesis**

### **1.6.1 Motivación**

Considerando los antecedentes planteados en este capítulo, es evidente el interés de la comunidad científica en el desarrollo de nanoestructuras magnéticas como las NPs, así como de MHN basados en éstas. Lo anterior en virtud de sus aplicaciones potenciales en la obtención de nuevas tecnologías médicas. El principal reto para la aplicación de este tipo de nanoestructuras es el control de sus propiedades magnéticas. Como se puede consultar en los reportes citados, el tamaño de partícula y su morfología, son parámetros que impactan las propiedades magnéticas finales de los MHN. Estos parámetros pueden controlarse de manera adecuada ajustando algunas variables en las rutas sintéticas mencionadas en este capítulo. No obstante, la distribución de las nanopartículas en un material es normalmente heterogénea, ya que la distancia media entre éstas no es necesariamente constante; por lo cual las propiedades magnéticas finales de un MHN también son dependientes de la interacción entre las nanoestructuras que lo componen. Por lo tanto, el control del tamaño y morfología solo funciona como una primera aproximación para la obtención de MHN. Es por lo tanto relevante que la interacción entre NPs sea tomada en cuenta desde su síntesis.

La preparación de MHN a partir de la combinación de diversas rutas químicas en pasos sucesivos, promete la obtención de nuevos y novedosos materiales con propiedades magnéticas “ajustables”. Más aún, el uso de polisacáridos como la CMC, como matriz para el confinamiento de NCS, abre la posibilidad de obtener MHN estables en medios acuosos, cuyas aplicaciones puedan enfocarse al área médica, como vehículos de entrega de fármacos, dosificadores médicos, sensores y separadores biológicos, inductores de hipertermia, entre otros.

## **1.6.2 Hipótesis**

Mediante el uso de nanoclústeres de nanopartículas de ferritas espinela  $MFe_2O_4$  ( $M=Fe$ , Co y Mn) y del polisacárido CMC como matriz polimérica es posible la preparación de materiales híbridos nanoestructurados con aplicaciones potenciales en la medicina terapéutica y de diagnóstico.

## **1.6.3 Objetivo**

Desarrollo de MHN basados en NCS de NPs tales como la magnetita, ferrita de cobalto y de manganeso, y complejos de coordinación de CMC/CTAB, cuya morfología y propiedades magnéticas los posicione como candidatos para el desarrollo de vehículos de entrega de fármacos, dosificadores médicos, sensores y/o separadores biológicos o inductores de hipertermia.

## **Capítulo 2**

### **Metodología Experimental**

#### **2.1 Introducción**

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron materiales híbridos nanoestructurados (MHN) de ferritas espinela de Fe(II), Co(II) y Mn(II). Estas nanoestructuras fueron preparadas mediante el método del poliol, como se mencionó en el capítulo anterior. Este método de síntesis presenta como ventaja la obtención de estructuras con un tamaño de partícula monodisperso.

En este capítulo se detallará el proceso para la formación de los MHN así como las técnicas de caracterización utilizadas para analizar las nanoestructuras obtenidas.

De forma general, los materiales fueron sintetizados en tres etapas:

1. La preparación de las NPs de  $MFe_2O_4$  ( $M=Fe$ , Co, Mn) estabilizadas con ácido oleico y oleilamina.
2. Síntesis de agregados de NPs de  $MFe_2O_4$  con CTAB, en diferentes relaciones molares.
3. Síntesis sonoquímica de los MHN estabilizados en partículas de CMC en diferentes relaciones molares, con la finalidad de encontrar agregados con morfología definida y estables en una disolución acuosa.

## **2.2 Experimentación**

### **2.2.1 Reactivos utilizados**

Todos los reactivos utilizados para la síntesis de los materiales en estudio fueron adquiridos en Sigma-Aldrich, y se usaron sin ningún tratamiento previo. Materiales para la síntesis de MHN fueron:

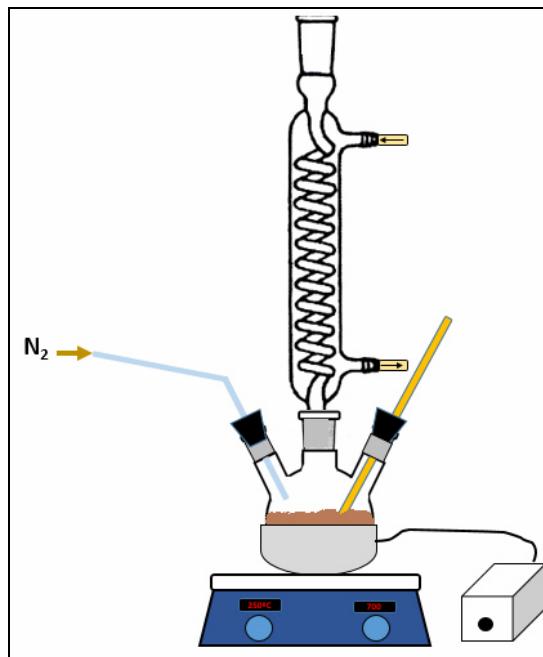
- Acetil-acetonato de hierro (III) [Fe(acac)<sub>3</sub>, 99.9%]
- Acetil-acetonato de cobalto (II) [Co(acac)<sub>2</sub>, 99.9%]
- Acetil-acetonato de manganeso (II) [Mn(acac)<sub>2</sub>, 99.9%]
- 1,2-hexadecanodiol (HDD, 90.0%)
- Ácido oleico (OA, 90.0%)
- Oleilamina (OL, 70.0%)
- Di-fenil éter (DFE, 99.0%)
- Hexano absoluto (99.0 %)
- Etanol absoluto (99.0%)
- Bromuro de cetiltrimetil-amonio (CTAB, 98%)
- Agua desionizada (Millipore,  $\rho = 13 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ )
- Carboximetilcelulosa de sodio (CMC, DS = 1.2)

### **2.2.2 Síntesis de Nanopartículas de MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

Las NPs de MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se sintetizaron por la ruta reportada por Sun y colaboradores [61]. Como se explicó en el capítulo anterior, en esta ruta se hace uso de dioles o polioles como medio dispersante de sales orgánicas de iones metálicos; bajo estas circunstancias el poliol funciona como agente reductor y reactivo limitante para controlar el crecimiento de las partículas, evitando la agregación entre ellas. En la metodología experimental aquí

descrita, a diferencia de lo propuesto por Sun, se controló la rapidez de calentamiento de la reacción y la temperatura a la cual se llevó a cabo la reacción.

Para la formación de las NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (POM-01) la reacción se llevó a cabo en un matraz de tres bocas en donde se colocaron 0.7063 g (2 mmol) de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , 2.5844 g (10 mmol) de HDD, 1.6948 g (6 mmol) de OA y 1.6050 g (6 mmol) de OL. Estos reactivos se mezclaron en un medio de 20 mL de DFE a temperatura ambiente, y bajo un flujo continuo de nitrógeno. Una vez que los sólidos agregados a la reacción se encontraban completamente dispersos en el medio orgánico, la mezcla fue calentada a una tasa de 10 °C/min, bajo condiciones de refluo y purga constante con nitrógeno, hasta alcanzar una temperatura de 200 °C; la reacción se mantuvo a esta temperatura durante 30 min. Posteriormente, la temperatura de la reacción se elevó a 250 °C a una rapidez de 5 °C/min. Después de 30 minutos, el reactor se retiró de la fuente de calor y el producto se enfrió de manera natural para su posterior recolección. En la **Figura 10**, puede observarse el montaje del sistema de reacción.



**Figura 10:** Montaje del sistema de reacción para la obtención de NPs.

Posteriormente se agregaron al producto 40 mL de etanol absoluto y se centrifugó en un dispositivo marca Beckman Coulter, modelo Allegra<sup>TM</sup> X-22R) a 9500 rpm y 4 °C durante 20 min. Este proceso se repitió, previa remoción del solvente al sólido precipitado. El producto lavado se dispersó en hexano absoluto, en presencia de 50 µL OA y 50 µL de OL, sometiéndolo a ultrasonido durante 10 minutos. La dispersión se centrifugó a 6000 rpm y 20 °C durante 10 minutos, y se descartó el sedimento. El producto disperso en el medio de hexano fue precipitado mediante la adición de etanol y centrifugando a 6000 rpm a 20 °C durante 10 minutos, y fue secado a vacío. Finalmente, la muestra seca se dispersó en hexano, sometiéndola a ultrasonido por 1 minuto, a una concentración de 19 mg/mL.

Las NPs de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (POCo-01) y MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (POMn-01) se prepararon siguiendo el mismo procedimiento antes descrito, pero usando, además, la sal orgánica del metal divalente que corresponde: 0.2572 g (1 mmol) de Co(acac)<sub>2</sub> para la muestra POCo-01; y 0.2552 g (1 mmol) de Mn(acac)<sub>2</sub> para POMn-01.

### **2.2.3 Síntesis de Agregados de Nanopartículas de MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con CTAB**

Para la síntesis de los agregados de NPs se prepararon muestras a diferentes concentraciones de surfactante (CTAB), de la siguiente manera. En un tubo se añadieron 200 µL de las muestras de NPs a 4 mL de disoluciones acuosas de CTAB de concentración 10, 5, 1 ó 0.8 mM; en la **Tabla 1**, se enlistan los diferentes experimentos que se realizaron.

**Tabla 1:** Experimentos realizados a diferente concentración de CTAB.

Nombre de Muestra de NPs	Concentración de CTAB (mM)	Nombre de Muestra de agregado
POM-01	10	M01SP
POM-01	5	M02SP
POM-01	1	M03SP
POM-01	0.8	M04SP
POCo-01	10	Co01SP
POCo-01	5	Co02SP
POCo-01	1	Co03SP
POCo-01	0.8	Co04SP
POMn-01	10	Mn01SP
POMn-01	5	Mn02SP
POMn-01	1	Mn03SP
POMn-01	0.8	Mn04SP

Las mezclas resultantes fueron sometidas a ultrasonido durante 2.5 minutos, utilizando una microsonda controlada por un homogenizador tipo Teckmar con un porcentaje de amplitud del 50% de la amplitud máxima del equipo. Con la finalidad de evaporar el hexano usado para la dispersión de las NPs, las emulsiones obtenidas se calentaron en “baño María” a 80 °C y se agitaron a 500 RPM durante 10 minutos. Finalmente, las muestras fueron almacenadas a 30 °C en tubos de ensayo para su posterior caracterización

#### 2.2.4 Síntesis de MHN de $\text{MFe}_2\text{O}_4$ con CMC

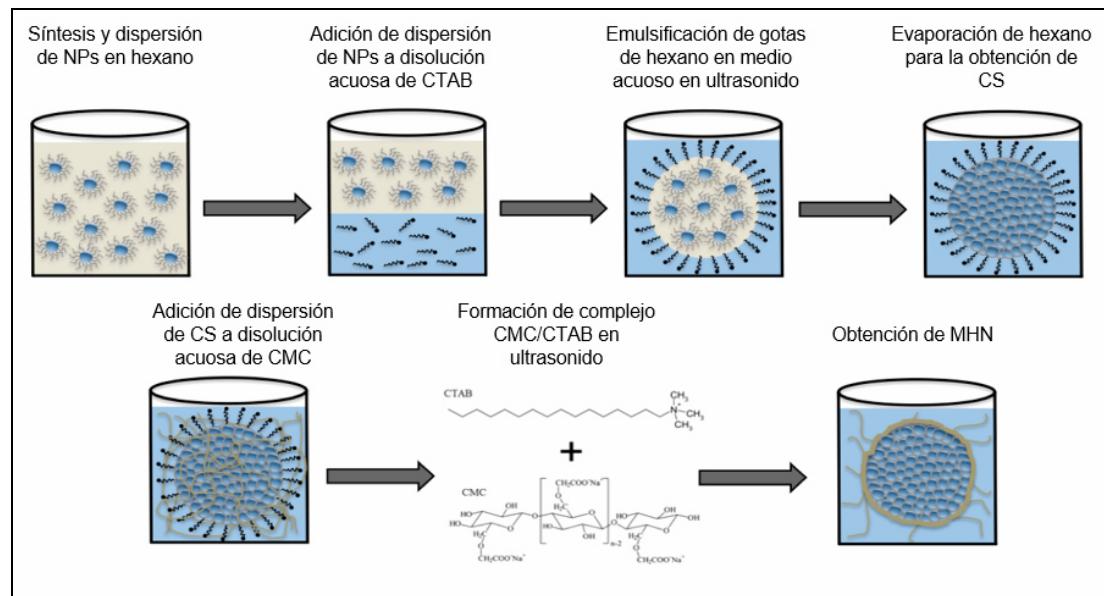
La preparación de los MHN, se llevó a cabo tomando 500  $\mu\text{L}$  de las disoluciones M02SP, Co02SP y Mn02SP, correspondientes a 5 mM de CTAB. Se transfirieron un vial de 2 mL y se les añadieron, a cada vial, 500  $\mu\text{l}$  de una disolución de CMC para obtener una relación en peso de CTAB:CMC de 1:0.2 y 1:0.8. Las muestras obtenidas se indican en la **Tabla 2**.

**Tabla 2:** Experimentos realizados para la síntesis de MHN.

Nombre de la Muestra de Agregado	Relación CTAB:CMC	Nombre de la muestra d MHN
M02SP	1:0.2	M02SP-1:0.2
M02SP	1:0.8	M02SP-1:0.8
Co02SP	1:0.2	Co02SP-1:0.2
Co02SP	1:0.8	Co02SP-1:0.8
Mn02SP	1:0.2	Mn02SP-1:0.2
Mn02SP	1:0.8	Mn02SP-1:0.8

Posteriormente la mezcla se llevó a reaccionar mediante una sonda de ultrasonido por 2 h. Las emulsiones obtenidas fueron caracterizadas por FT – IR y TEM.

En la **Figura 11**, puede observarse el esquema de reacción para la formación de los agregados con CTAB y de los MHN.



**Figura 11:** Esquema para la formación de estructuras tipo CS y MHN.

## **2.3 Caracterización de los Materiales Híbridos Nanoestructurados (MHN) MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-CTAB-CMC**

### **2.3.1. Técnicas de caracterización**

Las diferentes composiciones de los MHN de MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – CTAB – CMC (M = Fe, Co, Mn) fueron caracterizadas por las técnicas de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (TEM), espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) y magnetometría.

### **2.3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)**

El estudio por medio de TEM se realizó con el objetivo de observar la distribución de tamaño de partículas, estructura cristalina así como la morfología de las diferentes composiciones de las ferritas espinelas sintetizadas en cada caso; así como la morfología de los MHN. Las muestras analizadas mediante TEM se prepararon de la siguiente manera:

- NPs de MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: en un vial de 1.5 mL se diluyó con hexano una gota de la disolución de NPs dispersas. Después se tomó una alícuota para depositarla sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de carbón (*Lacey carbon grid*).
- Clústeres de NPs: se prepararon de la misma manera que las NPs pero sin diluir la muestra.
- MHN: se prepararon en rejillas tipo Formvar<sup>R</sup>, las cuales se les dio un tratamiento previo con cloroformo. Posteriormente se depositó sobre la rejilla una gota de la dispersión de la muestra de MHN.

El estudio de microscopía se realizó utilizando técnicas como campo claro (BF, por sus siglas en inglés), difracción de electrones en área selecta (SAED, por sus siglas en inglés) y campo oscuro anular de ángulo amplio (HAADF – STEM, por sus siglas en inglés). Esto se llevó a cabo en un equipo TITAN G<sup>2</sup> 80 – 300 de FEI con un filamento de emisión de campo (FEG, por sus siglas en inglés) utilizando un voltaje de aceleración de 300 kV. Las micrografías se analizaron mediante los paquetes computacionales Gatan Digital Micrography y TIA.

### **2.3.3 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)**

La caracterización por FTIR se realizó en un espectrómetro Nicolet de Thermo Scientific, utilizando un intervalo de número de onda entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup>. Las muestras analizadas mediante FTIR se prepararon de la siguiente manera:

- Las NPs de MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> se prepararon en un mortero de ágata, mezclando cada una de las disoluciones de NPs con 60 mg de Bromuro de Potasio (KBr). Después se dejaron durante 24 horas en una mufla a 80°C para remover residuos del solvente así como la humedad que pudiera absorber el KBr debido a su carácter higroscópico. Al término de ese tiempo, se compactaron los polvos en una prensa manual para formar pastillas de KBr/muestra y proceder a la caracterización de las mismas.
- Los aglomerados así como los MHN fueron preparados de la misma manera que las NPs.

### **2.3.4 Mediciones Magnéticas Estáticas**

Las mediciones de las propiedades magnéticas estáticas de los materiales se llevaron a cabo en un magnetómetro MPMS3 de Quantum Design. En este se realizaron diversas mediciones de magnetización en función del campo magnético [M(H)] a diferentes temperaturas, abarcando un intervalo de entre 1.8 y 350 K, y un campo máximo de 70 kOe; mediciones de magnetización en función de la temperatura [M(T)] en un intervalo de 1.8 y 300 K a un campo constante de 100 Oe; y de termoremanencia en un intervalo de entre 1.8 y 350 K.

Para este estudio, se liofilizaron las muestras de NPs de MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y clústeres de NPs, para posteriormente depositarlas en un portamuestras de polipropileno que fue previamente limpiado con isopropanol.

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

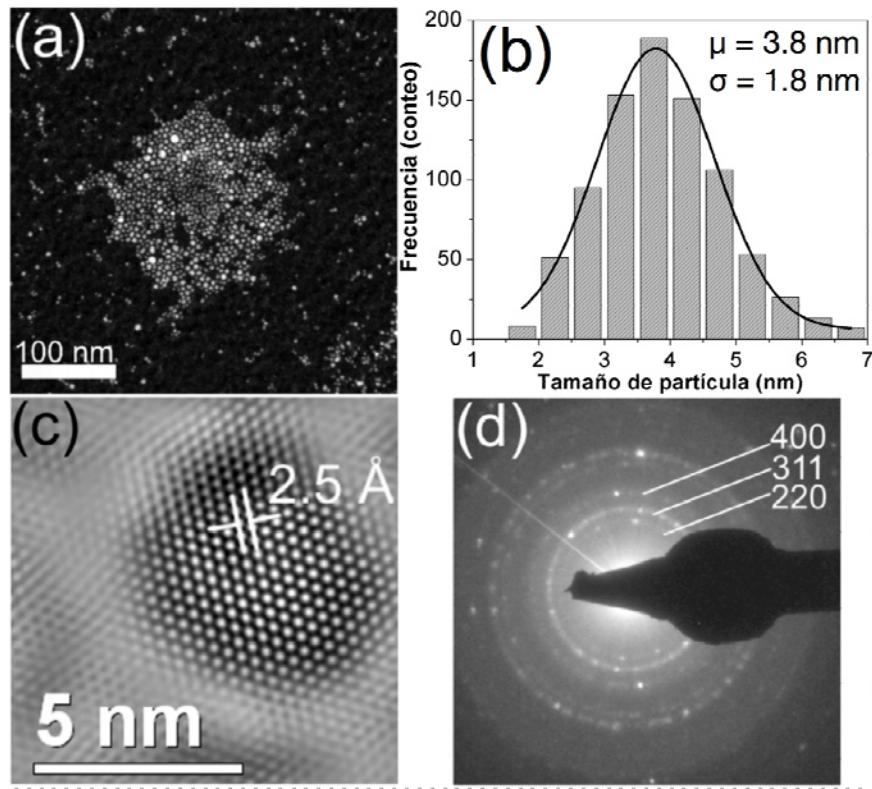
### SISTEMA MAGNETITA

#### 3.1. Introducción

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos para el sistema de magnetita, que se compone de las nanopartículas de dicha especie y de los clústeres sintetizados a partir de éstas. Primeramente se presentarán los estudios realizados de sus características cristalinas y morfológicas, a través de TEM, y sus técnicas relacionadas, tales como BF, HAADF-STEM y SAED. Posteriormente se presentarán los resultados obtenidos de la técnica de FTIR, respecto a las interacciones entre las especies involucradas en el material sintetizado. Finalmente se discutirá acerca del efecto de la morfología e interacciones entre las especies sobre las propiedades magnéticas de los clústeres obtenidos en este sistema.

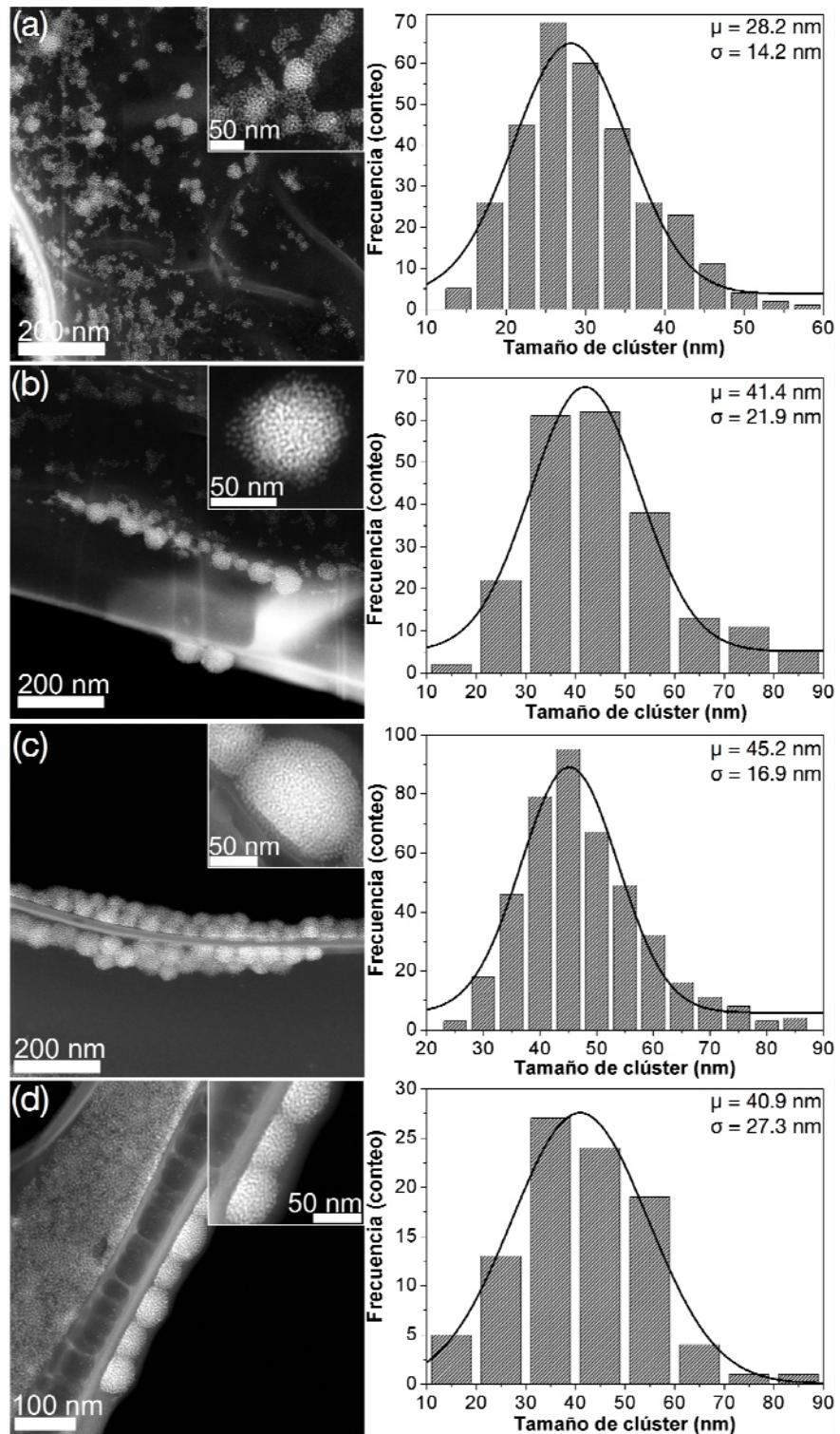
#### 3.2. Características cristalinas y morfológicas

La figura 12 muestra imágenes de TEM obtenidas de la muestra POM-01. En la figura 12(a) se muestra una imagen obtenida mediante la técnica de HAADF-STEM, en donde se aprecia que las nanopartículas sintetizadas tienen una morfología quasi-esférica. Además, como se observa en la figura 12(b), la distribución de tamaño de partícula, obtenida a partir de la medición de una población de aproximadamente 600 partículas, es estrecha y tiene como centro un tamaño de 3.8 nm, así como una desviación estándar de 1.8 nm. La figura 12(c) muestra una imagen BF que fue tomada de una de las nanopartículas vistas en (a), en donde se puede distinguir un arreglo regular de planos atómicos; cuyo espaciamiento es congruente con el reportado para la familia de planos {311} de la magnetita (véase JCPDS: 19-0629). La estructura cristalina de las nanopartículas sintetizadas es confirmada por el patrón SAED mostrado en la figura 12(d), en donde se identifican reflexiones atribuibles a las familias de planos {220}, {311} y {400} de la magnetita.



**Figura 12.** Características cristalinas y morfológicas de la muestra POM-01: (a) imagen HAADF-STEM en la que se observan nanopartículas cuasi-esféricas; (b) distribución de tamaño de partícula de esta muestra; (c) imagen BF tomada de una de las nanopartículas mostradas en (a); y (d) patrón SAED obtenidos de la zona mostrada en (a).

La figura 13 muestra imágenes de HAADF-STEM obtenidas de las muestras M01SP, M02SP, M03SP y M04SP. Como lo sugieren estas imágenes, los clústeres de nanopartículas tienen una morfología esférica por debajo de una concentración de 5 mM de CTAB, así como una dispersión que permite distinguirlos como entidades separadas [véase insertos en las figuras 13(b) a (d)]. En contraste, es evidente que los clústeres tienen una morfología irregular cuando se usa una concentración de 10 mM para su síntesis [véase inserto en la figura 13(a)].

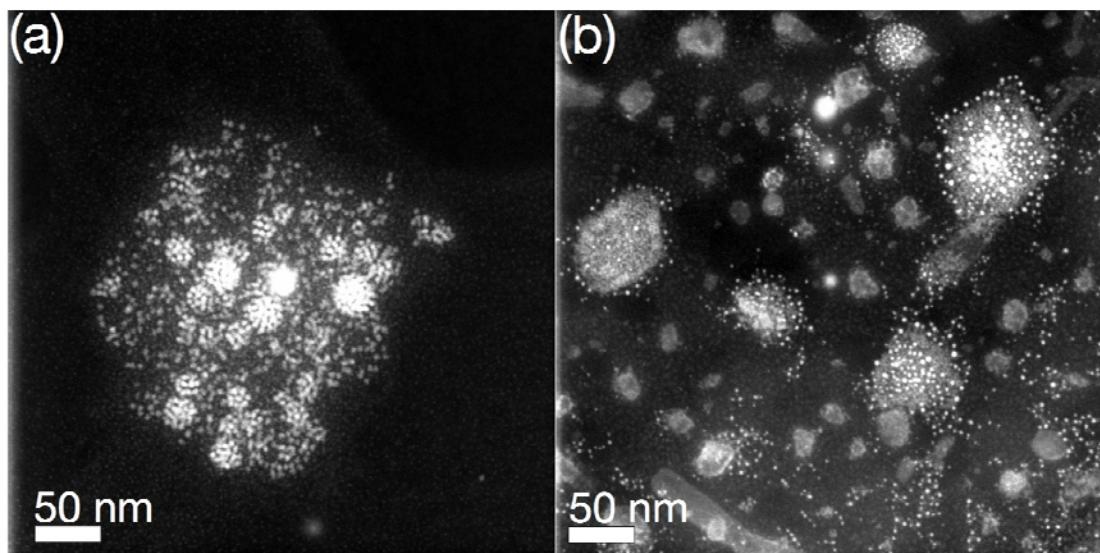


**Figura 13.** Imágenes de HAADF-STEM en las que se muestran la morfología y densidad de nanopartículas en los nanoclústeres de las muestras: (a) M01SP; (b) M02SP; (c) M03SP; y (d) M04SP; y su correspondiente distribución de tamaño (a la derecha de cada figura). El inserto en cada figura muestra una imagen tomada a altas magnificaciones de zonas seleccionadas de cada muestra.

Las variaciones en la morfología de los nanoclústeres sintetizados puede explicarse de la siguiente manera [78-80]. Cuando un disolvente orgánico como el hexano es agregado a una disolución acuosa de un surfactante como el CTAB, las moléculas de hexano pueden dispersarse en el medio acuoso, dentro del núcleo de micelas formadas por el CTAB. En este proceso, las micelas pueden deformarse dependiendo de la concentración de surfactante, y crear microemulsiones de “gotas” de una fase orgánica en el medio acuoso. Por lo tanto, si la concentración de surfactante se incrementa por encima de su concentración crítica micelar (ccm), la solubilidad del medio orgánico se incrementará; y en consecuencia, el tamaño de las gotas de hexano también. El incremento en el tamaño de las gotas de hexano ocurre a través de la deformación de las micelas. Por lo tanto, considerando que los nanoclústeres de este sistema se sintetizan a partir de la formulación de una microemulsión de gotas de una fase orgánica en un medio acuoso de CTAB, la deformación de las micelas conducirá a la deformación de los nanoclústeres, al usarse una concentración de CTAB superior a su ccm.

Además, como se observa en la figura 13, el tamaño promedio de los nanoclústeres es prácticamente el mismo entre las muestras M02SP, M03SP y M04SP, aunque la dispersión en su distribución de tamaño tiende a estrecharse a una concentración de 1 mM de CTAB. Asimismo, la densidad del arreglo de nanopartículas en los clústeres tiende a aumentar como consecuencia del decremento en la concentración de CTAB. La densidad de nanopartículas en los nanoclústeres fue estimada de manera cualitativa considerando el tamaño del clúster y la distancia media entre las nanopartículas en él. Esto se encuentra relacionado al balance hidrofílico-lipofílico el cual, bajo estas circunstancias, tenderá a minimizar las fuerzas repulsivas entre la sección hidrofílica de las moléculas de CTAB (formación de disoluciones micelares), gracias a la afinidad de su sección lipofílica para con el medio orgánico (emulsificación de sustancias orgánicas en medio acuoso) en que las nanopartículas de magnetita se hallan dispersas [78,79].

Este balance promueve la efectiva “solubilización” del medio orgánico a manera de gotas discretamente distribuidas en el medio acuoso, y cuya evaporación aparentemente conduce a la formación de arreglos compactos de nanopartículas.



**Figura 14.** Imágenes de HAADF-STEM que muestran la morfología de las nanoestructuras híbridas de las muestras: (a) M02SP-1:0.8; y (b) M02SP-1:0.2.

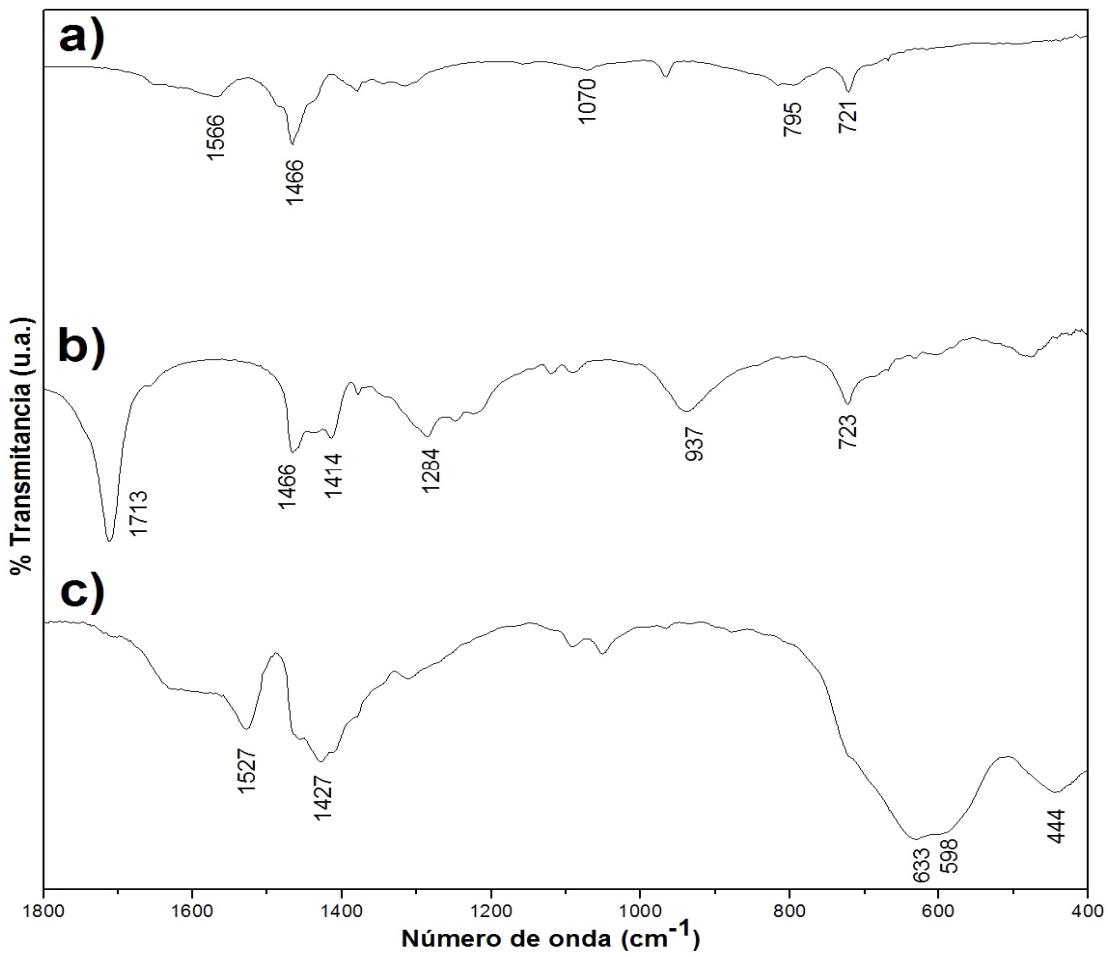
La figura 14 muestra imágenes de HAADF-STEM obtenidas de las muestras de material híbrido M02SP-1:0.8 y M02SP-1:0.2. Como se observa en la figura 14(a), al usar una relación en peso CTAB:CMC de 1:0.8 varios nanoclústeres (zonas brillantes) de la muestra M02SP se agregan en torno a una matriz (zona oscura); que puede atribuirse a la CMC. En contraste, al usar una relación CTAB:CMC de 1:0.2, los nanoclústeres se “ensamblan” de manera individual en dicha matriz [véase figura 14(b)]. La variación en cuanto a la manera en que los nanoclústeres se incorporan a la matriz de CMC puede relacionarse a la naturaleza de las interacciones entre sus grupos funcionales y las moléculas del CTAB. Se ha reportado que esta interacción ocurre entre la sección hidrofílica del CTAB y los grupos carboximetilos de la CMC [22]. Más aún, esta interacción conduce al colapso de las cadenas de CMC una vez que se supera cierta concentración crítica, por encima de la

que el surfactante satura los grupos funcionales del polielectrolito [81,82]. Ahora bien, ya que el colapso de las cadenas de CMC depende de la saturación de sus grupos funcionales carboximetilo, las variaciones en la relación en peso CTAB:CMC conducirá a que las cadenas del polielectrolito colapse total o parcialmente. En virtud de ello, y considerando que la superficie de los nanoclústeres está “decorada” con moléculas de CTAB, la cantidad de nanoclústeres agregados y la densidad de su arreglo en la matriz de CMC cambiará en función a la relación CTAB:CMC en la muestra; siendo mayor la cantidad de nanoclústeres ensamblados en la matriz de CMC al incrementarse su contenido en peso en la muestra.

