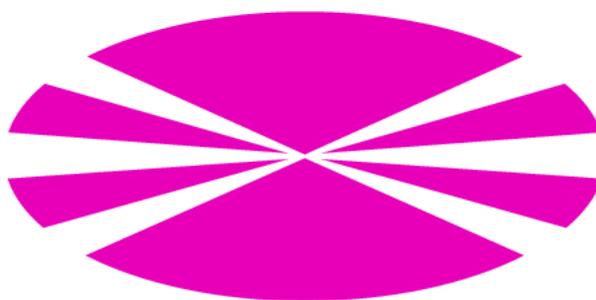


UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTADE DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL

ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA



PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS
MAGNÉTICAS BIOCOMPATIBLES

Rosa Pujales Paradela

A Coruña, Julio 2013

*Memoria del Trabajo de Fin de Grado en Química
presentada en la Facultade de Ciencias de la
Universidade da Coruña por Rosa Pujales
Paradela.*

A Coruña, Julio 2013.



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE

QUÍMICA FUNDAMENTAL

Facultade de Ciencias

Campus da Zapateira, s/n

15071 A Coruña (España)

Tel: +34 981 167 000

Fax: +34 981 167 065

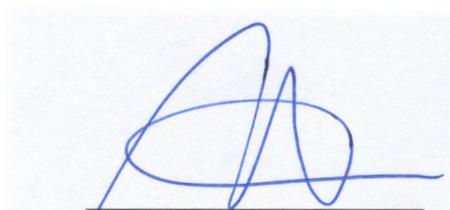
Dña. **SOCORRO CASTRO GARCÍA**, Profesora Titular de Química Inorgánica, y

D. **MANUEL SÁNCHEZ ANDÚJAR**, Profesor Titular de Química Inorgánica de la
Facultade de Ciencias de la Universidade da Coruña,

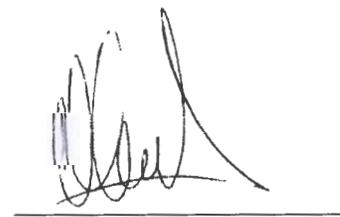
CERTIFICAN:

Que el trabajo descrito en la presente memoria, titulado “Preparación y caracterización de nanopartículas magnéticas biocompatibles”, fue realizado bajo su dirección por Dña. **Rosa Pujales Paradela** y, una vez terminado, autorizan su presentación como *Trabajo de Fin de Grado* en la Universidade da Coruña.

Para que así conste, expiden y firman la presente certificación en A Coruña a 22 de julio de 2013.



Socorro Castro García



Manuel Sánchez Andújar

Agradecementos

Aos meus pais, porque sen eles nada disto sería posible. Por todos eses ánimos e consellos, por aturarme cando menos o merezo, porque moitas veces é cando máis o necesito. Por todos os vosos esforzos e preocupacións, por todos eses nervios compartidos, por todas as axudas e favores. Por esas *palabras* cando as merezo e por toda a vosa confianza. Tamén polos vosos esforzos neses momentos de máis nervios nos que me diciades que relaxara, que non fose tan perfeccionista e esixente, aínda que sabíades que non vos ía facer caso. Por eses momentos de compañía cando parecía que ía quebrar, e por eses momentos nos que case era mellor deixarme soa. Por coñecerme tan ben e aínda así arriscarvos comigo. Por darme todo o que está na vosa man. Por educarme. Por facerme sentir tan orgullosa dos pais que teño, porque non creo que puidera ser máis afortunada do que son. Por TODO. Por ser meus PAIS. Polo voso amor. Quérovos moito.

A Suqui e Manolo, por todos os vosos consellos e suxestións. Pola vosa axuda, paciencia e presenza. Por facerme pensar e razoar. Por facerme aprender. Pola vosa guía. Por ensinarme tanto. Por todo o voso tempo. Por coñecer a miña faceta perfeccionista e facerme poñer as pilas. Polo voso apoio. Porque grazas a vós estou orgullosa do que saíu aquí, a pesar do desánimo co que saía dos vosos despachos cando isto parecía non rematar. Por estar sempre aí.

Tamén a Suqui por todos eses momentos nos corredores da facultade, falando de todo, ata falando máis que cando era a túa alumna. Por eses momentos nos que tamén te rías de min ao contar as miñas anécdotas raras (cando caín de cabeza, por exemplo). Polas túas palabras e apoio, que nesta última época foron tan importantes. Por facerme sentir especial e confiar en min. Por axudarme tanto. Por todas as veces que liches este traballo, buscando ata o espazo tralo paréntese que faltaba, para que fose perfecto. Por todo.

Aos meus amigos, por todos estes anos chamándome “*petarda*” por queixarme, e sempre saír máis que a flote. Por todas as vivencias xuntos. Por estar aí en todos os momentos e condicións, e seguir estando aí. Polos consellos e tamén reproches. Por escoitarme. Por escoitarvos. Por quererme. Por animarme. Por ser como sodes. Por ser un anaco de min. Por ver dentro de min e confiar. Por contar comigo e eu contar convosco. Por todo o que nos queda por vivir. Por ser os meus compañeiros na vida, pero sobre todo por ser os meus AMIGOS. Quérovos.

Aos compañeiros de laboratorio (Martín, Adri e Isra, por acollerme e facerme sentir unha máis, aínda non sendo do voso grupo, animándome, escoitándome e axudándome; a Claudia e Juan, por axudarme sempre, e aos demais –Isma, Leti, Su, Aurora-, polo ambiente cada día no laboratorio), pero sobre todo ao Doutor Martín Regueiro, por acollerme, integrarme, escoitarme, axudarme e aconsellarme, non só en cuestións académicas, senón da vida.

A todos os profesores que tiven ao longo da carreira que contribuíchedes a que agora poida atoparme presentando este traballo orgullosa do aprendido nestes anos. E a todos eses profesores que non me chegachedes a dar clase, pero que de tódolos xeitos vos involucrachedes no meu camiño. Porque moitos, ademais das ensinanzas que me aportachedes, tamén me amosachedes cariño e confianza, e esas palabras que non teñen por qué ser dadas, son as que máis chegan.

Á Universidade da Coruña, por permitirme estudar e aprender todo o que aprendín durante a carreira. Por todas esas competencias aprendidas que podo demostrar mediante este Traballo de Fin de Grao, e por todas as que quedan por demostrar. Por unha ensinanza pública e, sobre todo, DE CALIDADE.

Moitas grazas.

1. <i>Resumen. Summary. Resumo.</i>	4
2. <i>Introducción.</i>	7
2.1. <i>Relevancia de las nanopartículas.</i>	7
2.2. <i>Propiedades magnéticas de las nanopartículas.</i>	8
2.3. <i>Estructura y propiedades del óxido de hierro Fe_3O_4 (magnetita).</i>	17
2.4. <i>Síntesis de nanopartículas del óxido de hierro Fe_3O_4: antecedentes.</i>	19
3. <i>Objetivos.</i>	30
4. <i>Instrumental y métodos.</i>	32
4.1. <i>Síntesis.</i>	32
4.1.1. <i>Nanopartículas de Fe_3O_4 obtenidas mediante síntesis solvotermal.</i>	32
4.1.2. <i>Nanopartículas de Fe_3O_4 con recubrimiento biocompatible de sílice: $Fe_3O_4@SiO_2$.</i>	33
4.1.3. <i>Nanopartículas de Fe_3O_4 con morfología modificada.</i>	34
4.1.3.1. <i>Utilizando ácido oleico como agente surfactante. (Variación del método de Li).</i>	34
4.1.3.2. <i>Utilizando ácido L-aspártico como agente surfactante. (Variación del método de Qu.)</i>	35
4.1.3.3. <i>Utilizando una amina cuaternaria como agente surfactante. (Variación del método de Shavel).</i>	35
4.2. <i>Caracterización estructural y morfológica.</i>	40
4.2.1. <i>Caracterización estructural.</i>	40
4.2.1.1. <i>Difracción de rayos X de polvo cristalino (DRX).</i>	40
4.2.1.2. <i>Espectroscopia infrarroja (IR).</i>	43
4.2.1.3. <i>Análisis termogravimétrico (ATG).</i>	44
4.2.2. <i>Caracterización morfológica.</i>	46
4.2.2.1. <i>Microscopia electrónica de transmisión (MET).</i>	46
4.2.2.2. <i>Análisis de tamaño de partícula mediante dispersión de luz dinámica (Dynamic Light Scattering, DLS).</i>	47
4.3. <i>Referencias bibliográficas.</i>	48
5. <i>Resultados.</i>	51
5.1. <i>Caracterización estructural.</i>	51
5.1.1. <i>Difracción de rayos X de polvo cristalino (XRD).</i>	51
5.1.1.1. <i>Fe_3O_4 solvotermal.</i>	51
5.1.1.2. <i>$Fe_3O_4@SiO_2$.</i>	52
5.1.1.3. <i>Fe_3O_4 con morfología modificada.</i>	52

5.1.1.3.1. Utilizando ácido oleico.	52
5.1.1.3.2. Utilizando ácido L-aspártico.	53
5.1.1.3.3. Utilizando una amina cuaternaria.	54
5.1.2. Espectroscopia infrarroja (IR).	57
5.1.3. Análisis termogravimétrico (ATG).	59
5.1.3.1. Análisis de los resultados obtenidos por ATG mediante difracción de rayos X de polvo cristalino.	61
5.2. Caracterización morfológica.	66
5.2.1. Microscopia electrónica de transmisión (MET).	66
5.2.1.1. Fe_3O_4 solvotermal.	66
5.2.1.2. $Fe_3O_4@SiO_2$.	67
5.2.1.3. Fe_3O_4 con morfología modificada.	69
5.2.1.3.1. Utilizando ácido oleico.	69
5.2.1.3.2. Utilizando ácido L-aspártico.	70
5.2.1.3.3. Utilizando una amina cuaternaria.	71
5.2.2. Análisis de tamaño de partícula mediante dispersión de luz dinámica (Dynamic Light Scattering, DLS).	73
5.2.2.1. Fe_3O_4 solvotermal.	73
5.2.2.2. $Fe_3O_4@SiO_2$.	74
5.3. Referencias bibliográficas.	77
6. Conclusiones. Conclusions. Conclusións.	79

1. Resumen. Summary.
Resumo.

1. *Resumen. Summary. Resumo.*

Resumen.

En este Trabajo de Fin de Grado (TFG) se ha llevado a cabo la preparación y caracterización morfológica y estructural de nanopartículas de magnetita, Fe_3O_4 .

Las nanopartículas de Fe_3O_4 se han preparado mediante métodos de síntesis en disolución no acuosa, y se ha hecho uso de agentes surfactantes para modificar su morfología y crecimiento. Además, se ha realizado el recubrimiento de éstas con un material biocompatible, sílice.

Para su caracterización se han utilizado técnicas de difracción de rayos X de polvo cristalino (DRX), espectroscopia infrarroja (IR), análisis termogravimétrico (ATG), microscopia electrónica de transmisión (MET) y dispersión de luz dinámica (DLS).

Summary.

In this TFG we have carried out the preparation and morphological and structural characterization of magnetite nanoparticles, Fe_3O_4 .

Fe_3O_4 nanoparticles were synthesized by a nonaqueous method, and we have used capping agents to modify their growth and final morphology. Furthermore, nanoparticles have been coated with biocompatible SiO_2 .

For their characterization, we have used Powder X-Ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (IR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Dynamic Light Scattering (DLS).

Resumo.

Neste Traballo de Fin de Grao leváronse a cabo a preparación e caracterización morfolóxica e estrutural de nanopartículas de magnetita, Fe_3O_4 .

As nanopartículas de Fe_3O_4 preparáronse mediante métodos de síntese en disolución non acuosa, e usáronse axentes surfactantes para modificar a súa morfoloxía y crecemento. Ademais, realizouse o recubrimento destas cun material biocompatible, sílice.

Para a súa caracterización, empregáronse as técnicas de difracción de raios X de po cristalino (DRX), espectroscopia infravermella (IR), análise termogravimétrico (ATG), microscopia electrónica de transmisión (MET) e dispersión de luz dinámica (DLS).

2. Introducción.

2. Introducción.^{1-32.}

2.1. Relevancia de las nanopartículas.

Reducir el tamaño de los materiales a escala nanométrica es uno de los objetivos más buscados en la actualidad en los ámbitos de la Química del Estado Sólido y de la Ciencia de los Materiales, en general. La gran demanda tecnológica hacia dispositivos de mínimo tamaño y múltiples aplicaciones ha despertado un gran interés hacia los materiales nanométricos.

Las propiedades que presentan los materiales de tamaño nanométrico varían de manera significativa con respecto a las que podrían presentar los mismos materiales en su forma masiva, también llamada *bulk*. Como consecuencia de la nanoestructuración de los materiales, éstos pueden presentar cambios en su estructura cristalina y/o electrónica que pueden ocasionar modificaciones en su comportamiento eléctrico, óptico, magnético o mecánico. Estas diferencias son objeto de estudio de la nanociencia, que se encarga del análisis y manipulación de los materiales a escala atómica, molecular y macromolecular.

En este Trabajo de Fin de Grado se han sintetizado y caracterizado nanopartículas magnéticas de óxido de hierro, de gran importancia debido a sus múltiples aplicaciones, muy extendidas hoy en día, tales como catálisis, almacenamiento de datos, ferrofluidos, biotecnología, agentes de contraste en imagen de resonancia magnética para el diagnóstico clínico, separación de células marcadas, pigmentos, biosensores y biomedicina, por nombrar algunos ejemplos. En el desarrollo de estas aplicaciones es muy importante tener en cuenta la naturaleza de la partícula magnética, el tamaño y la morfología que adoptan.

Por ejemplo, la forma de las nanopartículas es muy importante en el empleo de éstas como catalizadores, puesto que las diferentes caras de una partícula pueden llegar a catalizar reacciones muy específicas. La morfología también es importante para su uso en biotecnología, por ejemplo en el ensamblaje de piezas para dispositivos, siendo estas piezas cada vez más pequeñas

y con diseños más complejos. Otras aplicaciones de gran relevancia en la actualidad se sitúan en el campo de la biomedicina, en el que se pretenden utilizar las propiedades magnéticas de las nanopartículas para lograr su deposición en lugares específicos del cuerpo y emplearlas como agentes de contraste, agentes transportadores de fármacos o agentes de hipertermia (para quimioterapia selectiva, por ejemplo, gracias a la generación de incrementos localizados y controlados de temperatura). Para su uso en biomedicina se requiere un exhaustivo control en el tamaño de partícula que asegure el mantenimiento de las propiedades magnéticas sin crear obturaciones dentro del torrente sanguíneo, además de facilitar un recubrimiento biocompatible y no tóxico para el cuerpo humano.

2.2. *Propiedades magnéticas de las nanopartículas.*

Los materiales con propiedades magnéticas se encuentran entre los que tienen aplicaciones tecnológicas más interesantes, no sólo en la actualidad, sino ya desde tiempos muy remotos. Uno de los usos más extendidos de las partículas magnéticas es su empleo como imanes, tanto permanentes como temporales. Los imanes permanentes se utilizan para el almacenamiento de datos que requieren un mayor cuidado, siendo más difícil descodificar la información, presentando una gran resistencia tanto a magnetizarse como a desmagnetizarse. Es el caso de las tarjetas de memoria de ordenadores y discos duros, por ejemplo. También pueden actuar como imanes temporales cuando la información que se almacena debe descodificarse de una manera más sencilla, siendo más fácil magnetizar las partículas o desmagnetizarlas, como por ejemplo en el caso de las tarjetas de crédito o discos duros de ordenador.

En un sólido, los átomos o moléculas que lo componen tienen una localización determinada, cuya proximidad permite la interacción de éstos de forma cooperativa, produciendo efectos que no se llegan a encontrar en fluidos. Uno de estos efectos es el magnetismo cooperativo, propio de los materiales que presentan átomos o moléculas con electrones desapareados, es decir, que presentan momento magnético, y cuyos momentos magnéticos

están alineados. Dependiendo del comportamiento que presenten estos materiales se pueden clasificar en ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos (ver figura 1).

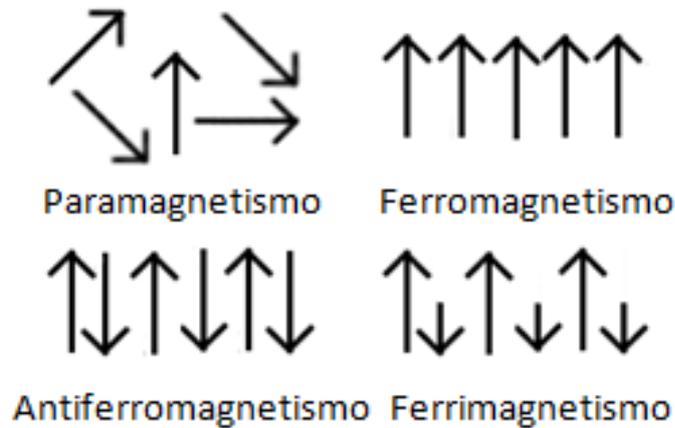


Figura 1²⁸. Representación de la alineación de los momentos magnéticos en materiales magnéticos que presentan fenómenos cooperativos y paramagnetismo.

Los materiales ferromagnéticos son los que presentan una mayor magnetización cuando se les aplica un campo magnético externo, al alinear los momentos magnéticos que componen su estructura en la misma dirección y sentido. Los antiferromagnéticos alinean éstos en la misma dirección, pero en sentidos opuestos, por lo que el momento resultante es nulo. Por último, en los ferrimagnéticos, se produce un acoplamiento cooperativo de los momentos magnéticos de forma antiparalela pero, debido a la distinta magnitud de éstos, la cancelación es parcial, presentando un momento magnético neto inferior al manifestado por los ferromagnéticos. Por encima de una determinada temperatura (*temperatura de Curie*, T_C , en los ferromagnéticos y ferrimagnéticos, y *temperatura de Néel*, T_N , en los antiferromagnéticos), se vencen las fuerzas de acoplamiento de los momentos magnéticos y, tanto los materiales ferromagnéticos, como los ferrimagnéticos y los antiferromagnéticos, se comportan como materiales paramagnéticos, con los momentos magnéticos desalineados.

Estos materiales están divididos en *dominios magnéticos*, regiones que engloban momentos magnéticos con una misma orientación y que están separadas unas de otras por *paredes de dominio*. En ausencia de campo magnético, los diferentes dominios están alineados aleatoriamente entre sí, tendiendo a anularse entre sí la magnetización de unos y otros. Pero al aplicar un campo magnético, los momentos magnéticos rotan gradualmente, haciendo que las paredes de dominio se muevan y se produzca un crecimiento de unos dominios a expensas de sus vecinos (ver figura 2).

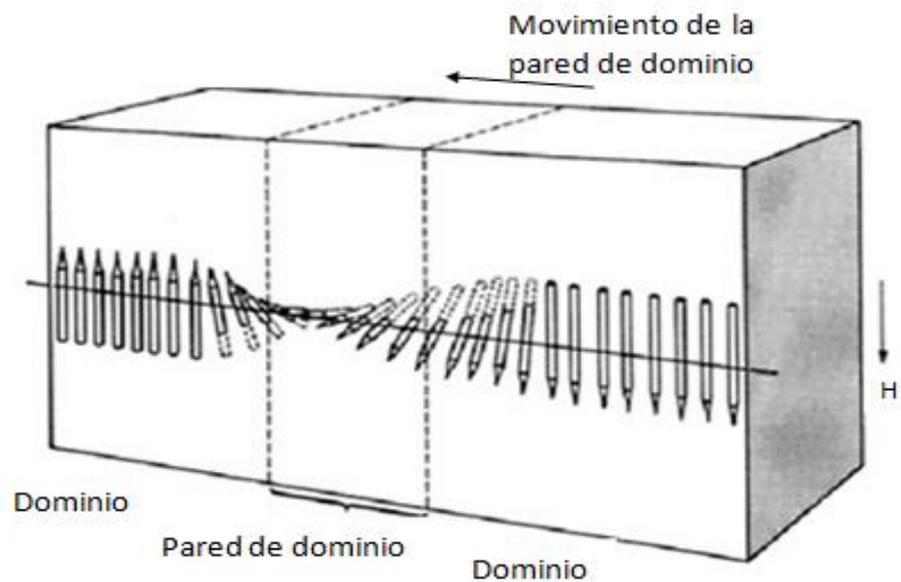


Figura 2⁹. Representación del movimiento de la pared de dominio bajo la aplicación de un campo magnético externo (H).

La capacidad de un material para magnetizarse o desmagnetizarse está relacionada con la movilidad de las paredes de dominio, y ésta, con el tamaño de partícula (ver figura 3).

A mayor tamaño (ver figura 4), se presentan mayor cantidad de paredes de dominio, aunque las interacciones entre ellas son pequeñas debido a la separación que existe entre éstas, presentando una reacción rápida frente al campo magnético. Al disminuir la dimensión de las partículas, las paredes de dominio van acercándose, incrementando las interacciones entre ellas y, por tanto, mostrando mayor resistencia a la movilidad de las paredes de dominio, es decir, a magnetizarse, necesitando un mayor campo

magnético para orientar todos los momentos magnéticos y alcanzar la magnetización máxima (o *magnetización de saturación*). Su comportamiento cambia a partir de cierto tamaño de partícula, al presentar un único dominio magnético (*monodominio*). En esta situación, en la que existe un menor impedimento para alinear en una misma dirección los momentos magnéticos que lo componen, se va incrementando la respuesta magnética frente a un campo magnético externo al reducir las dimensiones de partícula.

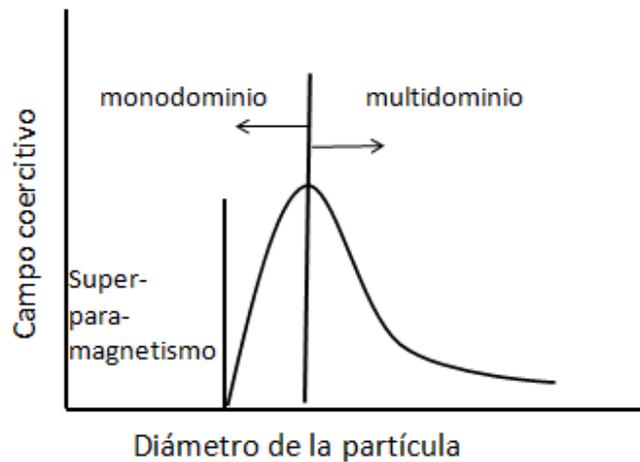


Figura 3. Diagrama del campo magnético necesario para desmagnetizar partículas ferromagnéticas (campo coercitivo) en función del tamaño de partícula.¹¹

El comportamiento de una partícula monodominio se puede describir como si todos los momentos atómicos estuvieran rígidamente alineados como un *espín único gigante*. El tamaño de monodominio varía según el tipo de material (ver figura 5), pero es del orden de nanómetros.

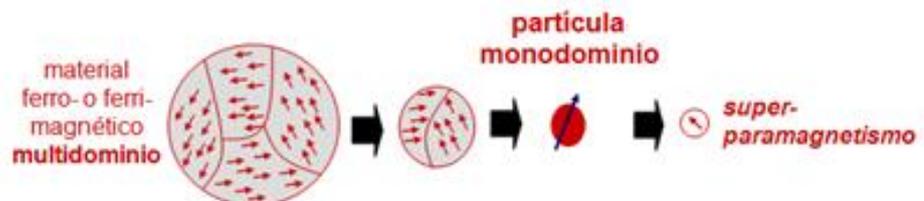


Figura 4. Evolución de la estructura multidominio hasta la situación de monodominio de un material magnético con el tamaño de partícula de éste.

Tamaños de monodominios	
Fe	14 nm
Co	70 nm
Ni	55 nm
Fe ₃ O ₄	128 nm
γ-Fe ₂ O ₃	166 nm

Figura 5. Tamaño de monodominio para algunos ferromagnéticos y ferrimagnéticos típicos.

Además del tamaño, la temperatura es otro factor que regula el comportamiento magnético de las partículas. Los materiales, a una temperatura dada y en ausencia de campo magnético externo, tienen sus momentos magnéticos orientados según su anisotropía cristalina, en estado de equilibrio. Al aumentar la temperatura, el equilibrio se altera modificando la orientación de los momentos magnéticos. En presencia de campo magnético, los materiales reorientan sus dipolos hasta alcanzar la magnetización de saturación, repercutiendo de igual forma sobre la orientación de los momentos magnéticos la temperatura.

Los materiales monodominio alcanzan la magnetización de saturación a la temperatura de bloqueo, que es la temperatura de transición entre el comportamiento ferromagnético o ferrimagnético y el superparamagnético (ver figura 6). A esta temperatura, la energía térmica supera a la energía necesaria para orientar los espines, es decir, vence la barrera energética impuesta por la anisotropía cristalina de las partículas (ver figura 7).



Figura 6 Variación del comportamiento magnético en partículas monodominio según el incremento de temperatura. (T_B =temperatura de bloqueo – temperatura de transición entre comportamiento ferrimagnético o ferromagnético y superparamagnético-, T_C =temperatura de Curie – temperatura de transición al comportamiento paramagnético).

$T < T_B$ Anisotropía cristal > ordenamiento de los momentos magnéticos
 $T > T_B$ Ordenamiento de los momentos magnéticos > anisotropía cristal

Figura 7. Influencia de la temperatura sobre la magnetización de un material monodominio.

El comportamiento magnético de las diferentes sustancias ferromagnéticas y ferrimagnéticas se caracteriza con sus curvas de histéresis. Éstas son gráficas en que se representa la variación de la densidad de flujo magnético, B , (o de la magnetización, M), en función del campo magnético aplicado, H , a una temperatura dada. Las curvas de histéresis describen un ciclo de magnetización (ver figura 8):

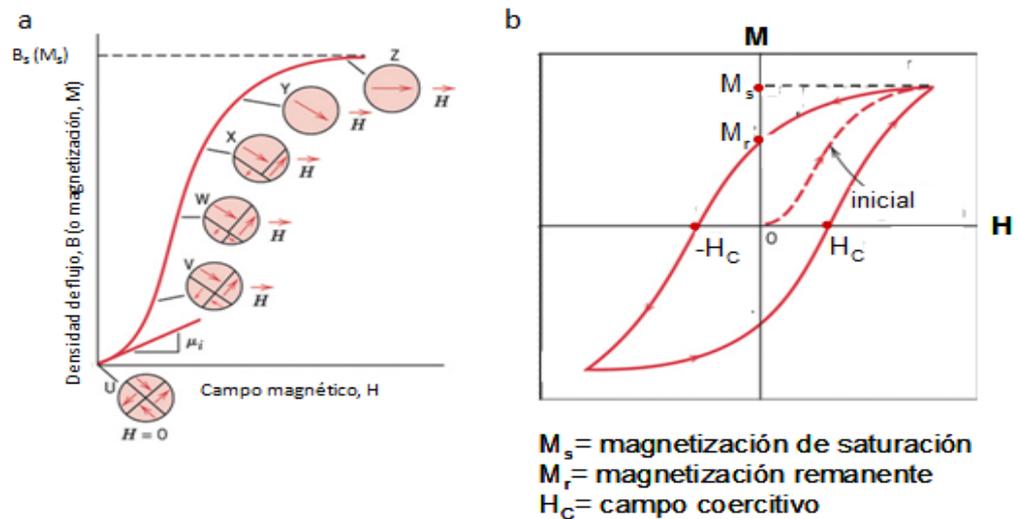


Figura 8²⁷. a) Representación de la rotación de los momentos magnéticos y variación de las paredes de dominio al modificar el campo magnético aplicado. b) Descripción de un ciclo de histéresis, representando la magnetización M frente a campo magnético H .

A un material sin magnetizar se le aplica un campo magnético H , registrando la variación del magnetismo con éste, hasta alcanzar la *magnetización de saturación* (M_s), que se produce debido a la alineación máxima de los momentos magnéticos con el campo. Al disminuir el campo aplicado, la magnetización disminuye hasta el valor de *magnetización remanente* (M_r), magnetización que presenta un material a campo nulo tras haber estado expuesto a un campo magnético. Al variar la orientación del

campo aplicado se elimina la magnetización del material. El campo necesario para retirar la magnetización que un material manifiesta después de haber estado sometido a un campo magnético se conoce como *campo coercitivo* (H_C) y, si se continúa aumentando el campo que se aplica, el material presentará nuevamente una magnetización de saturación de valor contrario al indicado para el campo de sentido opuesto. Si se vuelve a disminuir y modificar el campo magnético, se alcanza el valor de magnetización remanente, de valor inverso al anterior, cerrando así el ciclo de histéresis.

Las curvas de histéresis se producen en materiales que presentan ferromagnetismo o ferrimagnetismo, bien cuando la temperatura es inferior a la temperatura de bloqueo en materiales monodominio, o bien en materiales multidominio. En los materiales multidominio, cuanto mayor resistencia a la movilidad de las paredes de dominio opongan, más anchas serán las curvas. Esta forma de actuación es la que manifiestan los imanes permanentes, con una elevada magnetización de saturación, y grandes valores de magnetización remanente y de campo coercitivo. Si la movilidad de las paredes se produce de manera sencilla, las curvas de histéresis serán más estrechas. Los imanes temporales presentan este tipo de curvas (ver figura 9), con valores bajos de magnetización remanente y campo coercitivo, perdiendo fácilmente la magnetización.

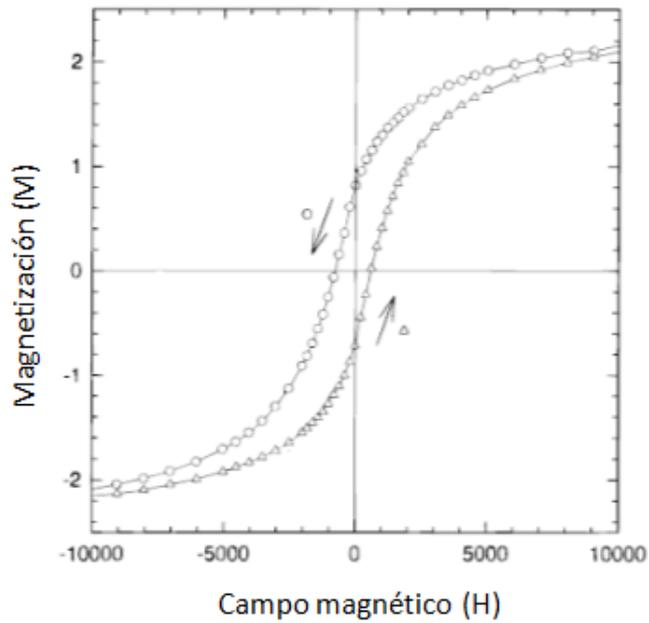


Figura 9²³. Representación de la magnetización M frente a campo magnético H de un material magnético que describe una curva de histéresis estrecha propia de imanes temporales.

El superparamagnetismo es un efecto que sólo se produce en materiales de dimensiones por debajo del tamaño de monodominio y a una temperatura superior a la temperatura de bloqueo, presentando solamente magnetización de saturación.

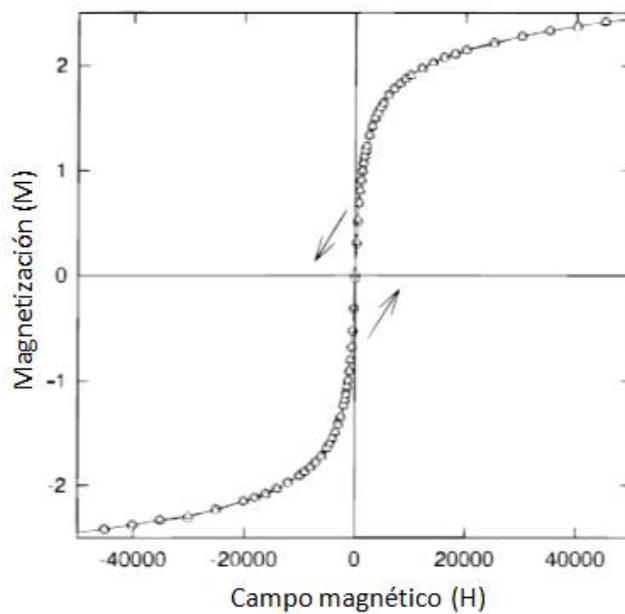


Figura 10²³. Representación de la magnetización M frente a campo magnético H de un material que presenta comportamiento superparamagnético.

El comportamiento superparamagnético (ver figura 10) es el comportamiento que se demanda en el campo de la biomedicina para las nanopartículas magnéticas, donde se pretende disminuir la temperatura de bloqueo y aumentar la magnetización de saturación para incrementar la velocidad de reacción de las partículas frente al campo magnético.

Además de la influencia sobre las propiedades magnéticas del tamaño de partícula y la temperatura, se debe tener en cuenta la cristalinidad de las partículas, interfiriendo de forma muy significativa la anisotropía morfológica sobre el magnetismo. En la superficie de las partículas de tamaño nanométrico existe un mayor desordenamiento de momentos magnéticos (ver figura 11), rompiendo la simetría del cristal en estas regiones.

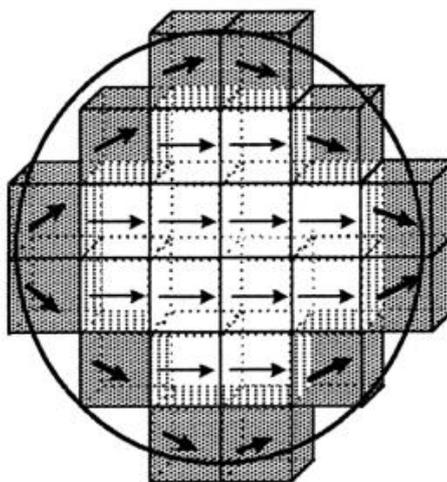


Figura 11³⁰. Representación del efecto de superficie producido por el desorden en la orientación de los momentos magnéticos en la superficie de una partícula magnética.

Debido a la elevada relación superficie/volumen, el efecto de la superficie, tanto por el desordenamiento de momentos magnéticos como por la forma de las partículas, tiene una gran repercusión sobre la magnetización, siendo más susceptibles determinadas direcciones cristalográficas a causa de la anisotropía. Al mejorar la cristalinidad de las partículas se disminuye la anisotropía, mejorando la magnetización. De ahí la gran importancia de sintetizar partículas muy pequeñas, pero de una elevada cristalinidad.

2.3. Estructura y propiedades del óxido de hierro Fe_3O_4 (magnetita).

En la actualidad, las nanopartículas magnéticas más estudiadas en el campo de la biomedicina son las correspondientes a óxidos de hierro tipo magnetita, Fe_3O_4 , y maghemita, $\gamma-Fe_2O_3$. De hecho, ya existen nanopartículas magnéticas de estos óxidos que han llegado al mercado para su empleo en la obtención de imágenes por resonancia magnética (MRI) por sus propiedades superparamagnéticas (SPIOs, *SuperParamagnetic Iron Oxides*) tras haber sido sometidas a varias fases de estudio y desarrollo, como son Endorem®³¹ y Resovist®³².

A pesar de exhibir una menor magnetización de saturación, se prefieren las partículas de los óxidos de hierro frente a otras nanopartículas metálicas, como el níquel, el cobalto y el hierro, debido al bajo coste, relativa estabilidad frente a la oxidación y a la menor toxicidad que presentan las primeras.

Entre los diversos óxidos de hierro, las ferritas que contienen únicamente hierro como catión metálico, con estructura tipo espinela (ver figura 12), son las más relevantes por sus propiedades magnéticas y su biocompatibilidad.

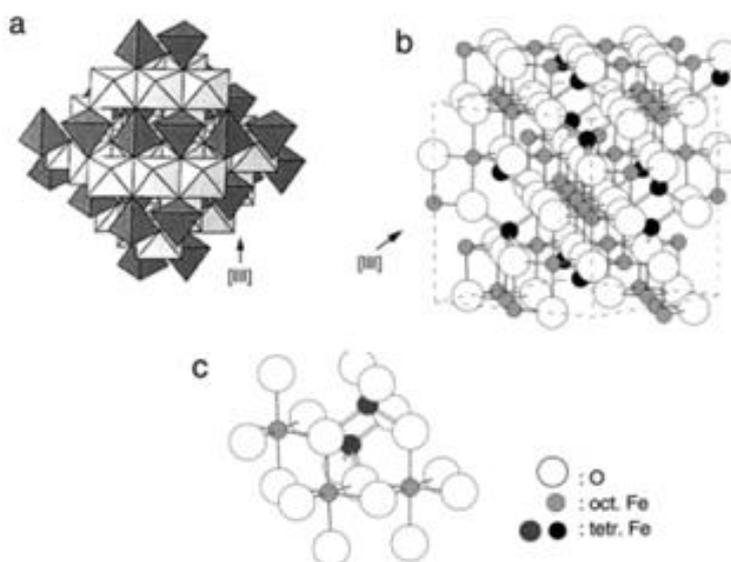


Figura 12¹⁴. Estructura de la magnetita. a) Modelo poliédrico que representa las capas octaédricas y tetraédricas. b) Modelo de bolas, señalada la celda unidad. c) Detalle de la disposición octaédrica y tetraédrica mediante el modelo de bolas.