### **3.3. Caracterización espectroscópica**

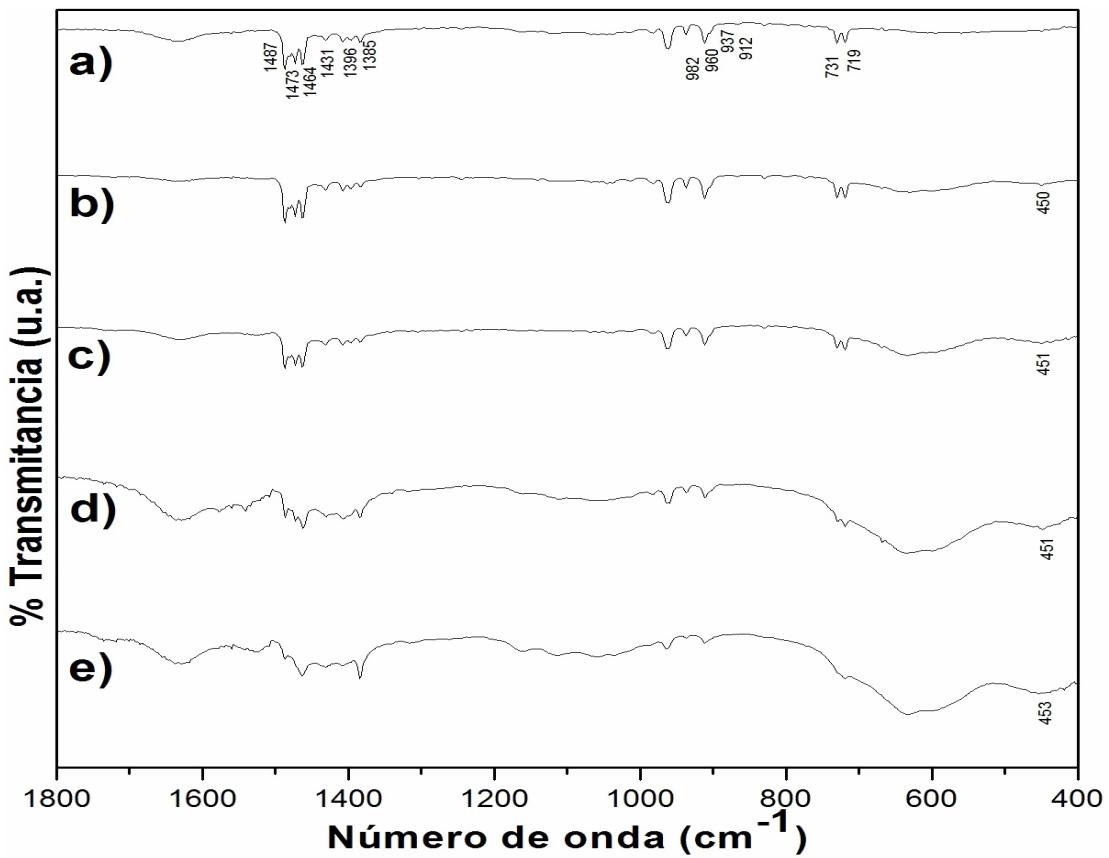
La figura 15 muestra los espectros de FTIR obtenidos de los reactivos OL, OA y de la muestra POM-01. Como se observa, el espectro de OL denota bandas correspondientes a la flexión del grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) en  $1566$  y  $795\text{ cm}^{-1}$ ; flexión de grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ) en  $1466\text{ cm}^{-1}$ ; estiramiento del enlace C-N en  $1070\text{ cm}^{-1}$ ; y estiramiento del enlace C-C en cadena en  $721\text{ cm}^{-1}$  [81-83]. Asimismo, en el espectro de OA se observan las bandas relacionadas al estiramiento de carbonilos ( $\text{C=O}$ ) en  $1713\text{ cm}^{-1}$ ; estiramiento en el plano de hidroxilos ( $\text{O-H}$ ) en  $1466\text{ cm}^{-1}$ ; vibración tipo sombrilla de CH en  $1414\text{ cm}^{-1}$ ; estiramiento de enlace C-O en carboxilos ( $-\text{COO}-$ ) en  $1284\text{ cm}^{-1}$ ; estiramiento fuera del plano de O-H en  $937\text{ cm}^{-1}$ ; y balanceo de metilenos ( $\text{CH}_2$ ) en cadena a  $721\text{ cm}^{-1}$  [82-84].

El espectro de POM-01 muestra las bandas relacionadas a la vibración de enlaces Fe-O en sitios tetraédricos y octaédricos a  $633$ ,  $598$  y  $444\text{ cm}^{-1}$ , reportados para la estructura cristalina de la magnetita [81]. Además, se aprecia una banda a  $1527\text{ cm}^{-1}$ , que puede atribuirse a la vibración de grupos  $\text{COO}^-$  en moléculas de oleato adsorbidas a la superficie de nanopartículas de magnetita, vía la desprotonación de las cadenas de OA [83].



**Figura 15.** Espectros de FTIR obtenidos de los reactivos: (a) oleilamina; (b) ácido oléico; y de la muestra (c) POM-01.

La desprotonación de las cadenas y subseciente adsorción en la superficie de nanopartículas de magnetita, es confirmada por la presencia de una banda a  $1427 \text{ cm}^{-1}$ ; que se relaciona a la vibración del grupo  $-\text{NH}^{4+}$  en las moléculas protonadas de OL [83]. Además, la ausencia de la banda asociada al estiramiento de  $\text{C=O}$  en las moléculas libres de OA, a  $1713 \text{ cm}^{-1}$ , sugiere una eficiente adsorción de moléculas “oleato” en la superficie de las nanopartículas [84]. La adsorción de estas moléculas a la superficie de las nanopartículas de magnetita proveen su estabilidad en el medio orgánico y conduce a una estrecha distribución en su tamaño de partícula (véase figura 12).



**Figura 16.** Espectros FTIR obtenidos de: (a) CTAB puro; (b) M01SP; (c) M02SP; (d) M03SP; (e) M04SP.

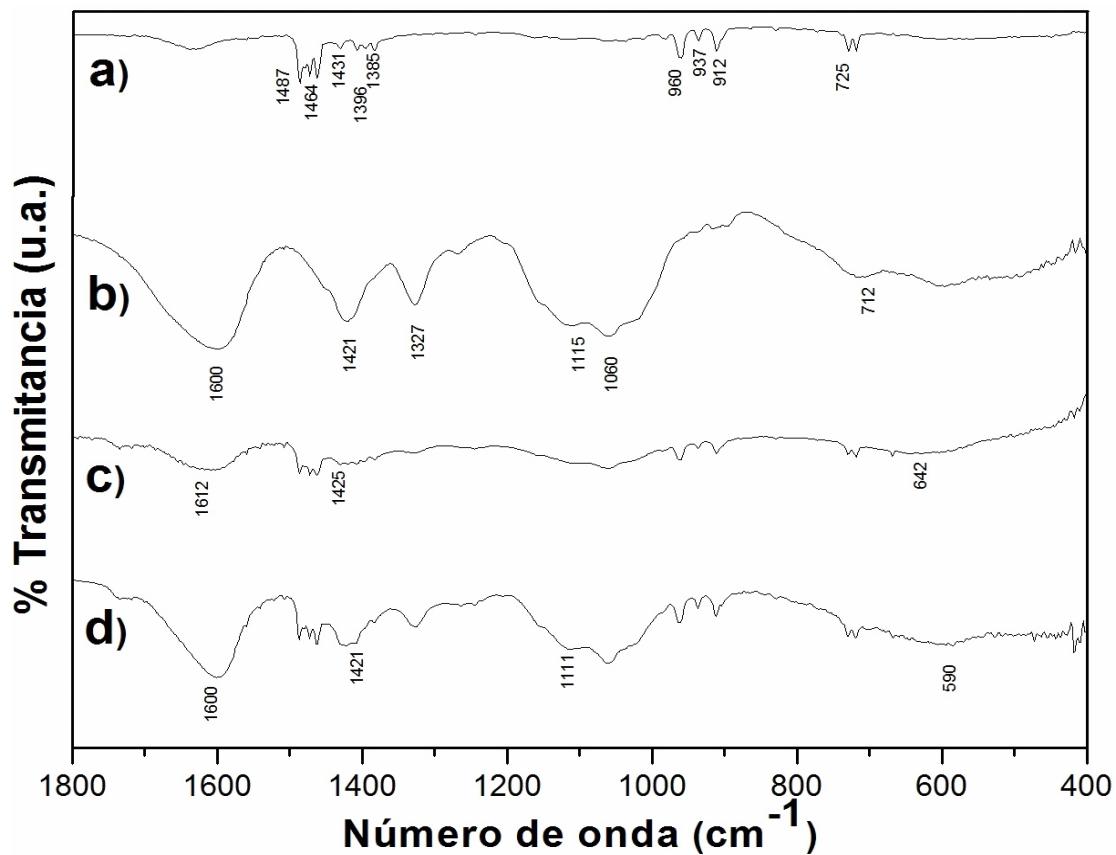
La figura 16 muestra los espectros de FTIR obtenidos del CTAB empleado en esta investigación, así como de las muestras M01SP, M02SP, M03SP y M04SP. En el espectro del CTAB se indican las bandas relacionadas a vibraciones tales como [85-87]: estiramiento asimétrico y simétrico de  $\text{CH}_3$  en sección hidrofílica de la molécula ( $-\text{N}^+-\text{CH}_3$ ), a  $1487$  y  $1431$   $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente; vibración tipo tijera de  $\text{CH}_2$  en la sección lipofílica de la molécula a  $1473$ ,  $1464$ ,  $1396$  y  $1385$   $\text{cm}^{-1}$ ; estiramiento del enlace  $\text{C}-\text{N}^+$  en sección hidrofílica de la molécula a  $982$ ,  $960$ ,  $937$  y  $912$   $\text{cm}^{-1}$ ; y balanceo de metilenos en cadena [ $(-\text{CH}_2-)_n$ ], a  $731$  y  $719$   $\text{cm}^{-1}$ .

Además, como se muestra en la figura 16, los espectros obtenidos de las muestras sintetizadas exhiben bandas que se pueden relacionar a los modos

de vibración observados en las moléculas de CTAB. Sin embargo, es evidente que a medida que disminuye la concentración de CTAB en la muestra, las bandas relacionadas a vibraciones de CH<sub>2</sub>, modos tijera y balanceo en cadena, tienden a desaparecer. Este fenómeno indica un incremento en la magnitud de la barrera energética asociada a la vibración de CH<sub>2</sub>. Más aún, el hecho de que la vibración de los enlaces en la sección hidrofílica de la molécula de CTAB ocurra en el mismo intervalo de energía que para el CTAB puro, sugiere la formación de un arreglo compacto de cadenas de surfactante. Este arreglo de cadenas ocurre en torno a la superficie de los nanoclústeres sintetizados, a través de la adsorción de la sección lipofílica a la superficie de estos. La existencia de esta adsorción es apoyada por el corrimiento hipsocrómico de la banda relacionada a la vibración de Fe-O. Como se observa, existe un corrimiento de la banda a 444 cm<sup>-1</sup> en el espectro de la muestra POM-01 [véase figura 15(c)], a un valor de aproximadamente 452 cm<sup>-1</sup> en los espectros de las muestras de nanoclústeres [véase figura 16(b) a (e)].

La figura 17 muestra los espectros de FTIR obtenidos para las muestras de materiales híbridos M02SP-1:0.8 y M02SP-1:0.2; y de los reactivos CMC y CTAB empleados en su síntesis. Las bandas en el espectro de la CMC pueden asignarse de la siguiente manera [figura 17(b)] [26, 28, 29, 88]: las bandas a 1600 y 1421 cm<sup>-1</sup> se encuentran relacionadas al estiramiento simétrico y asimétrico, respectivamente, de los aniones carboxilato (RCOO<sup>-</sup>) en los grupos carboximetilos (RCH<sub>2</sub>OCOO<sup>-</sup>); la banda a 1327 cm<sup>-1</sup> se asocia a las flexiones en los enlaces C-CH y O-CH en RCH<sub>2</sub>OCOO<sup>-</sup>; y las bandas a 1115 y 1060 cm<sup>-1</sup>, se atribuyen al estiramiento de enlaces C-O y C-O-C, respectivamente, en RCH<sub>2</sub>OCOO<sup>-</sup>. Asimismo, en los espectros de las muestras M02SP-1:0.8 y M02SP-1:0.2 es posible distinguir bandas relacionadas a la vibración de los grupos funcionales de la CMC y del CTAB [véase figura 17(c) y (d)]. No obstante, se observan corrimientos hipsocrómicos en las bandas relacionadas al estiramiento simétrico y

asimétrico de  $\text{RCOO}^-$  de la CMC, de 1600 a 1612  $\text{cm}^{-1}$ , y de 1421 a 1425  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente; así como corrimientos batocrómicos de la banda asociada a la vibración del enlace C-O en  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$ , de 1115 a 1111  $\text{cm}^{-1}$ . Además es notable la desaparición de las bandas relacionadas a la vibración de los enlaces en la sección hidrofílica del CTAB; así como la presencia de la vibración de enlaces M-O a 642 y 590  $\text{cm}^{-1}$ .



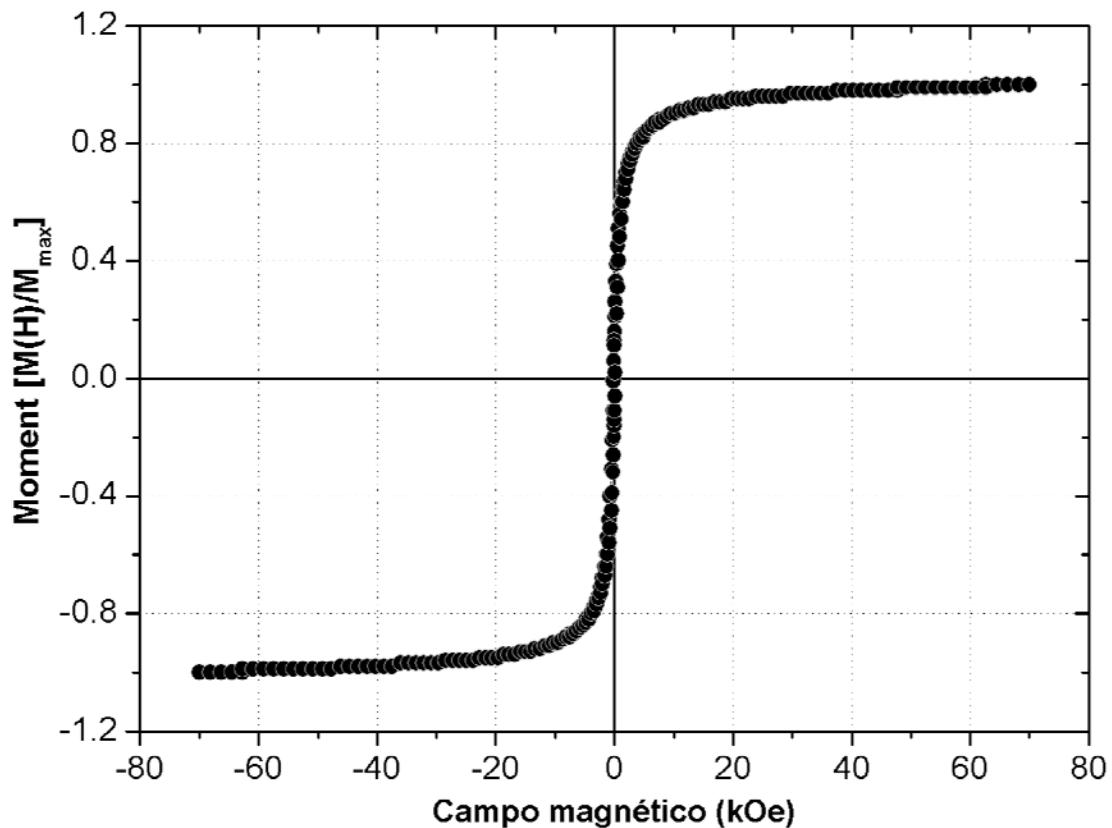
**Figura 17.** Espectros de FTIR obtenidos para: (a) CTAB puro; (b) CMC pura; (c) M02SP-1:0.8; y (d) M02SP-1:0.2.

Como se ha indicado en la literatura, el corrimiento o desaparición de las bandas relacionadas a la vibración enlaces en  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$ , así como las relacionadas a los enlaces en el sección hidrofílica del CTAB, sugieren la formación de complejos de coordinación entre las moléculas de CMC y CTAB [22,85-87]. Además, el hecho de que para el caso de la muestra M02SP-1:0.2, la posición de las bandas relacionadas a la vibración de enlaces en  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$  sea igual a la observada en el espectro del CMC

puro, indica que a esta relación en peso de CTAB:CMC estos grupos funcionales se encuentran saturados. Es importante señalar que este resultado es congruente con las observaciones hechas sobre las imágenes obtenidas de las muestras M02SP-1:0.8 y M02SP-1:0.2 (véase figura 14).

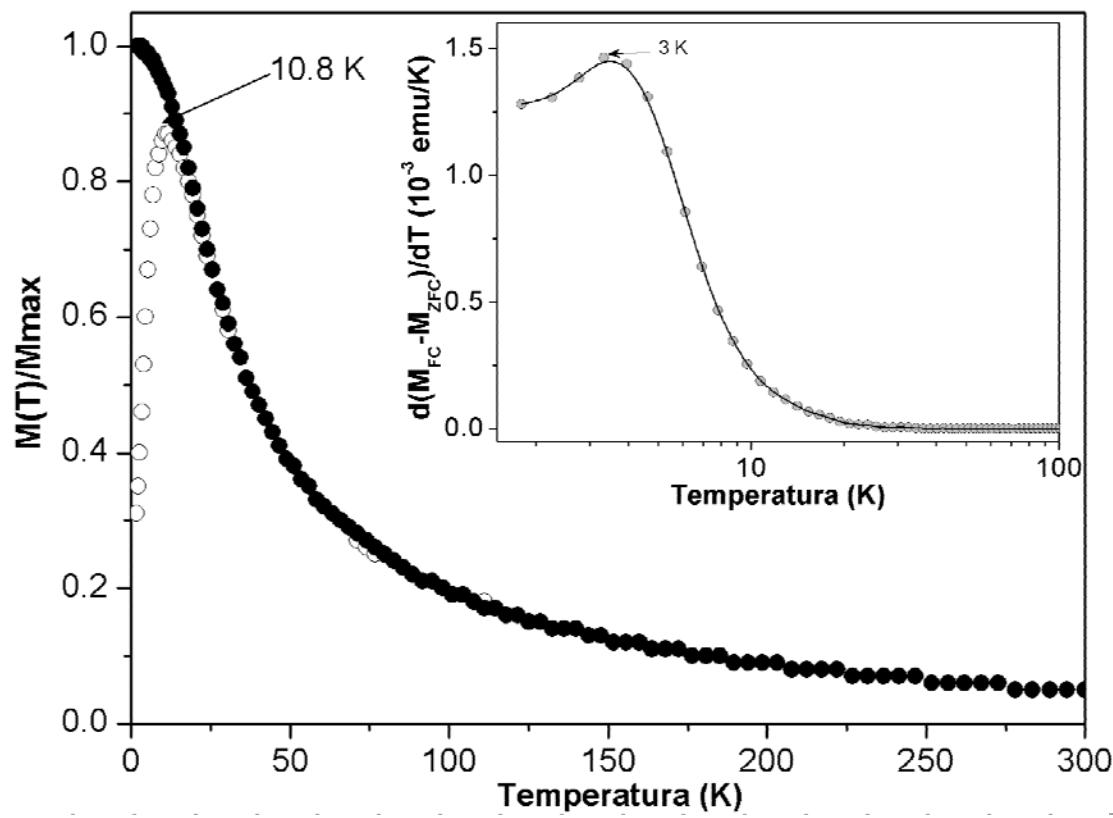
### 3.4 Características magnéticas

La figura 18 muestra la curva de magnetización en función del campo [ $M(H)$ ], obtenida a 1.8 K para la muestra de nanopartículas de magnetita (POM-01). Del análisis de esta curva se obtiene que esta muestra tiene características histeréticas relativas a un ferromagneto suave, como lo es una coercitividad  $H_C = 139.95$  Oe; y una razón de remanencia  $R_R = 0.13$ . Esta razón de remanencia es menor a la esperada para un sistema de nanopartículas no interactuantes con anisotropía uniaxial ( $R_R = 0.50$ ); y mucho menor a la reportada para sistemas de nanopartículas con anisotropía cúbica [47,89,90].



**Figura 18.** Curva normalizada de la magnetización en función del campo magnético obtenida a 1.8 K para la muestra POM-01.

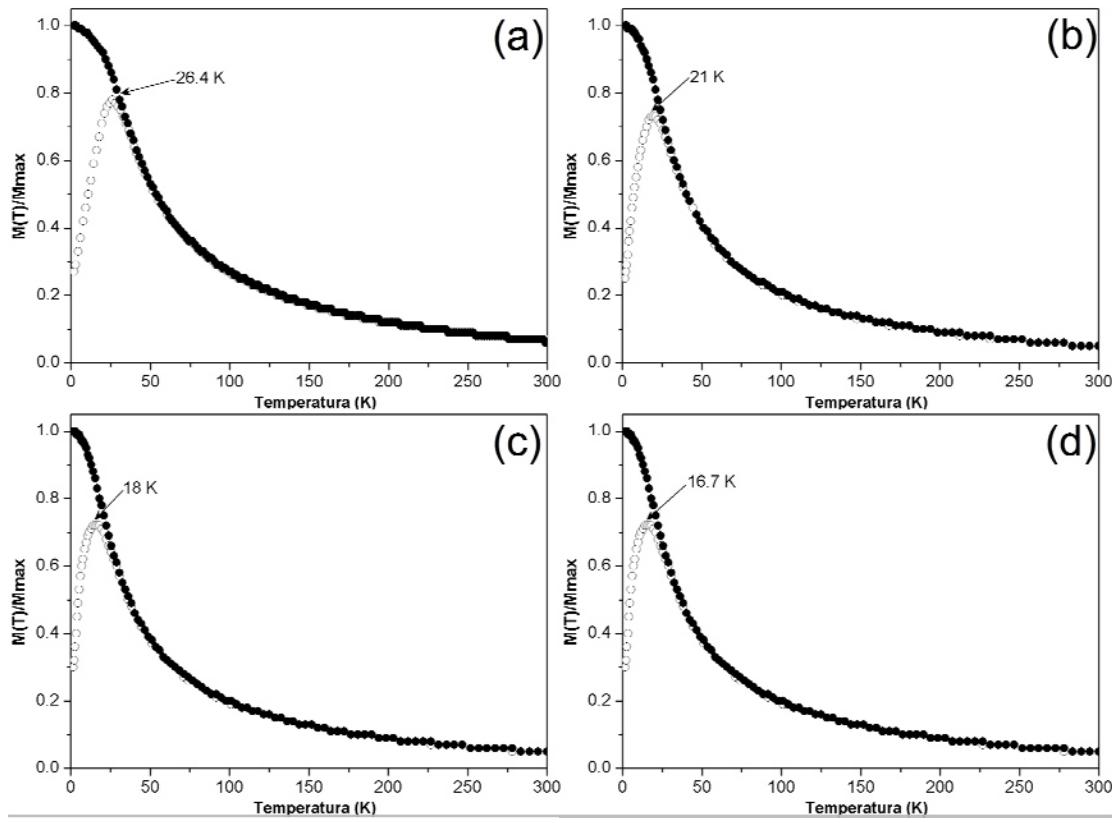
La diferencia entre la  $R_R$  reportada y la obtenida experimentalmente puede atribuirse a la alta relación superficie/volumen de las nanopartículas de magnetita, dado su reducido tamaño [véase Figura 12(a)]. Se ha reportado que alta relación superficie/volumen en ferritas espinela provoca efectos anisotrópicos adicionales a los intrínsecos (ej. anisotropía magneto-cristalina), tales como el intercambio superficie-núcleo entre espines superficiales y aquellos en el núcleo de las nanopartículas [35,37,91-93]. De acuerdo a este modelo, los espines superficiales se encuentran orientados de manera no colineal con aquellos “ferrimagnéticamente” ordenados en el núcleo de las nanopartículas; razón por la cual no contribuyen de manera significativa a la magnetización del sistema.



**Figura 19.** Curvas ZFC (círculos blancos) y FC (círculos oscuros) de  $M(T)$  obtenidas a un campo constante de 100 Oe para la muestra POM-01.

La figura 19 muestra las curvas ZFC y FC de la magnetización en función de la temperatura [ $M(T)$ ] obtenidas de la muestra POM-01 a un campo magnético constante de 100 Oe. Como se observa, la curva ZFC muestra un incremento en la magnetización como función del decremento en la temperatura; hasta que ésta alcanza un máximo del cual cae. La temperatura a la que ocurre este máximo está relacionada a su temperatura de bloqueo ( $T_B$ ), y es de 10.8 K. Esta temperatura está asociada a la relajación térmica de los momentos magnéticos de las nanopartículas en el sentido del campo magnético aplicado; y representa el inicio de su transición al régimen superparamagnético [4,91-96]. Asimismo, es evidente la irreversibilidad entre las curvas FC y ZFC. Esta irreversibilidad esta asociada a la respuesta ferromagnética de momentos magnéticos bloqueados durante el proceso FC. Más aún, el hecho de que esta irreversibilidad ocurra a una temperatura cercana a  $T_B$  sugiere una distribución de tamaño de partícula estrecha [4]; lo cual es congruente con los resultados mostrados en la figura 12.

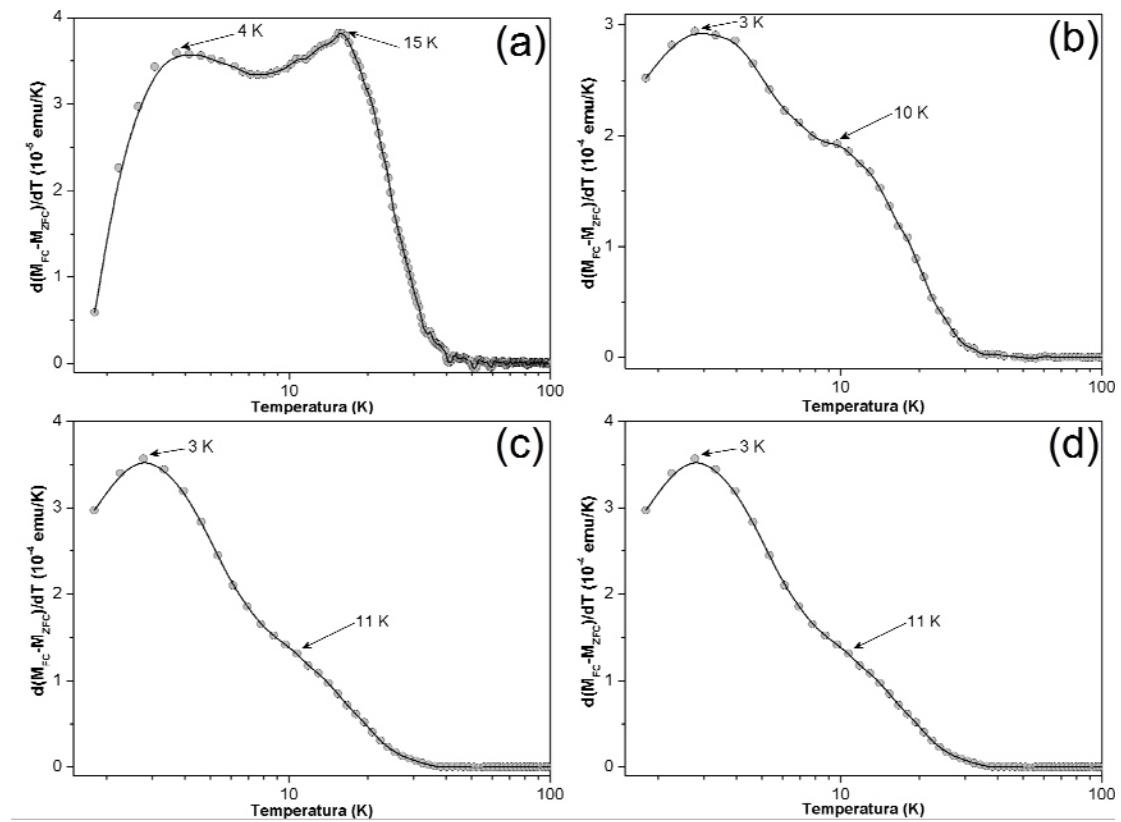
El inserto en la figura 19 muestra la curva de la derivada numérica negativa de la diferencia de la magnetización FC y ZFC  $[-d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT]$ , obtenida de las curvas ZFC y FC de esta muestra. Como se indica en la literatura, es posible, a partir de análisis de estas curvas, obtener información cualitativa de los procesos de relajación en sistemas de nanoestructuras magnéticas [36,94]. De acuerdo a estos reportes, la relajación del momento magnético de las nanoestructuras ocurrirá una vez que la energía térmica sobrepase la energía que los bloquea. Por lo tanto, el máximo de la curva  $-d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT(T)$  representa el inicio de la re-orientación del momento magnético de las nanopartículas en el sentido del campo magnético aplicado. Como se muestra, este máximo ocurre aproximadamente a una temperatura de 3 K, lo cual significa que el rápido incremento de la magnetización en ZFC, así como la “estreches” de dicha curva se encuentran relacionados a la respuesta magnética de nanopartículas no-interactuantes y de tamaño homogéneo [94].



**Figura 20.** Curvas ZFC (círculos blancos) y FC (círculos oscuros) de  $M(T)$  obtenidas a un campo constante de 100 Oe para las muestras: (a) M01SP, (b) M02SP, (c) M03SP y (d) M04SP.

La figura 20 muestra las curvas ZFC y FC de  $M(T)$  obtenidas para las muestras M01SP, M02SP, M03SP y M04SP. De manera análoga a lo observado en la muestra POM-01, las curvas ZFC mostradas en la figura 20 muestran un máximo atribuible a  $T_B$  a temperaturas de 26.4, 21, 18 y 16.7 K para las muestras M01SP, M02SP, M03SP y M04SP, respectivamente. Es evidente que en todos los casos la  $T_B$  es superior a la obtenida para la muestra POM-01. Considerando que esta temperatura está asociada a la barrera energética que bloquea la relajación térmica de las nanopartículas, el incremento en la magnitud de  $T_B$  significa un incremento en la magnitud de dicha barrera. Más aún, este incremento ocurre de manera progresiva y es función de la concentración de CTAB empleada para la síntesis de los nanoclústeres. Como se indicó para la figura 13, el tamaño y morfología de

los nanoclústeres cambia en función a este mismo factor, siendo más grandes y densos a medida que la concentración de CTAB disminuye. Además, como se observa en la figura 20, la irreversibilidad entre ZFC y FC ocurre a temperaturas cercanas a  $T_B$ , tal y como ocurre en el caso de la muestra POM-01. Esto indica que la irreversibilidad esta relacionada solo al proceso de bloqueo individual de momentos, y no a la interacción entre partículas en los nanoclústeres.



**Figura 21.** Curvas de la derivada numérica de la diferencia en la magnetización FC y ZFC obtenidas para las muestras: (a) M01SP, (b) M02SP, (c) M03SP y (d) M04SP.

La figura 21 muestra las curvas de  $-d(M_{Fc} - M_{Zfc})/dT$  en función de la temperatura, obtenidas para cada muestra. En todos los casos se observa un máximo a 3 K, análogo al obtenido para la muestra POM-01, así como también uno que se corre desde 15 K hasta 11 K. El hecho de que ambos

“máximos” estén presentes en estas curvas es indicativo de que el proceso de bloqueo/desbloqueo de las muestra ocurre a través de al menos dos procesos; uno relacionado a nanopartículas individuales, o no agrupadas en los nanoclústeres; y otro asociado a nanopartículas que interactúan en los nanoclústeres.

## **CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

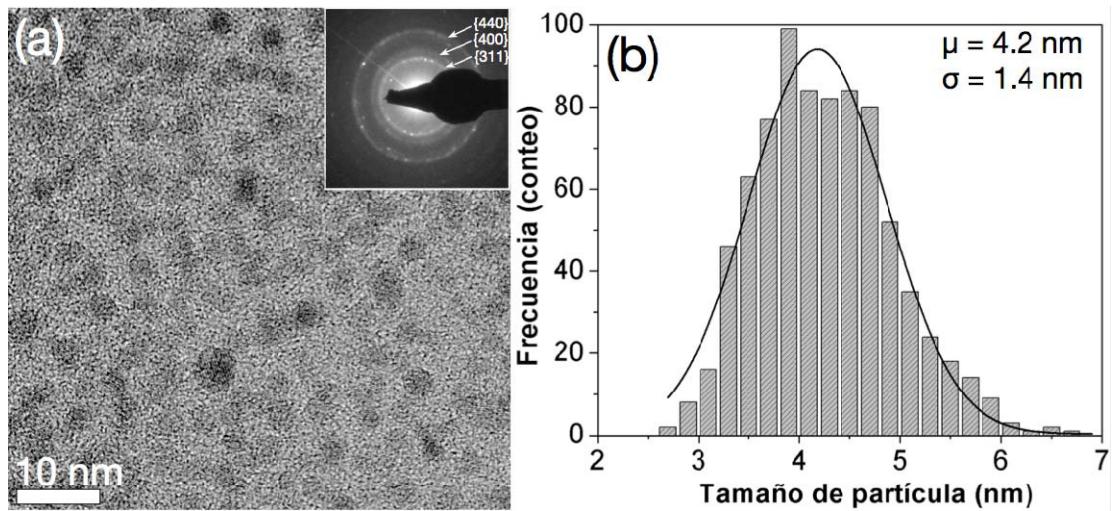
### **SISTEMA FERRITA DE COBALTO**

#### **4.1. Introducción**

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos para el sistema de ferrita de cobalto, que se compone de las nanopartículas de dicha especie y de los clústeres sintetizados a partir de éstas. Primeramente se presentarán los estudios realizados de sus características cristalinas y morfológicas, a través de TEM, y sus técnicas relacionadas, tales como BF, HAADF-STEM y SAED. Posteriormente se presentarán los resultados obtenidos de la técnica de FTIR, respecto a las interacciones entre las especies involucradas en el material sintetizado. Finalmente se discutirá acerca del efecto de la morfología e interacciones entre las especies sobre las propiedades magnéticas de los clústeres obtenidos en este sistema.

#### **4.2. Características cristalinas y morfológicas**

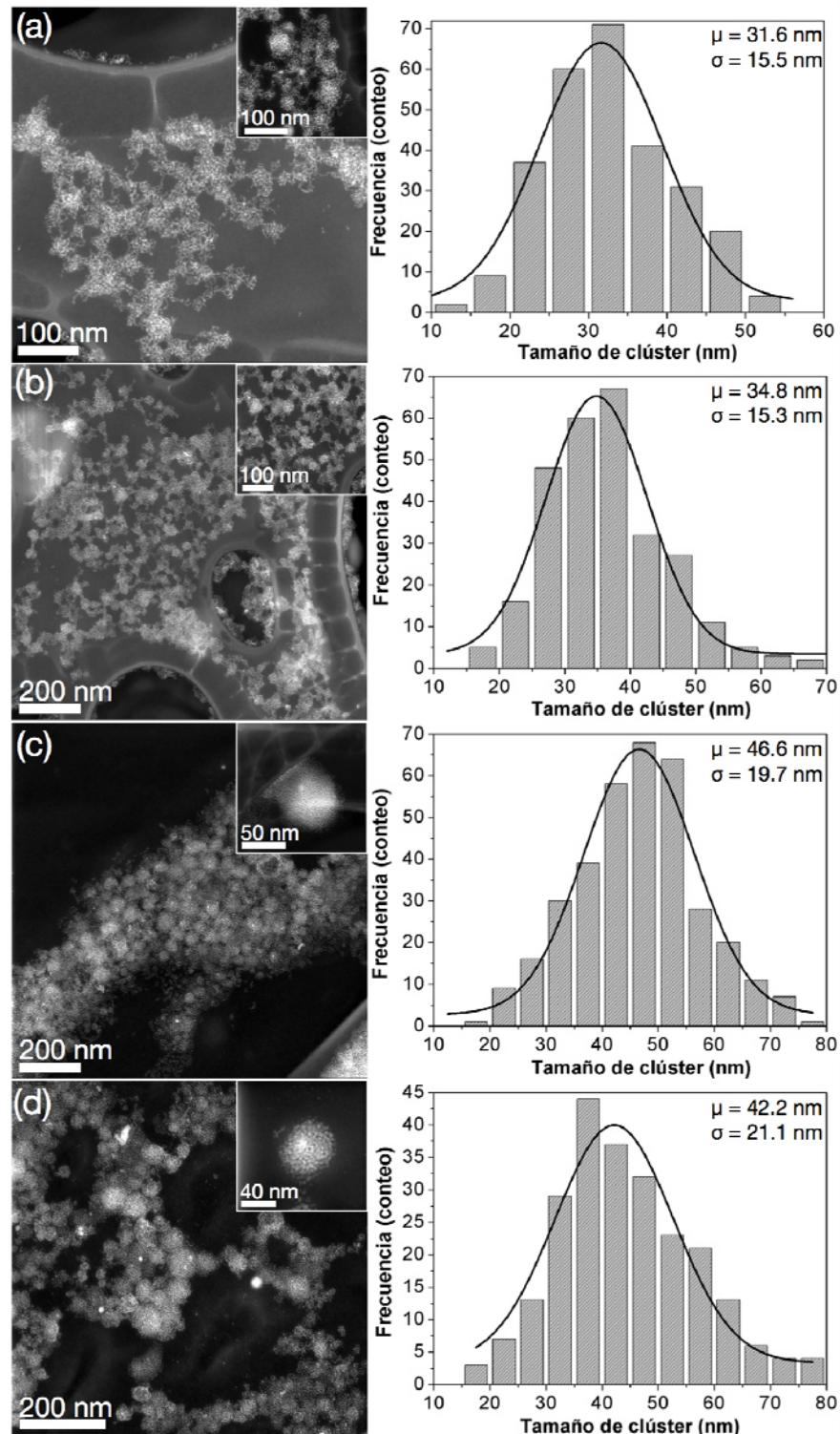
En la Figura 22 se presentan imágenes de TEM obtenidas de la muestra de nanopartículas de ferrita de cobalto (POCo-01). En la figura 22(a) se muestra una imagen BF en donde se observan nanopartículas quasi-esféricas, cuyo tamaño es de aproximadamente 4 nm. En la Figura 22(b) se observa la distribución de tamaño de partícula obtenida de la medición de al menos 800 partículas de esta muestra. Del ajuste de estas mediciones al modelo log-normal se obtiene que el tamaño de partícula promedio es de 4.2 nm, con una desviación estándar de 1.4 nm. Además, como se indica en el inserto de la Figura 22(a), en el patrón SAED obtenido de esta muestra se pueden identificar anillos de difracción atribuibles a las familias de planos {311}, {400} y {440}, reportados para la ferrita de cobalto (véase ficha JCPDS: 22-1086).



**Figura 22.** Características cristalinas y morfológicas de la muestra POCo-01: (a) imagen BF en la que se observan nanopartículas esféricas, y el patrón SAED obtenidos de esta zona (véase inserto); (b) distribución de tamaño de partícula de esta muestra.

La Figura 23 resume las características morfológicas de los nanoclústeres de ferrita de cobalto. Como lo muestra la Figura 23(a), a una concentración de 10 mM de CTAB, la morfología de los clústeres de nanopartículas es irregular, y no es posible identificarlos como entidades independientes. Como lo indica su distribución de tamaño (mostrada a la derecha de la imagen de microscopía), los clústeres tienen un tamaño promedio de 31.6 nm, y una desviación estándar de 15.5 nm. Estos datos fueron obtenidos del ajuste de las mediciones experimentales del tamaño de clúster a la estadística de Gauss.

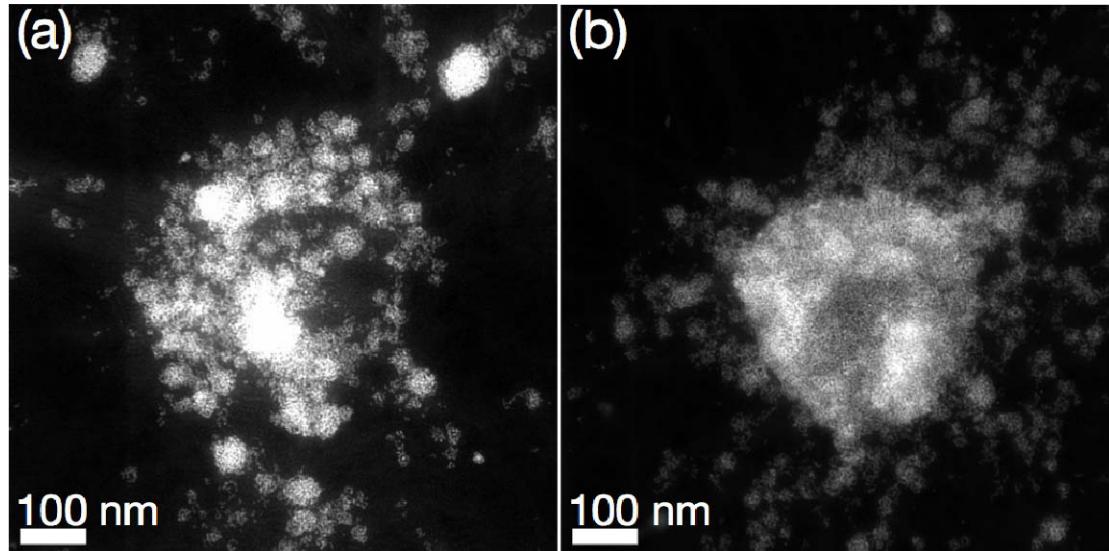
Como se muestra en la Figura 23(b), los clústeres obtenidos a una concentración de CTAB de 5 mM tienen una morfología quasi-esférica, aunque se observan unidos entre sí a través de arreglos tipo “collar” de nanopartículas. De acuerdo a la distribución de tamaño obtenidas, estos clústeres tienen una media de 34.8 nm y una desviación estándar de 15.3 nm.



**Figura 23.** Imágenes de HAADF-STEM en las que se muestra la morfología y densidad de nanopartículas en los nanoclústeres de las muestras: (a) Co01SP; (b) Co02SP; (c) Co03SP; y (d) Co04SP; y su correspondiente distribución de tamaño (a la derecha de cada figura). El inserto en cada figura muestra una imagen tomada a altas magnificaciones de zonas seleccionadas de cada muestra.

Primeramente, y como se indicó en la sección 3.2 de esta tesis, el cambio en la morfología de los nanoclústeres, como función del incremento de la concentración de CTAB en el medio, se relaciona a la deformación de las micelas de este último. No obstante, como se observa en la Figura 23, el tamaño promedio de los nanoclústeres se incrementa a medida que el contenido de CTAB disminuye; y la densidad del arreglo de nanopartículas en los nanoclústeres se incrementa como resultado del decrecimiento en la concentración de CTAB en la muestra. La densidad de nanopartículas en los nanoclústeres fue estimada de manera cualitativa considerando el tamaño del clúster y la distancia media entre las nanopartículas en él. Esta característica está relacionada al balance hidrofílico-lipofílico, que disminuye la fuerzas repulsivas entre las secciones hidrofílicas de las moléculas de CTAB, en virtud de la afinidad de su sección lipofílica con el medio orgánico donde se hallan dispersas las nanopartículas de ferrita de cobalto [78,79]. Considerando que la concentración de nanopartículas fue la misma en todos los experimentos, es seguro decir que la repulsión entre las secciones hidrofílicas del CTAB disminuye debido a la disminución de la concentración de CTAB en el medio acuoso. Por lo tanto se puede decir que el balance hidrofílico-lipofílico promueve la formación de nanoclústeres con arreglos densos de nanopartículas a concentraciones de 1 y 0.8 mM.

La Figura 24 muestra imágenes de HAADF-STEM obtenidas de las muestras de material híbrido Co02SP-1:0.8 y Co02SP-1:0.2. Como se muestra en estas figuras, los nanoclústeres (zonas brillantes) obtenidos en la muestra Co02SP se encuentran agregados entorno a una matriz amorfa (zona más oscura); la cual puede atribuirse a la CMC. Además, es evidente que la cantidad de clústeres embebidos en esta matriz es mayor para la muestra con menor contenido en peso de CMC. También es visible que en la muestra Co02SP-1:0.2 no se observan clústeres distribuidos discretamente en el volumen de la matriz; sino arreglados de manera compacta en ésta.

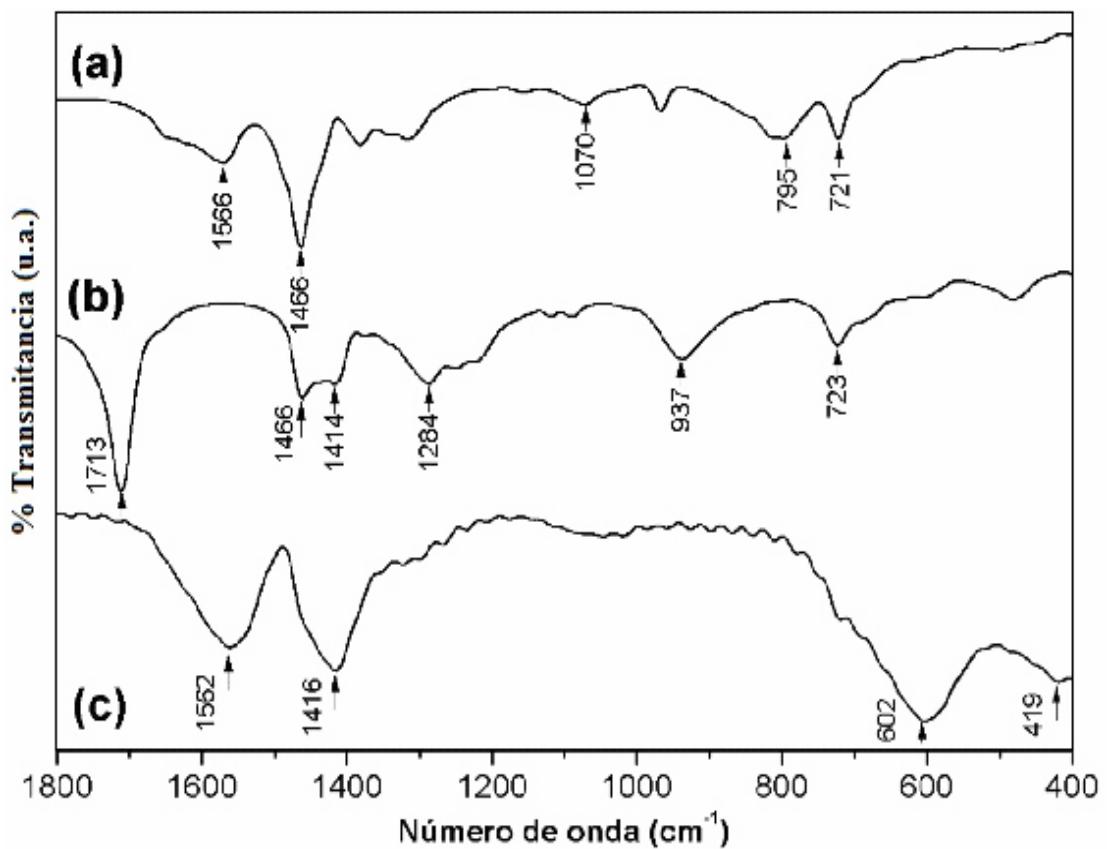


**Figura 24.** Imágenes de HAADF-STEM que muestran la morfología de las nanoestructuras híbridas de las muestras: (a) Co02SP-1:0.8; y (b) Co02SP-1:0.2.

Las variaciones en cuanto a la distribución de los nanoclústeres en la matriz de CMC puede relacionarse a la manera en que los grupos funcionales de este biopolímero y moléculas del CTAB interactúan. Como se indicó en la sección 3.2 de este trabajo de tesis, esta interacción ocurre entre la sección hidrofílica del CTAB y los grupos carboximetilos de la CMC; y conduce al colapso de las cadenas de CMC, una vez que se alcanza una concentración para la cual el CTAB satura los grupos funcionales del CMC. Como en el caso del sistema de magnetita, los nanoclústeres de ferrita de cobalto se encuentran decorados con moléculas de CTAB; por lo cual la cantidad de nanoclústeres ensamblados dependerá del contenido en peso de CMC en la muestra; y será mayor cuanto mayor sea la concentración de CMC en la muestra.

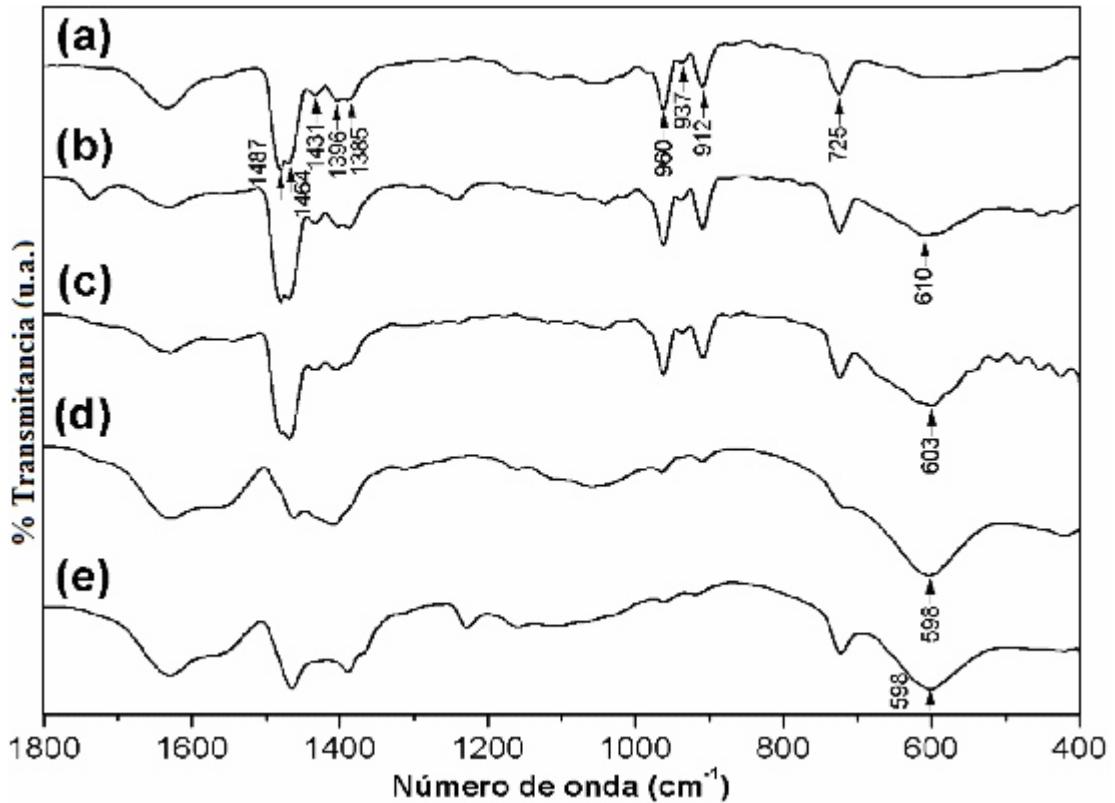
### **4.3. Caracterización espectroscópica**

La Figura 25 muestra los espectros de FTIR obtenidos de los reactivos OL, OA, así como de la muestra POCO-01. Como se describió en el capítulo anterior, los espectros de OL y OA muestran las bandas características asociadas a vibraciones de grupos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$  y  $\text{C=O}$ . La designación de estas bandas se detalla en la sección 3.3 de este documento de tesis. Asimismo, en el espectro de la muestra POCO-01 se observan bandas asociadas a la vibración de enlaces M-O (M = Co o Fe) a  $602$  y  $419\text{ cm}^{-1}$ , en sitios tetraédricos y octaédricos de su estructura espinela [82]. Se aprecia además una banda a  $1562\text{ cm}^{-1}$ , que de manera análoga al caso de la magnetita, puede atribuirse a la vibración de grupos  $\text{COO}^-$  en moléculas de oleato adsorvidas a la superficie de las nanopartículas de esta ferrita. Lo anterior es confirmado por la presencia de una banda a  $1416\text{ cm}^{-1}$ , que se asocia a la vibración del grupo  $-\text{NH}^{4+}$  en el OL [83]; así como por la ausencia de la banda del estiramiento de  $\text{C=O}$  en las moléculas libres de OA ( $1713\text{ cm}^{-1}$ ) [84]. La adsorción de las cadenas de estos surfactantes orgánicos provee una efectiva estabilización del tamaño de partícula, lo cual es evidente en la curva de distribución mostrada en la Figura 22(b).



**Figura 25.** Espectros de FTIR obtenidos de los reactivos: (a) oleilamina; (b) ácido oleico; y de la muestra (c) POCO-01.

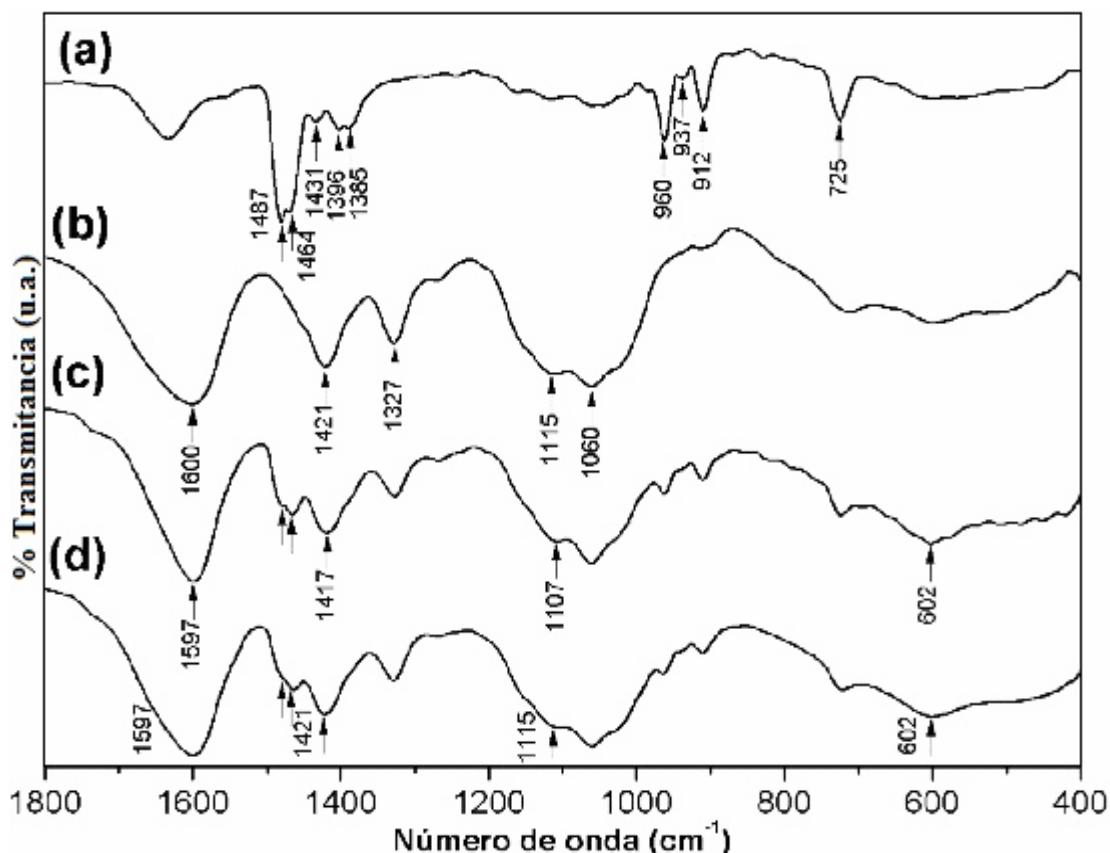
Además, la Figura 26 muestra los espectros de FTIR obtenidos del reactivo CTAB, así como de las muestras Co01SP, Co02SP, Co03SP y Co04SP. En el espectro de CTAB se indican las bandas relacionadas a la vibración de sus grupos funcionales. La asignación de cada una de estas bandas se detalla en la sección 3.3. Asimismo, los espectros obtenidos de las muestras de nanoclústeres de ferrita de cobalto muestran bandas relacionadas a los modos de vibración tijera y balanceo en cadena de CH<sub>2</sub>; aunque tienden a desaparecer a medida que disminuye la concentración de CTAB en la muestra. Como se indicó en la sección 3.3, la desaparición de estas bandas se relaciona al incremento de la barrera energética asociada a dichos modos de vibración.



**Figura 26.** Espectros FTIR obtenidos de: (a) CTAB puro; (b) Co01SP; (c) Co02SP; (d) Co03SP; (e) Co04SP.

Además, el hecho de que este fenómeno ocurra en la sección hidrofílica del CTAB y que ocurra en el mismo intervalo de número de onda que para su forma pura, sugiere la formación de un arreglo compacto de cadenas de surfactante entorno a los nanoclústeres de cada muestra. Más aún, el corrimiento batocrómico de la banda relacionada a la vibración del enlace M-O en los espectros de las muestras [82], de  $610$  a  $598\text{ cm}^{-1}$ , sugiere que el arreglo compacto de cadenas de CTAB ocurre debido a la adsorción de la sección lipofílica de sus moléculas a la superficie de los nanoclústeres [22] [véase figura 26(b) a (e)]. Este corrimiento batocrómico es directamente proporcional al contenido de CTAB en la muestra, lo cual es congruente con los resultados obtenidos del estudio de estas muestras por TEM, en relación

a la variación del tamaño y densidad del arreglo de nanopartículas en los nanoclústeres (véase sección 4.2).



**Figura 27** Espectros de FTIR obtenidos para: (a) CTAB puro; (b) CMC pura; (c) Co02SP-1:0.8; y (d) Co02SP-1:0.2.

La Figura 27 muestra los espectros de FTIR obtenidos para las muestras de materiales híbridos Co02SP-1:0.8 y Co02SP-1:0.2; así como de los reactivos CMC y CTAB empleados en su síntesis. Las bandas observadas en los espectros del CTAB y CMC se detallan en la sección 3.3 de este documento de tesis. En los espectros de las muestras Co02SP-1:0.8 y Co02SP-1:0.2 es posible distinguir bandas relacionadas a la vibración de grupos funcionales tanto de la CMC como del CTAB; aunque se observa el corrimiento batocrómico de las bandas relacionadas a las vibraciones simétricas y asimétricas de RCOO<sup>-</sup> de la CMC, de 1600 a 1597 cm<sup>-1</sup>, y de 1421 a 1417 cm<sup>-1</sup>, respectivamente; así como de la vibración del enlace C-O en

$\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$ , de 1115 a 1107  $\text{cm}^{-1}$ . Además es notable la desaparición de las bandas relacionadas a la vibración de los enlaces en la sección hidrofílica del CTAB; así como la presencia de la vibración de enlaces M-O a 602  $\text{cm}^{-1}$ .

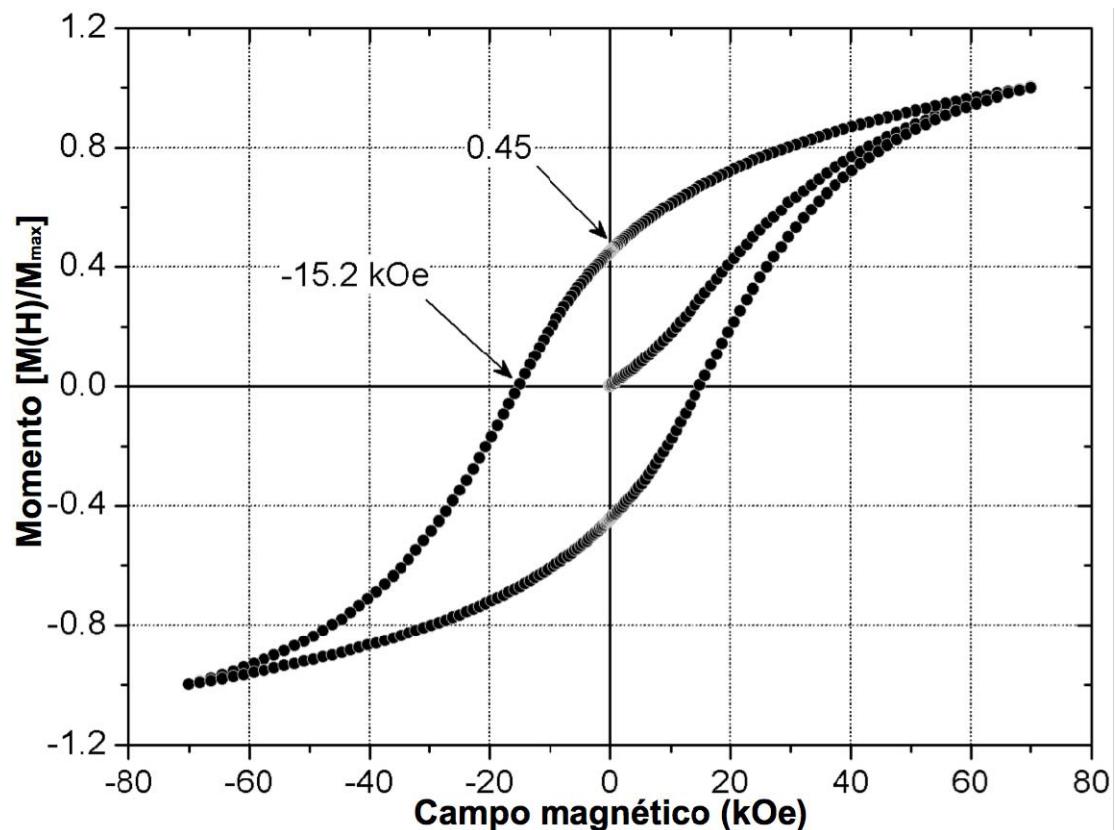
Como se ha indicado en la literatura, y previamente en este documento, el corrimiento o desaparición de las bandas relacionadas a la vibración de enlaces en  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$ , así como las relacionadas a los enlaces en el sección hidrofílica del CTAB, sugieren la formación de complejos de coordinación entre las moléculas de CMC y CTAB [22,85-87]. Además, el hecho de que para el caso de la muestra Co02SP-1:0.2, la posición de las bandas relacionadas a la vibración de enlaces en  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$  sea la observada en el espectro del CMC puro, indica que a esta relación en peso de CTAB:CMC estos grupos funcionales se encuentran saturados. Este resultado es congruente con la morfología de las nanoestructuras híbridas, observadas por TEM (véase Figura 24).

#### **4.4 Características magnéticas**

En consideración de las características morfológicas de las muestras de nanoclústeres, a continuación se discutirán los resultados obtenidos de la caracterización magnética de las muestras Co03SP y Co04SP; y se comparará con las características medidas de las nanopartículas usadas para la preparación de estos nanoclústeres.

La Figura 28 muestra la curva de magnetización en función del campo [ $M(H)$ ], obtenida para la muestra de nanopartículas de ferrita de cobalto (POCo-01) a 1.8 K. En esta figura se observa que POCO-01 denota características histeréticas atribuibles a un ferromagneto, tales como coercitividad,  $H_C = 15.2 \text{ kOe}$ , y razón de remanencia,  $R_R = 0.45$ . Esta razón

de remanencia es cercana a la esperada para un sistema de nanopartículas no interactuantes con anisotropía uniaxial ( $R_R = 0.50$ ) [47,89,90].



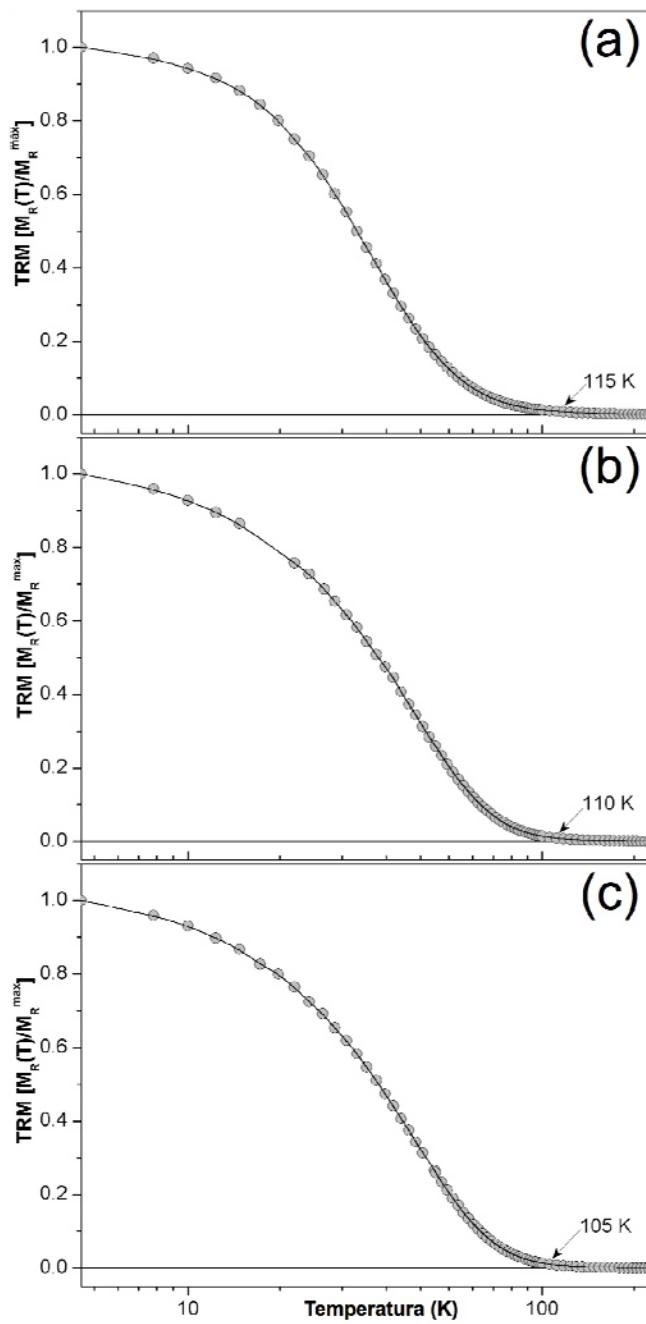
**Figura 28.** Curva normalizada de la magnetización en función del campo magnético obtenida a 1.8 K para la muestra POCO-01.

Como se indicó previamente en este documento, la diferencia entre la  $R_R$  reportada y la obtenida experimentalmente puede atribuirse a la alta relación superficie/volumen de las nanopartículas de ferrita de cobalto, dado su reducido tamaño [véase Figura 22(b)]. Se ha reportado que alta relación superficie/volumen en ferritas espinela provoca efectos anisotrópicos adicionales a los intrínsecos (ej. anisotropía magneto-cristalina), tales como el intercambio superficie-núcleo entre espines superficiales y aquellos en el núcleo de las nanopartículas [35,37,91-93]. Este fenómeno es además

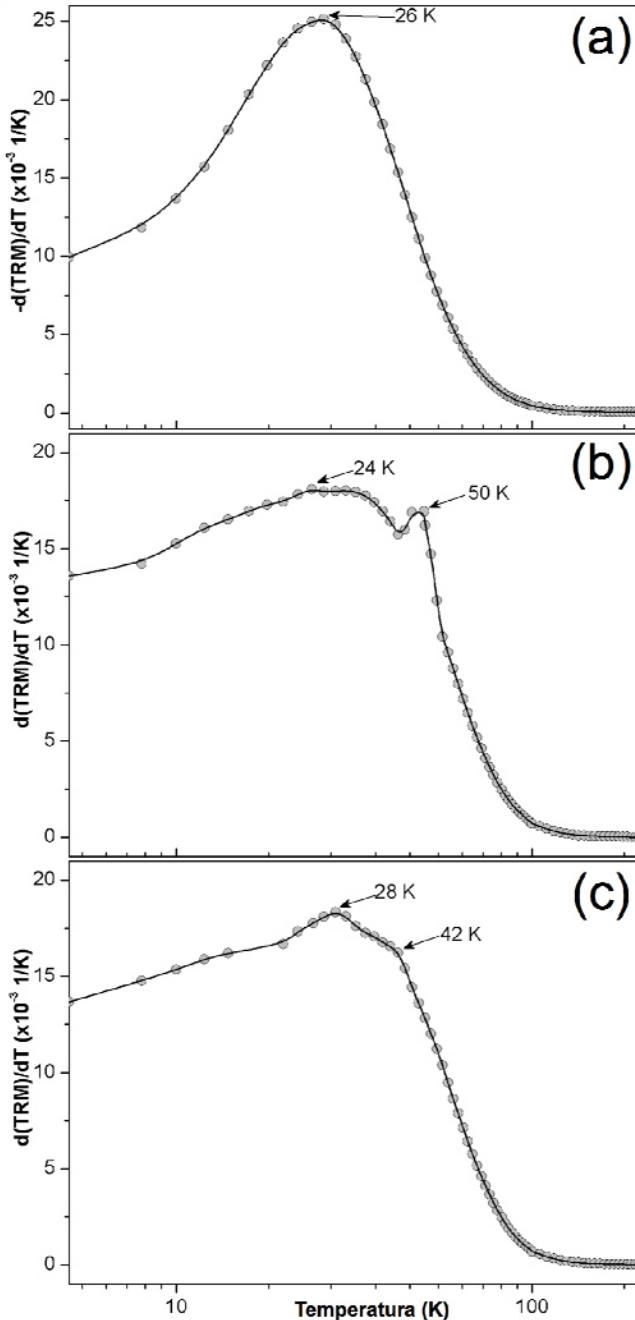
consistente con la falta de saturación magnética a un campo tan alto como 70 kOe (véase Figura 28).

La Figura 29 muestra las curvas de termoremanencia (TRM) obtenidas para las muestras POCO-01, Co03SP y Co04SP. Como se observa en estas curvas, la magnitud de la remanencia ( $M_R$ ) decrece a medida que la temperatura aumenta, y eventualmente cae a cero a una temperatura de 115, 110 y 105 K para las muestras POCO-01, Co03SP y Co04SP, respectivamente. De manera análoga a la perdida de  $H_C$ , el decaimiento de  $M_R$  como función de la temperatura se relaciona a la transición de cada muestra al régimen superparamagnético [91,92]. Sin embargo, en estas curvas se aprecia que  $M_R$  decae a una rapidez distinta en cada muestra. De acuerdo a Knobel y colaboradores [94], la manera en que  $M_R$  decae a cero como función del incremento en la temperatura se puede relacionar a : (1) una distribución amplia de tamaño de partícula; y (2) interacciones magnéticas entre las nanopartículas.

A fin de ahondar en la manera en que  $M_R$  decae en cada caso, se procedió a obtener la derivada numérica y negativa de las curvas de TRM con respecto a la temperatura,  $-d[TRM]/dT$ , para cada muestra. Las curvas resultantes se muestran en la Figura 30. Aquí se aprecia que la tasa de decaimiento de la remanencia en la muestra POCO-01 se incrementa a medida que aumenta la temperatura, hasta alcanzar un máximo desde el cual disminuye [véase Figura 30(a)]. Este máximo está relacionado al inicio de la relajación térmica de la población de nanopartículas en la muestra. No obstante, como se observa en las figuras 30(b) y (c), las muestras Co03SP y Co04SP denotan un decaimiento más lento de  $M_R$ , lo cual sugiere la existencia de interacciones entre las nanopartículas “ensambladas” en los clústeres, que bloquean la relajación térmica de su momento magnético.



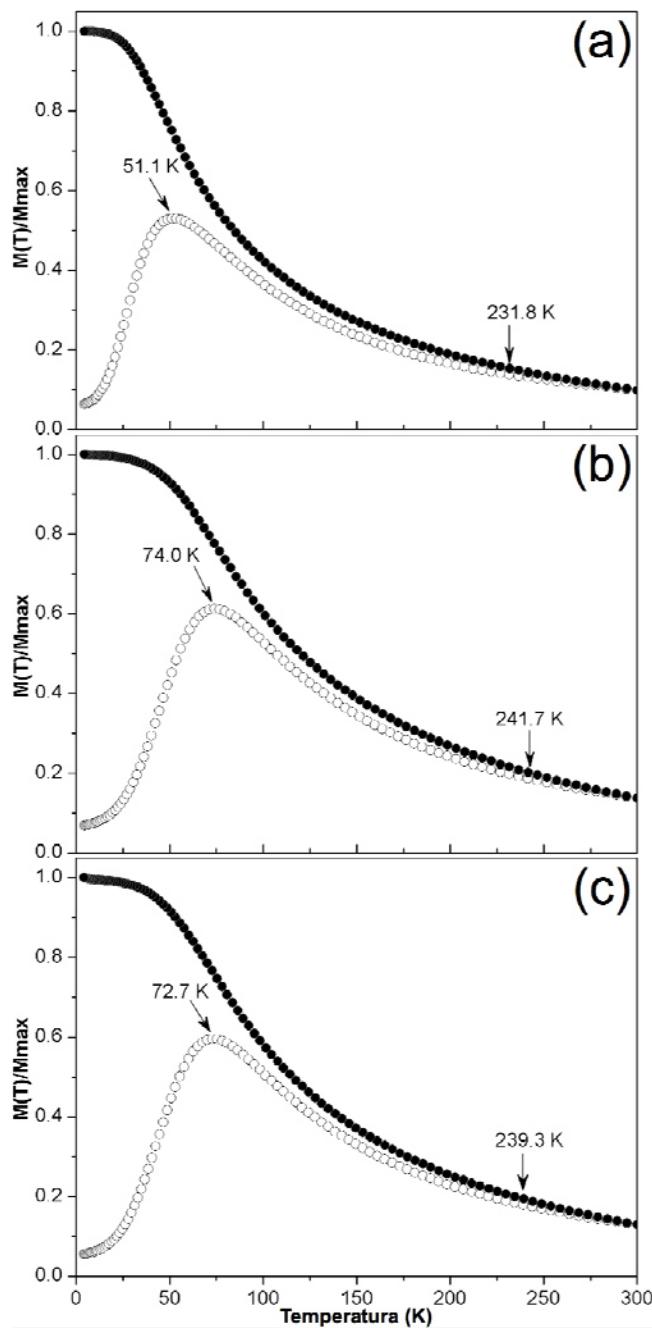
**Figura 29.** Curvas TRM obtenidas para las muestras: (a) POCO-01; (b) Co03SP; y (c) Co04SP



**Figura 30.** Curvas de la derivada negativa de las curvas TRM obtenidas para las muestras: (a) POCO1; (b) Co03SP; y (c) Co04SP

Además, como se observa en las figuras 30(b) y (c), existen al menos dos máximos locales en las curvas  $-d[TRM]/dT$  de las muestras Co03SP y Co04SP. Considerando que la  $M_R$  de las muestras decrece debido a la relajación térmica de los momentos magnéticos de las nanopartículas, estos

máximos locales pueden atribuirse al inicio de la relajación de momentos magnéticos en diferentes “vecindarios magnéticos”.