La magnetita, Fe_3O_4 , y la maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, tienen la misma estructura: son ferritas de hierro, espinelas inversas, de grupo espacial $Fd3m$, presentando una estructura cristalina cúbica compacta (*ccp*, empaquetamiento cúbico compacto) centrada en las caras, y plano compacto [111]. El valor del parámetro de red a ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) que describe el tamaño de la celda unidad es 8,396 Å, y le corresponden 8 fórmulas por celda unidad ($Z=8$).¹⁴

La maghemita se puede considerar como una magnetita completamente oxidada, presentando vacantes catiónicas, y siendo sus posiciones únicamente ocupadas por Fe^{+3} . La magnetita no tiene vacantes en su estructura cristalina, y los iones Fe^{+2} y Fe^{+3} se ordenan siguiendo la fórmula $\text{Fe}_t^{+3}[\text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}]_o\text{O}_4$, representando t las posiciones tetraédricas y o las posiciones octaédricas. La magnetita y maghemita se diferencian a simple vista por su coloración, siendo la magnetita de color negruzco y la maghemita de un tono rojizo-amarronado. Sus propiedades magnéticas son bastante similares, aunque la magnetita presenta valores algo más elevados de magnetización. La temperatura de Curie, temperatura por encima de la cual se pierden las propiedades magnéticas de un material y se comporta como paramagnético, es aproximadamente 860 K para la magnetita, y 950K para la maghemita²⁶. Debido a la gran similitud que presentan la maghemita y la magnetita, al sintetizar magnetita suele obtenerse ésta contaminada con maghemita por la tendencia del Fe^{+2} a oxidarse.

Como se introdujo anteriormente, en la magnetita existen dos posiciones distintas para los iones hierro: el Fe^{+3} ocupa las posiciones tetraédricas, tetracoordinado por oxígenos, mientras que en las posiciones octaédricas se encuentran distribuidos de manera equivalente iones Fe^{+2} y Fe^{+3} , hexacoordinados por oxígenos. Los iones en posiciones octaédricas interactúan a través de los oxígenos con los iones en posición tetraédrica, alineando sus momentos magnéticos de forma antiparalela a éstos y generando un comportamiento ferrimagnético (ver figura 13) por la incompleta cancelación de los momentos magnéticos.

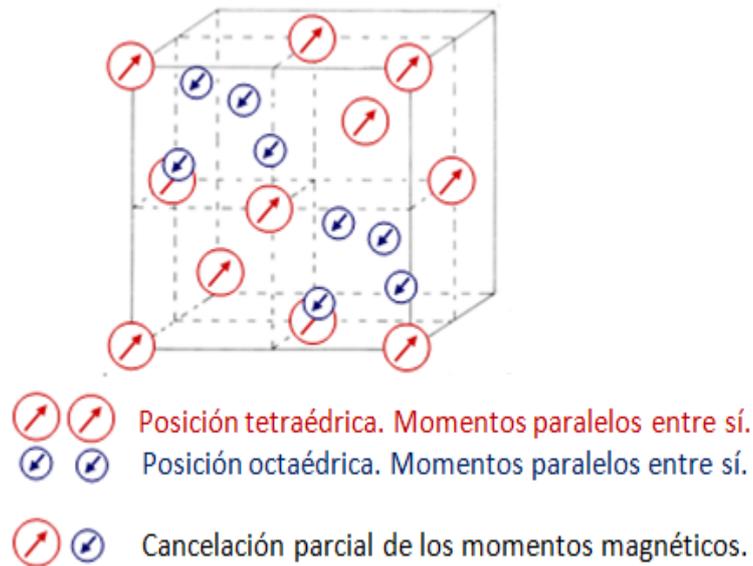


Figura 13. Estructura magnética en espinelas inversas.

2.4. Síntesis de nanopartículas del óxido de hierro Fe_3O_4 : antecedentes.

En la síntesis de nanopartículas, es crucial tanto el control del tamaño de las partículas como la cristalinidad de éstas, influyendo ambos en las propiedades que presentarán las partículas, tal y como se ha explicado en el apartado anterior. Cuanto menor es el tamaño, la cristalinidad de las partículas tiende a disminuir. Además, se ha visto que la anisotropía morfológica también repercute en sus propiedades físicas y magnéticas, pudiendo tener una mayor o menor relevancia en sus posteriores aplicaciones.

Los métodos de síntesis de partículas magnéticas a escala nanométrica se pueden clasificar en dos categorías: mediante métodos físicos (técnicas TOP-DOWN) o métodos químicos (estrategias BOTTOM-UP).

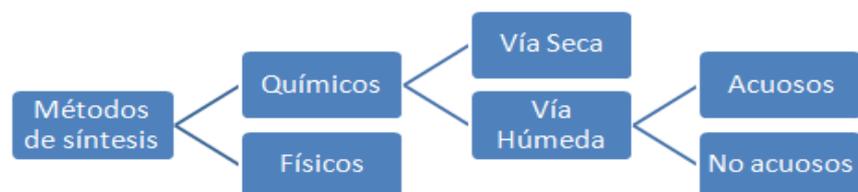


Figura 14. Esquema de los posibles métodos de síntesis que se pueden llevar a cabo en la obtención de partículas de tamaño nanométrico.

En el empleo de métodos físicos, como el desgaste mecánico, es decir, mediante molienda, la estructura cristalina se ve muy afectada, por lo que no es un método recomendable al empeorar las propiedades magnéticas de las partículas.

El procesado químico es el más recurrido, pudiendo realizar el tratamiento de los precursores a través de pirolisis (vía seca), coprecipitación, sol-gel, síntesis hidrotermal o síntesis solvotermal, entre otros.

La síntesis de nanopartículas partiendo de disoluciones de las sales u óxidos precursores es el sistema más utilizado hasta el momento. Algunos de los procedimientos en medio acuoso más empleados para la obtención de magnetita se basan en la precipitación de sales de hierro, que puede ir seguida de una oxidación parcial de hierro(II) o de una reducción parcial de hierro(III). La oxidación parcial de hierro(II) se produce por la acción de un agente oxidante en medio básico: la base desprotona los ligandos acuo que rodean los cationes hierro y forman ligandos hidroxilo, para posteriormente producirse la condensación y formación del óxido. En el caso de la reducción parcial, es el disolvente el encargado de reducir el hierro(III) a hierro(II) hasta formar el óxido correspondiente.

Otros muchos métodos químicos encontrados en la bibliografía de gran interés para la síntesis de nanopartículas de magnetita, Fe_3O_4 , están basados en la síntesis hidrotermal.^{3, 9, 19, 20}

El procedimiento hidrotermal consiste en la conversión de una disolución de precursores en un sólido inorgánico mediante una serie de reacciones químicas que tienen lugar en medio acuoso. La disolución se realiza en recipientes cerrados herméticamente y, por acción de la temperatura, se genera una sobrepresión en el interior del recipiente que disminuye el punto de ebullición del agua, mejora la difusión de las especies en la disolución y acelera las reacciones que tienen lugar. Algunas de las ventajas del método hidrotermal para la obtención de la magnetita son el escaso coste de los precursores utilizados, sales de hierro, y la elevada solubilidad de éstos en agua. Además, el agua no resulta tóxica y está presente

en todos los laboratorios. Durante la síntesis hidrotermal se deben controlar numerosos parámetros como el pH, la temperatura, la concentración de cationes, la relación de precursores, la velocidad de calentamiento, el tiempo, etc.

El procedimiento hidrotermal, a pesar de haber sido uno de los más utilizados hasta la fecha, está siendo relegado por el método solvotermal, que se basa en las mismas directrices que la síntesis hidrotermal, pero utiliza disolventes orgánicos en lugar de agua, y proporciona un mayor control en el tamaño, forma y cristalinidad de las partículas a temperaturas moderadas, además de una mayor robustez y reproducibilidad.

El uso de disolventes orgánicos en el método solvotermal influye tanto en el proceso de nucleación del óxido, ralentizando éste y previniendo la agregación de las partículas, como en la composición del óxido, ajustando el estado de oxidación de las especies presentes en el medio. La viscosidad del disolvente es muy importante en la estabilización de las nanopartículas y en el control sobre el crecimiento de éstas. Las desventajas del método se deben a la toxicidad de la mayoría de disolventes orgánicos y a la peor solubilidad de las sales en este tipo de disolventes.

En el Trabajo de Fin de Grado que nos ocupa, se ha realizado una síntesis solvotermal con una ligera modificación del método propuesto por Pinna et al.⁴. Se ha partido de acetilacetato de hierro(III), $\text{Fe}(\text{acac})_3$, en alcohol bencílico, actuando éste como disolvente y agente reductor. El mecanismo de formación de óxidos como la magnetita aún no está demostrado, aunque se han formulado diversas hipótesis que justifican de manera razonable los resultados obtenidos.

El mecanismo sugerido por Niederberger⁷ (ver figura 15) propone las siguientes reacciones de solvolisis y condensación aldólica:

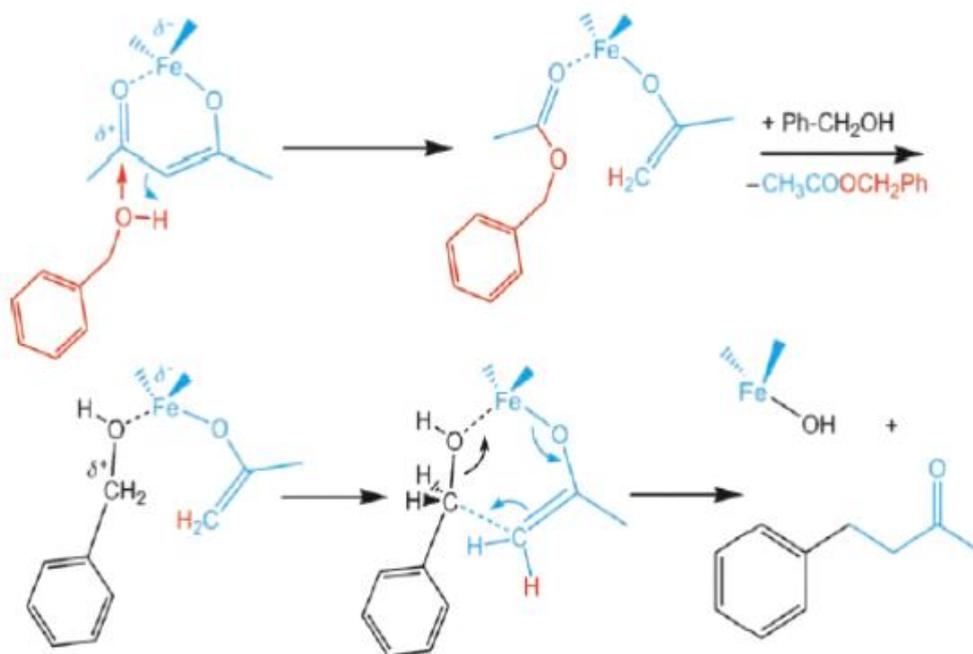


Figura 15⁷. Mecanismo propuesto para la obtención de magnetita mediante síntesis solvotermal.

El alcohol bencílico ataca al carbonilo del acetilacetonato, se produce una reacción de intercambio de ligandos y se libera el acetato bencílico, siendo coordinado el hierro por el alcohol bencílico. Mediante condensación aldólica, el enolato ataca al alcóxido, produciendo la liberación de 4-fenil-2-butanona.

El alcohol bencílico reduce un tercio del hierro(III) a hierro(II), hecho que queda demostrado debido a la obtención de pequeñas cantidades de 4-fenil-3-buten-2-ona, producto de oxidación de 4-fenil-2-butanona, subproducto de la reacción propuesta por Niederberger⁷.

Algunos de los parámetros a tener en cuenta en este proceso son la temperatura, el tiempo de calentamiento y el disolvente. Como se ha mencionado con anterioridad, la selección de un disolvente viscoso es esencial para la estabilización de las nanopartículas, y también debe ejercer de agente reductor. Los disolventes utilizados son numerosos, pero en este Trabajo de Fin de Grado se ha empleado el alcohol bencílico debido a sus propiedades reductoras y su no toxicidad. La temperatura de reacción es otro factor importante, puesto que el empleo de una

temperatura inadecuada puede dar lugar a productos no deseados. En el caso del acetilacetato de hierro(III) en la obtención de magnetita, una temperatura de reacción incorrecta podría contaminar el producto con otros óxidos de hierro, como por ejemplo maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) o hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Además, la temperatura también influye en el crecimiento de las partículas: cuanto mayor es la temperatura de calentamiento, las partículas crecen más en el mismo tiempo de reacción. En relación al tiempo de calentamiento, cuanto mayor tiempo se mantenga la disolución con los precursores, las partículas presentarán un mayor tamaño, al producirse una acumulación de partículas sobre los núcleos originados.

Además del tamaño de partícula y de la cristalinidad de la muestra, otro aspecto importante que afecta a las propiedades es la morfología de las nanopartículas. Para la modificación de ésta se emplea el método solvotermal con agentes surfactantes, también llamados tensioactivos o agentes de *capping*. La alteración de la forma de las nanopartículas aún no ha sido perfeccionada y continúa en desarrollo, sin conocerse el mecanismo exacto por el cual las partículas asumen formas diferentes durante su crecimiento. Los agentes de *capping* son moléculas que se componen de cadenas apolares con una cabeza polar que se adhiere a la superficie de las nanopartículas. Las cadenas apolares se repelen entre ellas, evitando la aglomeración de las nanopartículas y estabilizándolas en el medio (ver figura 16). Esta repulsión permite que el crecimiento de las nanopartículas se produzca de forma controlada y selectiva, favoreciendo el crecimiento en determinadas direcciones cristalográficas.

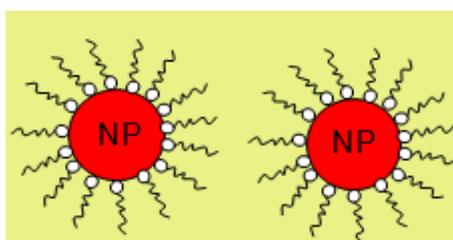


Figura 16. Actuación de los tensioactivos en presencia de nanopartículas magnéticas (NP) en medio apolar. La cabeza polar del tensioactivo, representada en blanco, está adherida a la nanopartícula con las colas apolares hacia el exterior y manteniendo las NP alejadas mediante repulsión estérica.

Realizando una variación sobre el método de síntesis anterior, con la única utilización de alcohol bencílico y acetilacetonato de hierro(III), se llevaron a cabo pruebas con ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$) y ácido L-aspártico ($C_4H_7NO_4$) como agentes de *capping*, intentando adaptar los procedimientos de Li et al.² y Qu et al.⁹ al método de trabajo ya adoptado en el laboratorio. También se efectuó otro experimento a partir de un precursor diferente, el oleato férrico, usando como agente surfactante una amina cuaternaria (bromuro de hexadecitrimetilamonio, $C_{19}H_{42}BrN$, en adelante HDTMAB), variación del método propuesto por Shavel et al.⁸ (ver figura 17).

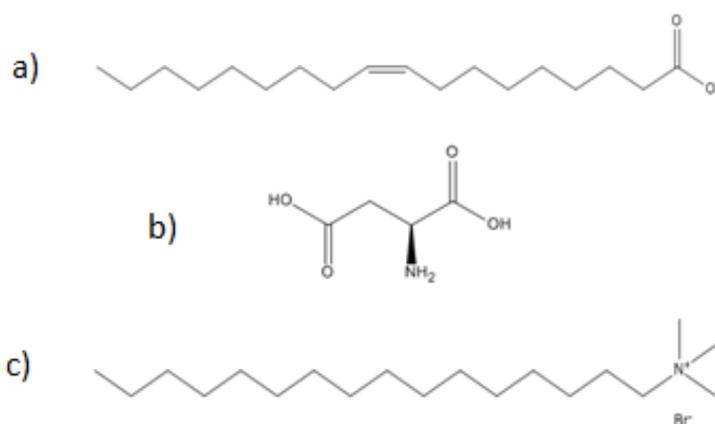


Figura 17. a) Estructura del ácido oleico. b) Estructura del ácido L-aspártico. c) Estructura de la amina cuaternaria utilizada (HDTMAB).

Uno de los problemas que afectan a las nanopartículas magnéticas es su estabilidad durante un largo período de tiempo sin aglomerarse ni oxidarse en su contacto con el aire. La facilidad de éstas a oxidarse aumenta cuanto menor es el tamaño de partícula, por lo que se busca encontrar un recubrimiento que impida el contacto del oxígeno con la superficie de las partículas. Esta protección núcleo-corteza puede llevarse a cabo mediante revestimientos orgánicos o inorgánicos, aunque se modifican las propiedades magnéticas de las partículas, como por ejemplo la disminución de la magnetización. Los métodos para lograr un buen recubrimiento, individual, de espesor uniforme, manteniendo las partículas dispersas sin aglomerarse y estables en diversos medios,

aún están en desarrollo, y sigue siendo actualmente un reto. También se investiga la funcionalización de los revestimientos, tanto para procesos catalíticos, enzimáticos o como protección contra degradaciones.

Para la obtención de *composites* núcleo-corteza de magnetita con recubrimiento de sílice, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, se produjo la hidrólisis de tetraetilortosilicato ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$, TEOS) en medio acuoso y en presencia de catalizador básico, mediante una modificación del método Stöber²⁴. La reacción de hidrólisis (ver figuras 18 y 19) se produjo sobre las nanopartículas de magnetita anteriormente sintetizadas controlando la temperatura, agitación y pH. La hidrólisis de TEOS da lugar al ácido silícico, que posteriormente condensa y polimeriza, formando una capa alrededor de las partículas de magnetita (ver figura 20).