**Figura 31.** Curvas ZFC (círculos blancos) y FC (círculos oscuros) de  $M(T)$  obtenidas a un campo constante de 100 Oe para las muestras: (a) POCO-01; (b) Co03SP; y (c) Co04SP.

Se ha reportado en la literatura que la existencia de procesos de “desbloqueo” a distintas temperaturas es común en muestras con una distribución amplia de tamaño de partícula, así como en muestras con importantes interacciones magnéticas entre partículas [94,95]. Como lo muestra la Figura 22(b), la distribución de tamaño de partícula es estrecha, por lo cual es posible establecer que la manera en que  $M_R$  decae en la temperatura depende de las características de los “vecindarios” en donde los momentos magnéticos se relajan. Considerando las características morfológicas de los nanoclústeres de estas muestras [véase figuras 23(c) y (d)], estos vecindarios magnéticos varían de acuerdo al tamaño de los nanoclústeres y de la densidad del arreglo de nanopartícula en estos [96]. En consideración de ello, el decremento de  $M_R$  en la muestra POCO-01 es consistente con lo esperado para un sistema de nanopartículas magnéticas no interactuantes [94].

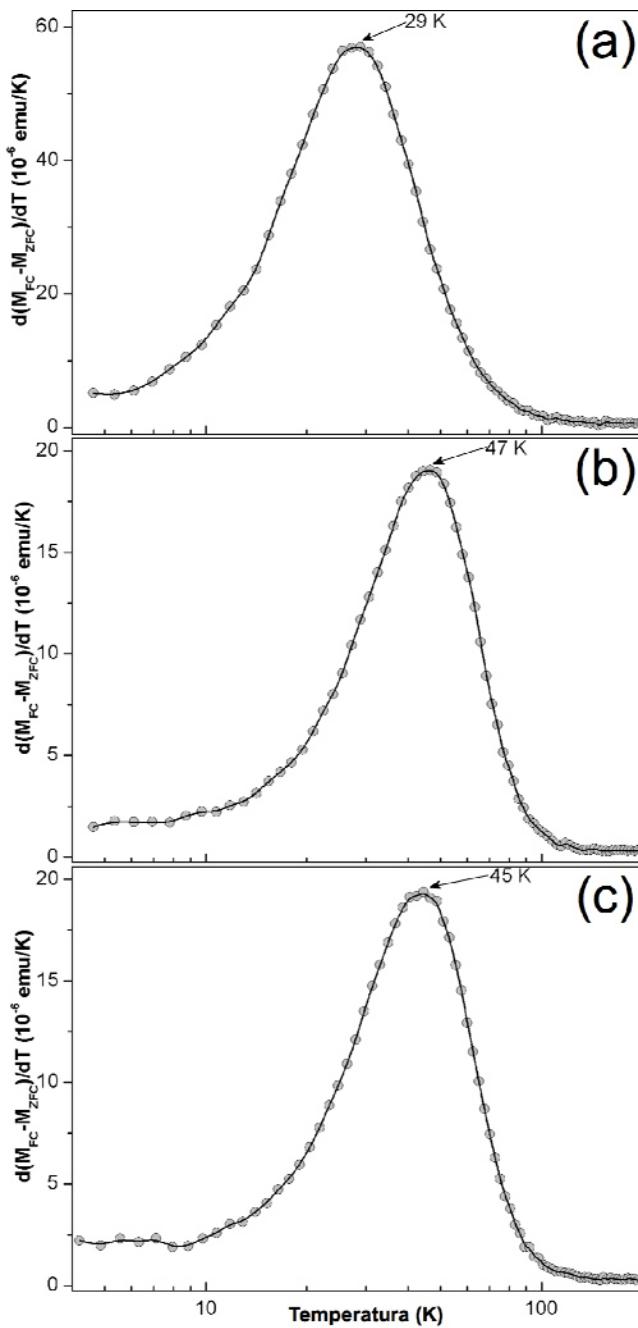
La Figura 31 muestra las curvas ZFC y FC de la magnetización en función de la temperatura, que fueron obtenidas a un campo constante 100 Oe para las muestras POCO-01, Co03SP y Co04SP. Como se observa, todas las curvas ZFC denotan un incremento en la magnetización a medida que la temperatura aumenta, hasta que alcanzan un máximo del cual decaen. Esta característica es congruente con lo esperado para un sistema magnético nanoestructurado, y se relaciona a la relajación térmica del momento magnético de las nanopartículas. La temperatura a la cual las curvas ZFC exhiben su máximo es su correspondiente  $T_B$ , que es de 51.1, 74 y 72.7 K para las muestras POCO-01, Co03SP y Co04SP, respectivamente. Como se indicó en el capítulo anterior,  $T_B$  es la temperatura que un sistema magnético nanoestructurado “necesita” para que una población significativa de momentos magnéticos se relajen térmicamente [4,91]. Esta temperatura se relaciona a la magnitud de la barrera energética que bloquea a su relajación. La magnitud de esta barrera energética depende de la anisotropía magneto-cristalina de las nanoestructuras, sus características superficiales, y también

de las interacciones magnéticas entre nanoestructuras [36]. Por lo tanto, el hecho de que la magnitud de  $T_B$  sea mayor para las muestras de nanoclústeres (Co03SP y Co04SP) sugiere que las interacciones entre nanopartículas dirigen la relajación de su momento magnético. Lo anterior es congruente con los resultados obtenidos de la medición de la TRM de estas muestras.

Además, como se muestra en la Figura 31, las curvas FC denotan una marcada irreversibilidad con respecto a las curvas ZFC de las muestras. Esta irreversibilidad ocurre a 231.8, 241.7 y 239.3 K para las muestras POCO-01, Co03SP y Co04SP, respectivamente. La irreversibilidad entre ambas curvas se relaciona a la respuesta ferromagnética de momentos magnéticos “bloqueados” en la superficie de las nanopartículas, así como al “bloqueo” cooperativo del momento magnético de nanopartículas en los nanoclústeres [36,95,98]. Asimismo, la curva FC de Co03SP y Co04SP muestran una inflexión a temperaturas por debajo de su  $T_B$ , luego de la cual estas curvas describen un comportamiento tipo “plateau” de la magnetización con respecto a la temperatura [véase figura 31(b) y (c)]. Esta característica sugiere una interacción significativa entre los momentos magnéticos de las nanopartículas en los clústeres [96]. Esta interacción bloquea la reorientación de momentos magnéticos en el sentido del campo durante el proceso FC.

Finalmente, la Figura 32 muestra las curvas de la derivada numérica negativa de la diferencia de la magnetización FC y ZFC  $[-d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT]$ , que se obtuvo de las  $M(T)$  antes discutidas. Como se indicó anteriormente en este trabajo de tesis, estas curvas proveen información cualitativa de los procesos de relajación en sistemas de nanoestructuras magnéticas [36,94]; ya que la relajación del momento magnético de las nanoestructuras ocurrirá una vez que la energía térmica sobrepase la energía que los bloquea. Por lo tanto, el máximo de la curva  $-d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT(T)$  representa el inicio de la re-

orientación del momento magnético de las nanopartículas en el sentido del campo magnético aplicado.



**Figura 32.** Curvas de la derivada numérica de la diferencia en la magnetización FC y ZFC obtenidas para las muestras: (a) POCO-01; (b) Co03SP; y (c) Co04SP.

Como se observa en la Figura 32, cada curva muestra su máximo casi a la misma temperatura que para su correspondiente curva  $-d(\text{TRM})/dT$  (véase Figura 30). Esto implica que la magnitud de la barrera energética que bloquea la relajación del momentos magnético de las nanopartículas es mayor para la muestra Co03SP. Esto es congruente con los resultados de TEM de estas muestras, ya que como se observa en la Figura 23(c), esta muestra tiene los nanoclústeres más grandes, así como una mayor densidad en el arreglo de nanopartículas.

## **CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

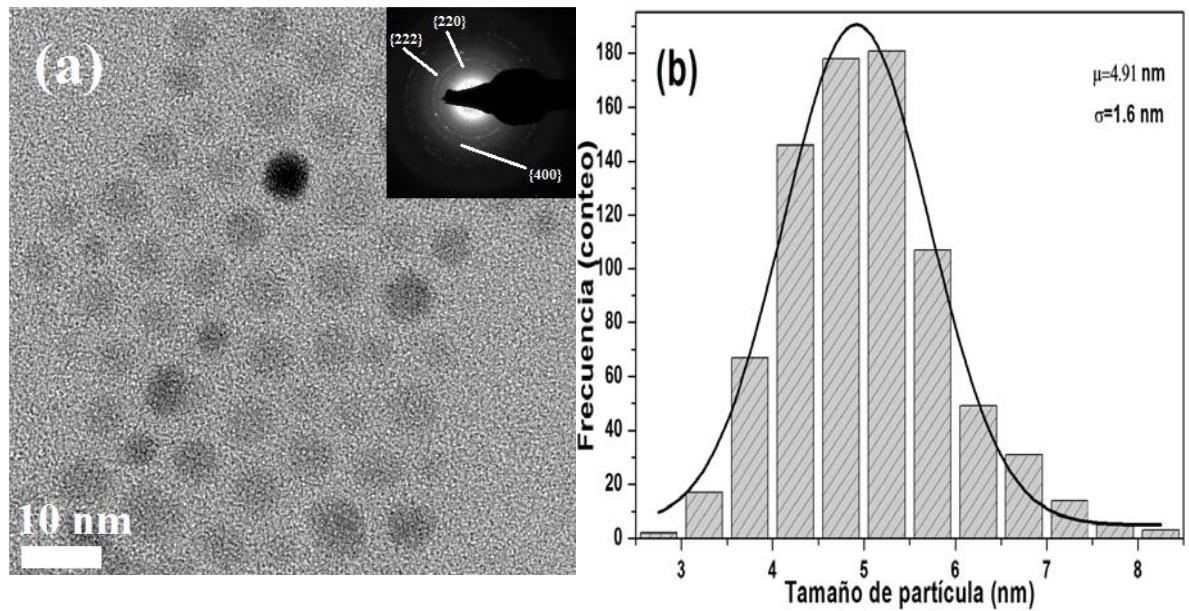
### **SISTEMA FERRITA DE MANGANESO**

#### **5.1. Introducción**

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos para el sistema de ferrita de manganeso, que se compone de las nanopartículas de dicha especie y de los clústeres de nanopartículas sintetizados a partir de éstas. Primeramente se presentarán los estudios realizados de sus características cristalinas y morfológicas, a través de TEM, y sus técnicas relacionadas, tales como BF, HAADF-STEM y SAED. Posteriormente se presentarán los resultados obtenidos por la técnica FTIR, respecto a las interacciones entre las especies involucradas en el material sintetizado. Finalmente se discutirá acerca del efecto de la morfología e interacciones entre las especies sobre las propiedades magnéticas de los clústeres obtenidos en este sistema.

#### **5.2. Características cristalinas y morfológicas**

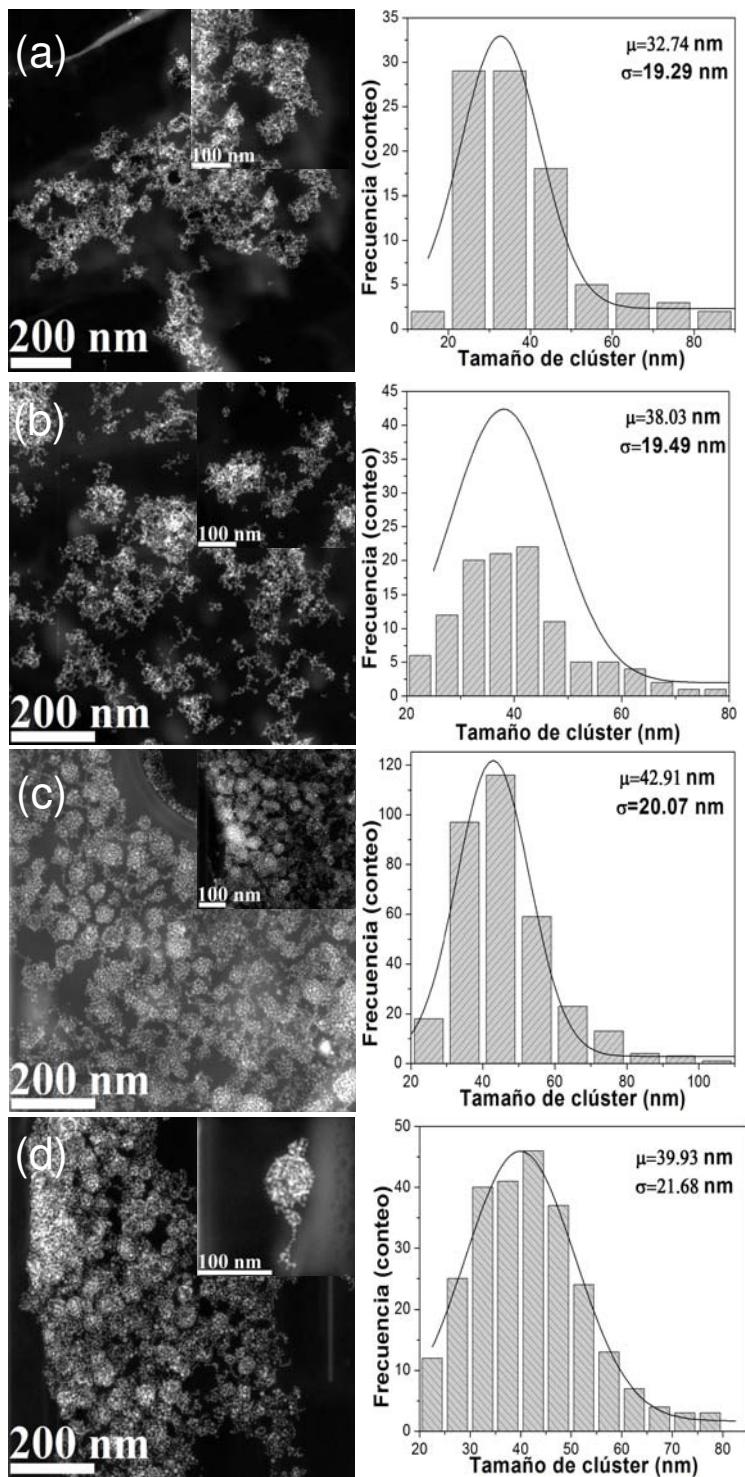
En la Figura 33 se presentan imágenes de TEM obtenidas de la muestra de nanopartículas de ferrita de manganeso (POMn-01). En la figura 33(a) se muestra una imagen BF en donde se observan nanopartículas quasi-esféricas, cuyo tamaño es de aproximadamente 5 nm. En la Figura 33(b) se observa la distribución de tamaño de partícula obtenida de la medición de al menos 800 partículas de esta muestra. Del ajuste de estas mediciones al modelo log-normal se obtiene que el tamaño de partícula promedio es de 4.91 nm, con una desviación estándar de 1.6 nm. Además, como se indica en el inserto de la Figura 33(a), en el patrón SAED obtenido de esta muestra se pueden identificar anillos de difracción atribuibles a las familias de planos {222}, {220} y {400}, reportados para la ferrita de manganeso (véase ficha JCPDS: 10-0319).



**Figura 33.** Características cristalinas y morfológicas de la muestra POMn-01: (a) imagen BF en la que se observan nanopartículas esféricas, y el patrón SAED obtenidos de esta zona (véase inserto); (b) distribución de tamaño de partícula de esta muestra.

La Figura 34 resume las características morfológicas de los nanoclústeres de ferrita de manganeso. Como lo muestra la Figura 34(a), a una concentración de 10 mM de CTAB, la morfología de los clústeres de nanopartículas es irregular, y no es posible identificarlos como entidades independientes. Como lo indica su distribución de tamaño (mostrada a la derecha de la imagen de microscopía), los clústeres tienen un tamaño promedio de 32.74 nm, y una desviación estándar de 19.29 nm. Estos datos fueron obtenidos del ajuste de las mediciones experimentales del tamaño de clúster a la estadística de Gauss.

Como se observa en la Figura 34(b), los nanoclústeres obtenidos a una concentración de CTAB de 5 mM muestran una morfología quasi-esférica, además de que se observan unidos entre sí a través de “colas” de nanopartículas. De acuerdo a la distribución de tamaño obtenidas, estos nanoclústeres tienen una media de 38.03 nm y una desviación estándar de 19.49 nm.

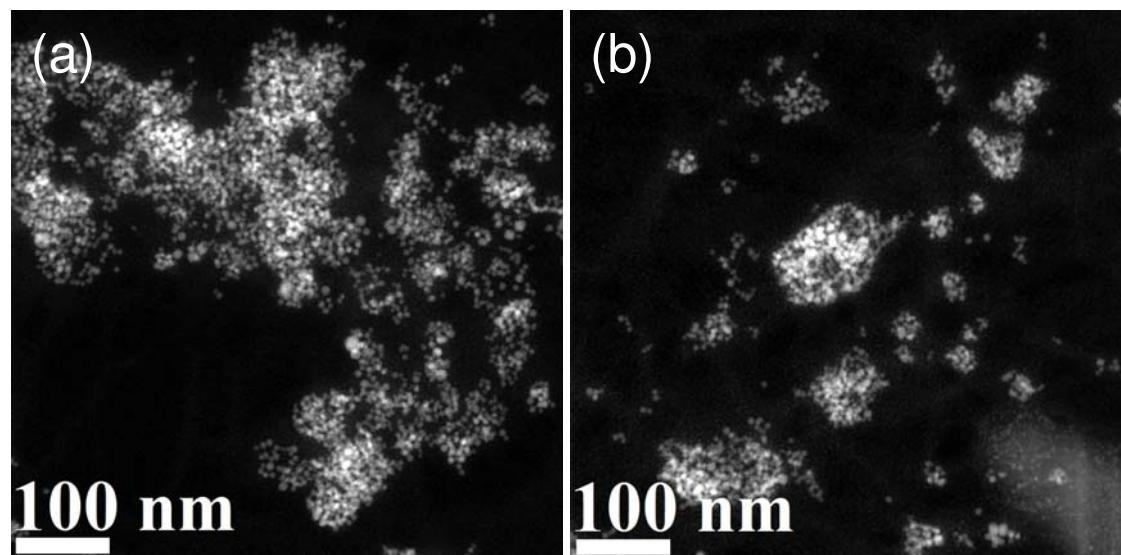


**Figura 34.** Imágenes de HAADF-STEM en las que se muestra la morfología y densidad de nanopartículas en los nanoclústeres de las muestras: (a) Mn01SP; (b) Mn02SP; (c) Mn03SP; y (d) Mn04SP; y su correspondiente distribución de tamaño (a la derecha de cada figura). El inserto en cada figura muestra una imagen tomada a altas magnificaciones de zonas seleccionadas de cada muestra.

Esto se puede explicar de la siguiente manera. Primeramente, y como se indicó en la sección 3.2 de esta tesis, la variación en la morfología de los nanoclústeres como función del incremento o decremento de la concentración de CTAB en el medio, se relaciona a la deformación de las micelas de este último. No obstante, como se observa en la Figura 34, el tamaño promedio de los nanoclústeres se incrementa a medida que el contenido de CTAB disminuye; y la densidad del arreglo de nanopartículas en los nanoclústeres se incrementa como resultado del decrecimiento en la concentración de CTAB en la muestra. La densidad de nanopartículas en los nanoclústeres fue estimada de manera cualitativa considerando el tamaño del clúster y la distancia media entre las nanopartículas en él. Esta característica está relacionada al balance hidrofílico-lipofílico, que disminuye la fuerzas repulsivas entre las secciones hidrofílicas de las moléculas de CTAB, en virtud de la afinidad de su sección lipofílica con el medio orgánico donde se hallan dispersas las nanopartículas de ferrita de manganeso [78,79]. Considerando que la concentración de nanopartículas fue la misma en todos los experimentos, es seguro decir que la repulsión entre las secciones hidrofílicas del CTAB disminuye debido a la disminución de la concentración de CTAB en el medio acuoso. Por lo tanto se puede decir que el balance hidrofílico-lipofílico promueve la formación de nanoclústeres quasi-esféricos con arreglos de nanopartículas más densos a concentraciones cercanas al punto de micelización de 1 y 0.8 mM del surfactante CTAB.

La Figura 35 muestra imágenes de HAADF-STEM obtenidas de las muestras de material híbrido Mn02SP-1:0.8 y Mn02SP-1:0.2. Como se muestra en estas figuras, los nanoclústeres (zonas brillantes) obtenidos en la muestra Mn02SP se encuentran agregados entorno a una matriz amorfa (zona más oscura); la cual puede atribuirse a la CMC. Además, es evidente que los clústeres embebidos en esta matriz se encuentran distribuidos discretamente para la muestra con menor contenido en peso de CMC. También es visible

para la muestra Mn02SP-1:0.8 esto no ocurre, pero se arreglan de forma más compacta que en la muestra Mn02SP-1:0.2.

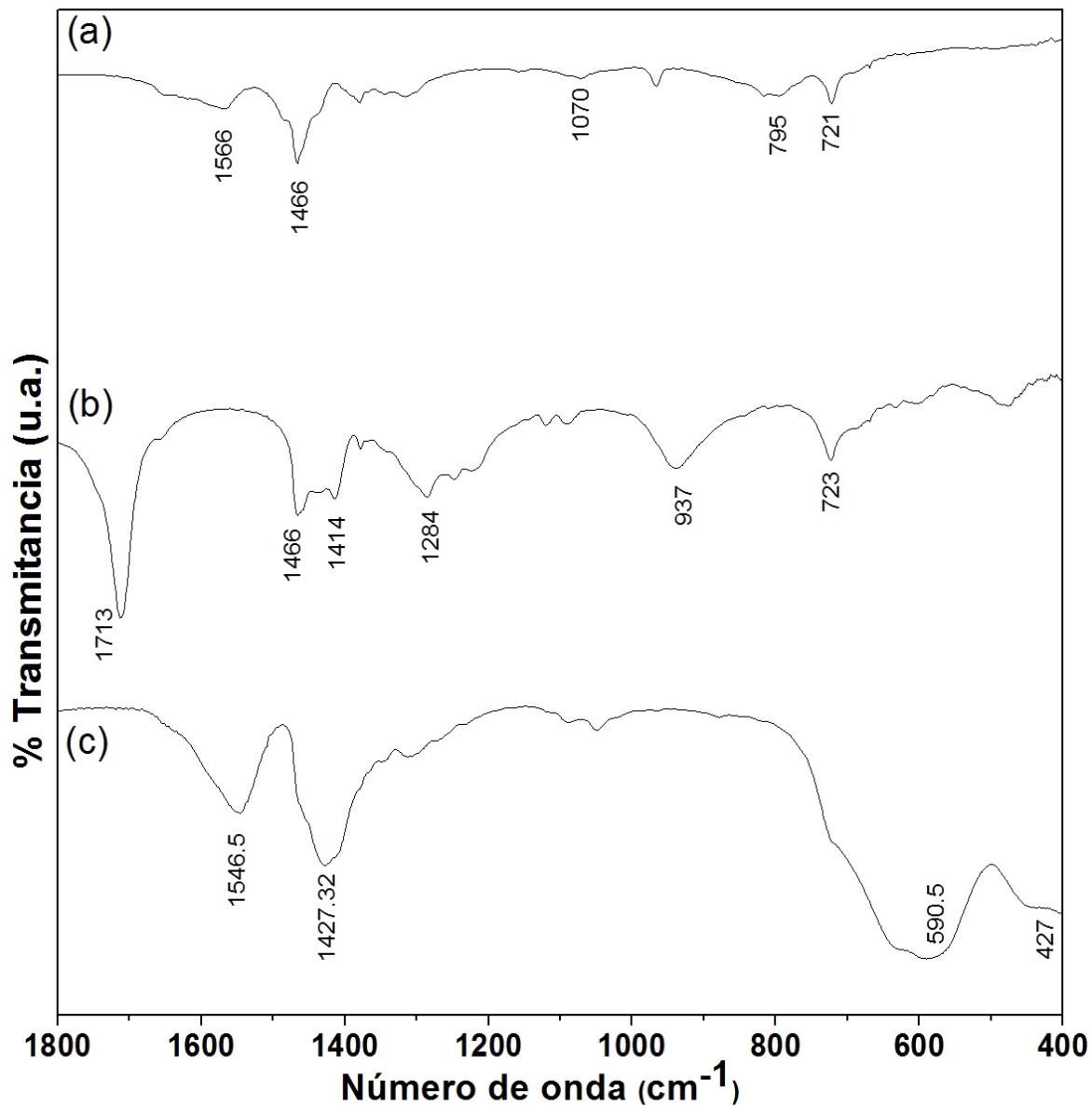


**Figura 35.** Imágenes de HAADF-STEM que muestran la morfología de las nanoestructuras híbridas de las muestras: (a) Mn02SP-1:0.8; y (b) Mn02SP-1:0.2.

Las variaciones en cuanto a la distribución de los nanoclústeres en la matriz de CMC puede relacionarse a la manera en que los grupos funcionales de este biopolímero y las moléculas del CTAB interactúan. Como se indicó en la sección 3.2 de este trabajo de tesis, esta interacción ocurre entre la sección hidrofílica del CTAB y los grupos carboximetilos de la CMC; y conduce al colapso de las cadenas de CMC, una vez que se alcanza una concentración para la cual el CTAB satura los grupos funcionales del CMC. Como en el caso del sistema de magnetita, los nanoclústeres de ferrita de manganeso se encuentran decorados con moléculas de CTAB; por lo cual la cantidad de nanoclústeres agrupados dependerá del contenido en peso de CMC en la muestra y serán mas grandes a mayor concentración de CMC en la muestra.

### **5.3. Caracterización espectroscópica**

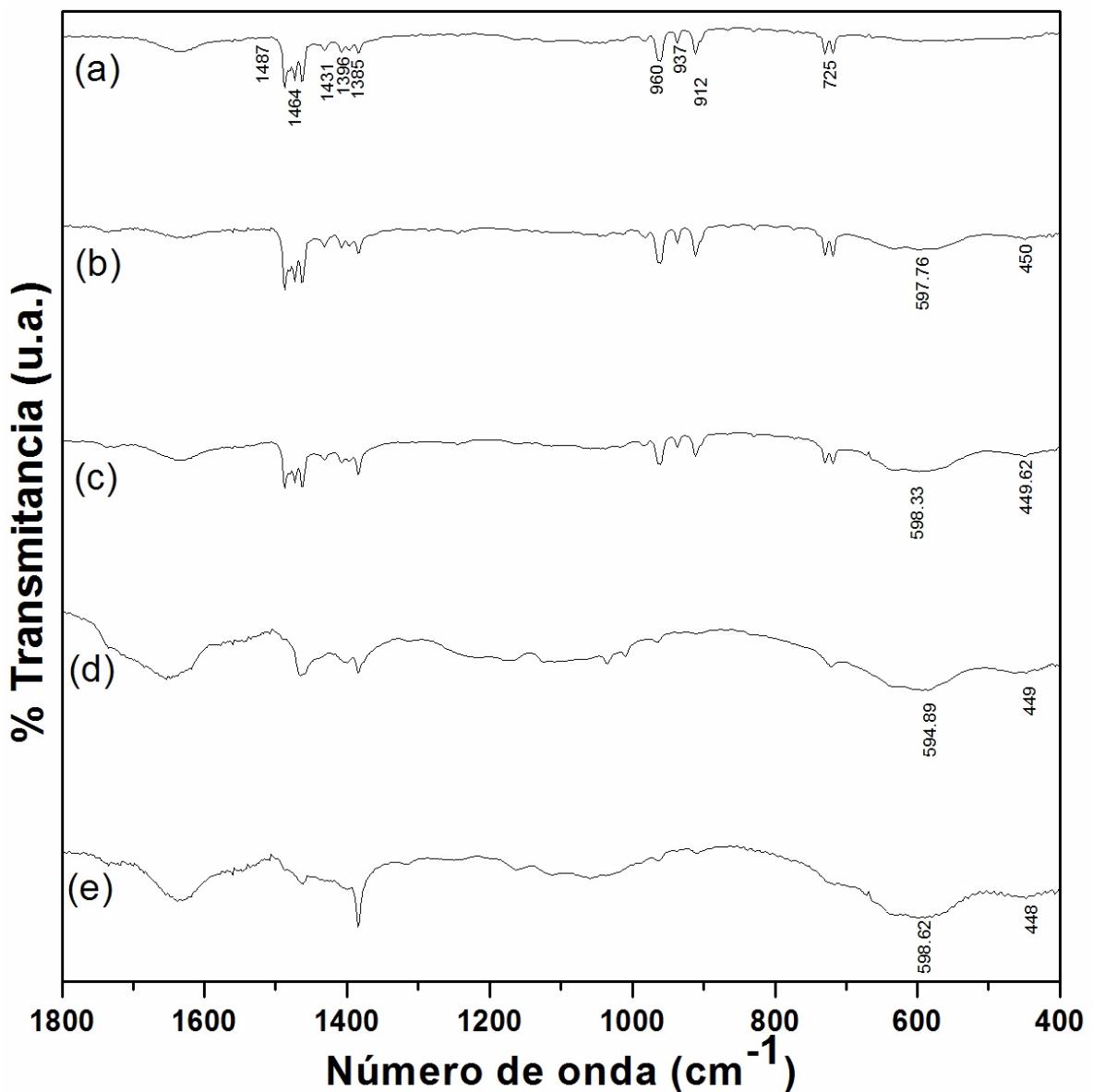
La Figura 36 muestra los espectros de FTIR obtenidos de los reactivos OL, OA, así como de la muestra POMn-01. Como se describió en el capítulo 3, los espectros de OL y OA muestran las bandas características asociadas a vibraciones de grupos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$  y  $\text{C=O}$ . La designación de estas bandas se detalla en la sección 3.3 de este documento de tesis. Asimismo, en el espectro de la muestra POMn-01 [véase figura 36(c)] se observan bandas asociadas a la vibración de enlaces M-O ( $\text{M} = \text{Mn o Fe}$ ) a  $590.5$  y  $427\text{ cm}^{-1}$  en sitios tetraédricos y octaédricos de su estructura espinela [82]. Bujoreanu y colaboradores [99] mostraron que los picos de absorción de  $600$ - $400\text{ cm}^{-1}$  de  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  dependen principalmente de la vibración del grupo octaédrico. Se aprecia además una banda a  $1546.5\text{ cm}^{-1}$ , que de manera análoga al caso de la magnetita, puede atribuirse a la vibración de grupos  $\text{COO}^-$  en moléculas de oleato adsorbidas a la superficie de las nanopartículas de esta ferrita. Lo anterior es confirmado por la presencia de una banda a  $1427.32\text{ cm}^{-1}$ , que se asocia a la vibración del grupo  $-\text{NH}^{4+}$  de la OL [83]; así como por la ausencia de la banda del estiramiento de  $\text{C=O}$  en las moléculas libres de OA ( $1713\text{ cm}^{-1}$ ) [84]. La adsorción de las cadenas de estos surfactantes orgánicos provee una efectiva estabilización del tamaño de partícula, lo cual es evidente en la curva de distribución mostrada en la Figura 33(b).



**Figura 36.** Espectros de FTIR obtenidos de los reactivos: (a) oleilamina; (b) ácido oléico; y de la muestra (c) POMn-01.

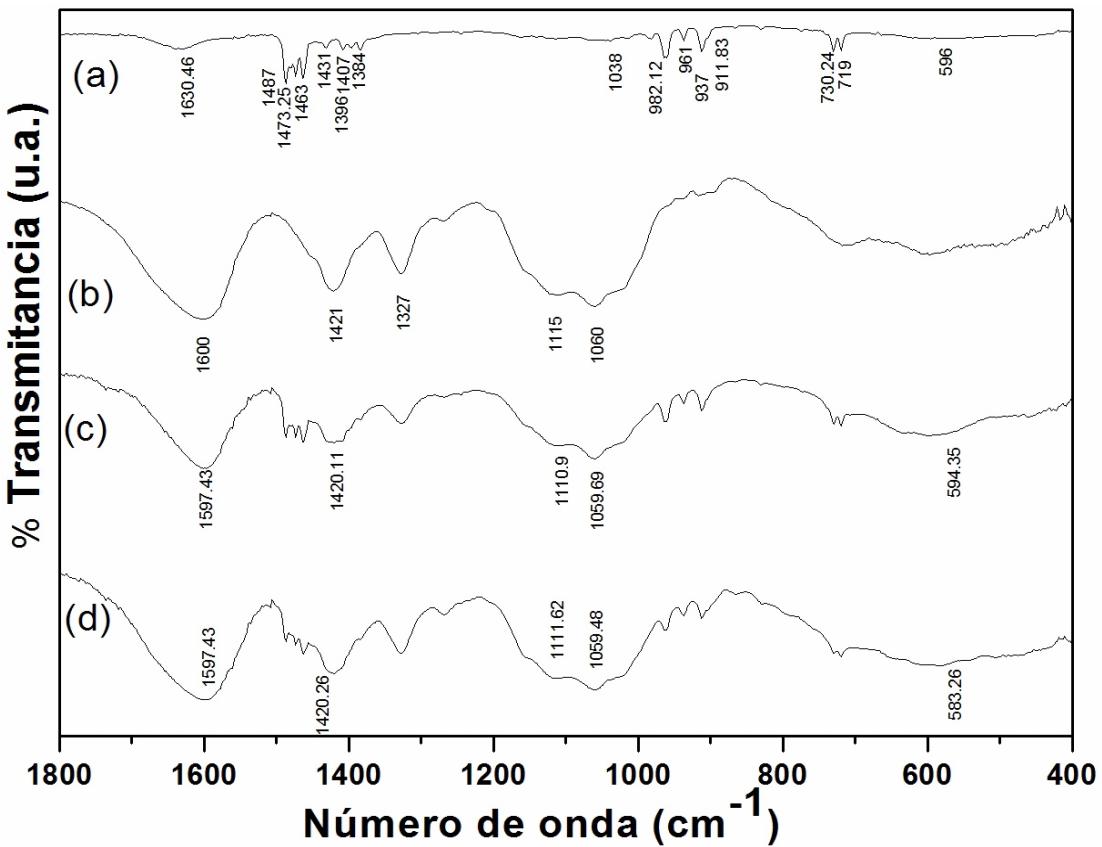
Además, la Figura 37 muestra los espectros de FTIR obtenidos del reactivo CTAB, así como de las muestras Mn01SP, Mn02SP, Mn03SP y Mn04SP. En el espectro del CTAB se indican las bandas relacionadas a la vibración de sus grupos funcionales. La asignación de cada una de estas bandas se detalla en la sección 3.3. Asimismo, los espectros obtenidos de las muestras de nanoclústeres de ferrita de manganeso muestran bandas relacionadas a

los modos de vibración tijera y balanceo en cadena de CH<sub>2</sub>; aunque tienden a desaparecer a medida que disminuye la concentración de CTAB en la muestra. Como se indicó en la sección 3.3, la desaparición de estas bandas se relaciona al incremento de la barrera energética asociada a dichos modos de vibración.