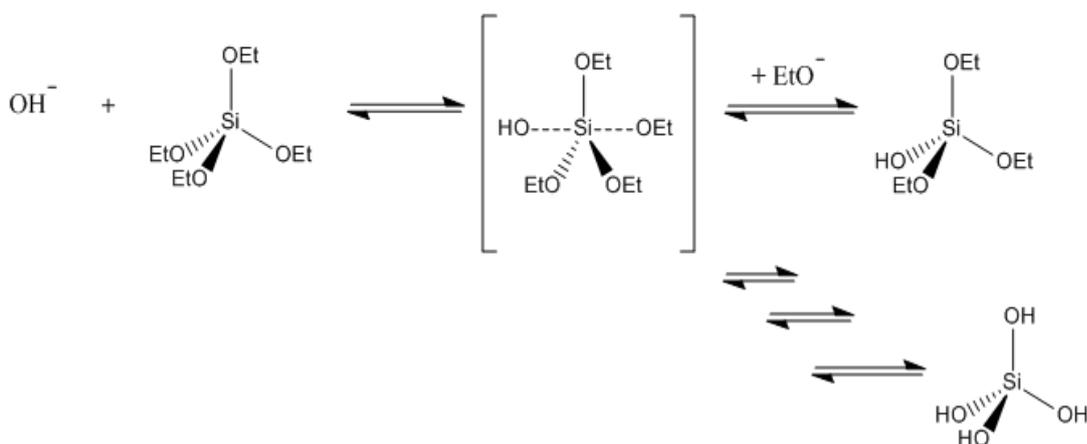


Figura 18²¹. Hidrólisis de tetraetilortosilicato, TEOS, mediante catálisis básica.

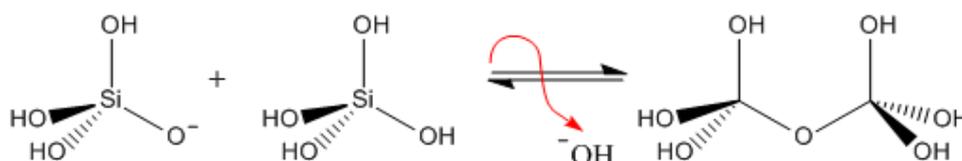


Figura 19²¹. Condensación del ácido silícico.

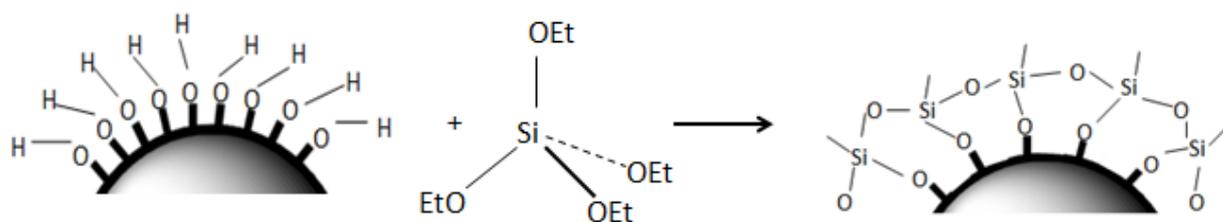


Figura 20. Detalle de la polimerización del TEOS sobre las nanopartículas de magnetita en medio acuoso, finalmente formando una capa de SiO_2 alrededor de las partículas.

2.5. Referencias bibliográficas

- [1] S. Yáñez-Vilar, M. Sánchez-Andújar, S. Castro-García, J. Mira, J. Rivas, M.A. Señarís-Rodríguez, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **49**, **1**, 81-88 (2010).
- [2] L. Li, Y. Yang, J. Ding, J. Xue, *Chem. Mater.* **22**, 3183-3191 (2010).
- [3] R. Sáez Puche, M. J. Torralvo Fernández, V. Blanco Gutiérrez, R. Gómez, V. Marquina, M. L. Marquina, J. L. Pérez Mazariego, R. Ridaura, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **47**, **3**, 133-137 (2008).
- [4] N. Pinna, S. Grancharov, P. Beato, P. Bonville, M. Antonietti, M. Niederberger, *Chem. Mater.* **17**, 3044-3049 (2005).
- [5] Y. A. Barnakov, M. H. Yu, Z. Rosenzweig, *Langmuir* **21**, 7524-7527 (2005).
- [6] Q. Song, Z. J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, **19**, 6164-6168 (2004).
- [7] M. Niederberger, G. Garnweitner, *Chem. Eur. J.* **12**, 7282-7302 (2006).
- [8] A. Shavel, B. Rodríguez-González, J. Pacifico, M. Spasova, M. Farle, L. M. Liz-Marzán, *Chem. Mater.* **21**, 1326-1332 (2009).
- [9] X. Qu, G. Zhou, Q. Yao, S. Fu, *J. Phys. Chem. C.* **114**, **1**, 284-289 (2010).

- [10] X. Wang, Z. Zhao, J. Qu, Z. Wang, J. Qiu, *Crystal Growth & Design*, **10**, **7**, 2863–2869 (2010).
- [11] L. E. Smart, E. A. Moore, “*Solid State Chemistry: An Introduction*”, Taylor & Francis (2005).
- [12] S. E. Dann, “*Reactions and Characterization of Solids*”, Royal Society of Chemistry (2000).
- [13] U. Schwertmann, R. M. Cornell, “*Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*”, Wiley-Vch (2000).
- [14] R. M. Cornell, U. Schwertmann, “*The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*”, Wiley-Vch.
- [15] S. Si, C. Li, X. Wang, D. Yu, Q. Peng, Y. Li, *Crystal Growth & Design*, **5**, **2**, 391-393 (2005).
- [16] A. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 1222-1244 (2007).
- [17] A. H. Grande, *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fís. Nat (Esp)*. **101**, **2**, 321-327 (2007).
- [18] Mohanraj, Chen, *Trop. J. Pharm. Res.* **5**, 562-573 (2005).
- [19] D. Yang, J. Hu, S. Fu, *J. Phys. Chem. C*. **113**, **18**, 7646-7651 (2009).
- [20] J. Wang, K. Zhang, Z. Peng, Q. Chen, *Journal of Crystal Growth*. **266**, 500–504 (2004).
- [21] N. Plumeré, A. Ruff, B. Speiser, V. Feldmann, H. A. Mayer, *J. Colloid Interface Sci.* **368**, 208-219 (2012).
- [22] Z. Li, H. Chen, H. Bao, M. Gao, *Chem. Mater.* **16**, **8**, 1391-1393 (2004).
- [23] N. S. Kommareddi, M. Tata, V. T. John, G. L. McPherson, M. F. Herman, Y. Lee, C. J. O’Connor, J. A. Akkara, D. L. Kaplan, *Chem. Mater.* **8**, **3**, 801-809 (1996).

- [24] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62 (1968).
- [25] N. R. Jana, Y. Chen, X. Peng, *Chem. Mater.* **16**, 3931-3935 (2004).
- [26] S. Yáñez-Vilar, Tesis Doctoral, “*Materiales con alta constante dieléctrica, multiferroicos magnetoeléctricos y magnetodieléctricos*”, Universidade da Coruña (2009).
- [27] W. D. Callister, “*Introducción a la Ciencia de los Materiales 2*”, Ed. Reverté, 3ªed (2007).
- [28] Imágenes de los efectos cooperativos en materiales magnéticos:
http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2000189_3/html/teoria-del-enlace-propiedades-magneticas.html (15/07/13).
- [29] Imagen del movimiento de la pared de dominio bajo la aplicación de un campo magnético externo (H_c): L. E. Smart, E. A. Moore, “*Solid State Chemistry: An Introduction*”, Taylor & Francis, p322 (2005).
- [30] Imagen de los efectos de superficie y orden-desorden estructural: M. P. Morales, *Chem. Mater.* **11**, 3058-3064 (1999).
- [31] D. J. Grootendorst, J. Josea, R. M. Fratilab, M. Visscherb, A. H. Veldersc, B. T. Hakenb, T. G. Van Leeuwend, W. Steenbergena, S. Manohara, T. J. M. Ruers, *Contrast Media Mol. Imaging*, **8**, 83–91 (2013).
- [32] Y. J. Wang, *Quant Imaging Med Surg.* **1**, 1, 35-40 (2011).

3. Objetivos.

3. *Objetivos.*

Los objetivos de este Trabajo de Fin de Grado se centran en la preparación y caracterización de nanopartículas magnéticas biocompatibles.

Con este propósito se han abordado los siguientes aspectos:

- ❖ Búsqueda bibliográfica sobre nanopartículas magnéticas y recubrimientos biocompatibles.
- ❖ Síntesis de nanopartículas de magnetita, y recubrimiento de éstas con sílice biocompatible, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.
- ❖ Preparación de nanopartículas de magnetita con diferentes morfologías, utilizando agentes surfactantes.
- ❖ Caracterización estructural y morfológica de las nanopartículas sintetizadas mediante difracción de rayos X de polvo cristalino, espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétrico, microscopia electrónica de transmisión y dispersión dinámica de luz láser.
- ❖ Interpretación y discusión de los resultados obtenidos.

4. Instrumental y métodos.

4. Instrumental y métodos.

4.1. Síntesis.

4.1.1. Nanopartículas de Fe_3O_4 obtenidas mediante síntesis solvotermal.^{2,3}

Para llevar a cabo la síntesis de estas nanopartículas, como se ha mencionado en el apartado 2.4. de la introducción, se ha realizado una modificación del método propuesto por Pinna et al¹.

En viales de vidrio de 20 mL con tapón de teflón, se han preparado 6 suspensiones con las cantidades indicadas en la tabla 1 de acetilacetonato de hierro(III), $Fe(acac)_3$ (Aldrich, 97%), en 10 mL de alcohol bencílico (Panreac, 98%).

Vial	1	2	3	4	5	6
$Fe(acac)_3$ / g	0,6693	0,6698	0,6697	0,6736	0,6711	0,6727

Tabla 1. Cantidades pesadas de precursor.

Los viales se someten a agitación ultrasónica durante 2 min y se disponen en un bloque térmico (ver figura 21) durante 72 h a 180°C.



Figura 21. Viales con la disolución precursora.

Se deja enfriar a temperatura ambiente y se recupera el producto precipitado mediante centrifugación en dos ciclos de 15 min a 5000 rpm. El sólido decantado se lava 3 veces con etanol y se recupera en las mismas condiciones de centrifugado,

se retira el sobrenadante y el sólido se deja secar en un desecador.

Una gran cantidad del precipitado obtenido no se logra separar por decantación a pesar de estar sometido a ciclos de centrifugación durante un total de 2,25 h. Esta suspensión se conserva para posteriores experimentaciones.

4.1.2. Nanopartículas de Fe_3O_4 con recubrimiento biocompatible de sílice: $Fe_3O_4@SiO_2$.^{2,3}

El material compuesto, o *composite*, $Fe_3O_4@SiO_2$ se preparó a partir del método descrito por Stöber⁴ para realizar el revestimiento de las nanopartículas de magnetita con sílice.

Se realizaron dos pruebas: una a partir de la suspensión de nanopartículas de Fe_3O_4 y otra a partir de las nanopartículas de Fe_3O_4 llevadas a sequedad.

a) A partir de la suspensión.

Se añaden 20 mL de la suspensión de nanopartículas de Fe_3O_4 , que compondrá el núcleo del *composite*, a un matraz de fondo redondo de 250 mL, 5,94 mL de agua destilada (lo que supone una concentración 3M de agua) y 92 mL de isopropanol (Panreac, 99,5%) y 3,16 mL de amoníaco (Panreac, 30%), homogenizando la mezcla durante 30 min mediante agitación ultrasónica. Se termostatiza el balón de reacción a 40°C ($41,3 \pm 0,5^\circ\text{C}$) y se añaden 98 μL de TEOS (Aldrich, 99,99%), manteniendo la temperatura de reacción constante y agitación vigorosa durante 24 h.

Tras las 24 h de reacción y con el producto a temperatura ambiente, se aísla éste mediante centrifugación a 5000 rpm y durante 30 min, realizando posteriormente 3 lavados con etanol y centrifugando a la misma velocidad, pero en ciclos de 15 min. Se retira el sobrenadante y se deja el producto a secar en un desecador.

b) A partir del precipitado llevado a sequedad.

Se añaden 25 mg de producto previamente sintetizado y llevado a sequedad en un matraz de fondo redondo de 250 mL. Se le añaden 92 mL de isopropanol (Panreac, 99,5%) y se somete a agitación ultrasónica durante 45 min para dispersar el sólido. Se le añaden 5,4 mL de agua destilada y se añaden 2,87 mL de amoníaco (Panreac, 30%). Se termostatiza el balón de reacción a 40°C (41,7±0,5°C) y se añaden 90 µL de TEOS (Aldrich, 99,99%). Se deja reaccionando a esa temperatura y mediante agitación vigorosa durante 24 h.

Una vez apagada la placa calefactora y alcanzada la temperatura ambiente, se recupera el producto mediante centrifugación a 5000 rpm y 30 min, realizando posteriormente 3 lavados con etanol en las mismas condiciones de centrifugado, pero en ciclos de 15 min, se retira el sobrenadante y el sólido se deja secar dentro del desecador.

4.1.3. *Nanopartículas de Fe₃O₄ con morfología modificada.*⁵⁻⁷

Se han realizado 3 ensayos de síntesis diferentes en la obtención de Fe₃O₄ con morfología modificada: dos de ellas incorporan un agente de *capping* al método ya descrito anteriormente, y el tercero utiliza el agente de *capping* sobre un nuevo precursor sintetizado *in situ*, el oleato férrico.

4.1.3.1. *Utilizando ácido oleico como agente surfactante. (Variación del método de Li).*⁵

A partir del método descrito para la obtención de Fe₃O₄ basado en el procedimiento desarrollado por Pinna et al.¹ haciendo reaccionar Fe(acac)₃ y alcohol bencílico, se introduce el ácido oleico como agente surfactante.

Se introducen en un vial de vidrio de 20 mL con tapón de teflón 0,7052 g de Fe(acac)₃ (Aldrich, 97%), 1,50 mL

de ácido oleico (Panreac) y 8,5 mL de alcohol bencílico (Panreac, 98%) y se mantiene a 180°C durante 6 días.

Se realiza una primera centrifugación del producto a 5000 rpm durante dos ciclos de 15 min y otros dos de 30 min. Posteriormente se realizan 3 lavados con etanol, y se retira el sobrenadante por decantación asistida mediante imán. El producto se recoge y se conserva en el desecador.

4.1.3.2. *Utilizando ácido L-aspártico como agente surfactante. (Variación del método de Qu.)⁶*

Utilizando como referencia la síntesis hidrotérmal de Qu et al.⁶, se emplea el ácido L-aspártico como agente surfactante para el método solvotérmal adoptado en este trabajo.

En un vial de vidrio de 20 mL con tapón de teflón se introducen 0,6718 g de Fe(acac)₃ (Aldrich, 97%), 0,0251 g de ácido L-aspártico (Alfa Aesar, 99%) en 10 mL de alcohol bencílico (Panreac, 98%).

Se aísla el producto mediante centrifugación, aplicando 5000 rpm durante dos ciclos de 15 min y otros dos de 30 min, para posteriormente realizar 3 lavados con etanol, retirando el sobrenadante mediante decantación, con ayuda de un imán. Se recoge el sólido y se conserva en un desecador.

4.1.3.3. *Utilizando una amina cuaternaria como agente surfactante. (Variación del método de Shavel).⁷*

Para la obtención de la magnetita a través de este método se realiza primeramente la síntesis del oleato férrico a partir de cloruro férrico.

En un matraz de fondo redondo de 250 mL se pesan 3,388 g de oleato sódico (Sigma, 82%) y 1,0018 g de cloruro férrico hexahidratado, FeCl₃·6H₂O, (Aldrich, 97%). Se añaden al balón de reacción 12 mL de agua destilada, 16 mL de etanol y 28 mL de hexano, y la

mezcla se mantiene a agitación durante 24 h a temperatura ambiente (ver figura 22).

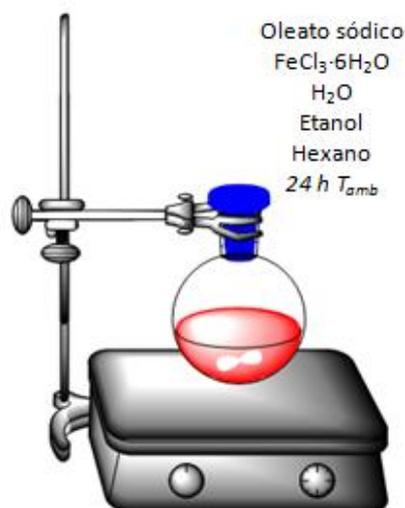


Figura 22. Esquema del montaje realizado para la obtención del oleato férrico.

El cloruro de hierro(III) reacciona con el oleato sódico formando el oleato férrico, inicialmente en fase acuosa. Gracias a la agitación que se mantiene durante 24 h a temperatura ambiente, se facilita el paso del oleato férrico que se encuentra en la fase acuosa a la fase orgánica, quedando en la fase acuosa restos del oleato férrico, según rige el coeficiente de reparto, el agua y el cloruro sódico originado como subproducto de reacción.

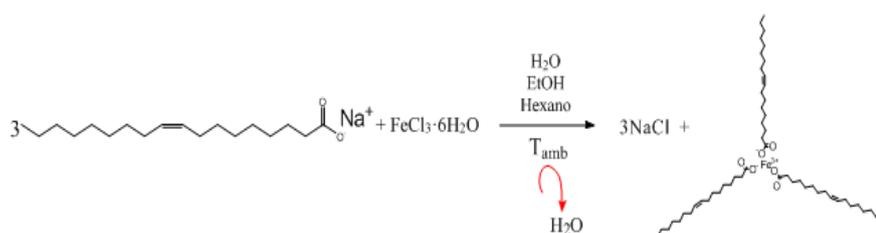


Figura 23. Reacción del oleato sódico con el cloruro férrico a temperatura ambiente.



Figura 24. Equilibrio entre el oleato férrico formado, en fase acuosa, y el oleato en fase orgánica, gobernado el equilibrio por el coeficiente de reparto.

Se debe cuidar la relación hierro/oleato sódico dispuesta en la reacción, puesto que un exceso de este último podría interferir en la modificación de la forma de las partículas y no se podría valorar el efecto de la amina cuaternaria sobre la morfología de las partículas en la etapa de nucleación y crecimiento. Para eliminar la presencia de los productos no deseados, primero se debe aislar la fase orgánica, mediante separación con ayuda de un embudo de decantación, y después se realizan 9 lavados con agua Milli-Q a 60°C (ver figura 25) para eliminar los cationes sodio que pueden haber quedado retenidos en ella.

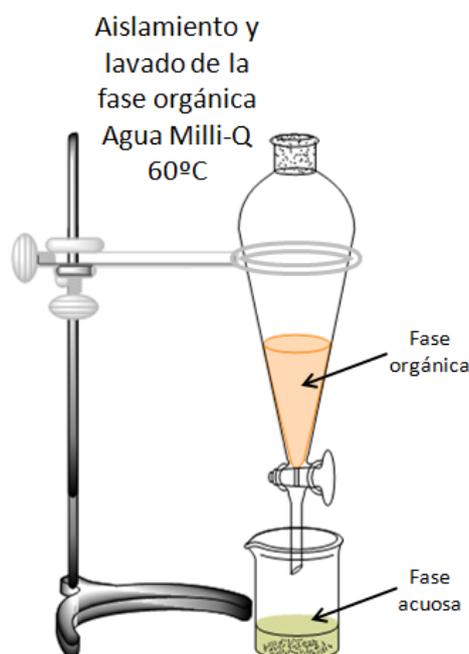


Figura 25. Esquema del montaje de decantación para la separación de la fase orgánica y posteriores lavados con agua Milli-Q caliente.

Posteriormente, se mantiene la fase orgánica durante 20 min en el rotavapor y se aplica una corriente de argón durante 24 h a 120°C para eliminar los restos de disolventes, como el agua y el hexano, que pueden haber quedado retenidos en la fase orgánica debido a la viscosidad del producto sintetizado. Para cerciorarse de que el producto no contiene restos acuosos y, por consiguiente, minimizar la existencia de cationes sodio, el

producto se somete a vacío durante 4,5 h con una trampa fría de nitrógeno líquido (ver figura 26).

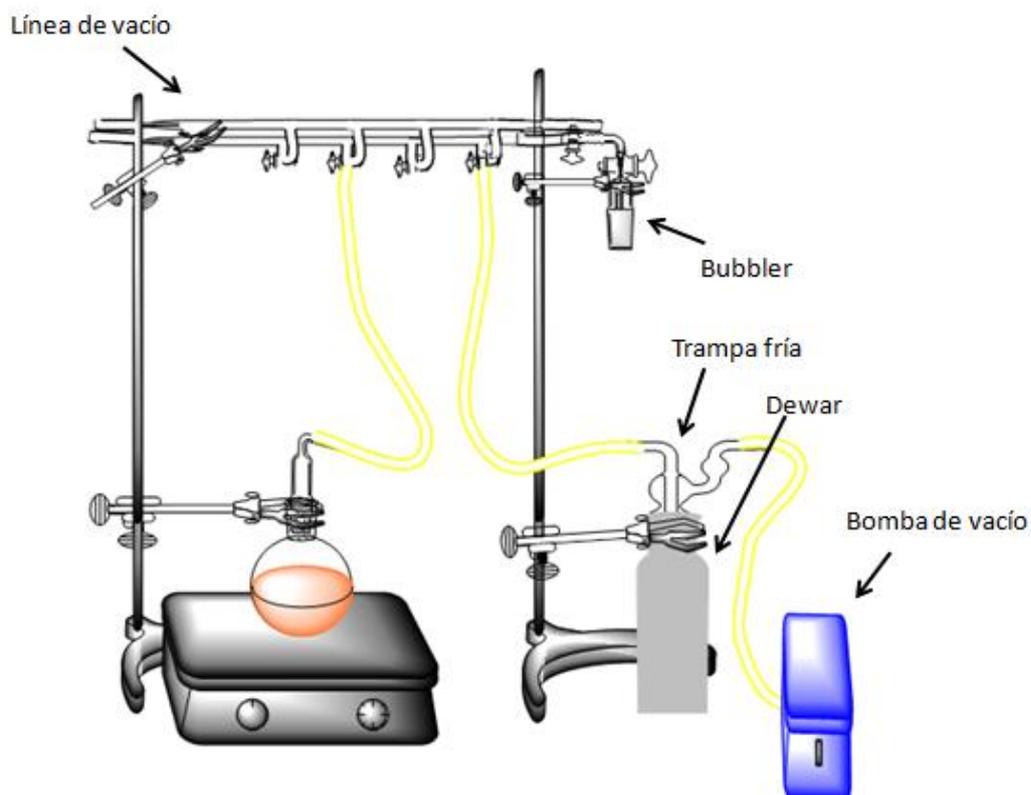


Figura 26. Esquema del montaje realizado para someter el oleato férrico obtenido a vacío, con trampa fría de nitrógeno, para realizar el secado del producto.



Figura 27. Imagen del oleato férrico sintetizado.

Una vez obtenido el oleato férrico se utiliza todo el producto sintetizado, contenido en el balón de reacción, aproximadamente 2,50 g, para realizar la síntesis de la magnetita.

Al matraz de reacción se le añaden 0,1826 g una sal de amina cuaternaria, HDTMAB, (Sigma, $\geq 98\%$), que actúa como agente de *capping*, 440 μL de ácido oleico (Panreac), que se utiliza para garantizar la dispersión de las partículas en el medio, y 26 mL de escualeno (Sigma, 98%), un disolvente viscoso y de alto punto de ebullición que permite calentar a altas temperaturas manteniendo los reactivos estables en el medio.

Este procedimiento se debe llevar a cabo en atmósfera inerte, por lo que se realiza el montaje correspondiente (ver figura 28) bajo corriente de argón y se conecta la agitación, purgando primeramente el balón de reacción y la disolución con argón durante 30 min. La corriente de argón se mantiene durante las etapas de calentamiento que se describen a continuación: 1 h a 150°C , en la hora siguiente se va incrementando poco a poco la temperatura hasta los 280°C , y, finalmente, se mantiene durante 1 h la temperatura a 295°C .

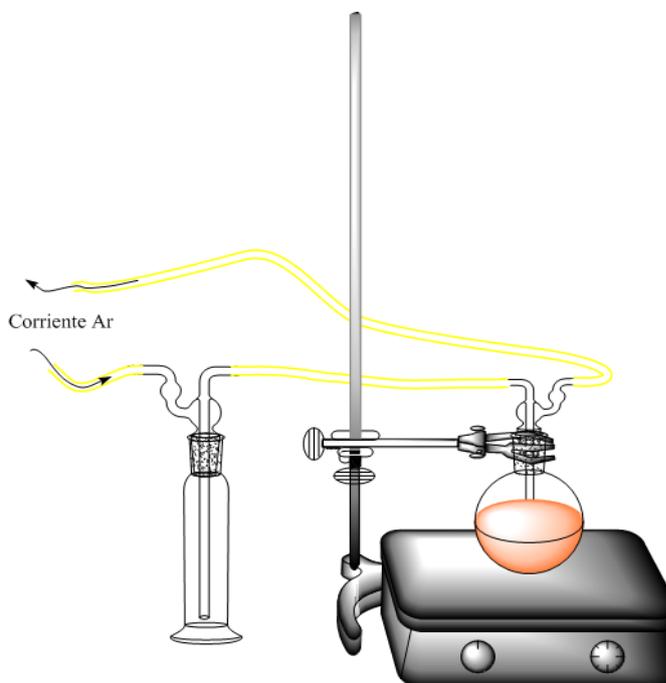


Figura 28. Esquema del montaje llevado a cabo para la realización de la síntesis de Fe_3O_4 en atmósfera inerte.

Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se aísla el producto obtenido mediante centrifugación. Las condiciones de centrifugado son ciclos de 30 min a 5000 rpm. Se realizan 3 lavados con etanol en los mismos términos de centrifugación y se conserva el sólido recuperado en un desecador.

4.2. *Caracterización estructural y morfológica.*⁸⁻¹⁰

4.2.1. *Caracterización estructural.*

4.2.1.1. *Difracción de rayos X de polvo cristalino (DRX).*

La difracción de rayos X de polvo cristalino es una técnica no destructiva que se utiliza para la identificación de las fases cristalinas de los materiales (identificación de la estructura, y control de la pureza y cristalinidad de los productos obtenidos). Además de su empleo para la identificación cualitativa de las fases cristalinas de un material, también se puede extraer información sobre el tamaño de partícula, simetría del cristal, asignación de distancias entre planos atómicos, obtención de parámetros de celda e incluso para la determinación de posiciones atómicas.

Las redes cristalinas, formadas por planos atómicos, regularmente separadas por distancias del orden de Å, funcionan como redes de difracción cuando incide sobre ellas un haz monocromático de rayos X, cuya longitud de onda es del mismo orden de magnitud que las distancias interplanares. Las interferencias constructivas de la radiación difractada dan lugar a los denominados máximos de difracción, que se producen a valores de ángulos $^{\circ}(2\theta)$, característicos para cada material, siendo θ el ángulo que forma la radiación incidente con los planos cristalinos. La conocida ecuación de Bragg relaciona el ángulo de incidencia, θ , con el espaciado interplanar para cada familia de planos cristalográficos, d_{hkl} , y con la longitud de onda empleada, λ .

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda$$

siendo n un número entero.

El patrón de difracción de rayos X de una muestra consiste en una serie de máximos de difracción de diferentes intensidades (I) que se presentan a un determinado ángulo $^\circ(2\theta)$. Cada sólido cristalino tiene un patrón de difracción único, en función de la posición, intensidad y cantidad de máximos de difracción. En la base de datos JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) están recopilados una gran cantidad de patrones de difracción de muy diversas sustancias cristalinas. Los diagramas de difracción experimentales se comparan con esta base de datos, permitiendo la identificación de las fases cristalinas obtenidas.

Para calcular los parámetros de celda de una sustancia que cristaliza en un sistema cúbico, como es la magnetita, se puede utilizar la expresión de la figura 29, que relaciona los espaciados interplanares, d , correspondientes a cada máximo de difracción, con los índices de Miller de los planos que provocan dicho máximo, y con el parámetro de red, a .

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2}$$

Figura 29.⁸ Expresión para el cálculo de los parámetros de red de un sistema cúbico, siendo d la distancia interplanar, a el parámetro de red y h , k y l los índices de Miller que describen un plano cristalino.

En este caso, para hacer los cálculos de los parámetros de red, se ha utilizado el subprograma DICVOL, integrado en el programa FullProf, que calcula los parámetros de red utilizando el mayor número de máximos de difracción y considerando la posibilidad de deformación de la estructura, alejándose de la simetría cúbica. El DICVOL emplea un método, propuesto por

Louër y Louër, cuya estrategia se basa en la variación de unos valores prefijados de parámetros de celda y ángulos entre ejes cristalográficos, hasta ajustarse, mediante mínimos cuadrados, a los valores que coinciden con los datos experimentales.¹²

Otro de los datos que se pueden obtener a partir de un difractograma, como se ha mencionado anteriormente, es el tamaño de partícula. Mediante la ecuación Debye-Scherrer se puede conocer el tamaño de partícula a partir de la anchura de los picos, a media altura.

$$t = \frac{0,9\lambda}{\left(\sqrt{B_M^2 - B_S^2}\right) \cos \theta}$$

donde t es el tamaño de partícula (Å), B_M y B_S representan la anchura de los picos a media altura, en radianes, de la muestra y del patrón estándar, respectivamente, y λ (Å) es la longitud de onda de la radiación X empleada.⁸

En el presente trabajo no se ha llevado a cabo la determinación de tamaños mediante este método, puesto que el equipo ubicado en los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) no está calibrado para realizar estas medidas al no disponer del patrón estándar.

Sin embargo, la simple observación cuantitativa de picos anchos ya da una indicación inequívoca de que se trata de cristales de tamaño nanométrico, y permite establecer comparaciones entre muestras con diferentes anchos de pico. Además, se han llevado a cabo las medidas correspondientes al tamaño de partícula mediante otras técnicas diferentes.

El equipo utilizado para realizar la difracción de rayos X de polvo cristalino es un difractómetro Siemens D5000 (ver figura 30) con radiación de Cu (K_α)= 1,541874 Å, de geometría de Bragg-Brentano y goniómetro de dos

círculos theta/2theta y diámetro de 500 mm. Consta de un monocromador secundario de grafito y un detector centelleo. Este equipo se encuentra disponible en la Unidad de Análisis Estructural (UAE) de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidade da Coruña.



Figura 30^o. Difractómetro D5000 Siemens.

Para realizar las medidas se ha dispuesto la muestra sobre un portamuestras de silicio, que es una placa fina de silicio, cortada en una determinada dirección cristalográfica, que no difracta. Está especialmente indicado para las muestras que pueden presentar contribuciones amorfas, confirmando que los datos que se obtienen en el difractograma se producen únicamente por la muestra a determinar.

Las condiciones de medida fueron: intervalo angular de $10 \leq \theta \leq 80$ y una velocidad de barrido de $1^\circ(2\theta)/\text{min}$ ($0,05^\circ(2\theta)$ de paso cada 3 s).

4.2.1.2. Espectroscopia infrarroja (IR).

La espectroscopia de infrarrojos o espectroscopia infrarroja es una técnica de caracterización utilizada para la identificación de bandas de absorción que se producen

por la diferente vibración de los enlaces que forman un compuesto.

En el método descrito para la síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 con morfología modificada se han utilizado agentes surfactantes, moléculas orgánicas como el ácido L-aspártico y el HDTMAB, por lo que se realizan espectros de absorción IR de las muestras sintetizadas por este método para comprobar que éstos no han quedado adsorbidos en la superficie de las nanopartículas, ya que se trata de sustancias no cristalinas, que no van a ser observadas mediante difracción de rayos X de polvo cristalino.

El equipo empleado para realizar los espectros IR es un espectrofotómetro de IR medio (400 a 4000 cm^{-1}) Bruker VECTOR 22 (ver figura 31), disponiendo la muestra en una pastilla de KBr.



Figura 31^o. Espectrofotómetro de IR medio BRUKER VECTOR 22.

Este equipo está disponible en la Unidad de Espectroscopia Molecular (UEM) de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidade da Coruña.

4.2.1.3. *Análisis termogravimétrico (ATG).*

El análisis termogravimétrico o termogravimetría es una técnica empleada para determinar la variación en la masa de una muestra al ser sometida a un programa de temperaturas bajo atmósfera controlada. La pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura aporta información sobre la estabilidad térmica y composición de una muestra.

En la obtención de las nanopartículas sintetizadas con surfactantes, y de las recubiertas con óxido de silicio mediante el uso de TEOS, se desconoce si el uso de reactivos orgánicos durante la síntesis propicia la adsorción de materia orgánica residual en la superficie de las partículas. Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico para obtener información sobre el comportamiento de las partículas frente a la temperatura y comprobar si existe materia orgánica adsorbida en la superficie de los productos.

El equipo empleado es un analizador simultáneo ATG-ATD, modelo SDT2960 (ver figura 32), perteneciente a la casa comercial ThermalAnalysis, y disponible en la Unidad de Espectroscopia Molecular (UEM) de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidade da Coruña.



Figura 32^o. Analizador simultáneo ATG-ATD ThermalAnalysis SDT2960.

Las condiciones de medida se establecieron bajo atmósfera inerte de nitrógeno, mediante análisis dinámico, calentando las muestras empleando un programa de temperatura que incrementa 5°C cada minuto. Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta los 700°C, en el caso del Fe₃O₄, y hasta los 900°C, en el caso de una de las muestras preparadas con surfactante y de la muestra recubierta con SiO₂.

4.2.2. Caracterización morfológica.

4.2.2.1. Microscopia electrónica de transmisión (MET).

La microscopia electrónica de transmisión permite observar, con buena resolución, partículas que se sitúan en el rango de tamaños desde los pocos nanómetros hasta 1 ó 2 micrómetros. El microscopio electrónico de transmisión irradia una muestra con un haz acelerado de electrones y emplea la transmisión/dispersión de éstos para formar imágenes. Esta técnica proporciona información local sobre el tamaño, homogeneidad y morfología de las muestras.

A través de las imágenes obtenidas por el equipo emplazado en la Unidad de Microscopia (UM) de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidade da Coruña, modelo JEOL JEM 1010 (ver figura 33), se pudo estudiar el tamaño y morfología de las partículas sintetizadas.



Figura 33⁹. Microscopio electrónico de transmisión, JEOL JEM 1010.

Las muestras, dispersadas en isopropanol con ayuda de agitación ultrasónica, se depositaron sobre una rejilla de cobre cubierta por una película de polivinilformol y sombreada con una capa fina de carbono.³

4.2.2.2. *Análisis de tamaño de partícula mediante dispersión de luz dinámica (Dynamic Light Scattering, DLS).*

El analizador de tamaño de partícula (Particle Size Analyzer) es un equipo automático para la determinación de tamaños de partícula de muestras en suspensión o disoluciones de macromoléculas, pudiendo realizar mediciones en el rango de 2 nm a 3 μm . Además de facilitar el tamaño promedio de partícula o agregados, ofrece información sobre la dispersión de tamaños en la muestra.

El fundamento de este equipo se basa en la utilización de un haz láser que impacta sobre una suspensión de partículas y se dispersa, corrigiendo las fluctuaciones debidas al movimiento de las partículas en suspensión, movimientos Brownianos, a través de un correlador, y recogiendo la información, de forma hidrodinámica, mediante un detector que envía los datos a un ordenador y los procesa a través de un software específico.

Se ha utilizado el equipo 90Plus/BI-MAS, Multi Angle Particle Sizing Option (ver figura 34), de la casa comercial Brookhaven Instruments Corporation, que pertenece al grupo de Química del Estado Sólido, y está ubicado en el Laboratorio de Inorgánica del área de Química Fundamental de la Facultad de Ciencias de la Universidade da Coruña.