**Figura 37.** Espectros FTIR obtenidos de: (a) CTAB puro; (b) Mn01SP; (c) Mn02SP; (d) Mn03SP; (e) Mn04SP.

Además, el hecho de que este fenómeno ocurra en la sección hidrofílica del CTAB y que ocurra en el mismo intervalo de número de onda que para su forma pura, sugiere la formación de un arreglo compacto de cadenas de surfactante entorno a los nanoclústeres de cada muestra. Sin embargo, la intensidad de las bandas vibracionales del enlace M-O de las muestras disminuye a medida que aumenta la concentración del CTAB, lo cual podría pertenecer al decremento de vibraciones moleculares causado por la baja cristalinidad [100]. Más aún, el corrimiento batocrómico de la banda relacionada a la vibración del enlace M-O en los espectros de las muestras [82], de  $599$  a  $595\text{ cm}^{-1}$ , sugiere que el arreglo compacto de cadenas de CTAB ocurre debido a la adsorción de la sección lipofílica de sus moléculas a la superficie de los nanoclústeres [22] [véase figuras 37(b) a (e)]. Este corrimiento batocrómico es directamente proporcional al contenido de CTAB en la muestra, lo cual es congruente con los resultados obtenidos del estudio de estas muestras por TEM, en relación a la variación del tamaño y densidad del arreglo de nanopartículas en los nanoclústeres (véase sección 5.2).



**Figura 38** Espectros de FTIR obtenidos para: (a) CTAB puro; (b) CMC pura; (c) Mn02SP-1:0.8; y (d) Mn02SP-1:0.2.

La Figura 38 muestra los espectros de FTIR obtenidos para las muestras de materiales híbridos Mn02SP-1:0.8 y Mn02SP-1:0.2; así como de los reactivos CMC y CTAB empleados en su síntesis. Las bandas observadas en los espectros del CTAB y CMC se detallan en la sección 3.3 de este documento de tesis. En los espectros de las muestras Mn02SP-1:0.8 y Mn02SP-1:0.2 es posible distinguir bandas relacionadas a la vibración de grupos funcionales tanto de la CMC como del CTAB; aunque se observa el corrimiento batocrómico de las bandas relacionadas a las vibraciones simétricas y asimétricas de  $\text{RCOO}^-$  de la CMC, de  $1600$  a  $1597 \text{ cm}^{-1}$ , y de  $1421$  a  $1420 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente; así como de la vibración del enlace C-O en  $\text{RCH}_2\text{OCOO}^-$ , de  $1115$  a  $1111 \text{ cm}^{-1}$ . Además es notable la desaparición de las bandas relacionadas a la vibración de los enlaces en la sección hidrofílica

del CTAB; así como la presencia de la vibración de enlaces M-O a 594 y 583 cm<sup>-1</sup> respectivamente.

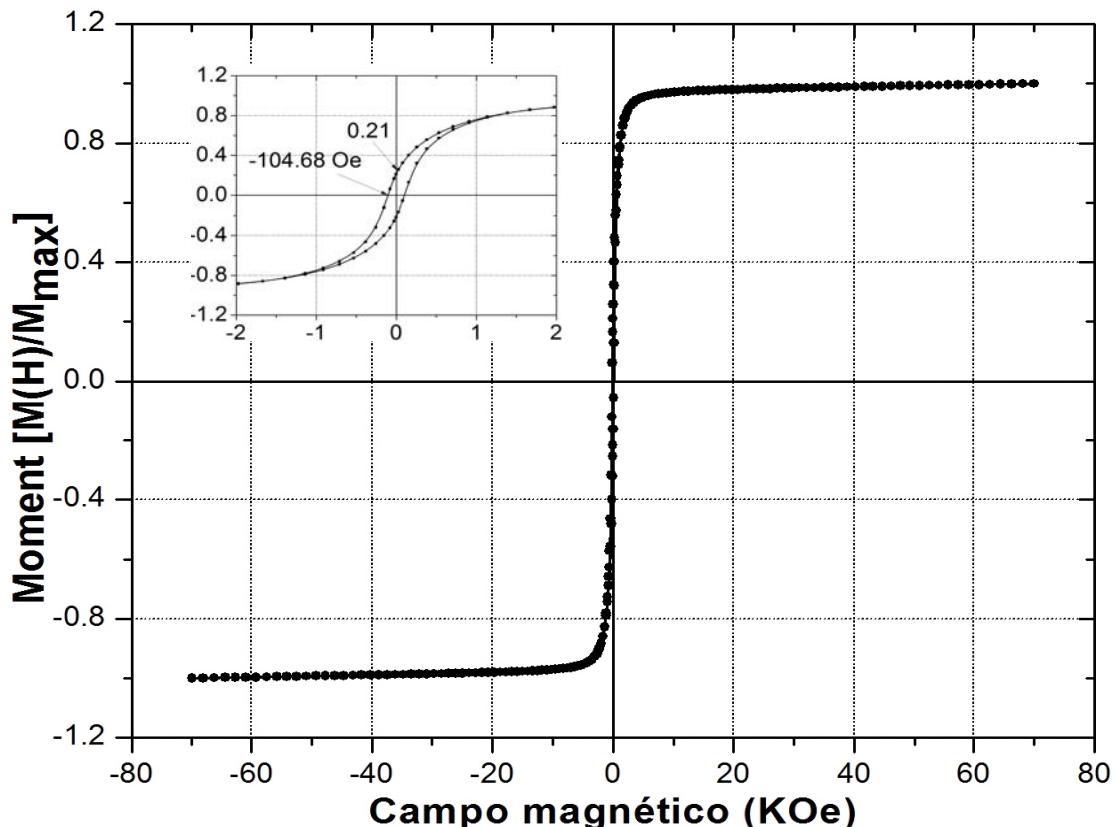
Como se ha indicado en la literatura, y previamente en este documento, el corrimiento o desaparición de las bandas relacionadas a la vibración de los enlaces en RCH<sub>2</sub>OCOO<sup>-</sup> de la CMC, así como las relacionadas a los enlaces en la sección hidrofílica del CTAB, sugieren la formación de complejos de coordinación entre las moléculas de CMC y CTAB [22, 85-87]. Además, el hecho de que para el caso de la muestra Mn02SP-1:0.2, la posición de las bandas relacionadas a la vibración de enlaces en RCH<sub>2</sub>OCOO<sup>-</sup> sea la observada en el espectro del CMC puro, indica que a esta relación en peso de CTAB:CMC estos grupos funcionales se encuentran saturados. Este resultado tiene relación con la morfología que presentaron las nanoestructuras híbridas, observadas por TEM (véase Figura 35).

#### **5.4 Características magnéticas**

En consideración de las características morfológicas de las muestras de nanoclústeres, a continuación se discutirán los resultados obtenidos de la caracterización magnética de las muestras Mn03SP y Mn04SP; y se comparará con las características medidas de las nanopartículas de ferrita de manganeso usadas para la preparación de estos nanoclústeres.

La Figura 39 muestra la curva de magnetización en función del campo [M(H)], obtenida para la muestra de nanopartículas de ferrita de manganeso (POMn-01) a 4.2 K. En esta figura se observa que la muestra POMn-01 denota características histeréticas atribuibles a un ferromagneto suave, tales como coercitividad, H<sub>C</sub> = 104.68 Oe, y razón de remanencia, R<sub>R</sub> = 0.21 como lo muestra el inserto de la misma. Esta razón de remanencia es menor a la esperada para un sistema de nanopartículas no interactuantes con

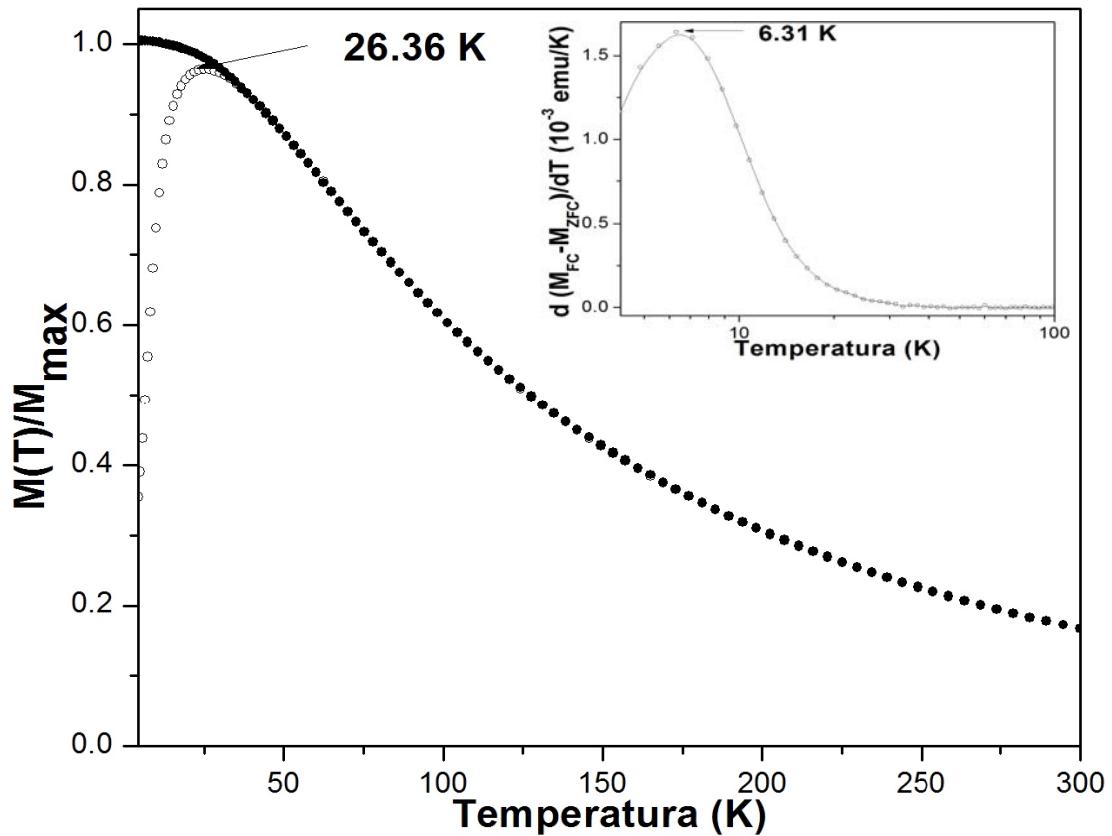
anisotropía uniaxial ( $R_R = 0.50$ ) y mucho menor a la reportada para un sistema de nanopartículas con anisotropía cúbica ( $R_R = 0.8$ ) [47,89,90].



**Figura 39.** Curva normalizada de la magnetización en función del campo magnético obtenida a 4.2 K para la muestra POMn-01.

Como se indicó previamente en este documento, la diferencia entre la  $R_R$  reportada y la obtenida experimentalmente puede atribuirse a la alta relación superficie/volumen de las nanopartículas de ferrita de manganeso, dado su reducido tamaño [véase Figura 33(b)]. Se ha reportado que la alta relación superficie/volumen en ferritas espinela provoca efectos anisotrópicos adicionales a los intrínsecos (ej. anisotropía magneto-cristalina), tales como el intercambio superficie-núcleo entre espines superficiales y aquellos en el núcleo de las nanopartículas [35,37,91-93]. De acuerdo a este modelo, los espines superficiales no se encuentran orientados de manera colineal con aquellos “ferrimagnéticamente” ordenados en el núcleo de las

nanopartículas; razón por la cual no contribuyen de manera significativa a la magnetización del sistema.

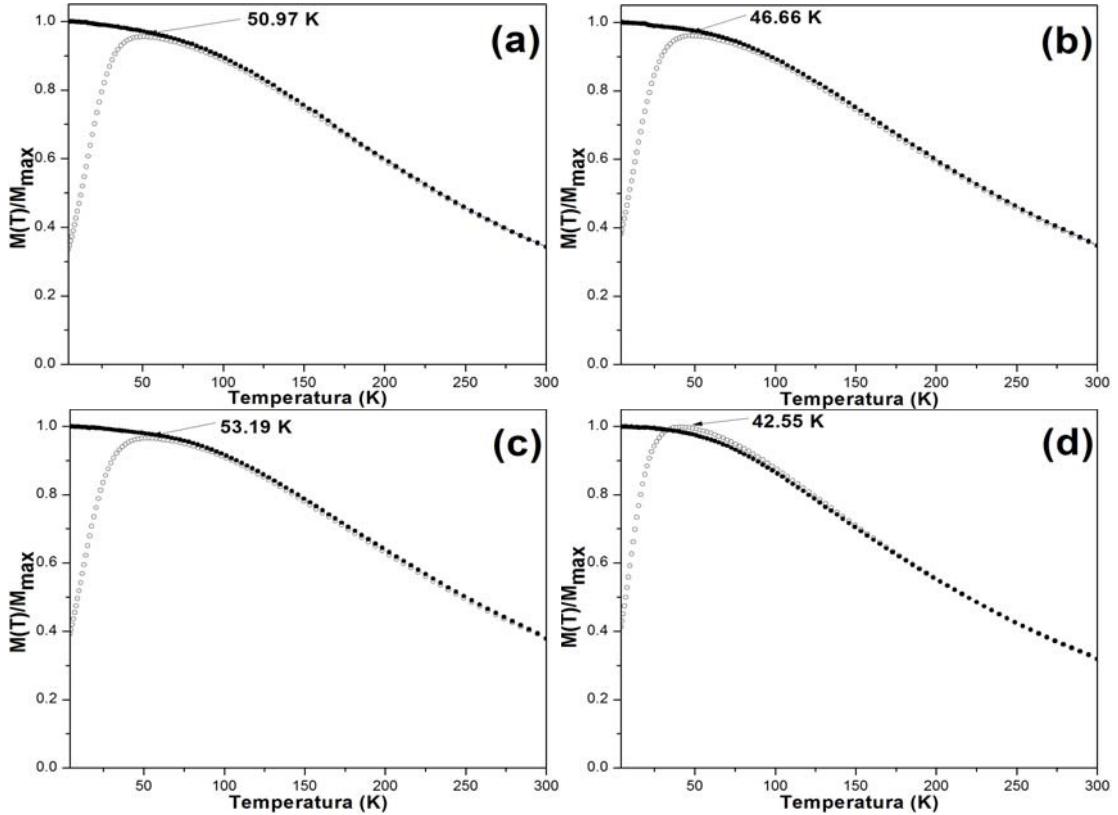


**Figura 40.** Curvas ZFC y FC de  $M(T)$  obtenidas a un campo constante de 100 Oe para la muestra POMn-01.

La figura 40 muestra las curvas ZFC y FC de la magnetización en función de la temperatura [ $M(T)$ ] obtenidas de la muestra POMn-01 a un campo magnético constante de 100 Oe. Como se observa, la curva ZFC muestra un incremento en la magnetización como función del decremento en la temperatura; hasta que ésta alcanza un máximo del cual cae. La temperatura a la que ocurre este máximo está relacionada a su temperatura de bloqueo ( $T_B$ ), y es de 26.36 K. Esta temperatura está asociada a la relajación térmica de los momentos magnéticos de las nanopartículas en el sentido del campo magnético aplicado; y representa el inicio de su transición al régimen superparamagnético [4,91-96]. Asimismo, es evidente la irreversibilidad entre las curvas FC y ZFC. Esta irreversibilidad esta asociada a la respuesta

ferromagnética de momentos magnéticos bloqueados durante el proceso FC. Más aún, el hecho de que esta irreversibilidad ocurra a una temperatura cercana a  $T_B$  sugiere una distribución de tamaño de partícula estrecha [4]; lo cual es congruente con los resultados mostrados en la figura 33.

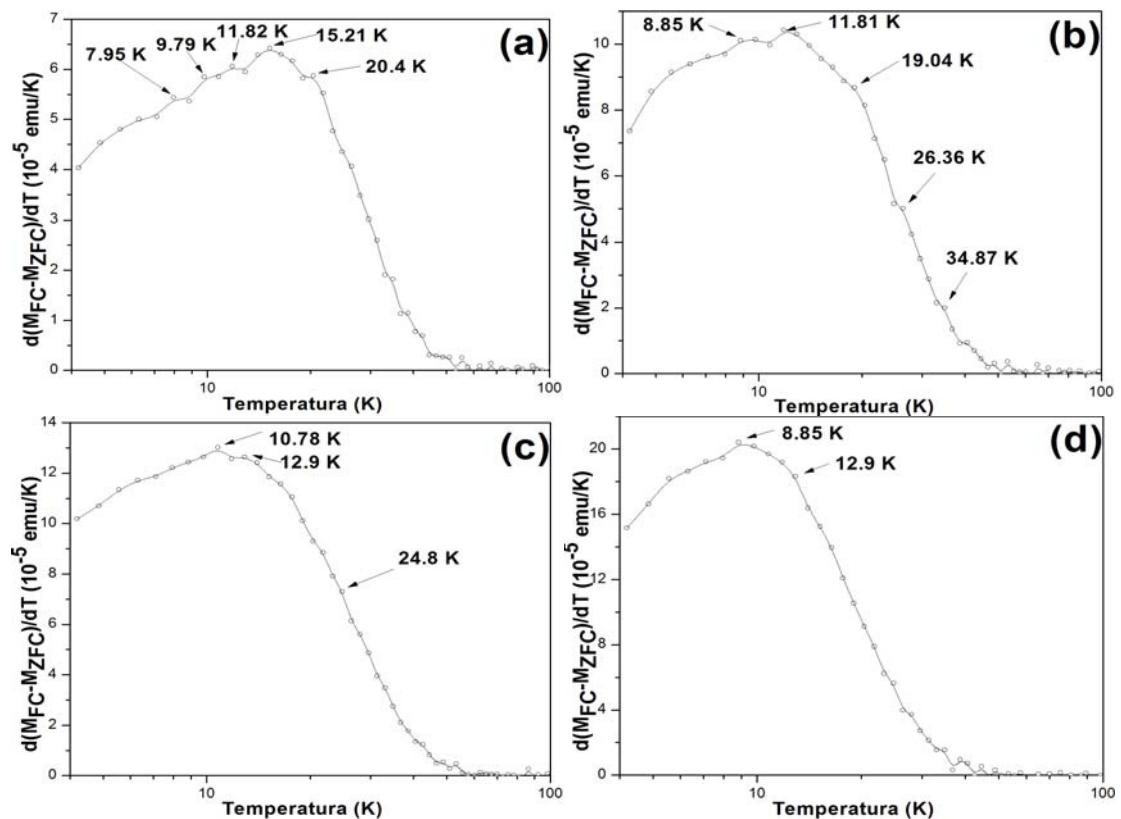
El inserto en la figura 40 muestra la curva de la derivada numérica negativa de la diferencia de la magnetización FC y ZFC  $[-d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT]$ , obtenida de las curvas ZFC y FC de esta muestra. Como se indica en la literatura, es posible, a partir de análisis de estas curvas, obtener información cualitativa de los procesos de relajación en sistemas de nanoestructuras magnéticas [36, 94]. De acuerdo a estos reportes, la relajación del momento magnético de las nanoestructuras ocurrirá una vez que la energía térmica sobrepase la energía que los bloquea. Por lo tanto, el máximo de la curva  $-d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT(T)$  representa el inicio de la re-orientación del momento magnético de las nanopartículas en el sentido del campo magnético aplicado. Como se muestra, este máximo ocurre aproximadamente a una temperatura de 6.31 K, lo cual significa que el rápido incremento de la magnetización en la gráfica ZFC, así como la “estrechez” de dicha curva se encuentran relacionados a la respuesta magnética de nanopartículas no-interactantes y de tamaño homogéneo [94].



**Figura 41.** Curvas ZFC y FC de  $M(T)$  obtenidas a un campo constante de 100 Oe para las muestras: (a) Mn01SP, (b) Mn02SP, (c) Mn03SP y (d) Mn04SP.

La figura 41 muestra las curvas ZFC y FC de  $M(T)$  a 100 Oe obtenidas para las muestras Mn01SP, Mn02SP, Mn03SP y Mn04SP. De manera análoga a lo observado en la muestra POMn-01, las curvas ZFC mostradas en la figura 41 muestran un máximo atribuible a  $T_B$  a temperaturas de 50.97, 46.66, 53.19 y 42.55 K para las muestras Mn01SP, Mn02SP, Mn03SP y Mn04SP respectivamente. Es evidente que en todos los casos la  $T_B$  es superior a la obtenida para la muestra POMn-01. Considerando que esta temperatura está asociada a la barrera energética que bloquea la relajación térmica de las nanopartículas, el incremento en la magnitud de  $T_B$  significa un incremento en la magnitud de dicha barrera. Más aún, este incremento ocurre de manera progresiva y es función de la concentración de CTAB empleada para la síntesis de los nanoclústeres. Como se indicó para la figura 34, el tamaño y morfología de los nanoclústeres cambia en función a este mismo factor,

siendo más grandes y densos a medida que la concentración de CTAB disminuye. Además, como se observa en la figura 41, la irreversibilidad entre ZFC y FC ocurre a temperaturas cercanas a  $T_B$ , tal y como ocurre en el caso de la muestra POMn-01. Esto indica que la irreversibilidad está relacionada solo al proceso de bloqueo individual de momentos, y no a la interacción entre partículas en los nanoclústeres.



**Figura 42.** Curvas de la derivada numérica de la diferencia en la magnetización FC y ZFC obtenidas para las muestras: (a) Mn01SP, (b) Mn02SP, (c) Mn03SP y (d) Mn04SP.

La figura 42 muestra las curvas de  $-d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT$  en función de la temperatura, obtenidas para cada muestra. En los casos se observan máximos de 9 a 15 K análogos al obtenido para la muestra POMn-01, así como también uno que se corre desde 12 K hasta 20 K. El hecho de que ambos "máximos" estén presentes en estas curvas es indicativo de que el proceso de bloqueo/desbloqueo de las muestra ocurre a través de al menos

dos procesos; uno relacionado a nanopartículas individuales, o no agrupadas en los nanoclústeres; y otro asociado a nanopartículas que interactúan en los nanoclústeres.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 6.1 Conclusiones

En este trabajo de investigación se reportó la síntesis y caracterización de materiales híbridos nanoestructurados basados en clústeres de nanopartículas de ferritas espinela  $MFe_2O_4$  ( $M=Fe, Co$  y  $Mn$ ) estabilizados en una matriz polimérica de carboximetil celulosa. Los resultados experimentales obtenidos por microscopía electrónica de transmisión sugieren que las nanopartículas sintetizadas vía descomposición térmica presentan una estructura cristalina acorde a la observada en las ferritas espinelas  $MFe_2O_4$ , una morfología quasi-esférica y tamaños de 4 a 5 nm. Además, la morfología de los clústeres es dependiente de la concentración del CTAB, ya que se encontró que a concentraciones cercanas a la concentración crítica micelar del surfactante CTAB (1 mM) es posible la obtención de clústeres de nanopartículas quasi-esféricos en los que existe un arreglo compacto de nanopartículas de las ferritas. La cantidad de nanoclústeres agregados y la densidad de su arreglo en la matriz de CMC cambia en función de la relación CTAB:CMC usada, siendo mayor la cantidad de nanoclústeres ensamblados en la matriz de CMC al incrementarse el contenido en peso de CMC en la muestra. Más aún, siguiendo la ruta propuesta, es posible obtener distribuciones de tamaño de clústeres sumamente estrechas, aún a concentraciones de surfactante inferiores a las reportadas por otros autores.

Por otro lado, como lo indican los estudios realizados por FTIR, la monodispersidad en el tamaño de las nanopartículas se logra gracias a la capa estérica formada por una eficiente adsorción de moléculas de oleato a la superficie de las nanopartículas sintetizadas. Esta adsorción se puede

corroborar mediante la desaparición de la banda de vibración en el espectrograma de las nanopartículas del grupo C=O del ácido oléico y la aparición de dos bandas anchas e intensas en el rango de 600 a 400 cm<sup>-1</sup>, así como la aparición de una banda alrededor de 1500 cm<sup>-1</sup>, que puede atribuirse a la vibración de grupos COO<sup>-</sup>.

La estabilidad de los clústeres de nanopartículas se logra a partir de la adsorción de la sección hidrofóbica del surfactante CTAB sobre la superficie del clúster y la interacción física de la parte hidrofílica del mismo surfactante con los grupos carboximetilos de la CMC.

Además, se encontró que las características magnéticas de los nanoclústeres obtenidos son dependientes de efectos asociadas a interacciones núcleo-superficie en las nanopartículas, pero sobre todo a interacciones entre partículas agrupadas en los nanoclústeres. De acuerdo a las medidas magnéticas realizadas, a medida que el nanoclúster aumenta en tamaño y en densidad de nanopartículas agrupadas en él, la temperatura de bloqueo de la muestra lo hace; además de que el proceso asociado a dicho desbloqueo es dependiente del “vecindario” magnético en el cual las nanopartículas se relajan. Estos vecindarios se relacionan a nanopartículas no agrupadas en nanoclústeres y aquellos asociados a las nanopartículas que componen los nanoclústeres.

En consideración de lo anterior se puede concluir que mediante el uso de nanoclústeres de nanopartículas de ferritas espinela MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Fe, Co y Mn) y del polisacárido CMC como matriz polimérica es posible la preparación de materiales híbridos nanoestructurados con aplicaciones potenciales en la medicina terapéutica y de diagnóstico. Más aún, los resultados obtenidos de este proyecto de investigación indican que, a diferencia de otros procesos reportados en la literatura, mediante el proceso aquí planteado es posible disminuir sustancialmente la concentración de

agentes surfactantes que promueven el ensamblaje de los clústeres magnéticos.

## **6.2 Recomendaciones**

Para obtener una distribución de tamaño de clústeres de nanopartículas con una dispersión más estrecha, se recomienda incrementar la velocidad de agitación durante su preparación, así como llevar a cabo estudios en los que se controle el tiempo de hidratación de la CMC usada para la estabilización de los nanoclústeres, con el fin de “extender” las cadenas poliméricas en el medio de dispersión, lo que favorecerá el control en la morfología, tamaño y dispersión de los nanoclústeres en esta matriz polimérica.

## Referencias bibliográficas.

1. C. Sun; J. Lee; M. Zhang, "Magnetic Nanoparticles in MR Imaging and Drug Delivery", *Advanced Drug Delivery Reviews*, V60(11), pp. 1252-1265. (2008)
2. M. De; R. R. Arvizo; A. Verma; V. M. Rotello, "Tailoring Nanoparticles for the Recognition of Biomacromolecule Surfaces", Ed. X.-H.N. Xu, *Chemical Analysis*, V172, pp. 91-117, (2007)
3. J. M. Klostranec; W. C. W. Chan, "Quantum Dots in Biological and Biomedical Research: Recent Progress and Present Challenges", *Advanced Materials Review*, V18, pp. 1953-1964, (2006)
4. D. L. Leslie-Pelecky; R. D. Rieke, "Magnetic Properties of Nanostructured Materials", *Chemistry of Materials*, V8(8), pp. 1770-1783, (1996)
5. G. F. Goya; V. Grazú; M. R. Ibarra, "Magnetic Nanoparticles for Cancer Therapy", *Current Nanoscience*, V4(1), pp. 1-16, (2008)
6. X. Batlle; A. Labarta, "Finite-Size Effects in Fine Particles: Magnetic and Transport Properties", *J. of App. Phys.*, V35, pp. R15-R42, (2002)
7. P. Tartaj; M.P. Morales; S. Veintemillas-Verdaguer; T. González-Carreño; C.J. Serna, "Synthesis, Properties and Biomedical Applications of Magnetic Nanoparticles", *Handbook of Magnetic Materials*, V16(5), pp. 403-482, (2006)
8. Y.W. Jun; J.W. Seo; J.Cheon, "Nanoscaling Laws of Magnetic Nanoparticles and Their Applicabilities in Biomedical Sciences", *Accounts of Chemical Research*, V41(2), pp. 179-189, (2008)
9. S. Laurent; D. Forge; M. Port; A. Roch; C. Robic; L. Vander Elst; R.N. Muller, "Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications", *Chemical Rev.*, V108(6), pp. 2064-2110, (2008)

- 10.P. Tartaj; M. P. Morales; S. Veintemillas-Verdaguer; T. Gonzalez-Carreño; C.J. Serna, "The Preparation of Magnetic Nanoparticles for Applications in Biomedicine", *J. of App. Phys.*, V36, pp. R182-R197, (2003)
- 11.J. Wotschadlo; T. Liebert; T. Heinze; K. Wagner; M. Schnabelrauch; S. Dutz; R. Müller; F. Steiniger; M. Schwalbe; T.C. Kroll; K. Höffken; N. Buske, J.H. Clement, "Magnetic Nanoparticles Coated with Carboxymethylated Polysaccharide Shells-Interaction with Human Cells", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* V321(10), 1469-1473, (2009)
- 12.A. Gómez Roca, "Preparación de Nanopartículas Magnéticas Uniformes y de Alta Cristalinidad para Biomedicina", (Tesis doctoral) Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid, CSIC. Madrid, España. (2010)
- 13.S. Kaihara; Y. Suzuki; K. Fujimoto, "In Situ Synthesis of Polysaccharide Nanoparticles Via Polyion Complex of Carboxymethyl Cellulose and Chitosan", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, V85(2), pp. 343-348, (2011)
- 14.B. Sivakumar; R. G. Aswathy; Y. Nagaoka; M. Suzuki; T. Fukuda; Y. Yoshida; T. Maekawa; D.N. Sakthikumar, "Multifunctional Carboxymethyl Cellulose-Based Magnetic Nanovector as a Theragnostic System for Folate Receptor Targeted Chemotherapy, Imaging, and Hyperthermia Against Cancer", *Langmuir*, V29(10), pp. 3453-3466, (2013)
- 15.R.M. Cornell; U. Schwertmann, "The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses", *John Wiley & Sons*, pp. 3-527, (2003)
- 16.P.P. Vaishnava; R. Tackett; A. Dixit; C. Sudakar; R. Naik; G. Lawes, "Magnetic Relaxation and Dissipative Heating in Ferrofluids", *J. of App. Phys.*, V102, pp. 63914, (2007)
- 17.H. Pardoe; W. Chua-anusorn; T.G. St. Pierre; J. Dobson, "Structural and Magnetic Properties of Nanoscale Iron Oxide Particles Synthesized in the Presence of Dextran or Polyvinyl Alcohol", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V225, pp. 41-46, (2001)
- 18.G. Liu; R.Y Hong; L. Guo; Y.G. Li; H.Z. Li, "Preparation, Characterization and MRI Application of Carboxymethyl Dextran Coated Magnetic Nanoparticles", *Applied Surface Science*, V257(15), pp. 6711-6717, (2011)

- 19.T.S. Anirudhan; S.S. Gopal; S. Sandeep, "Synthesis and Characterization of Montmorillonite/N-(carboxyacetyl) Chitosan Coated Magnetic Particle Nanocomposites for Controlled Delivery of Paracetamol", *Applied Clay Science*, V88-89, pp. 151-158, (2014)
- 20.M. E. Mathew; J.C. Mohan; K. Manzoor; S.V. Nair; H. Tamura; R. Jayakumar, "Folate Conjugated Carboxymethyl Chitosan-Manganese Doped Zinc Sulphide Nanoparticles for Targeted Drug Delivery and Imaging of Cancer Cells", *Carbohydrate Polymers*, V80(2), pp. 442-448, (2010)
- 21.J.F. Luna-Martínez; E. Reyes-Melo; V. González-González; C. Guerrero-Salazar; A. Torres-Castro; S. Sepúlveda-Guzmán, "Synthesis and Characterization of a Magnetic Hybrid Material Consisting of Iron Oxide in a Carboxymethyl Cellulose Matrix", *Journal of Applied Polymer Science*, V127(3), pp. 2325-2331, (2013)
- 22.N.E. Torres-Martínez; M.A. Garza-Navarro; R. Lucio-Porto; D. García-Gutiérrez; A. Torres-Castro; V.A. González-González, "One-Pot Synthesis of Magnetic Hybrid Materials Based on Ovoid-like Carboxymethyl-Cellulose/Cetyltrimethylammonium-Bromide Templates", *Materials Chemistry and Physics*, V141(2), pp. 735-743, (2013)
- 23.L.G. Wade Jr. Organic chemistry 5<sup>th</sup>. Edition, chapter 23. Carbohydrates and nucleic acids, pp. 1057-1111, (2004)
- 24.R.B. Seymour; C.E. Carraher, "Introducción a la Química de los Polímeros", Ed. Reverté, (1995)
- 25.T. Chakraborty; I. Chakraborty; S. Ghosh, "Sodium Carboxymethylcellulose-CTAB Interaction: A Detailed Thermodynamic Study of Polymer-Surfactant Interaction with Opposite Charges", *Langmuir*, V22(24), pp. 9905-9913, (2006)
- 26.M.N. Nadagouda; R.S. Varma, "Synthesis of Thermally Stable Carboxymethyl Cellulose/Metal Biodegradable Nanocomposites for Potential Biological Applications", *Biomacromolecules*, V8(9), pp. 2762-2767, (2007)
- 27.F. He; D. Zhao, "Manipulating the Size and Dispersibility of Zerovalent Iron Nanoparticles by Use of Carboxymethyl Cellulose Stabilizers", *Environmental Science & Technology*, V41(17), pp. 6216-6221, (2007)
- 28.F. He; D. Zhao; J. Liu; C.B. Roberts, "Stabilization of Fe-Pd Nanoparticles with Sodium Carboxymethyl Cellulose for Enhanced Transport and Dechlorination of Trichloroethylene in Soil and

Groundwater", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, V46(1), pp. 29-34, (2007)

- 29.J. Liu; F. He; T.M. Gunn; D. Zhao; C.B. Roberts, "Precise Seed-Mediated Growth and Size-Controlled Synthesis of Palladium Nanoparticles Using a Green Chemistry Approach", *Langmuir*, V25(12), pp. 7116-7128, (2009)
- 30.L.B.R. Castro; K.V. Soares; A.F. Naves; A.M. Carmona-Ribeiro; D.F.S. Petri, "Synthesis of Stable Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Particles in the Presence of Carboxymethyl Cellulose", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, V43(24), pp. 7774-7779, (2004)
- 31.R.C. O' Handley, "Modern Magnetic Materials: Principles and Applications", *Wiley: New York*, (2000)
- 32.K.M. Unruh; C.L. Chien, "Magnetic and Electron Transport Properties of Granular Films in Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications", ed. A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, *Institute of Physics Publishing*, London, chapter 14, pp. 347-372, (2002)
- 33.A. Labarta; X. Batlle; O. Iglesias, "From Finite Size and Surface Effects to Glassy Behaviour in Ferrimagnetic Nanoparticles", *In Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*, pp. 105-140, Springer US, (2005)
- 34.A. E. Berkowitz; W. J. Schuele; P. J. Flanders, "Influence of Crystallite Size on the Magnetic Properties of Acicular  $\square\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Particles", *J. Appl. Phys.*, V39, pp. 1261, (1968)
- 35.J.M.D. Coey, "Non Collinear Spin Arrangement in Ultrafine Ferrimagnetic Crystallites", *Physical Review Letters*, V27(17), pp. 1140-1142, (1971)
- 36.M.A. Garza-Navarro; M. E. Reyes-Melo; V. González-González; C. Guerrero-Salazar; U. Ortiz-Méndez, "Modeling of Isochronal Complex Magnetic Susceptibility of Polymer-Magnetic Nanocomposites Using Fractional Calculus", *Journal of Applied Polymer Science*, V123(4), pp. 2154-2161, (2012)
- 37.D. Lin; A. C. Nunes; C. F. Majkrzak; A. E. Berkowitz, "Polarized Neutron Study of the Magnetization Density Distribution within a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Colloidal Particle II", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V145(3), pp. 343-348, (1995)
- 38.F. Gazeau; E. Dubois; M. Hennion; R. Perzynski; Y. L. Raikher, "Quasi-Elastic Neutron Scattering on  $\square\text{-Fe}_2\text{O}_3$  Nanoparticles" *Europhys. Lett.*, V40, pp. 575, (1997)