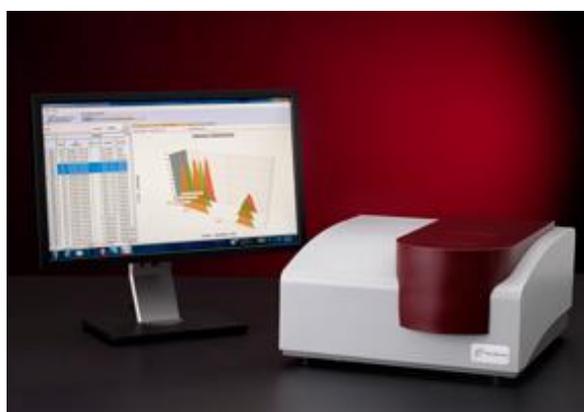


Figura 34¹⁴. *Analizador de tamaño de partícula 90Plus/BI-MAS.*

Debido a la susceptibilidad de este equipo a la dispersión del haz láser ocasionada por pequeñas partículas en suspensión, se debe filtrar el disolvente utilizado para la dispersión de las muestras mediante unos filtros de tamaño de poro específico (0,45 μm). El disolvente a utilizar es agua Milli-Q, con la que se establece la línea base. En el software se indican los siguientes parámetros: número de ciclos, temperatura, líquido, ángulo de detección, longitud de onda (automáticamente), duración de los ciclos, índice de refracción de la muestra y forma de las partículas.

La preparación de las muestras consiste en la suspensión de éstas en el disolvente previamente filtrado, mediante agitación ultrasónica durante 15 min, la introducción de las muestras suspendidas en cubetas de plástico y un tiempo de reposo de 10-15 min dentro del equipo antes de la medida para minimizar las fluctuaciones debidas al movimiento Browniano de las partículas en suspensión y a las corrientes parásitas que se pueden producir dentro del equipo.

4.3. Referencias bibliográficas.

- [1] N. Pinna, S. Grancharov, P. Beato, P. Bonville, M. Antonietti, M. Niederberger, *Chem. Mater.* **17**, 3044-3049 (2005).
- [2] S. Yáñez-Vilar, M. Sánchez-Andújar, S. Castro-García, J. Mira, J. Rivas, M.A. Señarís-Rodríguez, *Bol. Soc. Esp. Ceram.* **49**, **1**, 81-88 (2010).
- [3] S. Yáñez-Vilar, Tesis Doctoral “*Materiales con alta constante dieléctrica, multiferroicos magnetoeléctricos y magnetodieléctricos*”, Universidade da Coruña (2009).
- [4] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62 (1968).
- [5] L. Li, Y. Yang, J. Ding, J. Xue, *Chem. Mater.* **22**, 3183-3191 (2010).

- [6] X. Qu, G. Zhou, Q. Yao, S. Fu, *J. Phys. Chem. C* **114**, **1**, 284-289 (2010).
- [7] A. Shavel, B. Rodríguez-González, J. Pacifico, M. Spasova, M. Farle, L. M. Liz-Marzán, *Chem. Mater.* **21**, 1326–1332 (2009).
- [8] S. E. Dann, “*Reactions and Characterization of Solids*”, Royal Society of Chemistry (2000).
- [9] Web de los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI), de la Universidade da Coruña: <https://www.sai.udc.es/> (14/07/13)
- [10] “*Instruction Manual for 90Plus/BI-MAS: Multi Angle Particle Sizing Option Operation Manual*”, Brookhaven Instruments Corporation.
- [11] Web de la casa comercial Brookhaven Instruments Corporation: http://www.brookhaveninstruments.com/products/particle_sizing/p_PS_90Plus.html (14/07/13)
- [12] J Rius, J. F. Piniella, C. Miravittles, “*Caracterización de materiales: Avances teóricos y experimentales de la metodología de la difracción*”, p.149, CSIC, (1992) http://books.google.es/books?id=JcFSh02TfsIC&lpg=PA149&ots=M5HK_jvrkM&dq=base%20programa%20dicvol%20indexacion&hl=es&pg=PA149#v=onepage&q=base%20programa%20dicvol%20indexacion&f=false (16/07/13)

5. Resultados y discusión.

5. Resultados.

5.1. Caracterización estructural.

5.1.1. Difracción de rayos X de polvo cristalino (XRD).

Se llevó a cabo la representación, estudio y comparación (entre ellos y con los patrones de difracción) de los difractogramas obtenidos mediante difracción de rayos X de polvo cristalino mediante el programa *Match!*⁴.

5.1.1.1. Fe_3O_4 solvotermal.

En el difractograma experimental de la muestra de Fe_3O_4 (ver figura 35), producto obtenido mediante síntesis solvotermal, se observa que los picos muestran cierta anchura, por lo que se deduce que la muestra, además de ser cristalina, está compuesta por partículas de muy pequeño tamaño.

Los ángulos $^\circ(2\theta)$, y por tanto el valor del desplazamiento d , de todos los máximos de difracción coinciden con los del patrón de Fe_3O_4 de la base de datos (ver figura 35), por lo que el producto obtenido es magnetita y no presenta impurezas de otras fases.

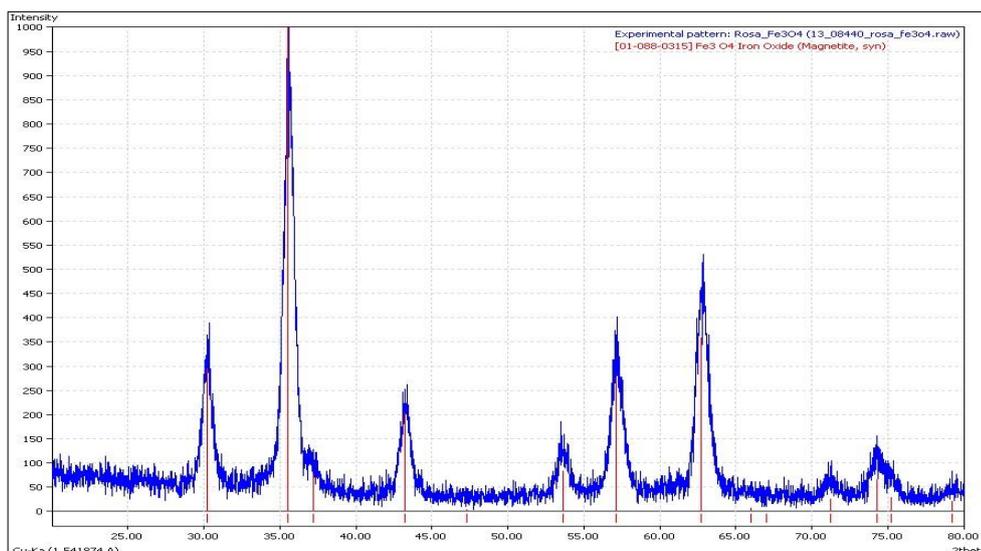


Figura 35. Difractograma experimental de Fe_3O_4 comparado con el patrón de difracción de la base de datos del programa *Match!*.

El parámetro de celda obtenido mediante el programa DICVOL es $a= 8,369(1) \text{ \AA}$, y, por consiguiente, un volumen de $586,29 \text{ \AA}^3$ ($a_{\text{patrón}}=8,396 \text{ \AA}$).

5.1.1.2. $Fe_3O_4@SiO_2$.

En la representación del difractograma experimental de $Fe_3O_4@SiO_2$ (ver figura 36), se observa que los máximos de difracción se corresponden con los de un patrón Fe_3O_4 . Además, se observa un incremento en la línea de fondo, o de *background*, presentando una elevación característica en la región de bajos ángulos, entre 20 y $25^\circ(2\theta)$, lo que evidencia la presencia de materia amorfa, y que puede atribuirse a óxido de silicio amorfo.

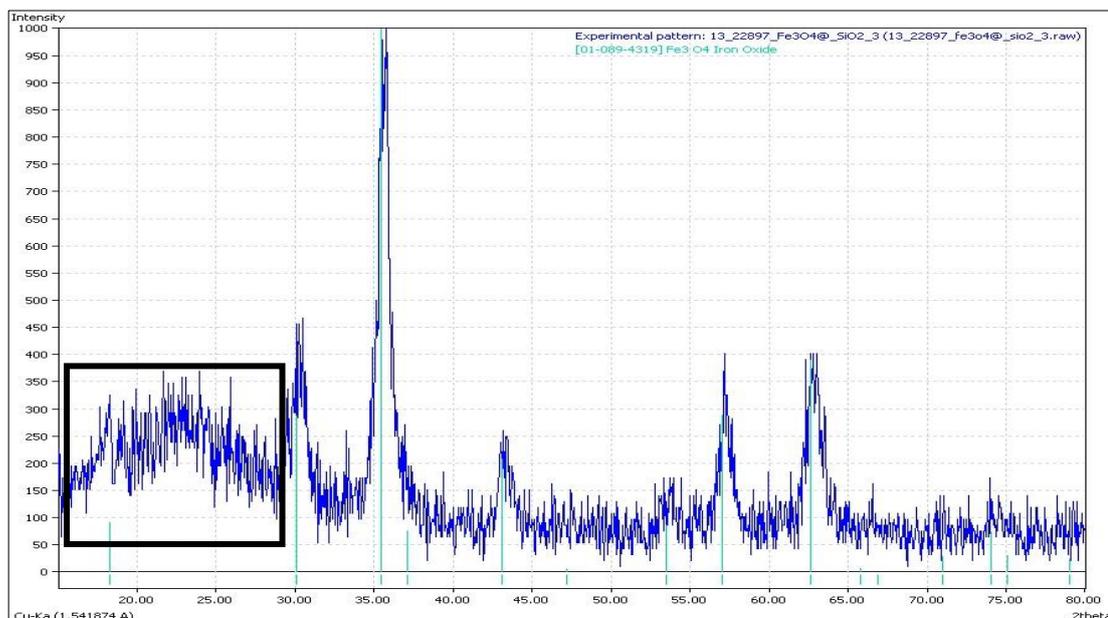


Figura 36. Difractograma experimental de $Fe_3O_4@SiO_2$ comparado con el patrón de difracción de la base de datos del programa Match!.

5.1.1.3. Fe_3O_4 con morfología modificada.

5.1.1.3.1. Utilizando ácido oleico.

En el difractograma obtenido para la muestra de Fe_3O_4 con ácido oleico como agente surfactante (ver figura 37) se observa una correspondencia de los máximos de difracción con los recogidos en la base de datos para la magnetita, sin presentar evidencias de impurezas.

También se puede apreciar un estrechamiento de los picos, comparado con el difractograma experimental del Fe_3O_4 solvotermal, que refleja un mayor tamaño de partícula.

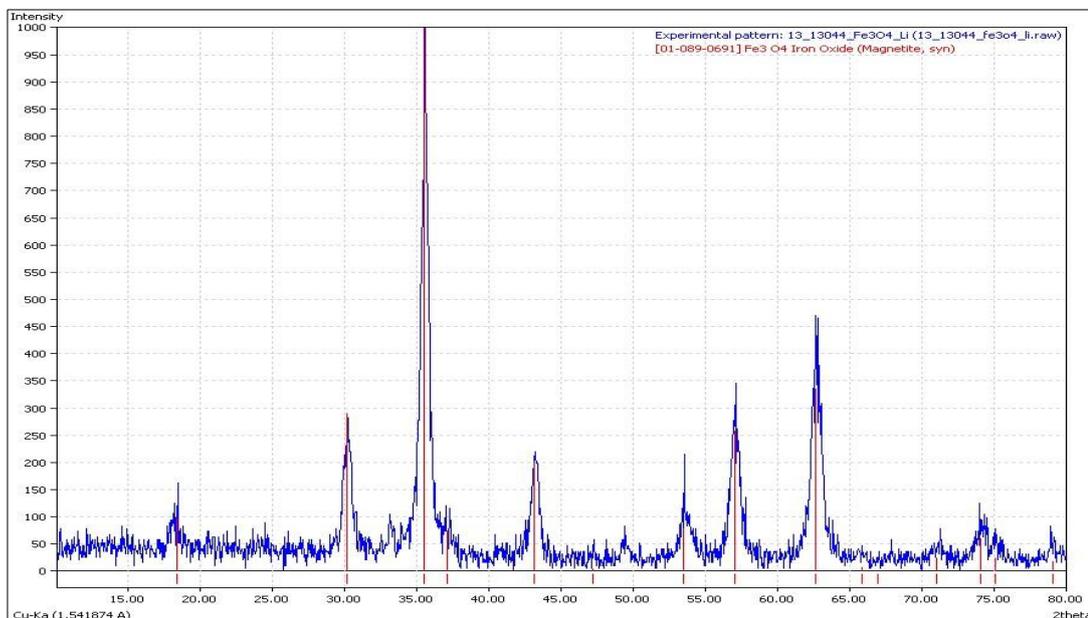


Figura 37. Difractograma experimental de Fe_3O_4 utilizando ácido oleico como agente surfactante, comparado con el patrón de difracción de la base de datos del programa Match!.

Mediante el programa DICVOL se obtiene un valor de a de $8,383(4) \text{ \AA}$ para el producto sintetizado, y un volumen de $589,26 \text{ \AA}^3$ ($a_{\text{patrón}}=8.396 \text{ \AA}$).

5.1.1.3.2. Utilizando ácido L-aspártico.

En el difractograma correspondiente a la muestra de Fe_3O_4 sintetizada con ácido L-aspártico como agente surfactante (ver figura 38), se observa la coincidencia en los máximos de difracción con los que figuran en la base de datos para el Fe_3O_4 puro, por lo que se deduce que se ha conseguido una fase cristalina y que no presenta impurezas.

La aparición de una mayor cantidad de ruido y el ensanchamiento de los picos indican la presencia de partículas de tamaño nanométrico.

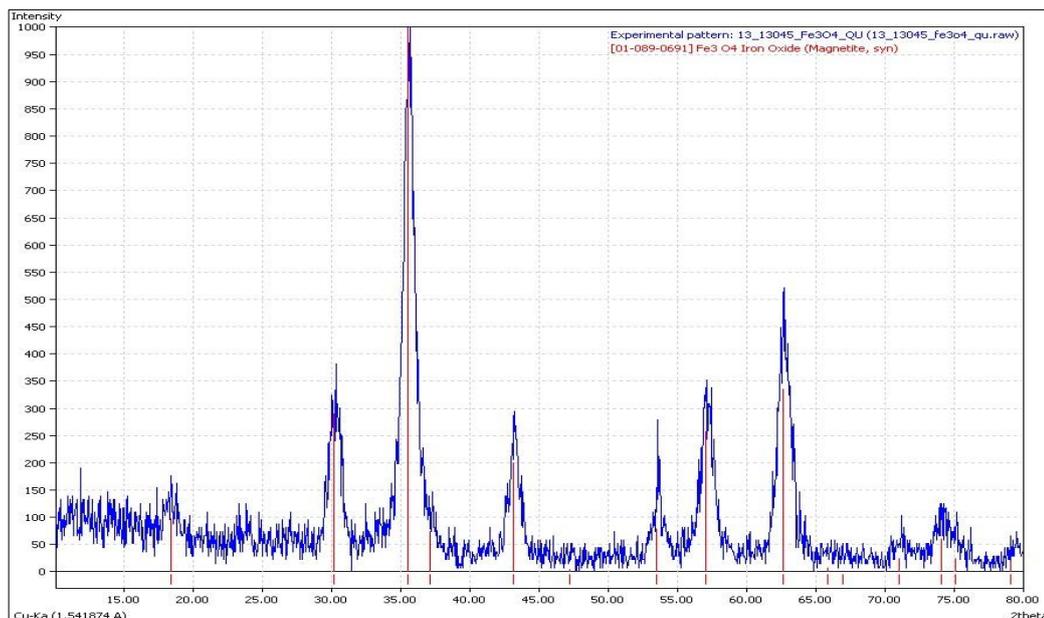


Figura 38. Difractograma experimental de Fe_3O_4 utilizando ácido L-aspártico como agente surfactante, comparado con el patrón de difracción de la base de datos del programa Match!.

Mediante el programa DICVOL se ha obtenido un valor de a de $8,371(2) \text{ \AA}$ para el producto sintetizado, y un volumen de $586,72 \text{ \AA}^3$ ($a_{\text{patrón}} = 8,396 \text{ \AA}$).

5.1.1.3.3. Utilizando una amina cuaternaria.

En el difractograma elaborado para la muestra de Fe_3O_4 utilizando el HDTMAB durante la síntesis como agente surfactante (ver figura 39), se contempla una concordancia entre los máximos de difracción del patrón que figura en la base de datos y el difractograma experimental, por lo que la fase corresponde a la magnetita pura, sin evidencia de impurezas. También se observa un aumento de ruido y un ligero ensanchamiento de los picos, ocasionados por la presencia de partículas de tamaño nanométrico.

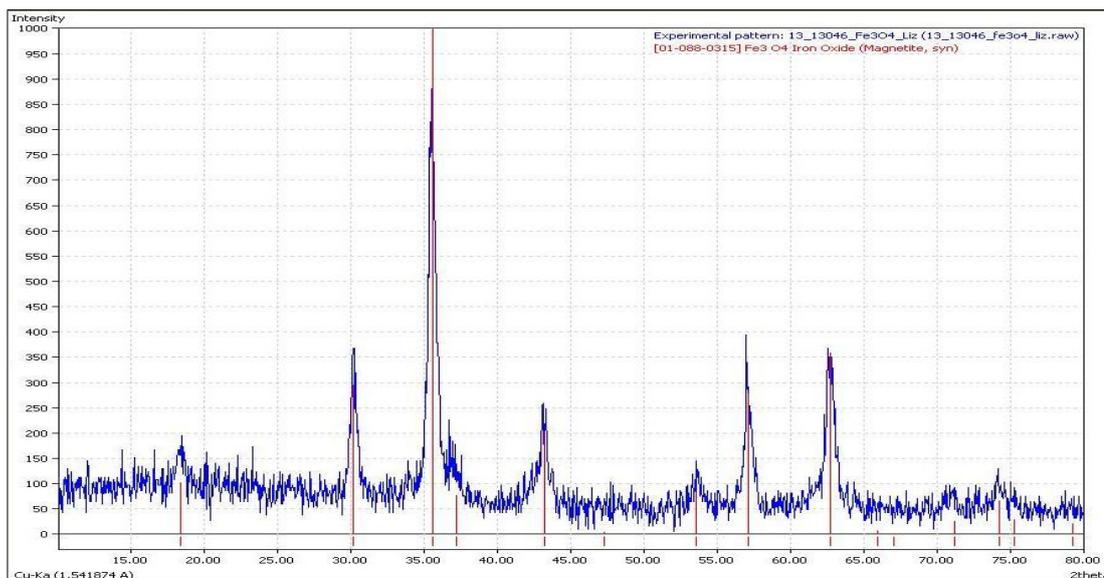


Figura 39. Difractograma experimental de Fe_3O_4 utilizando una amina cuaternaria como agente surfactante, comparado con el patrón de difracción de la base de datos del programa Match!.