- 39.F. Gazeau; J. C. Barcri; R. Gendrom; R. Perzynski; Y. L. Raikher, "Magnetic Resonance of Ferrite Nanoparticles: Evidence of Surface Effects", *J. Magn. Mater.*, V186(1-2), pp. 175-187, (1998)
- 40.P. Qiu; C. Jensen; N. Charity; R. Towner; C. Mao, "Oil Phase Evaporation-Induced Self-Assembly of Hydrophobic Nanoparticles into Spherical Clusters with Controlled Surface Chemistry in an Oil-in-Water Dispersion and Comparison of Behaviors of Individual and Clustered Iron Oxide Nanoparticles", *Journal of American Chemical Society*, V132(50), pp. 17724-17732, (2010)
- 41.M.A. Garza-Navarro; V.A. González-González; A. Torres-Castro; M. Hinojosa; A. García-Loera; M. Jose-Yacamán (n.d.), "Elaboration of Superparamagnetic Cobalt-Ferrite Nanocomposites from Films of Chitosan Chelates", *J. Appl. Polym. Sci.*, V117, pp. 785-792, (2010)
- 42.G.S. Rajan; S.L. Stromeier; K.A. Mauritz; G. Miao; P. Mani; M. Shamsuzzoha; D.E. Nikles; A. Gupta, "Superparamagnetic Nanocomposites Based on Poly(styrene-b-ethylene/butylenes-b-styrene)/cobalt Ferrite Compositions", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V299 (1), pp. 211-218, (2006)
- 43.L. A. García-Cerda; M. U. Escareño-Castro; M. Salazar-Zertuche, "Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol-Cobalt Ferrite Nanocomposites", *Journal of Non-Crystalline Solids*, V353(8), pp. 808-810, (2007)
- 44.M. Garza-Navarro; A. Torres-Castro; V. González; U. Ortiz; E. De la Rosa, "Magnetite and Magnetite/Silver Core/Shell Nanoparticles with Diluted Magnet-like Behavior", *Journal of Solid State Chemistry*, V183(1), pp. 99-104, (2010)
- 45.R.F. Ziolo; E.P. Giannelis; B.A. Weinstein; M.P. O'Horo; B.N. Ganguly; V. Mehrotra; M.W. Russell; D.R. Huffman, "Matrix-Mediated Synthesis of Nanocrystalline  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A New Optically Transparent Magnetic Material", *Science*, V257(5067), pp. 219-223, (1992)
- 46.L. Zhu; D. Wang; X. Wei; X. Zhu; J. Li; C. Tu; Y. Su; J. Wu; B. Zhu; D. Yan, "Multifunctional pH-Sensitive Superparamagnetic Iron-Oxide Nanocomposites for Targeted Drug Delivery and MR Imaging", *Journal of controlled release*, V169(3), pp. 228-238, (2013)
- 47.V.L. Calero-DdeIC; C. Rinaldi, "Synthesis and Magnetic Characterization of Cobalt-Substituted Ferrite (Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V314(1), pp. 60-67, (2007)

- 48.M. Bonini; A. Wiedenmann; P. Baglioni, "Synthesis and Characterization of Surfactant and Silica-Coated Cobalt Ferrite Nanoparticles", *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, V339(1), pp. 86-91, (2004)
- 49.T. Hirai; J. Kobayashi; I. Komasawa, "Preparation of Acicular Ferrite Fine Particles Using an Emulsion Liquid Membrane System", *Langmuir*, V15(19), pp. 6291-6298, (1999)
- 50.C. Liu; B. Zou; A.J. Rondinone; Z.J. Zhang, "Reverse Micelle Synthesis and Characterization of Superparamagnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Ferrite Nanocrystallites", *The Journal of Physical Chemistry B*, V104(6), pp. 1141-1145, (2000)
- 51.C. Liu; B. Zou; A.J. Rondinone; Z.J. Zhang, "Chemical Control of Superparamagnetic Properties of Magnesium and Cobalt Spinel Ferrite Nanoparticles Through Atomic Level Magnetic Couplings", *Journal of the American Chemical Society*, V122(26), pp. 6263-6267, (2000)
- 52.C.R. Vestal; Z.J. Zhang, "Synthesis and Magnetic Characterization of Mn and Co Spinel Ferrite-Silica Nanoparticles with Tunable Magnetic Core" *Nanoletters*, V3(12), pp. 1739-1743, (2003)
- 53.A. Košak; D. Makovec; M. Drofenik; A. Žnidaršič, "In Situ Synthesis of Magnetic MnZn-Ferrite Nanoparticles Using Reverse Microemulsions", *Journal of magnetism and magnetic materials*, V272, pp. 1542-1544, (2004)
- 54.C.R. Vestal; Z.J. Zhang, "Effects of Surface Coordination Chemistry on the Magnetic Properties of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Ferrite Nanoparticles", *Journal of the American Chemical Society*, V125(32), pp. 9828-9833, (2003)
- 55.C. Liu; Z.J. Zhang, "Size-Dependent Superparamagnetic Properties of Mn Spinel Ferrite Nanoparticles Synthesized from Reverse Micelles", *Chemistry of Materials*, V13(6), pp. 2092-2096, (2001)
- 56.J.G. Lee; J.Y. Park; Y.J. Oh; C.S. Kim, "Magnetic Properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Thin Films Prepared by a Sol-Gel Method", *J. of App. Phys.*, V84(5), pp. 2801-2804, (1998)
- 57.X. Lia; C. Katal, "Synthesis and Characterization of Superparamagnetic Co<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles", *J. Alloys Compd.* V349(1-2), pp. 264-268, (2003)

- 58.N. Moumen; M.P. Pilani, "New Synthesis of Cobalt Ferrite Particles in the Range 2-5 nm: Comparison of the Magnetic Properties of the Nanosized Particles in Dispersed Fluid or in Powder Form", *Chemistry of Materials*, V8(5), pp. 1128-1134, (1996)
- 59.A.J. Rondinone; A.C.S. Samia; Z.J. Zhang, "A Chemometric Approach for Predicting the Size of Magnetic Spinel Ferrite Nanoparticles from the Synthesis Conditions", *The Journal of Physical Chemistry B*, V104(33), pp. 7919-7922, (2000)
- 60.S. Yang; H. Liu; Z. Zhang, "Fabrication of Novel Multihollow Superparamagnetic Magnetite/Polystyrene Nanocomposite Microspheres via Water-in Oil-in-Water Double Emulsions", *Langmuir*, V24(18), pp. 10395-10401, (2008)
- 61.S. Sun; H.Zeng; D.B. Robinson; S. Raoux; P.M. Rice; S.X. Wang, G. Li, "Monodisperse MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Fe, Co, Mn) Nanoparticles" *Journal of American Chemical Society*, V126(1), pp. 273-279, (2004)
- 62.S. Sun; H. Zeng, "Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles", *Journal of the American Chemical Society*, V124(28), pp. 8204-8205, (2002)
- 63.J. Shi; A.R. Votruba; O.C. Farokhzad; R. Langer, "Nanotechnology in Drug Delivery and Tissue Engineering: from Discovery to Applications", *Nano letters*, V10(9), pp. 3223-3230, (2010)
- 64.A. Estrada-de-la-Vega; J.G. Duran-Guerrero; M.A. Garza-Navarro; I.E. Moreno-Cortéz; D.I. García-Gutiérrez; R.F. Cienfuegos-Pelaes; "Aglomerados de Nanopartículas Basados en Magnetita y CTAB", *Ingenierías*, V16(59) pp. 1-17, (2013)
- 65.A.M. Atta; G.A. El-Mahdy; H.A. Al-Lohedan; S.A. Al-Hussain, "Synthesis of Environmentally Friendly Highly Dispersed Magnetite Nanoparticles Based on Rosin Cationic Surfactants as Thin Film Coatings of Steel", *International Journal of Molecular Sciences*, V15(4), pp. 6974-6989, (2014)
- 66.M.A. Garza-Navarro; A. Torres-Castro; D.I. García-Gutiérrez; L. Ortiz-Rivera; Y.C. Wang; V.A. González-González, "Synthesis of Spinel-Metal-Oxide/ Biopolymer Hybrid Nanostructured Materials", *The Journal of Physical Chemistry C*, V114(41), pp. 17574-17579, (2010)
- 67.M.A. Garza-Navarro; V.A. González-González; M. Hinojosa-Rivera; A. Torres-Castro, "Preparation of Chitosan/Magnetite Polymeric-Magnetic Films", *Revista Mexicana de Física* V57 (2), pp. 51-56, (2011)

68. M.A. Garza Navarro; "Desarrollo de Compósitos Quitosán/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Descripción de su Viscoelasticidad Magnética", (tesis doctoral) Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, U.A.N.L. Nuevo León, México. **(2009)**
69. S. Butun; F.G. Ince; H. Erdugan; N. Sahiner, "One-Step Fabrication of Biocompatible Carboxymethyl Cellulose Polymeric Particles for Drug Delivery Systems", *Carbohydrate Polymers*, V86(2), pp. 636-643, **(2011)**
70. A. Tiwari; A. Tiwari (Eds); "Nanomaterials in Drug Delivery, Imaging, and Tissue Engineering", *John Wiley & Sons*, **(2013)**
71. E. Ruiz-Hernández; A. Baeza; M. Vallet-Regí, "Smart Drug Delivery Through DNA/Magnetic Nanoparticle Gates", *ACS nano*, V5(2), pp. 1259-1266, **(2011)**
72. D.H. Kim; D.E. Nikles; D.T. Johnson; C.S. Brazel, "Heat Generation of Aqueously Dispersed CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles as Heating Agents for Magnetically Activated Drug Delivery and Hyperthermia" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V320(19), pp. 2390-2396, **(2008)**
73. J. Mürbe; A. Rechtenbach; J. Töpfer, "Synthesis and Physical Characterization of Magnetite Nanoparticles for Biomedical Applications", *Materials Chemistry and Physics*, V110(2), pp. 426-433, **(2008)**
74. M. Bañobre-López; A. Teijeiro; J. Rivas, "Magnetic Nanoparticle-Based Hyperthermia for Cancer Treatment", *Reports of Practical Oncology & Radiotherapy*, V18(6), pp. 397-400, **(2013)**
75. N. K. Verma; K. Crosbie-Staunton; A. Satti; S. Gallagher; K.B. Ryan; T. Doody; Y. K. Gun'ko, "Magnetic Core-Shell Nanoparticles for Drug Delivery by Nebulization", *Journal of Nanobiotechnology*, V11(1), pp. 1-12, **(2013)**
76. R. Hergt; S. Dutz; R. Müller; M. Zeisberger, "Magnetic Particle Hyperthermia: Nanoparticle Magnetism and Materials Development for Cancer Therapy", *Journal of Physics: Condensed Matter*, V18(38), pp. S2919-S2934, **(2006)**
77. M. Liong; J. Lu; M. Kovochich; T. Xia; S.G. Ruehm; A.E. Nel; F. Tamanoi; J. I. Zink, "Multifunctional Inorganic Nanoparticles for Imaging, Targeting, and Drug Delivery", *ACS nano*, V2(5), pp. 889-896, **(2008)**

- 78.J.L. Salager. Cuaderno FIRP S210-A Módulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales: Formulación HLB, PIT, R de Winsor. Universidad de los Andes, versión 2, **(1998)**
- 79.J.L. Salager. Cuaderno FIRP S201-A Módulo de Enseñanza en Fenómenos Interfaciales: Surfactantes en Solución Acuosa. Universidad de los Andes, versión 2, **(1993)**
- 80.D.S. Mathew; R.S. Juang, "An Overview of the Structure and Magnetism of Spinel Ferrite Nanoparticles and Their Synthesis in Microemulsions", *Chemical Engineering Journal*, V129(1), pp. 51-65, **(2007)**
- 81.J.L. Zhang; R.S. Srivastava; R.D.K. Misra, "Core-Shell Magnetite Nanoparticles Surface Encapsulated with Smart Stimuli-Responsive Polymer: Synthesis, Characterization, and LCST of Viable Drug-Targeting Delivery System", *Langmuir*, V23(11), pp. 6342-6351, **(2007)**
- 82.H.G. Bagaria; E.T. Ada; M. Shamsuzzoha; D.E. Nikles; D.T. Johnson, "Understanding Mercapto Ligand Exchange on the Surface of the FePt Nanoparticles", *Langmuir*, V22(18), pp. 7732-7737, **(2006)**
- 83.W. Bu; Z. Chen; F. Chen; J. Shi, "Oleic Acid/Oleylamine Cooperative-Controlled Crystalization Mechanism for Monodisperse Tetragonal Bipyramidal NaLa (MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Nanocrystals", *The Journal of Physical Chemistry C*, V113(28), pp. 12176-12185, **(2009)**
- 84.N. Wu; L. Fu; M. Su; M. Aslam; K.C. Wong; V.P. Dravid, "Interaction of Fatty Acid Monolayers with Cobalt Nanoparticles", *NanoLetters*, V4(2), pp. 383-386, **(2004)**
- 85.W. Cheng; S. Dong; E. Wang, "Synthesis and Self-Assembly of Cetyltrimethylammonium Bromide-Capped Gold Nanoparticles", *Langmuir*, V19(22), pp. 9434-9439, **(2003)**
- 86.S.K. Mehta; S. Kumar; S. Chaudhary; K.K. Bhasin; M. Gradzielski, "Evolution of ZnS Nanoparticles Via Facile CTAB Aqueous Micellar Solution Route: A Study on Controlling Parameters", *Nanoscale Research Letters*, V4(1), pp. 17-28, **(2009)**
- 87.T.K. Sau; C.J. Murphy, "Self-Assembly Patterns Formed Upon Solvent Evaporation of Aqueous Cetyltrimethylammonium Bromide-Coated Gold Nanoparticles of Various Shapes", *Langmuir*, V21(7), pp. 2923-2929, **(2005)**

88. M. J. Laudenslager; J. D. Schiffman; C. L. Schauer, "Carboxymethyl Chitosan as a Matrix Material for Platinum, Gold, and Silver Nanoparticles", *Biomacromolecules*, V9(10), pp. 2682-2685, (2008)
89. K. Maaz; A. Mumtaz; S.K. Hasanain; A. Ceylan, "Synthesis and Magnetic Properties of Cobalt Ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) Nanoparticles Prepared by Wet Chemical Route", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V308(2), pp. 289-295, (2007)
90. J.L. López; H.D. Pfannes; R. Paniago; J.P. Sinnecker; M.A. Novak, "Investigation of the Static and Dynamic Magnetic Properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V320(14), pp. e327-e330, (2008)
91. R.H. Kodama, "Magnetic Nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V200(1), pp. 359-372, (1999)
92. R.H. Kodama; A.E. Berkowitz; E.J. McNiff Jr; S. Foner, "Surface Spin Disorder in  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  Nanoparticles", *Physical Review Letters*, V77(2), pp. 394-397, (1996)
93. H. Nathani; R.D.K. Misra, "Surface Effects on the Magnetic Behavior of Nanocrystalline Nickel Ferrites and Nickel Ferrite-Polymer Nanocomposites", *Materials Science and Engineering: B*, V113(3), pp. 228-235, (2004)
94. M. Knobel; L.M. Socolovsky; J.M. Vargas, "Propiedades Magnéticas y de Transporte de Sistemas Nanocristalinos: Conceptos Básicos y Aplicaciones a Sistemas Reales", *Revista Mexicana de Física E*, V50(1), pp. 8-28, (2004)
95. M. Blanco-Mantecón; K. O'Grady, "Interaction and Size Effects in Magnetic Nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V296(2), pp. 124-133, (2006)
96. N.E. Torres-Martínez; M.A. Garza-Navarro; D. García-Gutiérrez; V.A. González-González; A. Torres-Castro; U. Ortiz-Méndez, "Hybrid Nanostructured Materials with Tunable Magnetic Characteristics", *Journal of Nanoparticle Research*, V16(12), pp. 2759, (2014)
97. S. Trabelsi; E. Raspaud; D. Langevin, "Aggregate Formation in Aqueous Solutions of Carboxymethylcellulose and Cationic Surfactants", *Langmuir*, V23(20), pp. 10053-10062, (2007)
98. T. Şimşek; S. Akansel; Ş. Özcan, "Effect of Hexane on Magnetic Blocking Behavior of FePt Nanoparticles", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, V324, pp. 3924-3928, (2012)

99. V. Bujoreanu; E. Segal; M. Brezeanu, "On the Formation of Manganese ferrite from MnO<sub>2</sub> and FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O Aqueous Solutions Through Coprecipitation", *Thermochim. Acta*, V288, pp. 221-237, (1996)
100. H. Aijun; L. Juanjuan; Y. Mingquan; L. Yan; P. Xinhua, "Preparation of Nano-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Its Catalytic Performance of Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, V19(6), pp. 1047-1051, (2011)

## **ANEXO A**

### **PRODUCCIÓN CIENTÍFICA**

# Tailoring the magnetic properties of cobalt-ferrite nanoclusters

A. Estrada de la Vega · M. A. Garza-Navarro · J. G. Durán-Guerrero ·  
I. E. Moreno Cortez · R. Lucio-Porto · V. González-González

Received: 15 April 2015 / Accepted: 5 January 2016  
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2016

**Abstract** In this contribution, we report on the tuning of magnetic properties of cobalt-ferrite nanoclusters. The cobalt-ferrite nanoclusters were synthesized from a two-step approach that consists of the synthesis of cobalt-ferrite nanoparticles in organic media, followed by their dispersion into aqueous dissolution to form an oil-in-water emulsion. These emulsions were prepared at three different concentrations of the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), in order to control the size and clustering density of the nanoparticles in the nanoclusters. The synthesized samples were characterized by transmission electron microscopy and their related techniques, such as bright-field and Z-contrast imaging, electron diffraction and energy-dispersive X-ray spectrometry; as well as static magnetic measures. The experimental evidence indicates that the size, morphology, and nanoparticles clustering density in the nanoclusters is

highly dependent of the cobalt-ferrite:CTAB molar ratio that is used in their synthesis. In addition, due to the clustering of the nanoparticles into the nanoclusters, their magnetic moments are blocked to relax cooperatively. Hence, the magnetic response of the nanoclusters can be tailored by controlling the size and nanoparticles clustering density.

**Keywords** Cobalt-ferrite · Magnetic nanoparticles · Magnetic nanoclusters · Cetyltrimethylammonium bromide

## Introduction

The development of magnetic nanostructures has motivated several research works, due to their novel characteristic. By decreasing of the particle size it is possible to obtain single magnetic domain crystals that below its critical diameter can display the so-called superparamagnetic behavior (Leslie-Pelecky and Rieke 1996; Mathew and Juang 2007). The superparamagnetism is exhibited by “small” single-domain particles above certain critical temperature, which is known as “blocking” temperature ( $T_B$ ). Above  $T_B$ , the particles magnetic moments are deblocked, hence they relax either following the imposed thermal vibrations or an externally applied magnetic field. The magnitude of  $T_B$  depends on the size, morphology, and intrinsic magnetocrystalline anisotropy of the particles (Knobel et al. 2004).

A. E. de la Vega · M. A. Garza-Navarro (✉) ·  
J. G. Durán-Guerrero · I. E. Moreno Cortez ·  
R. Lucio-Porto · V. González-González  
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad  
Autónoma de Nuevo León, Av. Universidad s/n, Cd.  
Universitaria, San Nicolás de los Garza,  
66455 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Mexico  
e-mail: marco.garzanr@uanl.edu.mx

M. A. Garza-Navarro · I. E. Moreno Cortez ·  
R. Lucio-Porto · V. González-González  
Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en  
Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de  
Nuevo León, 66600 Apodaca, Nuevo León, Mexico

Nonetheless, the magnetic properties of the “small” single-domain nanoparticles also depend on their surface composition, which can impose additional anisotropic effects over their relaxation due to their high surface-to-volume ratio (Iglesias and Labarta 2005). For example, it has been reported that diminishing on the size of single-domain nanoparticles of spinel ferrites causes the formation of a large number of surface cations with an incomplete coordination (Iglesias and Labarta 2004). Since the ferrimagnetic ordering in this kind of oxides depends on the way the metallic ions are distributed over tetrahedral and octahedral sites, the fact that surface cations have incomplete coordination could lead to the canting of their magnetic moments (Coey 1971). This feature deviates the magnetic ordering of nanoparticles from an ideal single magnetic domain, where all magnetic moments are aligned to the same directions, to one where surface magnetic moments are canted with respect to those that are ferrimagnetically arranged at the nanoparticles core. It has been established based on several approaches and calculations that the surface moments do not contribute to the magnetization of these kinds of nanoparticles, unless their reorientation freezes into the direction of an applied magnetic field (Garza-Navarro et al. 2012).

In addition, interactions among nanoparticles, even if they are diluted or dispersed into a non-magnetic media, could lead the relaxation of their magnetic moments (Knobel et al. 2004; Garza-Navarro et al. 2010a, b). The interactions can be classified depending on the concentration of the magnetic nanoparticles, hence the mean distance between them, as a dipole-dipole interaction, for nanoparticles in close contact; or exchange interaction, for nanoparticles in contact (Altbir et al. 1996; Torres-Martínez et al. 2014). These magnetic interactions can force the relaxation of the nanoparticles magnetic moments to occur in a “cooperative” fashion as it is in classical ferromagnets (Garza-Navarro et al. 2012; Torres-Martínez et al. 2013, 2014). Thus, varying the concentration and distribution of the nanoparticles in the material is possible to get nanostructured materials whose magnetic response resembles the magnetic response obtained from bulk ferromagnets.

Taking into account that the magnetic response of nanostructured materials varies according the complex synergy among the aforementioned sources of magnetic anisotropy, several approaches have been

proposed to control both surface features and interparticle interactions. These approaches include the surface modification of the nanoparticles (Li et al. 2004; Wang et al. 2005; de Gomes et al. 2008; Herrmann et al. 2009), the “dilution” of the nanoparticles into aqueous and organic media (Butter et al. 2002; Büscher et al. 2004; Török et al. 2006; de Gomes et al. 2008), among others. However, these approaches typically fail to obtain a real control over the interparticle interactions. Hence, controlling the assembling of nanoparticles into clusters has emerged as a promising approach for the tailoring of magnetic properties of nanostructured materials (Cao et al. 2008; Qiu et al. 2010; Wang et al. 2012; Torres-Martínez et al. 2014).

In the literature, we found various reports regarding the synthesis of magnetic nanoclusters, using either organic or inorganic matrices for their construction or stabilization (Qiu et al. 2010; Ma et al. 2011; Wang et al. 2012; Ma et al. 2014). Nonetheless, these reports usually lack a suitable correlation between the architecture of these nanostructures, their morphology, particles clustering density, and their dispersion with their magnetic features. Thus, we report in this work the tailoring of the magnetic properties of cobalt-ferrite nanoclusters that were assembled from oil-in-water emulsions, using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as surfactant. By taking into account that the variation of the mean distance among nanoparticles modifies the way their magnetic moments relax, we proceed to elucidate the synthesis parameters that give a suitable control over the clustering density of the nanoparticles. Furthermore, unlike other reported approaches, in our experimental setup it was possible to get suitable nanoparticles clustering at CTAB concentration as low as 0.8 mM.

## Experimental

### Materials

For the synthesis of cobalt-ferrite nanoparticles and nanoclusters iron (III) acetylacetone [Fe(acac)<sub>3</sub>, 99.0 %], cobalt (II) acetylacetone [Co(acac)<sub>2</sub>, 99.0 %], 1,2-hexadecanediol (HDD, 90.0 %), oleic acid (OA, 90.0 %), oleylamine (OL, 70.0 %), diphenyl ether (DFE, 99.0 %), absolute hexane (99.0 %), absolute ethanol (99.0 %), cetyltrimethyl ammonium

bromide (CTAB, 98 %), and Millipore deionized water ( $\rho = 13 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ) were used.

### Synthesis of cobalt-ferrite nanoparticles

Synthesis of cobalt-ferrite nanoparticles was conducted following the route proposed by Sun et al. (2004) with some modifications; we controlled the heating rate as well as the temperature at which reaction occurs. The synthesis of cobalt-ferrite nanoparticles was conducted as follows: Firstly, 2 mmol of  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , 1 mmol of  $\text{Co}(\text{acac})_2$ , 10 mmol of HDD, 6 mmol of OA, and 6 mmol of OL was mixed into a 20 mL of DFE at room temperature, under vigorous magnetic stirring and continuous nitrogen flux, in a round-bottom three-neck-flask (reactor). Once the reagents were dissolved, the temperature of the dissolution was raised to 200 °C at a heating rate of 10 °C/min, under reflux conditions and a nitrogen blanket. The reaction was kept at 200 °C by 30 min. Later, the temperature of the reaction was raised to 250 °C at 5 °C/min, and maintained at 250 °C by another 30 min. Then, the reactor was let to be naturally cooled-down for its further recollection.

Once that the product reach room temperature, it was treated with 40 mL of ethanol, and centrifuged at 9500 RPM at a temperature of 4 °C for 20 min. This process was repeated two times, removing the dissolvent between each repetition. After this purification process, the product was dispersed into hexane in the presence of 50 µL of OA and 50 µL of OL. Resultant dispersion was centrifuged at 6000 RPM at a temperature of 20 °C for 10 min, and the sediment was discarded. Then, the supernatant product was precipitated with ethanol, centrifuged at 6000 RPM at a temperature of 20 °C for 10 min, and dried under vacuum condition at room temperature. Finally, the dried product was re-dispersed into hexane at a concentration of 23.0 mg/mL. This sample was labeled as F23.

### Synthesis of cobalt-ferrite nanoclusters

The cobalt-ferrite nanoclusters were prepared from a procedure that was adapted from that reported by Qui et al. (Qiu et al. 2010). In our approach, nanoclusters at distinct ratios of cobalt-ferrite-nanoparticles/CTAB were prepared from 200 µL of sample F23 and 4 mL of CTAB aqueous dissolution with

concentrations of 5, 1, or 0.8 mM; and the resultant samples were named as C5 mM, C1 mM, and C08 mM, respectively. Accordingly, cobalt-ferrite nanoclusters were synthesized as follows: First, CTAB dissolution were prepared at 30 °C, using Millipore deionized water ( $\rho = 13 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ). Then, 200 µL of sample F23 was poured into 4 mL of the CTAB dissolution, at 30 °C. The mixture was manually stirred for few seconds and then sonificated by 2.5 s, using a stainless-steel microprobe controlled by a Tekmar-like homogenizer. The resultant emulsions were heated in a double boiler at 80 °C by 10 min, in order to evaporate the hexane of sample F23. Finally, resultant colloidal dispersions (samples) were stored at 30 °C for its further characterization. It is worth to mention that, from our experimental setup, it was impossible to obtain a suitable nanoparticles clustering above a CTAB concentration of 5 mM.

### Characterization

Crystalline and morphological characteristics of the synthesized samples were studied by transmission electron microscopy (TEM), using a FEI TITAN G<sup>2</sup> 80-300, employing electron microscopy (EM) techniques such as bright-field (BF) and Z-contrast (HAADF-STEM) imaging as well as selected area electron diffraction (SAED) and X-ray energy dispersive spectroscopy (XEDS). In order to characterize the samples by these EM techniques, the specimens were prepared placing three drops of the organic or aqueous dispersions onto carbon-coated grids. In order to avoid instabilities in the sample during its analysis, specimens were analyzed once the dissolvent was evaporated under room conditions.

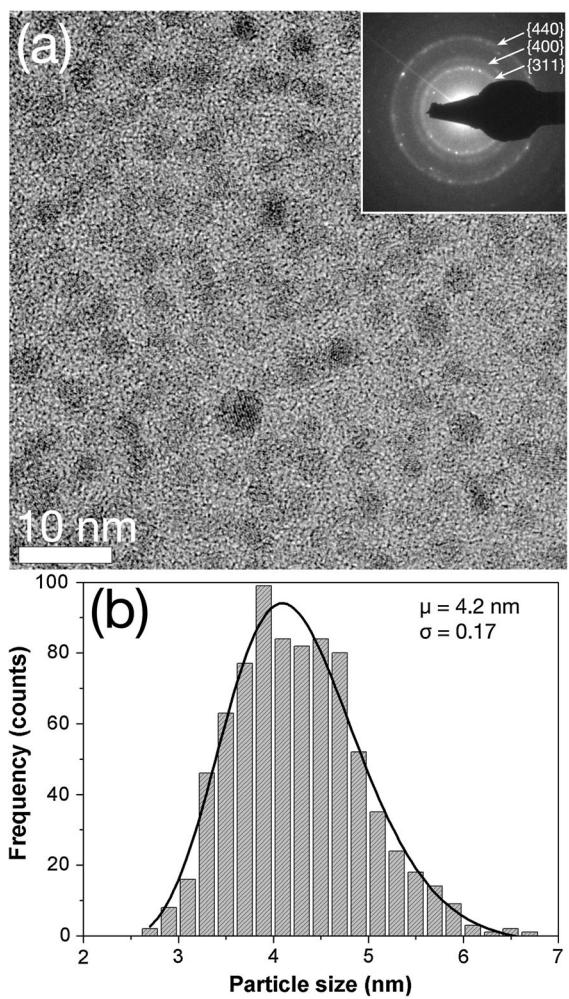
The magnetic properties of the samples were measured in a Quantum Design MPMS3, recording isothermal magnetization field-dependent zero field-cooled (ZFC) curves [M(H)], using a temperature of 4.2 K; magnetization temperature-dependent [M(T)] ZFC and field-cooled (FC) curves, at constant magnetic field of 100 Oe; thermoremanent magnetization (TRM) curves in a temperature interval from 1.8 to 300 K; and isothermal remanent magnetization (IRM) and DC demagnetization (DCD) curves, recorded at 5 K. It is worth to mention that all measures were recorded from samples in their dry state in order to avoid the attenuation of the magnetic response of the

nanostructures due to the diamagnetic character of dissolvents used for their synthesis. All samples were dried under vacuum condition at room temperature.

## Results and discussion

### Crystalline and morphological features

Figure 1 shows the crystalline and morphological features of the sample F23. Figure 1a displays a BF image where quasi-spherical nanoparticles with a size of 4 nm can be noticed. Figure 1b shows the particle

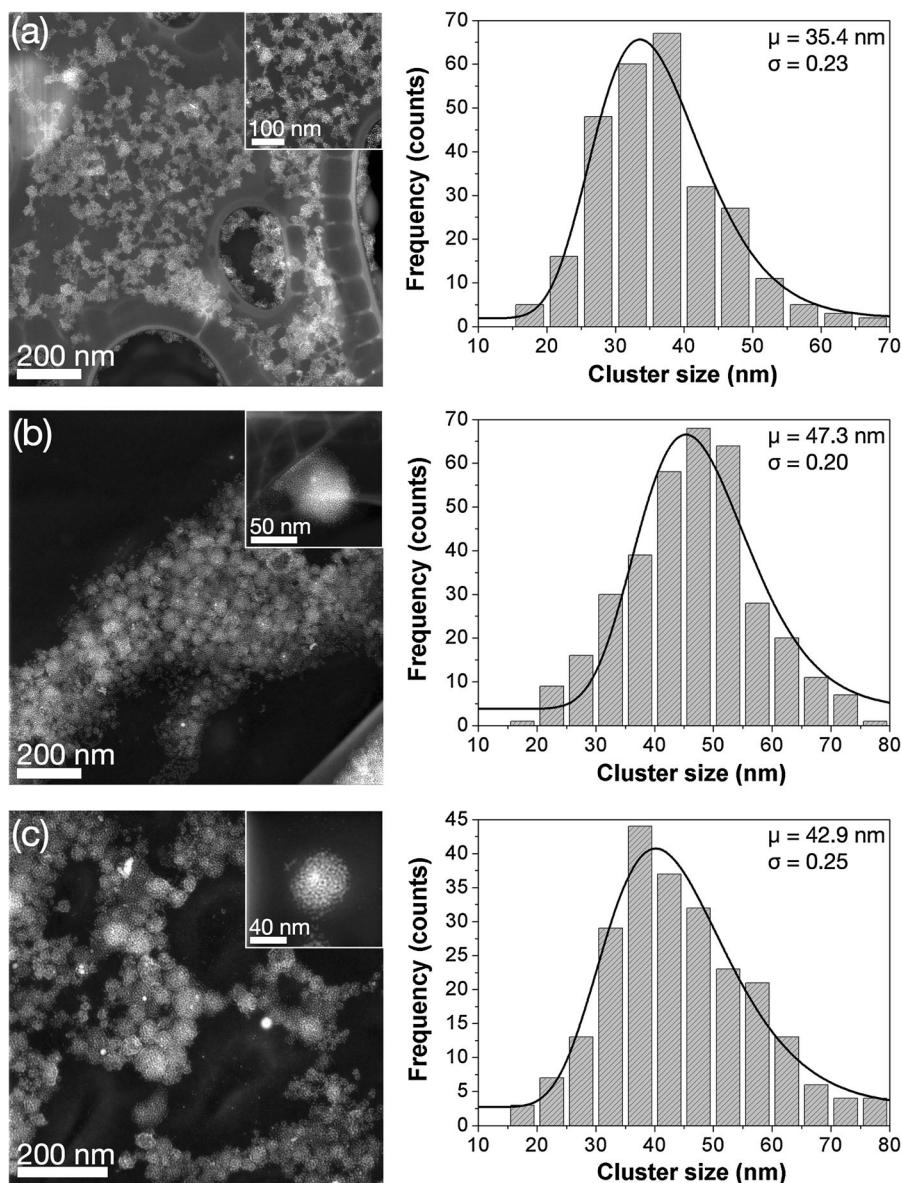


**Fig. 1** Crystalline and morphological features obtained from sample F23: **a** BF image where *spherical* nanoparticles, along with the SAED pattern taken from this zone are observed (see inset); **b** particle size distribution of this sample

size distribution obtained from the measuring of at least 800 nanoparticles. From adjusting of the experimental particle size measuring to the lognormal distribution model, the mean particle size of this sample is measured as 4.2 nm, and a particle size distribution of 0.17 is obtained. Moreover, SAED pattern recorded from this sample corroborates the crystalline structure of nanoparticle (see inset Fig. 1a), since diffraction rings attributed to family planes {311}, {400}, and {440} reported for the spinel phase of cobalt-ferrite (JCPDS: 22-1086) can be recognized.

Figure 2 resumes the morphological characteristic of synthesized cobalt-ferrite nanoclusters. There it can be observed that below a concentration of 5 mM of CTAB, nanoclusters depict a spherical morphology, as well as a dispersion that permits to distinguish each nanocluster as a separated entity (see Figs. 2b, c). Nonetheless, at CTAB concentrations of 5 mM, the nanoclusters have an irregular morphology and they seem to be linked by necklace-like arrangement of cobalt-ferrite nanoparticles. In addition, Fig. 3 shows the SAED pattern (see inset at Fig. 3a) and XEDS spectrum (see Fig. 3b) obtained from a nanocluster of the sample C1 mM (see Fig. 3a). Here it is demonstrated that crystalline structure of the nanoparticles does not change after their clustering since in their SAED pattern diffraction rings related to family planes {220}, {311}, and {400} of the cobalt-ferrite (JCPDS: 22-1086) can be recognized. Likewise, the elemental analysis obtained from XEDS spectrum (see table in Fig. 3b) of the indicated zone in Fig. 3a shows that the Co:Fe:O atomic ratio of the clustered nanoparticles, 0.8:1.9:3.8, is near to that expected for the formula unit of the cobalt-ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ).

Nonetheless, there are variations on the morphology of the synthesized nanoclusters (see Fig. 2), which can be explained as follows (Salager 1993; Salager and Antón 1998; Matew and Juang 2007). When an organic dissolvent such as hexane is added to an aqueous dissolution of surfactant as CTAB, the hexane molecules can be dispersed in the aqueous medium into the core of micelles that are formed by CTAB. In this process, the micelles can be deformed depending on the surfactant concentration and create micro-emulsion of organic drops into aqueous medium. Thus, if the concentration of the surfactant is increased above its critical micelle concentration (ccm), the “solubility” of the organic will be increased; consequently, the size of the hexane drops will also be

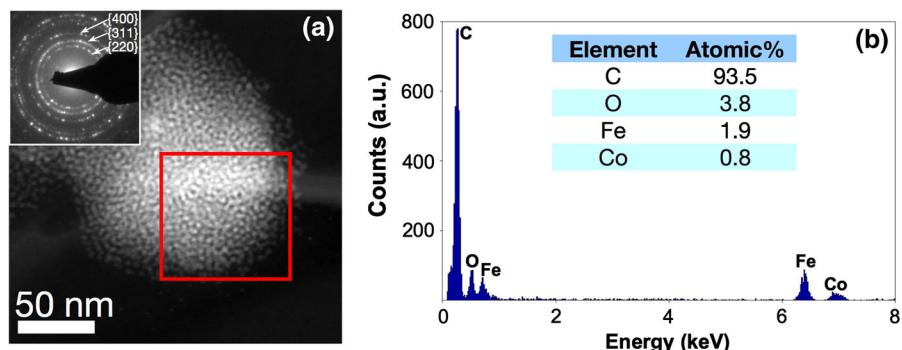


**Fig. 2** HAADF-STEM images that display the morphology and nanoparticles clustering density in the nanoclusters from samples: **a** C5 mM, **b** C1 mM, and **c** C08 mM, as well as its corresponding cluster size distribution (at the right-hand of each image). *Inset* each HAADF-STEM image displays a higher magnification picture taken from a selected zone for each sample

increased and the micelles will be deformed. Hence, considering that the cobalt-ferrite nanoclusters are synthesized from the formation of a micro-emulsion of the organic drops dispersed into aqueous CTAB dissolution, deformation of the micelles conduces to a deformation of the nanoclusters, when a CTAB concentration that exceeds its cmc is used. It is worth to mention that the ccm of the CTAB used in this

investigation was experimentally obtained as 1 mM at 30 °C, from conductivity measuring.