Mediante el programa DICVOL se ha determinado el valor de a correspondiente al parámetro de celda, siendo este valor $8,389(5) \text{ \AA}$, y presentando un volumen de $590,56 \text{ \AA}^3$ ($a_{\text{patrón}} = 8,396 \text{ \AA}$).

La representación conjunta de los difractogramas obtenidos mediante difracción de rayos X de polvo cristalino permite visualizar de manera general la obtención de las fases puras de los productos sintetizados, formándose en todos los casos Fe_3O_4 con sus correspondientes máximos de difracción (ver figura 40).

En una representación en detalle (ver figura 41) de uno de los máximos que se produce durante el estudio de la difracción de los productos sintetizados, se puede apreciar que la muestra de mayor tamaño de partícula, es decir, con el pico más estrecho, es la correspondiente al Fe_3O_4 utilizando una amina cuaternaria como agente surfactante. El segundo producto de mayor dimensión es el Fe_3O_4 que utiliza el ácido oleico como agente de *capping*. Respecto a los siguientes productos, en

orden de mayor a menor tamaño de partícula, son el Fe_3O_4 solvotermal, y el Fe_3O_4 con ácido L-aspártico.

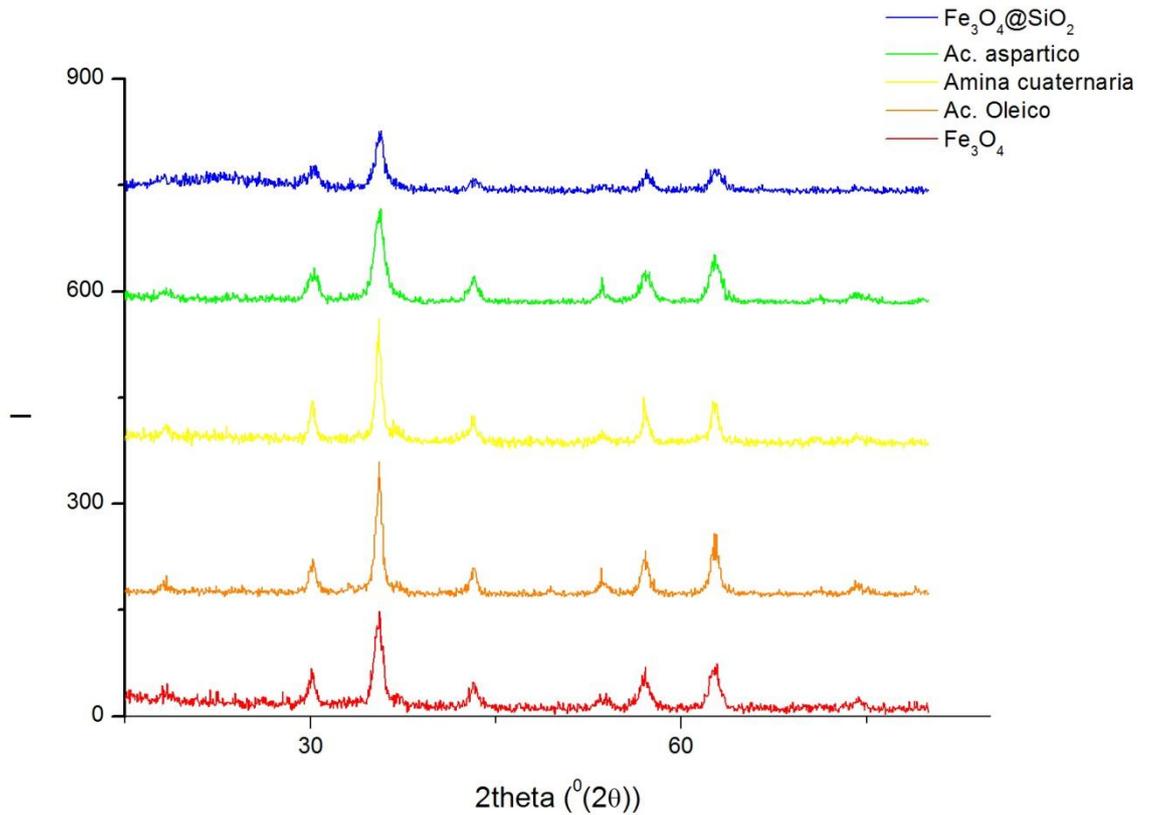


Figura 40. Difractogramas experimentales de los productos obtenidos por síntesis solvotermal (Fe_3O_4), con surfactantes (Fe_3O_4 utilizando ácido oleico, Fe_3O_4 utilizando una amina cuaternaria-HDTMAB- y Fe_3O_4 utilizando ácido L-aspártico), y del nanocomposite de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$.

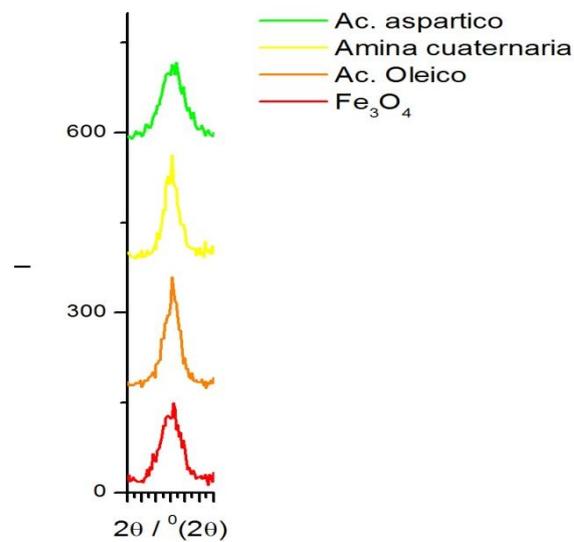


Figura 41. Detalle de un máximo de difracción de la representación de los difractogramas experimentales de los productos obtenidos.

5.1.2. Espectroscopia infrarroja (IR).¹⁻³

En la síntesis de las partículas de Fe_3O_4 con modificación de su morfología, los agentes surfactantes pueden quedar adsorbidos en la superficie de éstas, por lo que se realiza el espectro de IR de dos muestras, una correspondiente al ácido L-aspartico como agente de *capping*, y otra, al uso de la amina cuaternaria HDTMAB que, debido al empleo de un disolvente de gran viscosidad en su síntesis, el escualeno, tiene mayor probabilidad de presentar materia orgánica en la superficie de las partículas.

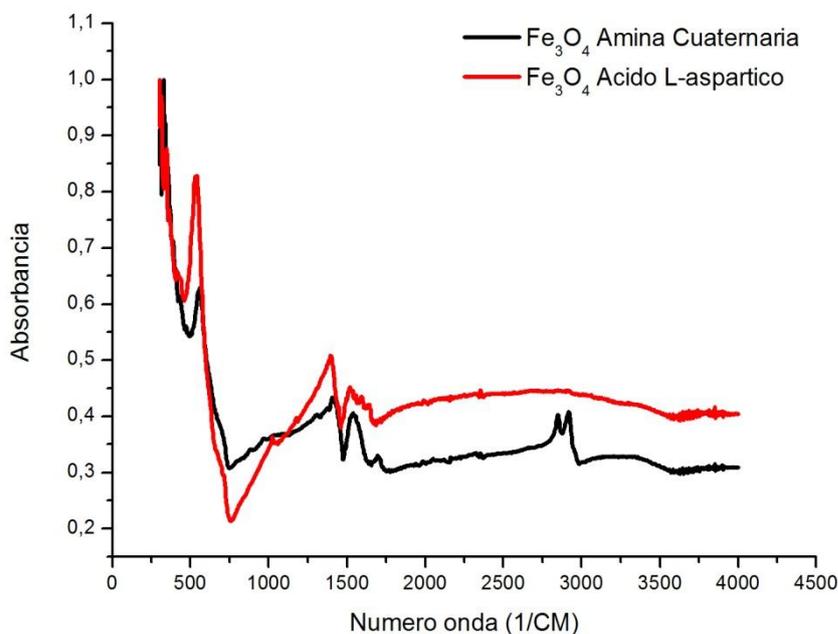


Figura 42. Representación conjunta de los espectros IR obtenidos para las muestras sintetizadas con el empleo de agentes surfactantes en el medio de reacción.

Se utilizan los espectros IR, en absorbancia, de las especies implicadas en la síntesis (ácido oleico, ácido L-aspartico, escualeno y alcohol bencílico) para comprobar si están presentes en el producto obtenido (ver figura 43).

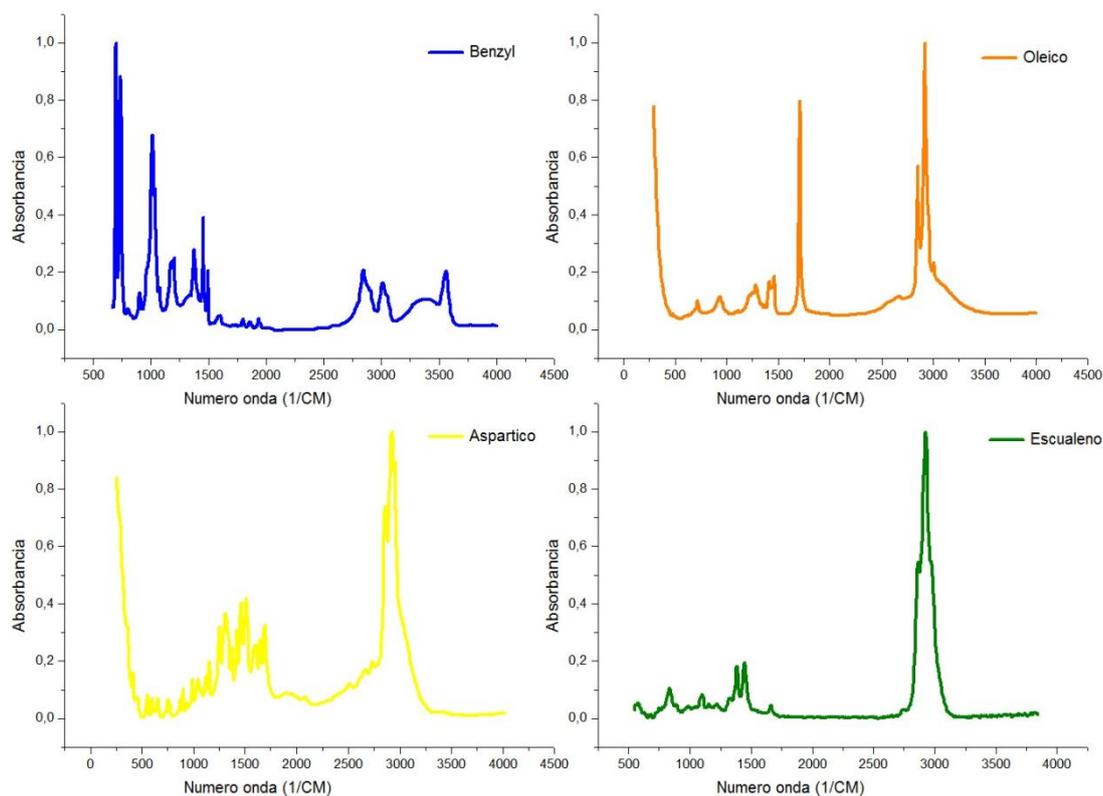


Figura 43. Representación de los espectros IR normalizados de las sustancias implicadas en la síntesis de los productos.¹

En la representación conjunta de los espectros IR de los productos sintetizados (ver figura 42) se observa la concordancia entre ellos de 2 bandas y una banda exclusiva en la muestra de Fe_3O_4 utilizando una amina cuaternaria como agente de *capping*.

La banda común a los productos que aparece a menor número de onda, en torno a 500 cm^{-1} , se corresponde con la banda de vibración de Fe-O en posiciones tetraédricas y octaédricas^{2,3}, mientras que la banda que se produce de manera exclusiva en el Fe_3O_4 utilizando la amina cuaternaria y se presenta en torno a 2800 cm^{-1} , indica la existencia en el medio de alguna de las especies utilizadas durante la síntesis, pudiendo deberse tanto al ácido oleico como al escualeno.

La banda de diferente contorno, pero que se presenta a aproximadamente 1500 cm^{-1} en los dos espectros IR de los productos, puede ser debida al disolvente utilizado (en el caso de

la síntesis utilizando ácido L-aspártico como agente surfactante, tanto el alcohol bencílico como el ácido aspártico presentan bandas de vibración en ese rango de valores, pero al no presentar la banda de vibración a aproximadamente 2800 cm^{-1} , se puede descartar la presencia del ácido L-aspártico en el medio, es decir, la banda puede ser debida al alcohol bencílico; en el caso de la síntesis que utiliza la amina cuaternaria como agente de *capping*, el escualeno y el ácido oleico también presentan bandas, de menor absorbancia que en el anterior producto, en ese intervalo, aunque la ausencia de una de las bandas de mayor absorbancia del oleico en torno a los 1700 cm^{-1} descarta la posibilidad de la presencia de éste en el medio, por lo que la sustancia que podría estar adsorbida en la superficie de las partículas es seguramente el escualeno).

Por lo tanto, mediante espectroscopia de infrarrojo (IR), se ha podido comprobar la presencia en la superficie de las nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas, de sustancias implicadas en la síntesis de éstas. En el caso de las nanopartículas de Fe_3O_4 que utilizan una amina cuaternaria como agente surfactante, se pueden relacionar las bandas presentes a aproximadamente 1500 cm^{-1} y a 2800 cm^{-1} con el escualeno, y en el caso de las nanopartículas de Fe_3O_4 que utilizan ácido L-aspártico como agente surfactante, se comprueba que el agente de *capping* no está adsorbido en la superficie de éstas, sino que la banda a 1500 cm^{-1} se puede relacionar con la presencia de alcohol bencílico, el disolvente.

5.1.3. Análisis termogravimétrico (ATG).

Se han realizado tres termogramas, correspondientes a la muestra de Fe_3O_4 solvotermal, al Fe_3O_4 con recubrimiento de óxido de silicio ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$) y al Fe_3O_4 utilizando una amina cuaternaria como agente surfactante.

A la vista de los resultados obtenidos para los termogramas realizados (ver figura 44 y 45), se puede apreciar un comportamiento parejo de las muestras de Fe_3O_4 solvotermal y de la correspondiente al *nanocomposite* $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, hasta

700°C, aunque este último presenta una pérdida de masa antes de 100°C ligeramente mayor. La curvatura que se produce en la representación de estas dos muestras refleja una pérdida de masa de aproximadamente un 15% a partir de 100°C.

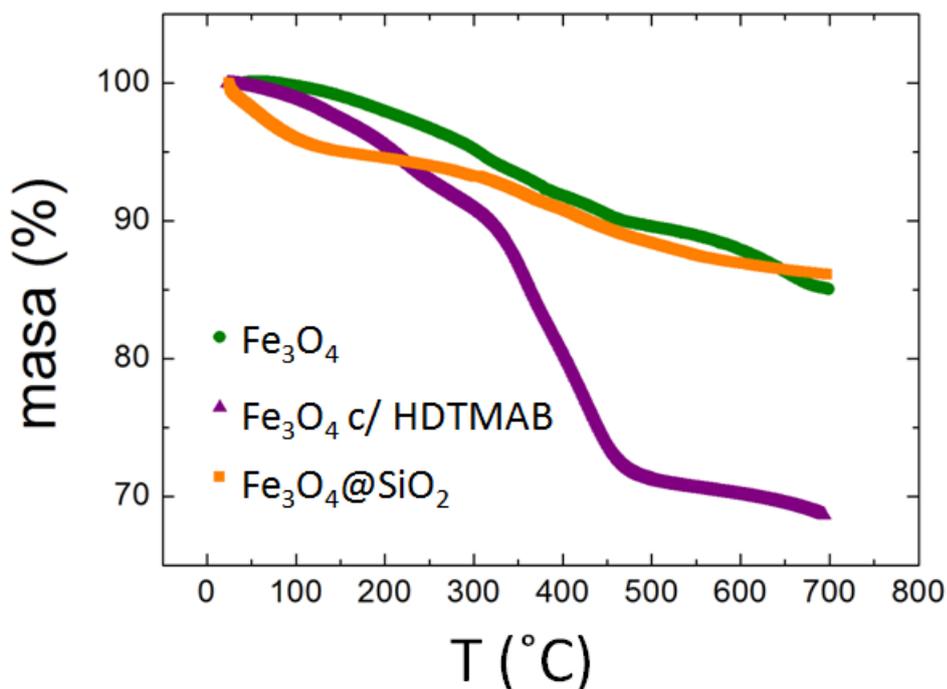


Figura 44. Representación conjunta de los termogramas obtenidos para los productos de síntesis solvotermal (Fe_3O_4), con empleo de una amina cuaternaria como agente surfactante (Fe_3O_4 c/HDTMAB), y con recubrimiento de óxido de silicio ($Fe_3O_4@SiO_2$).

Al comparar el comportamiento de las dos muestras anteriormente citadas con la muestra de Fe_3O_4 utilizando HDTMAB como agente surfactante (ver figura 45), se aprecia un comportamiento diferente frente al calentamiento. La pérdida de masa se produce desde la temperatura ambiente, como en las muestras anteriores, pero la primera variación se encuentra a partir de 200°C, donde se produce una pérdida de masa de aproximadamente un 25% (un 30% desde el inicio del tratamiento), sufriendo un gran salto en el intervalo de 250 hasta 450°C. Esta pérdida de masa es característica de la descomposición de restos de materia orgánica, lo que indica que la muestra de Fe_3O_4 utilizando HDTMAB contenía parte de los reactivos orgánicos entre las partículas de magnetita.