Moreover, in Fig. 2 it is possible to notice that the mean size of the nanoclusters tends to increase as CTAB content decreases, although the particle size distribution is almost the same. In addition, it appears that the clustering density of cobalt-ferrite nanoparticles tends to increase as the CTAB concentration



**Fig. 3** Crystalline and elemental analysis of a nanocluster of sample C1 mM that was performed using the EM techniques of SAED pattern (**a**) and **b** XEDS spectroscopy

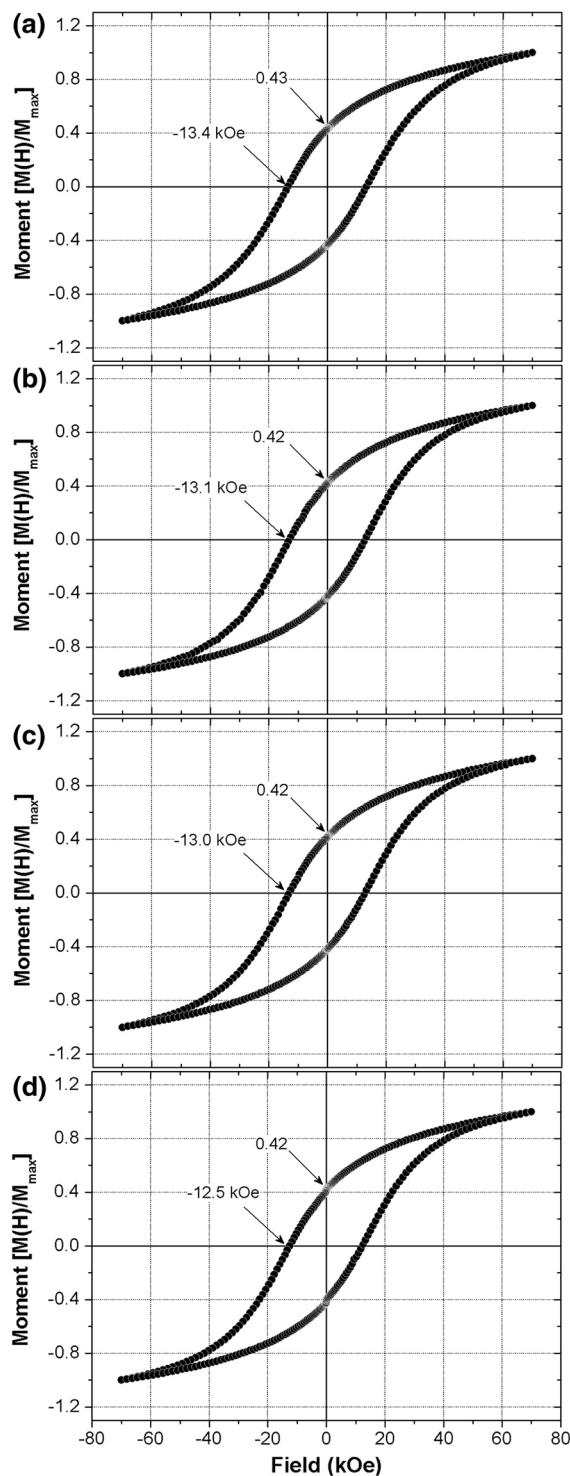
decreases. The clustering density of the cobalt-ferrite nanoparticles in the nanoclusters was qualitatively identified considering the size of the nanocluster and the mean distance between the nanoparticles that are clustered in it. These features could be related to the hydrophilic–lipophilic balance, which diminishes the repulsive forces between the hydrophilic moieties of the CTAB molecules due to the affinity of the lipophilic section with the organic medium where the nanoparticles were dispersed (Salager 1993; Salager and Antón 1998). Considering that the nanoparticles concentration for all experiments is the same, repulsion between hydrophilic moieties of the CTAB diminishes due to the decrease of the CTAB concentration in the aqueous medium. Accordingly, we conclude that hydrophilic–lipophilic balance promotes the formation of dense clustering of nanoparticles in the nanoclusters of samples C1 mM and C08 mM. Furthermore, unlike other reported approaches regarding these kinds of nanostructures, we can obtain suitable clustering of nanoparticles at a concentration as low as 0.8 mM (see Fig. 2c).

#### Magnetic features

Figure 4 shows normalized M(H) curves recorded at 4.2 K from samples F23, C5 mM, C1 mM, and C08 mM. This figure shows that all samples display hysteretic features congruent with the ferromagnetic ordering. Furthermore, all samples have a remanence ratio ( $R_R$ ) near to that expected for nanoparticles with uniaxial anisotropy (Calero-DdelC and Rinaldi 2007; Maaz et al. 2007; López et al. 2008). Variations from the expected value of  $R_R$  can be attributed to the high

surface/volume ratio of the cobalt-ferrite nanoparticles due to its size. Accordingly, large surface/volume ratios on spinel metal-oxide nanoparticles lead to anisotropic effects such as that related to surface-to-core exchange among non-colinearly arranged spins on nanoparticles surface and ferrimagnetically arranged spins at its core (Coey 1971; Lin et al. 1995; Kodama et al. 1996; Kodama 1999; Nathani and Misra 2004). Thus, surface spins are not co-linearly arranged with those at the core of nanoparticles, and its contribution to the magnetization of the nanoparticles is not significant. This phenomenon is consistent with the absence of saturation on the M(H) curve of this sample, even at an applied magnetic field as high as 70 kOe.

In addition, Fig. 4 shows that measured coercivity ( $H_C$ ) tends to decrease as the CTAB content in the samples does, from 13.4 kOe, for sample F23, to 12.5 kOe for sample C08 mM, which is congruent with the increase on the clustering density in the synthesized nanoclusters (see Fig. 2). It has been reported that a decrease of the inter-particle separation causes a decrease of the coercivity of magnetic systems composed by nanoparticles assemblies (Peddis et al. 2012; Akdogan et al. 2013; Chithra et al. 2016). This feature can be explained by the random anisotropy model (Akdogan et al. 2013). According to this model, the effective anisotropy ( $K_{eff}$ ) of an assembly of magnetic nanoparticles could be decreased substantially due to the exchange interactions among their magnetic moments. The range over which these interactions extend is measured by the parameter called exchange length ( $L_{ex}$ ) that is bigger than particle size for nanoparticles that are assembled into clusters. Hence,



**Fig. 4** Normalized magnetization field-dependent curves measured at 4.2 K from samples: **a** F23, **b** C5 mM, **c** C1 mM, and **d** C08 mM

the effective anisotropy of exchange-coupled magnetic nanoparticles systems can be calculated as follows (Herzer 1990; Akdogan et al. 2013):

$$K_{\text{eff}} = K_1 \left( \frac{D}{L_{\text{ex}}} \right)^{3/2} \quad (1)$$

where  $K_1$  and  $D$  are the anisotropy constant of the magnetic ordering and particle size, respectively. Consequently,  $H_C$  of the magnetic system could be expressed as (Herzer 1990; Akdogan et al. 2013):

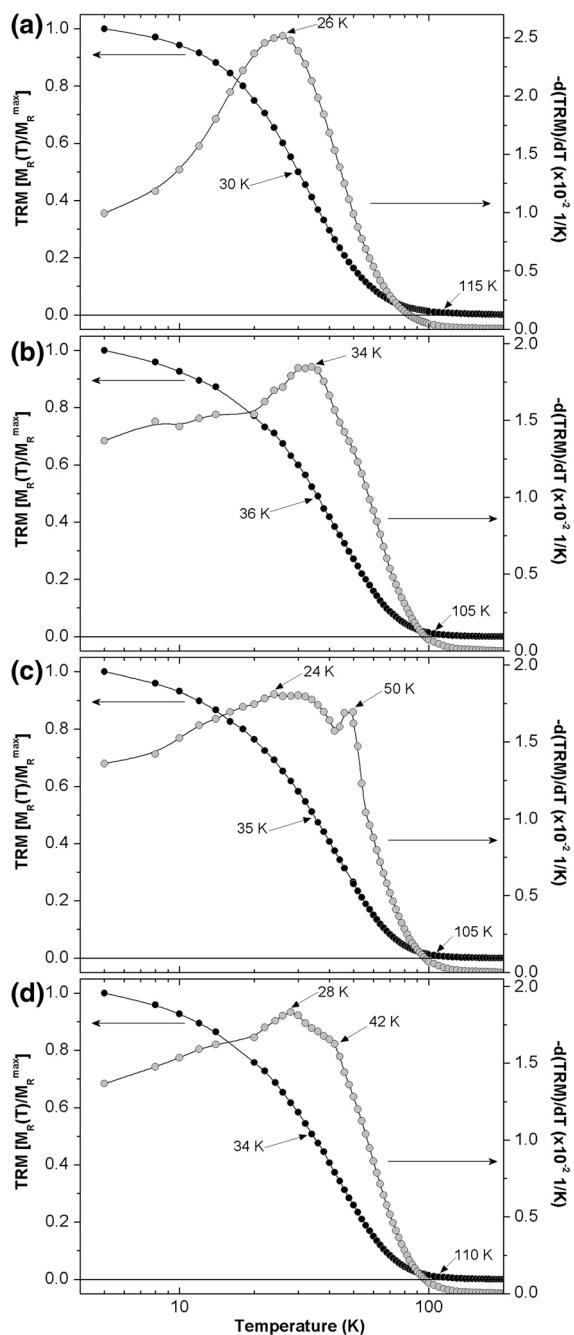
$$H_C = p \frac{K_{\text{eff}}^4 D^6}{J_S A^3} \quad (2)$$

where  $p$ ,  $J_S$ , and  $A$  are material parameter, saturation magnetization polarization, and exchange stiffness, respectively. Considering that the particle size of the clustered nanoparticles in all the samples is the same, the most significant source for the variation of  $H_C$  in Eq. (2) is  $K_{\text{eff}}$ . Thus a reduction on the  $K_{\text{eff}}$  of the magnetic system results in a drop of the effective  $H_C$  of the sample. Moreover, Eq. (1) suggests that the decrease on the  $K_{\text{eff}}$  is associated to the increase of  $L_{\text{ex}}$ . In our case, this means that higher clustering densities translate into longer  $L_{\text{ex}}$ .

In order to calculate  $L_{\text{ex}}$  it is necessary to determine the  $K_{\text{eff}}$  of the synthesized samples. This can be accomplished from the experimental determination of the median blocking temperature ( $T_{\text{Bm}}$ ) (Blanco-Mantecón and O'Grady 2006), which represents the temperature at which normalized remanence falls to its half. This temperature can be obtained from the measuring of TRM curves. Accordingly,  $K_{\text{eff}}$  can be calculated as (Leslie-Pelecky and Rieke 1996; Blanco-Mantecón and O'Grady 2006; Akdogan et al. 2013) follows:

$$K_{\text{eff}} = \frac{25k_B T_{\text{Bm}}}{V_P} \quad (3)$$

where  $k_B$  and  $V_P$  are the Boltzmann constant and particle volume, respectively. Figure 5 displays TRM curves obtained from the samples F23, C5 mM, C1 mM, and C08 mM.  $T_{\text{Bm}}$  values of the samples C5 mM, C1 mM, and C08 mM is 36, 35, and 34 K, respectively, are obtained from these curves, which gives that  $K_{\text{eff}}$  values of these samples are  $3.2 \times 10^5$ ,  $3.1 \times 10^5$ , and  $3.0 \times 10^5$  J/m<sup>3</sup>, respectively, from the evaluation of Eq. (3). Accordingly, the Eq. (1)



**Fig. 5** Normalized TRM and  $-d[TRM]/dT$  curves obtained from samples: **a** F23, **b** C5 mM, **c** 1 mM, and **c** C08 mM

predicts that  $L_{ex}$  is 8.97, 9.16, and 9.37 nm for the samples C5 mM, C1 mM, and C08 mM, respectively, which is two times more than the particle size of the cobalt-ferrite nanoparticles used for the synthesis of

the nanoclusters. It is worth to mention that variation of  $L_{ex}$  is congruent with the observed trend on the decay of  $H_C$  in the nanoclusters samples.

Furthermore, in Fig. 5 it is observed that the magnitude of remanence ( $M_R$ ) decreases as temperature increases and falls to zero as is indicated in each TRM curve. The disappearance of hysteretic characteristics as  $M_R$  could be related to the transition of the samples to the superparamagnetic regime. Nonetheless, it is noticed that  $M_R$  decays to zero at different rates for each sample. According to Knobel et al., the manner that  $M_R$  decays in temperature could be associated to (Knobel et al. 2004): (1) width of the particle size distribution; and (2) magnetic interactions among nanoparticles.

In order to get further insight regarding the decay of  $M_R$ , Fig. 5 shows the negative derivative of TRM curves with respect to temperature,  $-d[TRM]/dT$ . In this figure, it is observed that the decay rate for sample F23 increases as temperature does, until it reaches a maximum from which it falls (see Fig. 5a). This maximum can be understood as the onset for the thermal relaxation of the nanoparticles in the sample. However,  $-d[TRM]/dT$  curves of samples C5 mM, C1 mM, and C08 mM display a slower decay rate than F23 (see Fig. 5b–d). The variation on the manner that TRM decays for a sample composed by well-dispersed nanoparticles and that with nanoparticles assembled into nanoclusters supports the fact that exchange interactions among the clustered nanoparticles leads to the relaxation of the magnetic moments of these samples.

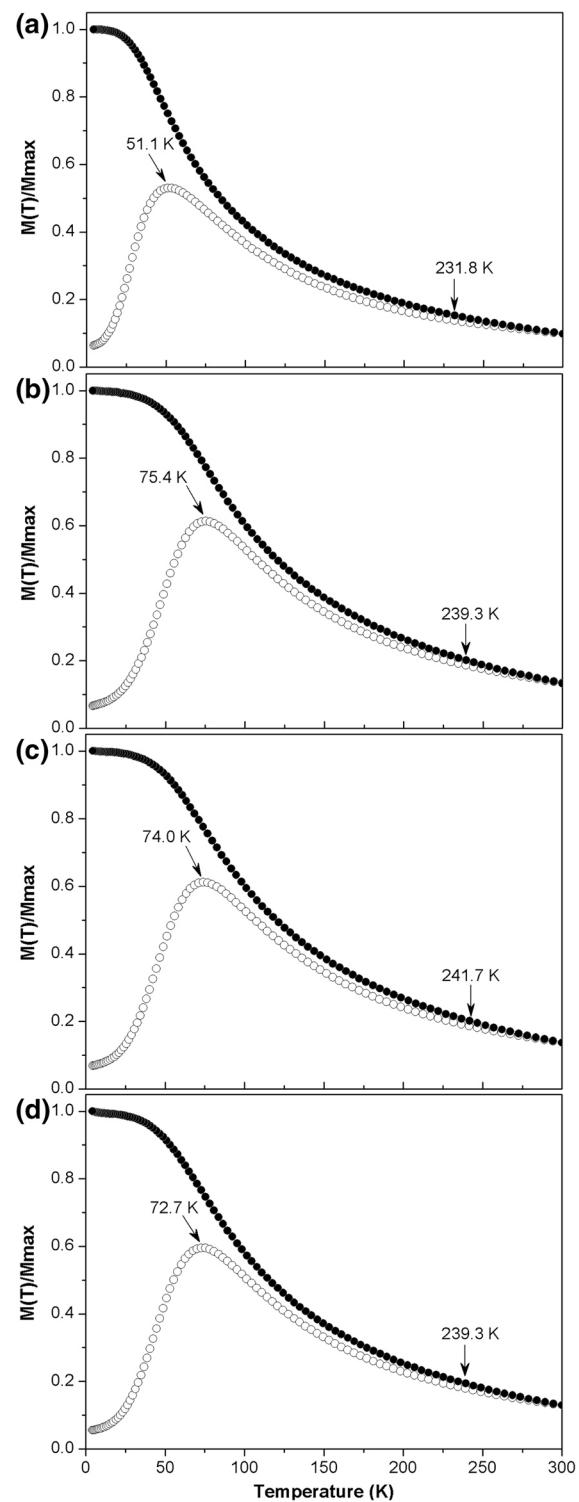
Moreover, as Figs. 5c and d show, there are two local maxima in the  $-d[TRM]/dT$  curves of samples C1 mM and C08 mM. Considering that the decay of TRM in the samples occurs due to the thermal relaxation of the nanoparticles magnetic moments, these local maxima can be attributed to the onset of deblocking processes of magnetic moments at distinct “magnetic neighborhoods.” In the literature has been reported that the existence of deblocking processes at distinct temperatures occurs in samples with broad particle size distributions, as well as for samples that display strong magnetic inter-particle interactions (Knobel et al. 2004; Blanco-Mantecón and O’Grady 2006). As our experimental results show, the particle size distribution is relatively narrow (see Fig. 1b), and  $K_{eff}$  of the samples varies according to that expected

for magnetic systems with  $L_{\text{ex}}$  longer than the size of the nanoparticles that are clustered, but smaller than the cluster size (see Fig. 2); thus it can be stated that the manner TRM decays depends on the magnetic neighborhoods where magnetic moments relax. Furthermore, considering the morphological features of the nanoclusters, these magnetic neighborhoods

vary in accordance with their size, clustering density, and exchange lengths (Akdogan et al. 2013; Torres-Martínez et al. 2014). Likewise, the decay of TRM of sample F23 is consistent with that expected for a non-interactive system of magnetic nanoparticles (Knobel et al. 2004).

Figure 6 shows the ZFC and FC curves, obtained from de M(T) measuring of F23, C5 mM, C1 mM, and C08 mM samples. In all cases ZFC curve displays an increase on the magnetization as temperature increases, until it reaches a maximum and falls. This feature is congruent with that expected for a magnetic nanostructured sample, and could be related to the thermal relaxation of the nanoparticles magnetic moments. The temperature at which these maxima occur is usually assigned as the blocking temperature ( $T_B$ ). Accordingly,  $T_B$  is 51.1, 75.4, 74.0, and 72.7 K for the samples F23, C5 mM, C1 mM, and C08 mM, respectively. As it has been reported,  $T_B$  is the temperature that a given sample “needs” to display thermal relaxation over a significant population of nanoparticles magnetic moments (Leslie-Pelecky and Rieke 1996; Kodama 1999). Hence, the magnitude of this temperature depends on the height of the energy barrier that blocks the relaxation of the magnetic moments. This energy barrier can be associated to the magnetocrystalline anisotropy of the nanoparticles, their surface features, as well as magnetic interactions among nanoparticles (Garza-Navarro et al. 2012). Thus, the fact that the magnitude of  $T_B$  for C5 mM, C1 mM, and C08 mM is higher than  $T_B$  for F23 supports the hypothesis that the magnetic interactions are leading to the relaxation of the magnetic moments of the nanoclusters samples.

In addition, Fig. 6 shows that the FC curves display a remarkable irreversibility with respect to its correspondent ZFC curve for all samples. The irreversibility between ZFC and FC curves is related to the ferromagnetic response of blocked magnetic moments at the nanoparticles surface, as well as the “cooperative” blockage of the cobalt-ferrite nanoparticles at the nanoclusters (Blanco-Mantecón and O’Grady 2006;



**Fig. 6** Normalized magnetization temperature-dependent ZFC and FC curves measured from samples: **a** F23, **b** C5 mM, **c** C1 mM, and **d** C08 mM

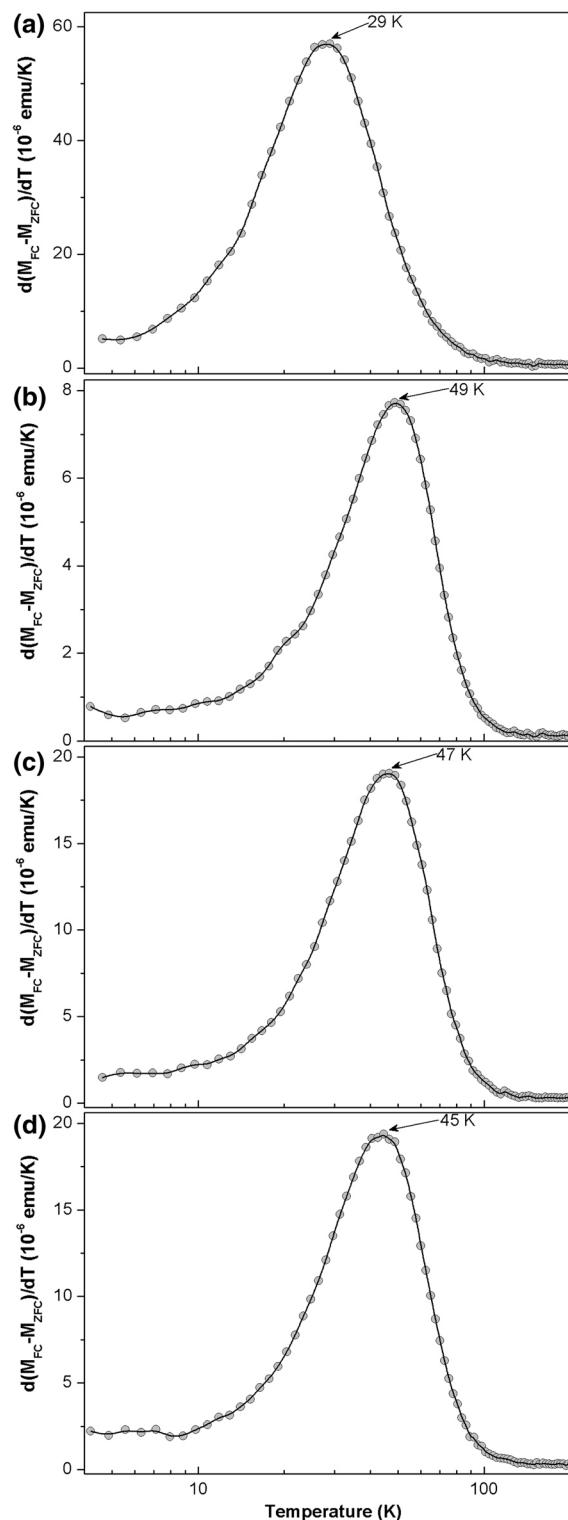
Şimşek et al. 2012; Garza-Navarro et al. 2012). Moreover, FC curve of C5 mM, C1 mM, and C08 mM shows an inflection at temperatures below  $T_B$ , after which these curves describe a plateau-like feature. This feature confirms the existence of a cooperative blockage of the magnetic moments aligned with the applied field during the FC process (Torres-Martínez et al. 2014).

Figure 7 shows the curves of the negative temperature derivative of the difference between FC and ZFC magnetization,  $-d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT$ , obtained from the measured ZFC and FC curves of each sample. As it has been reported elsewhere, these curves provide qualitative information regarding the relaxation processes on magnetic nanoparticles systems (Knobel et al. 2004; Garza-Navarro et al. 2012). Accordingly, the relaxation of their magnetic moments will occur once thermal energy in the sample surpasses that related to the energetic barrier that blocks them. Hence, the maximum of the  $-d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT$  curves represents the onset for the relaxation of the nanoparticles magnetic moments with the applied field. As it is shown in this figure, each  $-d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT$  curve displays a maximum at temperatures almost equal to that where the maximum of the  $-d(TRM)/dT$  curves occur (see Fig. 5). This implies that the magnitude of the energetic barrier that blocks the relaxation of the magnetic moments in the nanoclusters is in agreement with the magnitude of the  $K_{eff}$  calculated from Eq. (3), thus it varies according to the  $L_{ex}$  of each sample.

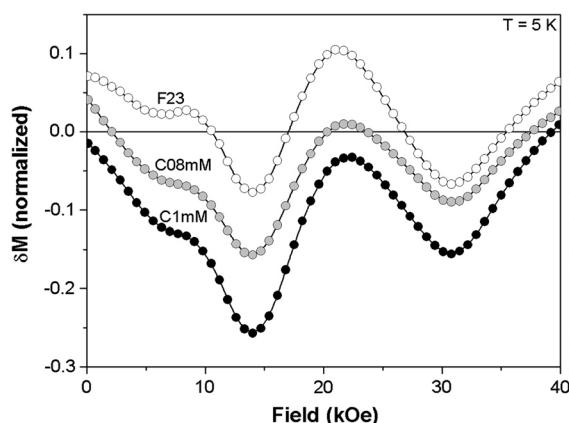
In order to determine the nature of the interaction among the cobalt-ferrite nanoparticles, we proceed to measuring of IRM and DCD curves from samples F23, C1 mM, and C08 mM. Figure 8 shows the behavior of  $\delta M$  parameter for each sample that was obtained from IRM and DCD measures, using a magnetic field interval from 100 Oe to 40 kOe at 5 K. The  $\delta M$  parameter describes the deviation from an ideal behavior of non-interacting nanoparticles system (Torres-Martínez et al. 2014). Accordingly, the IRM and DCD response expected from a non-interacting nanoparticles system can be correlated by the Wohlfarth line, which is expressed as follows (Wohlfarth 1958):

$$Mr_{DCD}/Mr_{max} = 1 - 2(Mr_{IRM}/Mr_{max}) \quad (4)$$

where  $Mr_{DCD}$ ,  $Mr_{IRM}$ , and  $Mr_{max}$  are the remanent magnetization DCD, the remanent magnetization IRM, and the remanent magnetization related to the



**Fig. 7** Temperature derivative of the difference on FC and ZFC magnetization calculated from the  $M(T)$  curves of samples: **a** F23, **b** C5 mM, **c** C1 mM, and **d** C08 mM



**Fig. 8** Curves of the parameter  $\delta M$  as a function of applied field that were calculated from the IRM and DCD measuring of the indicated samples

saturation, respectively. The deviation from Wohlfarth formalism can be elucidated by the remanence parameter  $\delta M$ , as follows (Blanco-Mantecón and O’Grady 2006; Akdogan et al. 2013):

$$\frac{M_{rDCD}}{M_{rmax}} = 1 - 2\left(\frac{M_{rIRM}}{M_{rmax}}\right) + \delta M \quad (5)$$

It has been reported that the sign of  $\delta M$  indicates the nature of the dominant interaction: if the sign is negative, the dominant interactions are demagnetizing; whereas if the sign is positive, the interactions are magnetizing in nature (Mayo et al. 1991; Zhu and Bertram 1991; Bueno-Baqués et al. 2001; Akdogan et al. 2013).

In Fig. 8 it is observed that sample F23 displays a negligible deviation from ideal non-interactive behavior to both magnetizing and demagnetizing interactions, whereas for samples C1 mM and C08 mM, this deviation is significant for demagnetizing interactions. Moreover, it is evident that deviation to demagnetizing interactions is higher for sample C1 mM than that observed in C08 mM. As it has been reported, the interactions among magnetic particles can be classified as (Mayo et al. 1991; Zhu and Bertram 1991; Peddis et al. 2012; Akdogan et al. 2013): (1) long-range interactions, also known as magnetostatic or demagnetizing that occur due to the dipolar interactions among magnetic particles; and (2) short-range interactions, also known as magnetizing that occurs through exchange-coupled magnetic moments in nanoparticles assemblies.

Accordingly, the interactions in F23 are limited to occur in some nanoparticles populations, and do not extend to the entire sample, whereas in C1 mM and C08 mM it extends to almost all nanoparticles that compose the nanoclusters (Torres-Martínez et al. 2014). Furthermore, the fact that deviations of C1 mM to demagnetizing interactions are more prominent than that showed by C08 mM indicates that the interactions among cobalt-ferrite nanoparticles are larger-ranged for sample C1 mM. This result is congruent with the qualitative observations regarding nanoclusters size and clustering density, with those from M(H), TRM, and M(T), as well as with the calculations of  $K_{eff}$  and  $L_{ex}$  for these samples. In addition, it explains why the calculated  $L_{ex}$  for the samples is smaller than the measured size of the synthesized nanoclusters. Hence, it is safe to state that it is possible to tailoring the magnetic properties of cobalt-ferrite nanoclusters following the proposed synthetic approach.

## Conclusions

Experimental evidence obtained from the transmission electron microscopy characterization of the samples indicates that the clustering of cobalt-ferrite nanoparticles was successfully achieved when a CTAB concentration close to its correspondent cmc is used. Unlike other reported approaches, in our work it was possible to obtain suitable clustering of the magnetic nanoparticles at a concentration as low as 0.8 mM. This feature is related to the diminishing of the repulsive forces among the hydrophilic moieties of the CTAB when low concentrations of this surfactant are used for the synthesis of the cobalt-ferrite nanoclusters. Moreover, it was found that due to the dense clustering of the cobalt-ferrite nanoparticles, the relaxation of its magnetic moments is blocked to occur in a “cooperative” fashion. Hence, hysteretic features as remanence, as well as thermally activated response of the magnetic moments of the nanoparticles depend on its clustering density and the size of the nanoclusters. From the treatment of the data obtained from IRM and DCD measurements, we elucidate that the magnetic response of the nanoparticles is mainly leaded by demagnetizing interactions, which varies according

to the clustering density and the size of the nanoclusters. Accordingly, it is safe to state that it is possible to tailoring the magnetic properties of cobalt-ferrite nanoclusters following the proposed synthetic approach. Furthermore, unlike other reported approaches, from our experimental setup it is possible to get suitable nanoparticles clustering at CTAB concentration as low as 0.8 mM.

**Acknowledgments** This research was supported by CONACYT, project number 153482, and by PAICYT-UANL fund, project number IT686-11.

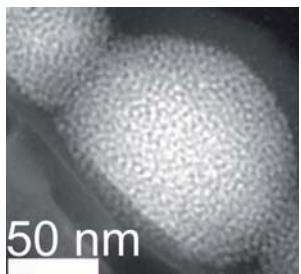
## References

- Akdogan O, Li W, Balasubramanian B et al (2013) Effect of exchange interactions on the coercivity of SmCo<sub>5</sub> nanoparticles made by cluster beam deposition. *Adv Funct Mater* 23:3262–3267. doi:[10.1002/adfm.201201353](https://doi.org/10.1002/adfm.201201353)
- Altbir D, d'Albuquerque e Castro J, Vargas P (1996) Magnetic coupling in metallic granular systems. *Phys Rev B* 54:R6823–R6826. doi:[10.1103/PhysRevB.54.R6823](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.R6823)
- Blanco-Mantecón M, O'Grady K (2006) Interaction and size effects in magnetic nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 296:124–133
- Bueno-Baqués D, Medina-Boudrí A, Matutes-Aquino J (2001) Remanence properties of co-precipitated cobalt ferrite. *J Magn Magn Mater* 226:1412–1414
- Büscher K, Helm CA, Gross C et al (2004) Nanoparticle composition of a ferrofluid and its effects on the magnetic properties. *Langmuir* 20:2435–2444
- Butter K, Philipse AP, Vroege GJ (2002) Synthesis and properties of iron ferrofluids. *J Magn Magn Mater* 252:1–3
- Calero-DdelC VL, Rinaldi C (2007) Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 314:60–67
- Cao S-W, Zhu Y-J, Ma M-Y et al (2008) Hierarchically nanostructured magnetic hollow spheres of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and g- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : preparation and potential application in drug delivery. *J Phys Chem C* 112:1851–1856
- Chithra M, Anumol CN, Sahu B, Sahoo SC (2016) Exchange spring like magnetic behavior in cobalt ferrite nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 401:1–8. doi:[10.1016/j.jmmm.2015.10.007](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.10.007)
- Coey JMD (1971) Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferrimagnetic crystallites. *Phys Rev Lett* 27:1140–1142
- de Gomes JA, Sousa MH, Tourinho FA et al (2008) Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: chemical and magnetic analysis. *J Phys Chem C* 112:6220–6227
- Garza-Navarro MA, González-González VA, Torres-Castro A et al (2010a) Elaboration of superparamagnetic cobalt-ferrite nanocomposites from films of chitosan chelates. *J Appl Polym Sci* 117:785–792. doi:[10.1002/app.31043](https://doi.org/10.1002/app.31043)
- Garza-Navarro MA, Torres-Castro A, García-Gutiérrez DI et al (2010b) Synthesis of spinel-metal-oxide/biopolymer hybrid nanostructured materials. *J Phys Chem C* 114: 17574–17579. doi:[10.1021/jp106811w](https://doi.org/10.1021/jp106811w)
- Garza-Navarro MA, Reyes-Melo ME, González-González V et al (2012) Modeling of isochronal complex magnetic susceptibility of polymer-magnetic nanocomposites using fractional calculus. *J Appl Polym Sci* 123:2154–2161. doi:[10.1002/app.34725](https://doi.org/10.1002/app.34725)
- Herrmann IK, Grass RN, Mazunin D, Stark WJ (2009) Synthesis and covalent surface functionalization of nonoxidic iron core-shell nanomagnets. *Chem Mater* 21:3275–3281
- Herzer G (1990) Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets. *IEEE Trans Magn* 26:1397–1402. doi:[10.1109/20.104389](https://doi.org/10.1109/20.104389)
- Iglesias Ó, Labarta A (2004) Role of surface disorder on the magnetic properties and hysteresis of nanoparticles. *Phys B Condens Matter* 343:286–292
- Iglesias Ó, Labarta A (2005) Influence of surface anisotropy on the hysteresis of magnetic nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 290–291:738–741
- Knobel M, Socolovsky LM, Vargas JM (2004) Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales. *Rev Mex Física E* 50:8–28
- Kodama RH (1999) Magnetic nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 200:359–372
- Kodama RH, Berkowitz AE, McNiff JEJ, Foner S (1996) Surface spin disorder in  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *Phys Rev Lett* 77:394–397
- Leslie-Pelecky DL, Rieke RD (1996) Magnetic properties of nanostructured materials. *Chem Mater* 8:1770–1783
- Li J, Zeng H, Sun S et al (2004) Analyzing the structure of  $\text{CoFe}-\text{Fe}_3\text{O}_4$  core-shell nanoparticles by electron imaging and diffraction. *J Phys Chem B* 108:14005–14008
- Lin D, Nunes AC, Majkrzak CF, Berkowitz AE (1995) Polarized neutron study of the magnetization density distribution within a  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  colloidal particle II. *J Magn Magn Mater* 145:343–348
- López JL, Pfannes H-D, Paniago R et al (2008) Investigation of the static and dynamic magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 320:e327–e330
- Ma Z, Cao L, Liu Q et al (2011) Designed synthesis and magnetic properties of Co hierarchical nanostructures. *Mater Lett* 65:1312–1315. doi:[10.1016/j.matlet.2011.02.001](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.02.001)
- Ma J, Lin H, Li X et al (2014) Hierarchical porous bioactive glasses/PLGA-magnetic SBA-15 for dual-drug release. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* 39:21–28. doi:[10.1016/j.msec.2014.01.060](https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.01.060)
- Maaz K, Mumtaz A, Hasanain SK, Ceylan A (2007) Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles prepared by wet chemical route. *J Magn Magn Mater* 308:289–295
- Mathew DS, Juang R-S (2007) An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chem Eng J* 129:51–65
- Mayo PI, O'Grady K, Kelly PE et al (1991) A magnetic evaluation of interaction and noise characteristics of CoNiCr thin films. *J Appl Phys* 69:4733–4735
- Nathani H, Misra RDK (2004) Surface effects on the magnetic behavior of nanocrystalline nickel ferrites and nickel ferrite-polymer nanocomposites. *Mater Sci Eng, B* 113: 228–235
- Peddidi D, Orrù F, Ardu A et al (2012) Interparticle interactions and magnetic anisotropy in cobalt ferrite nanoparticles:

- influence of molecular coating. *Chem Mater* 24:1062–1071. doi:[10.1021/cm203280y](https://doi.org/10.1021/cm203280y)
- Qiu P, Jensen C, Charity N et al (2010) Oil phase evaporation-induced self-assembly of hydrophobic nanoparticles into spherical clusters with controlled surface chemistry in an oil-in-water dispersion and comparison of behaviors of individual and clustered iron oxide nanoparticles. *J Am Chem Soc* 132:17724–17732. doi:[10.1021/ja102138a](https://doi.org/10.1021/ja102138a)
- Salager JL (1993) Surfactantes en solución acuosa. Laboratorio FIRP, Universidad de los Andes, Mérida
- Salager JL, Antón R (1998) Formulación HLB, PIT, R de Winsor, Segunda ed. Laboratorio FIRP, Universidad de los Andes, Mérida
- Şimşek T, Akansel S, Özcan Ş (2012) Effect of hexane on magnetic blocking behavior of FePt nanoparticles. *J Magn Magn Mater* 324:3924–3928
- Sun S, Zeng H, Robinson DB et al (2004) Monodisperse MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles. *J Am Chem Soc* 126:273–279
- Török G, Lebedev VT, Bica D et al (2006) Concentration and temperature effect in microstructure of ferrofluids. *J Magn Magn Mater* 300:e221–e224
- Torres-Martínez NE, Garza-Navarro MA, Lucio-Porto R et al (2013) One-pot synthesis of magnetic hybrid materials based on ovoid-like carboxymethyl-cellulose/cetyltrimethylammonium-bromide templates. *Mater Chem Phys* 141:735–743. doi:[10.1016/j.matchemphys.2013.06.001](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.06.001)
- Torres-Martínez NE, Garza-Navarro MA, García-Gutiérrez D et al (2014) Hybrid nanostructured materials with tunable magnetic characteristics. *J Nanopart Res* 16:2759. doi:[10.1007/s11051-014-2759-6](https://doi.org/10.1007/s11051-014-2759-6)
- Wang L, Luo J, Fan Q et al (2005) Monodispersed core–shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au nanoparticles. *J Phys Chem B* 109:21593–21601
- Wang Y, He J, Chen J et al (2012) Synthesis of monodisperse, hierarchically mesoporous, silica microspheres embedded with magnetic nanoparticles. *ACS Appl Mater Interfaces* 4:2735–2742. doi:[10.1021/am300373y](https://doi.org/10.1021/am300373y)
- Wohlfarth EP (1958) Relations between different modes of acquisition of the remanent magnetization of ferromagnetic particles. *J Appl Phys* 29:595–596
- Zhu J, Bertram HN (1991) Self-organized behavior in thin-film recording media. *J Appl Phys* 69:4709–4711

# Aglomerados de nanopartículas basados en magnetita y CTAB

Alejandro Estrada de la Vega, José Gabriel Durán-Guerrero,  
Marco Antonio Garza-Navarro, Iván Eleazar Moreno-Cortez,  
Domingo I. García-Gutiérrez, René Fabián Cienfuegos-Pelaes  
FIME-UANL  
CIIDIT, UANL  
marco.garzannr@uanl.edu.mx



## RESUMEN

*En este trabajo se reporta la síntesis y caracterización de aglomerados basados en nanopartículas de magnetita y bromuro de cetyltrimetil-amonio (CTAB) preparados a partir de emulsiones aceite en agua de nanopartículas de magnetita dispersas en medio orgánico, y el CTAB como surfactante. Las nanopartículas utilizadas en la preparación de los aglomerados se sintetizaron a partir del método del poliol. Las nanopartículas de magnetita y los aglomerados sintetizados se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión, y espectroscopia de infrarrojo (FTIR). Los resultados experimentales sugieren que la morfología de los aglomerados es dependiente de la concentración de CTAB, se obtuvieron aglomerados esféricos en los que existe un arreglo compacto de nanopartículas de magnetita. La estabilidad de dichos aglomerados se logra a partir de la adsorción de la sección lipofílica del surfactante CTAB a su superficie.*

## PALABRAS CLAVE

Nanopartículas, magnetita, CTAB, emulsión, aglomerados.

## ABSTRACT

*Synthesis and characterization of clusters based on magnetite nanoparticles and cetyltrimethyl-ammonium bromide (CTAB) that were prepared from oil-in-water emulsions, and magnetite nanoparticles dispersed into an organic media, using CTAB as surfactant agent. Magnetite nanoparticles, employed on the clusters preparation, were synthesized following a polyol method. Magnetite nanoparticles and their clusters were characterized by transmission electron microscopy and infrared spectroscopy (FTIR). Experimental results suggest that the clusters morphology depends on the concentration of CTAB; spherical clusters with dense nanoparticles arrangement were obtained. Stability of the clusters is due leaded to the adsorption of the lipophilic moiety of CTAB molecules over clusters surface.*

## KEYWORDS

Nanoparticles, magnetite, CTAB, emulsion, clusters.

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nanoestructuras y materiales nanoestructurados ha tenido un gran auge en los últimos 20 años, debido principalmente a su amplia gama de aplicaciones. Un buen número de las contribuciones reportadas en la literatura se enfoca a la obtención de nanoestructuras magnéticas, mismas que hallan sus potenciales aplicaciones en áreas como: la biomedicina, en la cual este tipo de estructuras se aplican como marcadores, separadores de células, ingeniería de tejidos; y en la medicina terapéutica y de diagnóstico, en la que éstas se usan como inductores de hipertermia, vehículos dosificadores y de entrega localizada de fármacos, y de agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética o terapia genética y de RNA interferente.<sup>1-8</sup>

Específicamente, la síntesis de nanoestructuras de óxidos magnéticos, tales como las ferritas espinela, se ha llevado a cabo a partir de diversas rutas. De ellas, es posible mencionar las que involucran la descomposición de dioles en medios orgánicos; esta ruta es conocida como el método del poliol. En ella, sales orgánicas de metales de transición son disueltas en disolventes orgánicos en presencia de dioles y ácidos grasos. Bajo condiciones de atmósfera controlada y alta temperatura, comúnmente cercana a la temperatura de ebullición del disolvente empleado, se logra la hidrólisis de las sales orgánicas y la subsecuente formación de nanopartículas de ferritas espinela.<sup>9,10</sup> Un aspecto que distingue a las nanoestructuras obtenidas mediante esta ruta es la buena dispersión de tamaño de partícula, ya que controlando variables como la rapidez de calentamiento de la reacción y concentración de moléculas de ácidos grasos, es posible obtener nanopartículas con tamaño y morfología bien definidos.

No obstante, el control del tamaño de partícula, la distribución del mismo y su morfología resultan parámetros limitados en la búsqueda de propiedades magnéticas específicas, ya que éstas también dependen del grado de interacción entre las partículas dispersas en un medio cualesquiera; la dispersión de las partículas en un material nanoestructurado es comúnmente heterogénea, lo cual deriva en que sus propiedades magnéticas sean más bien regidas por la interacción entre partículas. En consecuencia, es relevante que para el control de las propiedades

magnéticas de este tipo de materiales, las interacciones partícula-partícula sean consideradas.

Al respecto, la preparación de nanoestructuras híbridas promete la obtención de nuevos y novedosos materiales con propiedades magnéticas “ajustables”, en virtud de que éstas pueden controlarse a partir del grado de confinamiento y distribución de partículas en entidades discretas como lo son los aglomerados.<sup>6-8</sup> Por ejemplo, se ha reportado que mediante la combinación de las rutas químicas como la co-precipitación o poliol, y microemulsión, es posible la preparación de nanoestructuras híbridas basadas en nanoesferas de poliestireno o sílica, en donde nanopartículas/nanoaglomerados de magnetita son encapsulados(as).<sup>8,11</sup> Más aún, muchos autores recomiendan el uso de polímeros inteligentes y solubles en agua para la estabilización de dichas nanoestructuras.<sup>8,12,13</sup> De entre los polímeros sugeridos para este fin sobresalen los polisacáridos y polipéptidos.

En la presente contribución se reporta la síntesis de nanoaglomerados de partículas de magnetita, a partir de la combinación de rutas químicas como el método del poliol y microemulsión, como conocimiento básico para la obtención de nanoestructuras híbridas como las descritas anteriormente. Más aún, se establecen las condiciones a partir de las cuales es posible controlar el tamaño y morfología de aglomerados desde emulsiones aceite-en-agua de nanopartículas de magnetita. Es importante señalar que, a diferencia de las aproximaciones descritas en la literatura, siguiendo la aquí propuesta es posible obtener distribuciones de tamaño de aglomerados sumamente estrechas, aun a concentraciones de surfactante inferiores a las reportadas por otros autores.

## EXPERIMENTACIÓN

### Reactivos

Se utilizaron como reactivos el acetil-acetonato de hierro (III) [Fe(acac)<sub>3</sub>, 99.9%], 1,2-hexadecanol (HDD, 90.0%), ácido oleico (OA, 90.0%), oleilamina (OL, 70.0%), di-fenil éter (DFE, 99.0%), hexano absoluto (HEX-Abs, 99.0 %), etanol absoluto (ETL-Abs, 99.0%), bromuro de cetiltrimetil-amonio (CTAB, 98%) y agua destilada (Millipore,  $\rho = 13 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ). Todos los reactivos fueron provistos por la compañía Sigma-Aldrich y se utilizaron sin ningún tratamiento previo.

## Síntesis de nanopartículas

La síntesis de las nanopartículas de magnetita se logró siguiendo la ruta propuesta por Sun y colaboradores<sup>14</sup> aunque, a diferencia de lo ahí propuesto, se controló la rapidez de calentamiento de la reacción y la temperatura a la cual ésta tuvo lugar. La metodología que se siguió se describe a continuación. Primeramente, 2 mmol de Fe(acac)<sub>3</sub>, 10 mmol de HDD, 6 mmol de OA y 6 mmol de OL se mezclaron en un medio de 20 mL de DFE a temperatura ambiente y bajo un flujo continuo de nitrógeno. Una vez que los sólidos agregados a la reacción se encontraban completamente dispersos en el medio orgánico, la dispersión fue calentada a una tasa de 10 °C/min, bajo condiciones de reflujo y purga constante con nitrógeno, hasta alcanzar una temperatura de 200 °C; la reacción se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos. Posteriormente, la temperatura de la reacción se elevó a 250 °C a una tasa de 5 °C/min. Luego de 30 minutos, el reactor se retiró de la fuente de calor y el producto se enfrió de manera natural para su posterior recolección.

Una vez recolectado, se agregaron al producto 40 mL de ETL-Abs y se centrifugó a 9500 RPM y 4 °C durante 20 minutos; este proceso se llevó a cabo en dos ocasiones, previa remoción del solvente del sólido precipitado. El producto lavado se dispersó en HEX-Abs, en presencia de 50 µL OA y 50 µL de OL, sometiéndolo a ultrasonido durante 10 minutos. La dispersión se centrifugó a 6000 RPM y 20 °C durante 10 minutos, para luego descartar el sedimento. El producto disperso en el medio de HEX-Abs fue posteriormente precipitado mediante la adición de ETL-Abs, centrifugado a 6000 RPM y 20 °C durante 10 minutos, y secado a vacío. Finalmente, la muestra seca se dispersó en HEX-Abs, sometiéndola a ultrasonido por 1 minuto, a una concentración de 19 mg/mL. En lo sucesivo se hará referencia a esta muestra llamándola M19.

## Síntesis de aglomerados

Para la síntesis de los aglomerados, se prepararon muestras a diferentes concentraciones de surfactante, agregando 200 µL de la muestra M19 a 4 mL de disoluciones acuosas de CTAB al 15, 10, 5, 1 ó 0.8 mM; en lo sucesivo se hará referencia a estas muestras llamándolas M19C150, M19C100, M19C050,

M19C010 y M19C008, respectivamente. Las mezclas resultantes fueron, primeramente, agitadas manualmente, para luego someterlas a ultrasonido durante 2.5 minutos, utilizando una microsonda controlada por un homogenizador tipo Teckmar. Las emulsiones obtenidas se calentaron indirectamente a 80 °C (baño María) y agitaron a 500 RPM durante 10 minutos, a fin de evaporar el HEX-Abs utilizado para la preparación de la muestra M19. Finalmente, las muestras fueron almacenadas a 30 °C en tubos de ensayo para su posterior caracterización.

## Caracterización

Las características cristalinas y morfológicas, y de composición química de las muestras sintetizadas se analizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) en un microscopio FEI, modelo Titan G<sup>2</sup> 80-300, empleando técnicas como imagen en campo claro (BF, por sus siglas en inglés), contraste en Z (HAADF-STEM, por sus siglas en inglés) y difracción de electrones (ED, por sus siglas en inglés). Para su caracterización, una gota de cada muestra fue depositada en rejillas de cobre para microscopía electrónica, tipo “lacey-carbon-coated”, que fueron adquiridas de la compañía Electron Microscopy Science. La interacción entre las especies que constituyen cada muestra se caracterizó por espectroscopia de infrarrojo (FTIR, por sus siglas en inglés), usando un espectrómetro Thermo Scientific, modelo Nicolet. En este caso, 900 µL de cada muestra se mezclaron con 60 mg de bromuro de potasio (KBr, grado FTIR, ≥ 99%), para posteriormente secarse a 60 °C durante una noche. Este procedimiento también se siguió para la preparación de muestras tomadas de reactivos como el CTAB, OA y OL, empleados en la síntesis de los materiales aquí reportados.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización cristalina y morfológica

La figura 1 muestra imágenes de TEM obtenidas de la muestra M19. En la figura 1(a) se muestra una imagen obtenida a través de la técnica de HAADF-STEM, en donde se aprecia que las nanopartículas sintetizadas presentan una morfología cuasi-esférica. El inserto en esta figura muestra una imagen de BF de una de las nanopartículas, en donde es posible

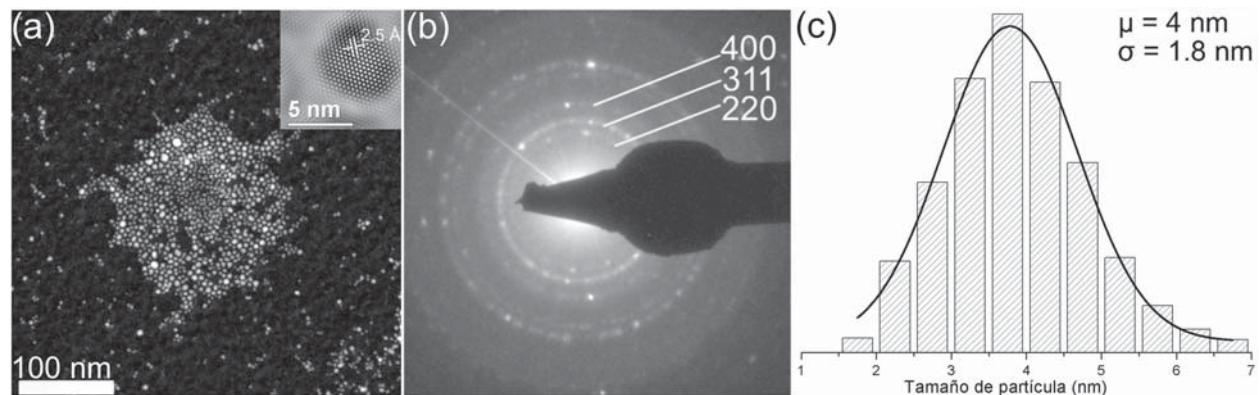


Fig. 1. Resultados del estudio por microscopía electrónica de la muestra M19. (a) imagen de HAADF-STEM de varias nanopartículas (en el inserto se muestra una imagen de BF obtenida a altas magnificaciones de una de las nanopartículas observadas en la figura); (b) patrón de ED obtenido de las nanopartículas mostradas en (a); y (c) distribución de tamaño de partícula calculada para esta muestra.

distinguir un arreglo regular de planos atómicos; el espaciamiento entre estos planos puede relacionarse con la distancia interplanar reportada para la familia {311} en la estructura cristalina de la magnetita (véase JCPDS: 19-0629). La cristalinidad de las nanopartículas sintetizadas es confirmada por el patrón de ED mostrado en la figura 1(b), en donde es posible distinguir reflexiones atribuibles a las familias de planos {220}, {311} y {400} de la magnetita. Más aún, como se observa en la figura 1(c), la distribución de tamaño de partícula, obtenida a partir de la medición de una población de aproximadamente 600 partículas, es estrecha y tiene como centro un tamaño de 4 nm, así como una desviación estándar de 1.8 nm.

La figura 2 muestra imágenes de HAADF-STEM obtenidas de los especímenes M19C150, M19C100, M19C050, M19C010 y M19C008. Como lo sugieren estas imágenes, por debajo de una concentración de 5 mM de CTAB, los aglomerados muestran una morfología esférica y una dispersión que permite distinguirlos como entidades separadas, a pesar de la cercanía entre ellos [véase figuras 2(c) a (e)]. En contraste, a concentraciones superiores de 5 mM, es evidente que los aglomerados tienen una morfología irregular [véase figuras 2(a) y (b)]. Como se aprecia, la irregularidad de los aglomerados es mas evidente al usar una concentración de 15 mM [véase inserto en la figura 2(a)]; mientras que a una concentración de 10 mM, los aglomerados están mas dispersos y unidos por “tiras” de nanopartículas [véase inserto en la figura 2(b)].

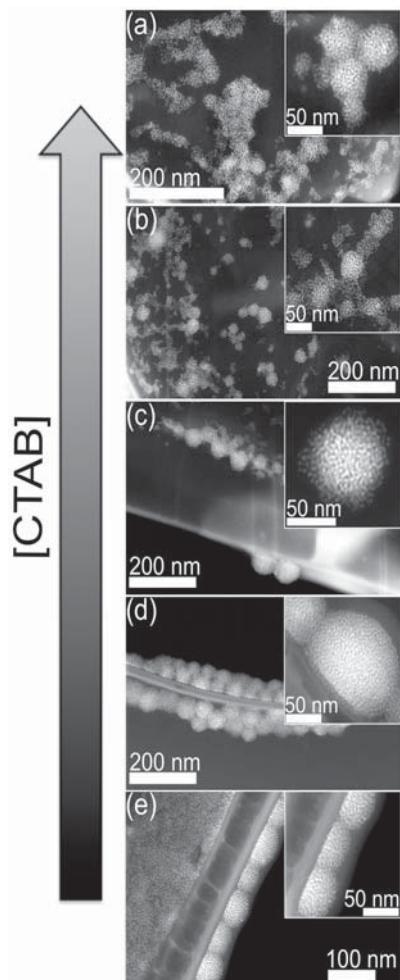


Fig. 2. Imágenes de HAADF-STEM obtenidas de las muestras: (a) M19C150, (b) M19C100, (c) M19C050, (d) M19C010 y (e) M19C008. Los insertos en las figuras ilustran imágenes obtenidas a altas magnificaciones (450, 640 ó 910 kX) de cada muestra.

El cambio en la morfología de los aglomerados sintetizados se puede explicar de la siguiente manera.<sup>15,16</sup> Cuando se añade a una disolución acuosa de surfactante anfifílico como el CTAB, un hidrocarburo, como el HEX-Abs, éste podrá “solubilizarse” en el interior lipofílico de entidades denominadas micelas. Durante este proceso, y dependiendo de la concentración del surfactante, las micelas se incharán hasta el grado de convertirse en microgotas, dando como resultado una microemulsión. Si la concentración de surfactante se incrementa por encima de su concentración crítica micelar (ccm), la solubilidad del medio orgánico se incrementará, aunque las dimensiones de estas microgotas aumentarán más allá de la capa de surfactante, provocando la deformación de las micelas. Por lo tanto, considerando que los aglomerados sintetizados son el resultado de la formación de una microemulsión, la deformación de las micelas conllevarán a la deformación de los aglomerados, cuando se usan concentraciones superiores a la ccm. La ccm del CTAB usado en este trabajo de investigación fue estimada a 30 °C y tiene un valor de 1 mM.

Más aún, como se observa en la figura 3, el tamaño promedio de los aglomerados es prácticamente invariante entre las muestras M19C050, M19C010 y M19C008, aunque la dispersión en su distribución se tiende a estrechar a una concentración de 1 mM de CTAB. Además, la densidad de nanopartículas en los aglomerados tiende a ser mayor para estas muestras, es decir, en aquellas preparadas a concentraciones justo en o alrededor de la ccm estimada para el CTAB. Lo anterior se encuentra asociado al balance hidrofilico-lipofílico el cual, bajo estas circunstancias, tenderá a minimizar las fuerzas repulsivas entre la sección hidrofílica de las moléculas de CTAB (formación disoluciones micelares), gracias a la afinidad de su sección lipofílica para con el medio orgánico (emulsificación de sustancias orgánicas en medio acuoso) en que las nanopartículas de magnetita se hallan dispersas.<sup>16,17</sup> Este balance promueve la efectiva “solubilización” del medio orgánico a manera de gotas discretamente distribuidas en el medio acuoso, y cuya evaporación aparentemente conduce a la formación de arreglos compactos de nanopartículas.

No obstante, a fin de corroborar que las interacciones antes mencionadas son las que

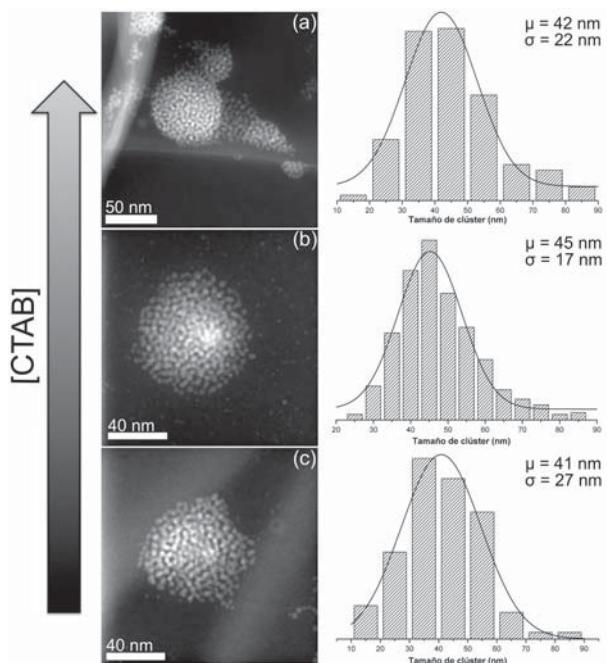


Fig. 3. Imágenes de HAADF-STEM en donde se observa la morfología y densidad de los aglomerados sintetizados en las muestras: (a) M19C050, (b) M19C010 y (c) M19C008, así como su correspondiente distribución de tamaño (a la izquierda de cada imagen).

conducen a la formación de los aglomerados, se procedió a caracterizar las muestras sintetizadas por la técnica espectroscópica de FTIR.

### Caracterización espectroscópica

La figura 4 muestra los espectros de FTIR obtenidos de los reactivos OL, OA y del espécimen M19. Como se observa, el espectro de OL muestra las bandas correspondientes a modo flexión del grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) en 1566 y 795  $\text{cm}^{-1}$ ; la flexión en el grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ) en 1466  $\text{cm}^{-1}$ ; estiramiento del enlace C-N en 1070  $\text{cm}^{-1}$ ; y estiramiento del enlace C-C en cadena en 721  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>18-20</sup> Asimismo, en el espectro de OA se observan las bandas relacionadas a los modos de estiramiento de carbonilos ( $\text{C=O}$ ) en 1713  $\text{cm}^{-1}$ ; estiramiento en el plano de hidroxilos ( $\text{O-H}$ ) en 1466  $\text{cm}^{-1}$ ; vibración tipo sombrilla de  $\text{CH}_3$  en 1414  $\text{cm}^{-1}$ ; estiramiento de enlace C-O en carboxilos ( $-\text{COO}-$ ) en 1284  $\text{cm}^{-1}$ ; estiramiento fuera del plano de O-H en 937  $\text{cm}^{-1}$ ; y balanceo de metilenos ( $\text{CH}_2$ ) en cadena en 715  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>19-21</sup>

Por su parte, en el espectro obtenido de la muestra M19 (véase figura 4) se observan las bandas asociadas

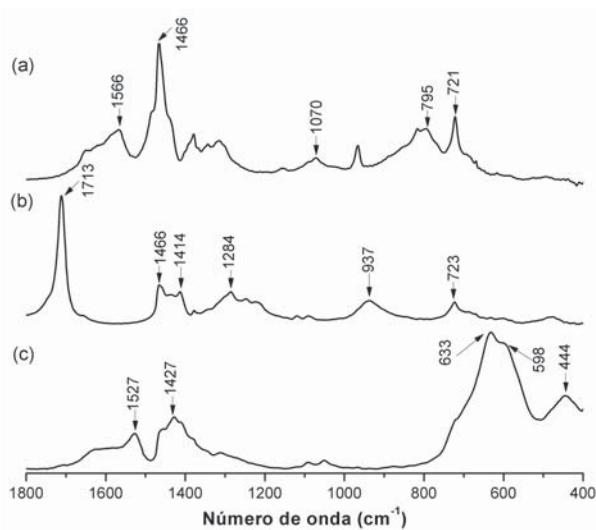


Fig. 4. Espectros de FTIR obtenidos de los reactivos (a) oleilamina, (b) ácido oleico y (c) de la muestra M19.

a la vibración de enlaces Fe-O, a 633, 598 y 444 cm<sup>-1</sup>, en sitios tetraédricos y octaédricos de la estructura cristalina de la magnetita.<sup>18</sup> Más aún, se aprecia una banda a 1527 cm<sup>-1</sup>, la cual puede atribuirse a la vibración de grupos COO- en moléculas de oleato adsorvidas a la superficie de las nanopartículas de magnetita; la desprotonación de las cadenas de OA y subseciente adsorción de éstas en la superficie de nanopartículas de magnetita, es confirmada por la presencia de una banda a 1429 cm<sup>-1</sup>, que se encuentra relacionada a la vibración del grupo -NH<sup>4+</sup> en las moléculas protonadas de OL.<sup>20</sup> Además, la ausencia de la banda asociada al estiramiento de C=O en las moléculas libres de OA, a 1713 cm<sup>-1</sup>, sugiere una eficiente adsorción de moléculas oleato a superficie de las nanopartículas sintetizadas.<sup>21</sup> La adsorción de estas moléculas a la superficie de las nanopartículas de magnetita proveen su estabilidad en el medio orgánico y resulta, como lo indican los resultados experimentales obtenidos por TEM, en una estrecha distribución en su tamaño de partícula.

Por otro lado, la figura 5 muestra los espectros de FTIR obtenidos del CTAB empleado en esta investigación, así como de los especímenes M19C100, M19C050, M19C010 y M19C008. En el espectro experimental del CTAB se indican las bandas relacionadas a modos de vibración como<sup>22-24</sup>: estiramiento asimétrico y simétrico de CH<sub>3</sub> en sección hidrofílica de la molécula (-N<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>), a 1487 y 1431 cm<sup>-1</sup>, respectivamente; vibración tipo tijera de

CH<sub>2</sub> en la sección lipofílica de la molécula, a 1473, 1463, 1396 y 1385 cm<sup>-1</sup>; estiramiento del enlace C-N<sup>+</sup> en sección hidrofílica de la molécula, a 982, 960, 937 y 912 cm<sup>-1</sup>; y balanceo de metilenos en cadena [(-CH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>], a 731 y 719 cm<sup>-1</sup>.

Además, como se muestra en la figura 5, los espectros obtenidos de las muestras sintetizadas exhiben bandas que se pueden relacionar a los modos de vibración observados en la molécula de CTAB. Sin embargo, es evidente que a medida que disminuye la concentración de CTAB en la muestra, las bandas relacionadas a vibraciones de CH<sub>2</sub>, modos tijera y balanceo en cadena, tienden a desaparecer. Este fenómeno indica un incremento en la magnitud de la barrera energética asociada a la vibración de CH<sub>2</sub>. Más aún, el hecho de que la vibración de los enlaces en la sección hidrofílica de la molécula de CTAB ocurran en el mismo intervalo de energía que para el CTAB puro, sugiere la formación de un arreglo compacto de cadenas de surfactante. Este arreglo de cadenas ocurre en torno a la superficie de los aglomerados sintetizados, a través de la adsorción de la sección lipofílica a la superficie de los aglomerados. La existencia de esta adsorción es apoyada por el corrimiento hipsocrómico de la banda relacionada a la vibración de Fe-O. Como se observa, existe un corrimiento de la banda a 444 cm<sup>-1</sup>, en el espectro de la muestra M19, a un valor de aproximadamente 452 cm<sup>-1</sup>, en el espectro de las muestras M19C050, M19C010 y M19C008.

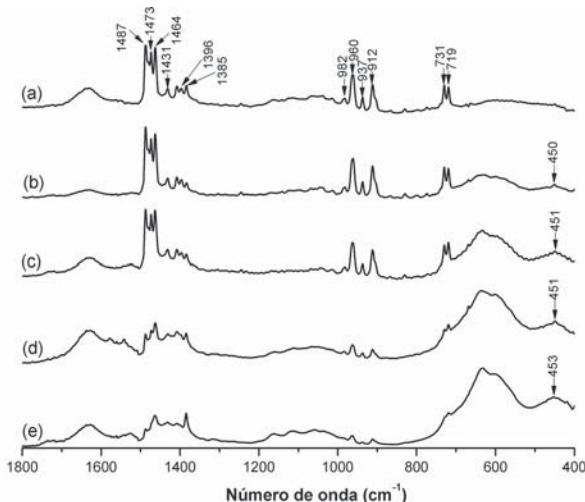


Fig. 5. Espectros de FTIR obtenidos del (a) CTAB puro, y de las muestras (b) M19C100, (c) M19C050, (d) M19C010 y (e) M19C008.

Es importante señalar que estos resultados son congruentes con lo observado a partir de estudio de la morfología de los aglomerados sintetizados, ya que a concentraciones de CTAB en las que no se apreció la formación de aglomerados de morfología regular, tal como la M19C100, no ocurre la desaparición de bandas relativas a la vibración de la sección lipofílica de las cadenas de CTAB, o un corrimiento significativo de la banda asociada a la vibración de Fe-O.

## CONCLUSIONES

En este artículo se reportó la síntesis y caracterización de aglomerados basados en nanopartículas de magnetita y el surfactante CTAB. Los resultados experimentales obtenidos por microscopía electrónica de transmisión sugieren que la morfología de los aglomerados es dependiente de la concentración de CTAB empleada para su síntesis. Además, se encontró que a concentraciones cercanas a la concentración crítica de micela del CTAB es posible la obtención de aglomerados esféricos en los que existe un arreglo compacto de nanopartículas de magnetita. La estabilidad de dichos aglomerados se logra a partir de la adsorción de la sección lipofílica del surfactante CTAB a su superficie. Más aún, a diferencia de las aproximaciones descritas en la literatura, siguiendo la aquí propuesta es posible obtener distribuciones de tamaño de aglomerados sumamente estrechas, aun a concentraciones de surfactante inferiores a las reportadas por otros autores. En vista de ello, los resultados obtenidos en esta investigación servirán de conocimiento básico para la síntesis de nanoestructuras híbridas, basadas en estos aglomerados y polielectrolitos o polipéptidos, con la finalidad de incorporar a su arquitectura entidades como anticuerpos, enzimas o incluso moléculas de drogas.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen los financiamientos otorgados por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (proyecto No. 153482 del fondo SEP-CONACYT), y del Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica de la Universidad Autónoma de Nuevo León (proyecto No. IT516-10). Además, los autores agradecen a las coordinaciones de materiales avanzados y del

laboratorio de microscopía electrónica del Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología, por las facilidades brindadas para la realización de este trabajo de investigación.

## BIBLIOGRAFÍA

- Cao, S.-W.; Zhu, Y.-J.; Ma, M.-Y.; Li, L.; Zhang, L. *The Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112, 1851–1856.
- Kim, D.-H.; Nikles, D. E.; Johnson, D. T.; Brazel, C. S. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2008, 320, 2390–2396.
- Ruiz-Hernández, E.; Baeza, A.; Vallet-Regí, M. *ACS Nano* 2011.
- Shi, J.; Votrubá, A. R.; Farokhzad, O. C.; Langer, R. *Nano Letters* 2010, 10, 3223–3230.
- Wang, Y.; Xu, H.; Ma, Y.; Guo, F.; Wang, F.; Shi, D. *Langmuir* 2011, 27, 7207–7212.
- Van Berkel, K. Y.; Piekarski, A. M.; Kierstead, P. H.; Pressly, E. D.; Ray, P. C.; Hawker, C. J. *Macromolecules* 2009, 42, 1425–1427.
- Chaleawlert-umpon, S.; Pimpha, N. *Materials Chemistry and Physics* 2012, 135, 1–5.
- Qiu, P.; Jensen, C.; Charity, N.; Towner, R.; Mao, C. *Journal of the American Chemical Society* 2010, 132, 17724–17732.
- Sun, S.; Zeng, H.; Robinson, D. B.; Raoux, S.; Rice, P. M.; Wang, S. X.; Li, G. *Journal of the American Chemical Society* 2004, 126, 273–279.
- Baldi, G.; Bonacchi, D.; Innocenti, C.; Lorenzi, G.; Sangregorio, C. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2007, 311, 10–16.
- Zheng, W.; Gao, F.; Gu, H. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2005, 288, 403–410.
- Zelikin, A. N. *ACS Nano* 2010, 4, 2494–2509.
- Tan, J.; Liu, R.; Wang, W.; Liu, W.; Tian, Y.; Wu, M.; Huang, Y. *Langmuir* 2010, 26, 2093–2098.
- Sun, S.; Murray, C. B.; Weller, D.; Folks, L.; Moser, A. *Science* 2000, 287, 1989–1992.
- Mathew, D. S.; Juang, R.-S. *Chemical Engineering Journal* 2007, 219, 51–65.
- Salager, J. L. *Surfactantes en solución acuosa; Laboratorio FIRP, Universidad de los Andes*, 1993; pp. 1–25.

17. Salager, J. L.; Antón, R. Formulación HLB, PIT, R de Winsor; Segunda ed.; Laboratorio FIRP, Universidad de los Andes, 1998; pp. 1–15.
18. Zhang, J. L.; Srivastava, R. S.; Misra, R. D. K. Langmuir 2007, 23, 6342–6351.
19. Bagaria, H. G.; Ada, E. T.; Shamsuzzoha, M.; Nikles, D. E.; Johnson, D. T. Langmuir 2006, 22, 7732–7737.
20. Bu, W.; Chen, Z.; Chen, F.; Shi, J. The Journal of Physical Chemistry C 2009, 113, 12176–12185.
21. Wu, N.; Fu, L.; Su, M.; Aslam, M.; Wong, K. C.; Dravid, V. P. Nano Letters 2004, 4, 383–386.
22. Cheng, W.; Dong, S.; Wang, E. Langmuir 2003, 19, 9434–9439.
23. Mehta, S. K.; Kumar, S.; Chaudhary, S.; Bhasin, K. K.; Gradzielski, M. Nanoscale Research Letters 2009, 4, 17–28.
24. Sau, T. K.; Murphy, C. J. Langmuir 2005, 21, 2923–2929.

## II Congreso Internacional de Química e Ingeniería Verde

### “Sustentabilidad Industrial y Salud, un Enfoque Estratégico”



Monterrey, N. L., México, Septiembre 25 al 27, 2013



**Áreas para propuestas de trabajos**

Química Analítica Ambiental  
Fuentes Alternas de Energía  
Oxidación y Fotocatálisis  
Biotecnología  
Síntesis Verde  
Tratamiento de Aguas  
Medio Ambiente y Salud  
Materiales Funcionales  
Contaminación Ambiental  
Nanomateriales  
Manufactura Verde  
Simulación y Modelación de Procesos  
Cadena de Suministro

**Comité Técnico**

M.A. Arlethe Aguilar Villarreal  
Dr. Juan Manuel Alfaro Barbosa  
Dra. Evangelina Ramírez Lara  
Dr. José Rubén Morones Ramírez

[arlethe17@gmail.com](mailto:arlethe17@gmail.com)  
[evangelina.rmz@hotmail.com](mailto:evangelina.rmz@hotmail.com)  
[jmalfarob@yahoo.de](mailto:jmalfarob@yahoo.de)  
[morones.ruben@gmail.com](mailto:morones.ruben@gmail.com)  
[direccion.fcq@uanl.mx](mailto:direccion.fcq@uanl.mx)

**Fecha límite para la presentación de propuestas - 30 de junio de 2013**



Facultad de Ciencias Químicas  
Pedro de Alba s/n, Cd. Universitaria,  
San Nicolás de los Garza, N. L. C.P. 66451  
Tel. (01) 818329 4000, Extensión 6230



80 AÑOS  
DEJANDO HUELLA