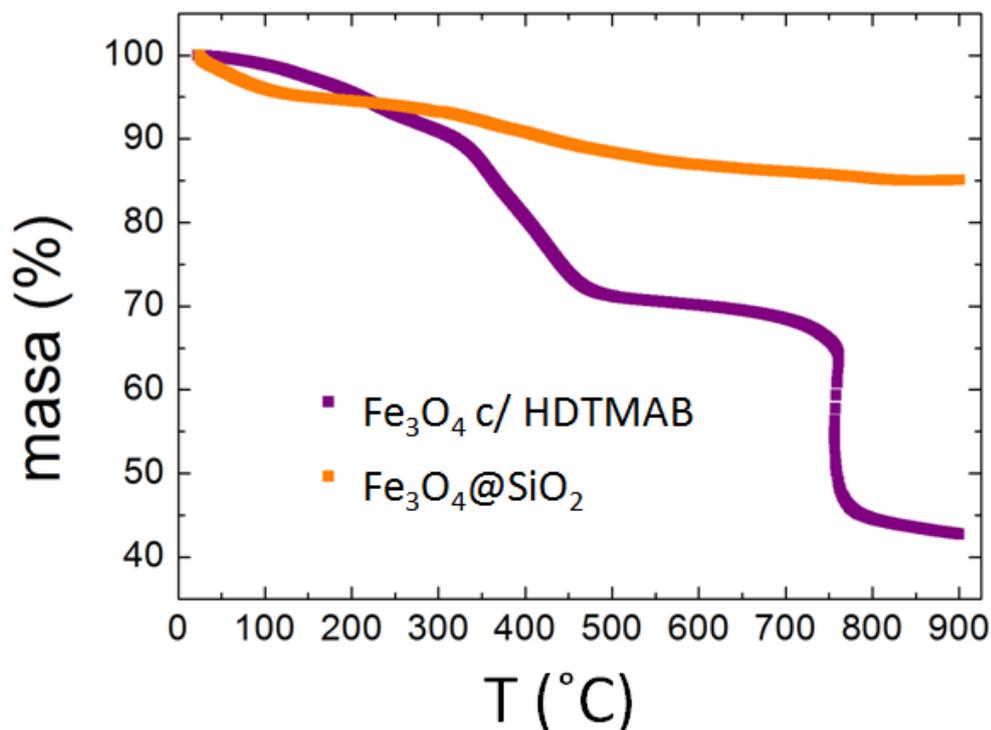


Figura 45. Representación conjunta de los termogramas obtenidos para las muestras de síntesis mediante empleo de agente surfactante (Fe_3O_4 c/HDTMAB) y con recubrimiento de óxido de silicio ($Fe_3O_4@SiO_2$) hasta $900^\circ C$.

A partir de $400^\circ C$, la muestra retoma la curvatura exhibida en los dos casos anteriores, para volver a producirse un gran salto ocasionado por una pérdida de masa de aproximadamente un 30% a partir de $750^\circ C$.

5.1.3.1. Análisis de los resultados obtenidos por ATG mediante difracción de rayos X de polvo cristalino.

El análisis termogravimétrico proporciona información sobre el comportamiento de una muestra frente a un tratamiento térmico, pero para complementar el estudio de los resultados obtenidos son necesarias otras técnicas de caracterización, como es la difracción de rayos X de polvo cristalino de los productos resultantes tras distintas fases del calentamiento.

Tras haber sometido las muestras al análisis termogravimétrico, se realizan sus respectivos difractogramas.

En el difractograma obtenido para la muestra de Fe_3O_4 solvotermal calentada hasta 700°C (ver figura 46) se observa una correspondencia de los máximos de difracción con los patrones de difracción recogidos en la base de datos para la magnetita y la wüstita, FeO , por lo que se deduce que el hierro(III) contenido en la magnetita se ha reducido a hierro(II). Considerando la intensidad de los máximos de difracción se puede observar la presencia mayoritaria de la magnetita, apareciendo la wüstita como impureza.

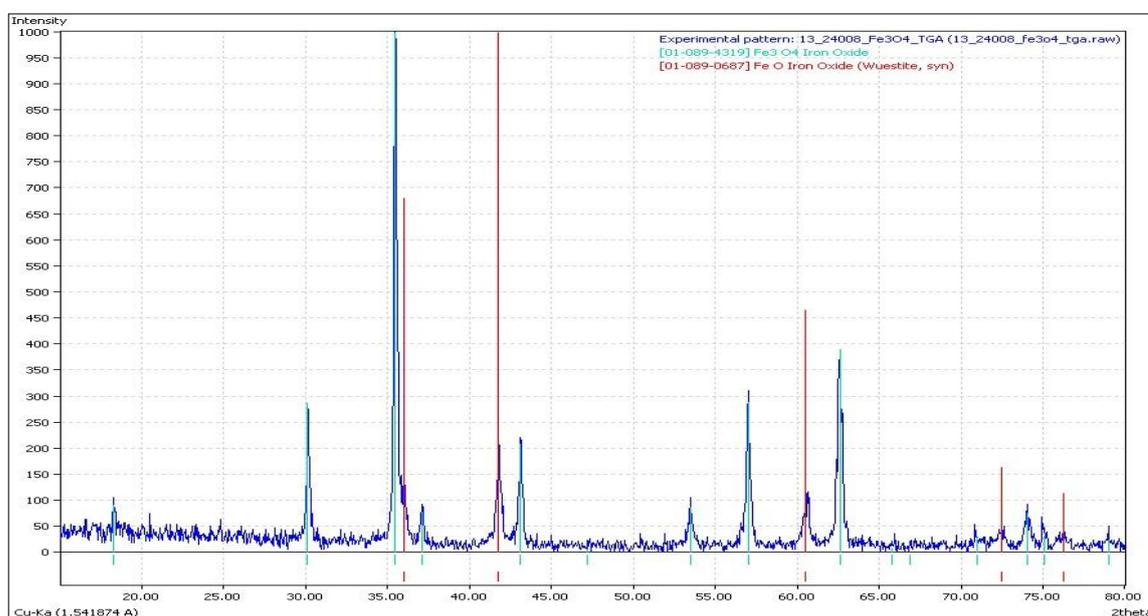


Figura 46. Difractograma experimental de Fe_3O_4 tras haber sido sometido a tratamiento térmico, comparado con los difractogramas de difracción de la base de datos del programa Match!.

En el difractograma correspondiente al *nanocomposite* de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ (ver figura 47) se contempla la correspondencia de los máximos de difracción con la fase recogida en la base de datos para la magnetita, aunque el incremento del *background*, característico de la presencia de materia amorfa, dificulta la identificación de las fases, pudiendo presentar impurezas, camufladas por debajo de la línea base. El aumento de la intensidad de la *banda* a ángulos bajos $<40^\circ(2\theta)$ se puede atribuir a que el calentamiento ha favorecido el ordenamiento cristalino del recubrimiento de SiO_2 que, sin llegar a ser

completamente cristalino, sí que es menos amorfo que antes del análisis termogravimétrico.

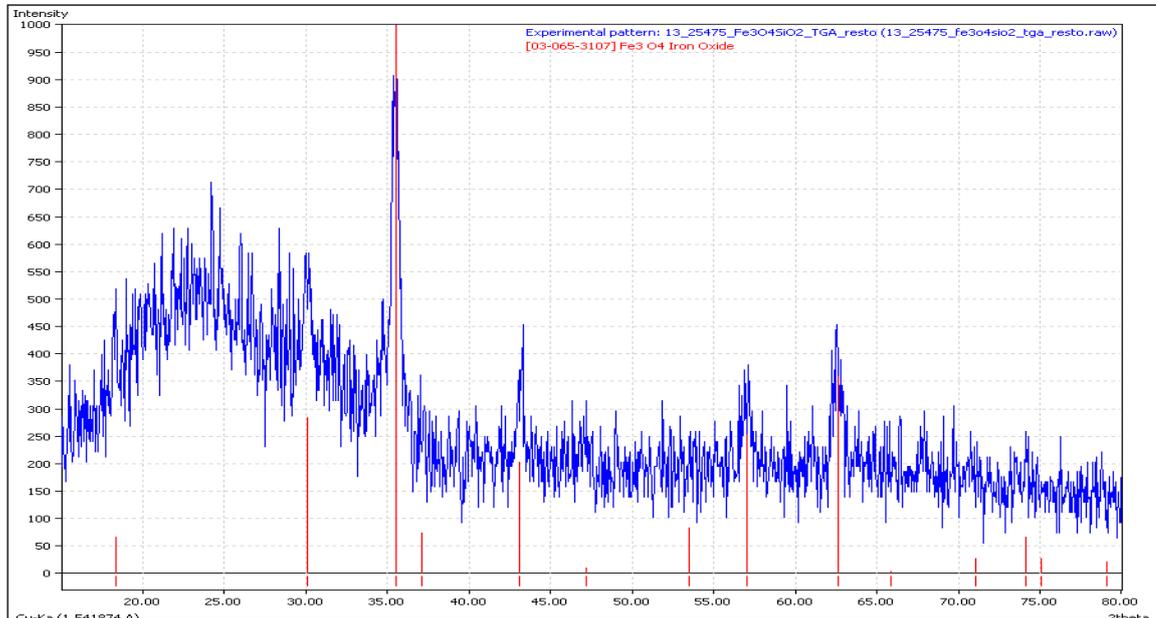


Figura 47. Difractograma experimental para la muestra del nanocomposite $Fe_3O_4@SiO_2$ tras haber sido sometido a un análisis termogravimétrico, comparado con la base de datos del programa Match!.

En lo referente al difractograma de la muestra de Fe_3O_4 utilizando una amina cuaternaria como agente surfactante (ver figura 48), tras haber realizado el análisis termogravimétrico hasta los $900^\circ C$, se observa la correspondencia de los máximos de difracción con los difractogramas recogidos en la base de datos para la magnetita y el hierro metálico, produciéndose la reducción de hierro(III) y hierro(II) de la magnetita a hierro metálico. La baja intensidad de los picos correspondientes a la magnetita refleja una presencia mínima de ésta, correspondiendo casi toda la muestra al hierro metálico.

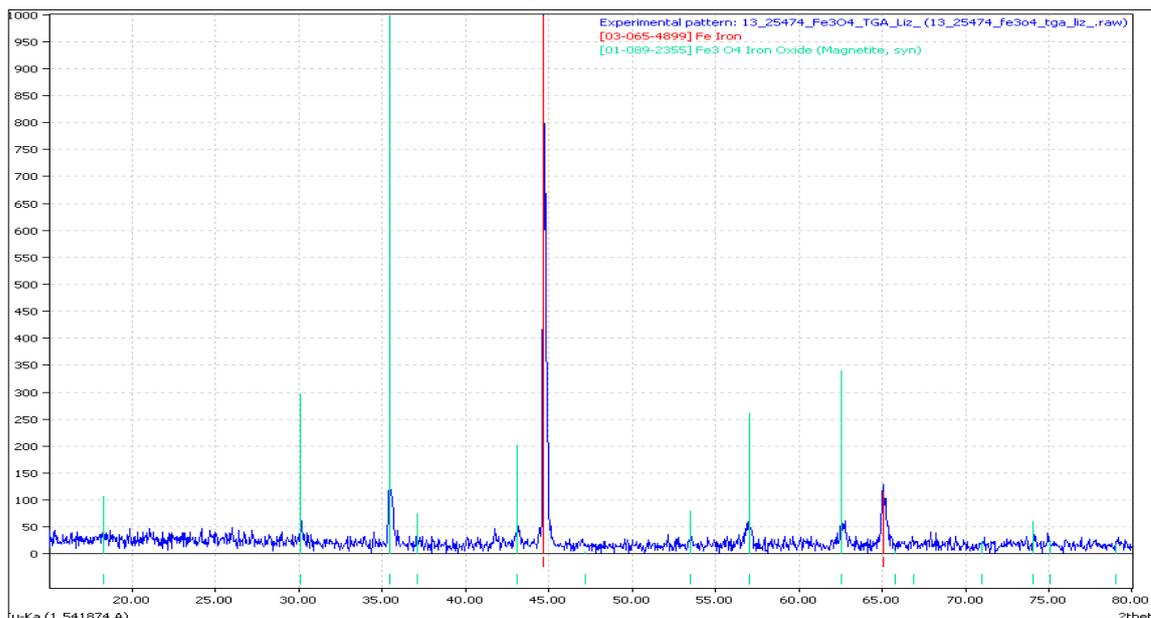


Figura 48. Difractograma experimental de Fe_3O_4 con empleo de HDTMAB como agente surfactante tras haberse sometido a análisis termogravimétrico, comparado con la base de datos del programa Match!.

Por consiguiente, a la vista de los resultados obtenidos mediante análisis termogravimétrico (ATG), contrastado con difracción de rayos X de polvo cristalino (DRX), se pueden apreciar los siguientes hechos:

- En el caso del Fe_3O_4 solvotermal, se observa una pérdida de aproximadamente el 15% de masa hasta 700°C, que indica una mínima presencia de materia orgánica adsorbida en la superficie de las nanopartículas (puede ser debida a los subproductos originados en la condensación aldólica del alcohol bencílico), y la pérdida de oxígenos al producirse la reducción parcial de magnetita a wüstita, presente como impureza en el difractograma experimental.
- En el caso del Fe_3O_4 utilizando una amina cuaternaria como agente surfactante se observan dos grandes pérdidas en el termograma, realizado hasta 900°C: la primera, de aproximadamente un 30% en masa, hasta 450°C, ocasionada fundamentalmente

- En lo referente a la muestra de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ tratada hasta 900°C , se observa una pérdida moderada de masa de aproximadamente un 15%, fundamentalmente ocasionada por la eliminación de agua adsorbida en la superficie de la muestra (la pérdida se produce antes de 100°C), y una posible pérdida de materia orgánica, también retenida en la superficie del *composite*. Tras esta observación se puede confirmar que la existencia del recubrimiento de sílice, estable a temperaturas inferiores a 1400°C , protege las nanopartículas de Fe_3O_4 frente a la reducción a temperaturas elevadas (superiores a 700°C), a las que se ha visto que la muestra no recubierta es muy inestable.

5.2. Caracterización morfológica.

5.2.1. Microscopia electrónica de transmisión (MET).

Gracias a las imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de transmisión se pudo comprobar la forma de las partículas de los productos sintetizados y la homogeneidad de éstas, además de realizarse mediciones de su tamaño a través de un software específico, AnalySIS (Olympus), que se encuentra disponible en el ordenador acoplado al microscopio utilizado de la Unidad de Microscopia de los SAI.

Para determinar el tamaño de partícula de las muestras se ha realizado el promedio de las medidas llevadas a cabo mediante el software anteriormente citado. Se han recogido aproximadamente 40 medidas para cada muestra, dependiendo de las condiciones en las que se encontraban las muestras.

5.2.1.1. Fe_3O_4 solvotermal.

Las imágenes obtenidas para la muestra de Fe_3O_4 solvotermal permiten apreciar partículas de pequeñas dimensiones, entre 8 y 13 nm, con una distribución de tamaños bastante uniforme y considerablemente dispersas (ver figura 50).

La morfología de las partículas es bastante regular, adoptando forma esférica, aunque se observan algunos bordes angulosos en algunas de ellas.

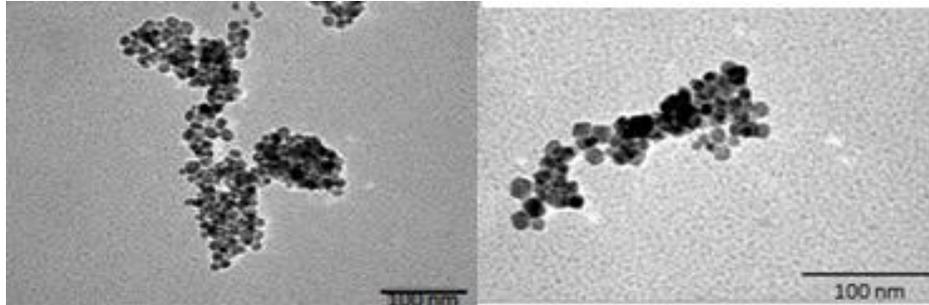


Figura 50. Micrografías TEM de las nanopartículas de Fe_3O_4 .

5.2.1.2. $Fe_3O_4@SiO_2$.

Como se ha indicado anteriormente, para realizar el recubrimiento con óxido de silicio de las partículas de Fe_3O_4 se llevaron a cabo dos síntesis: una a partir de las partículas en suspensión aisladas tras realizar los lavados, y otra a partir de las partículas llevadas a sequedad (ver figuras 51 y 52).

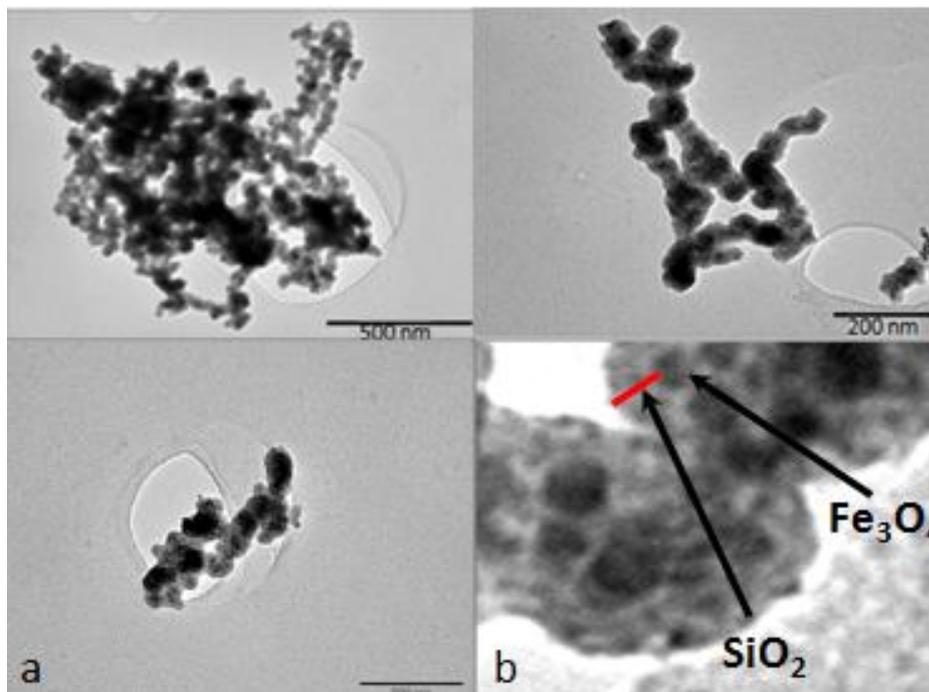


Figura 51. Micrografías TEM de los nanocomposites $Fe_3O_4@SiO_2$ sintetizados a partir de partículas en suspensión de Fe_3O_4 . (b) Ampliación de la micrografía (a) para contemplar en detalle el recubrimiento de sílice alrededor de las nanopartículas de Fe_3O_4 .

Este hecho, realizar el recubrimiento utilizando las partículas suspendidas o en sequedad, es de gran relevancia para la obtención de un revestimiento óptimo de las partículas, pudiendo comprobar que las partículas en suspensión están más dispersas y, por tanto, el recubrimiento es más eficiente.

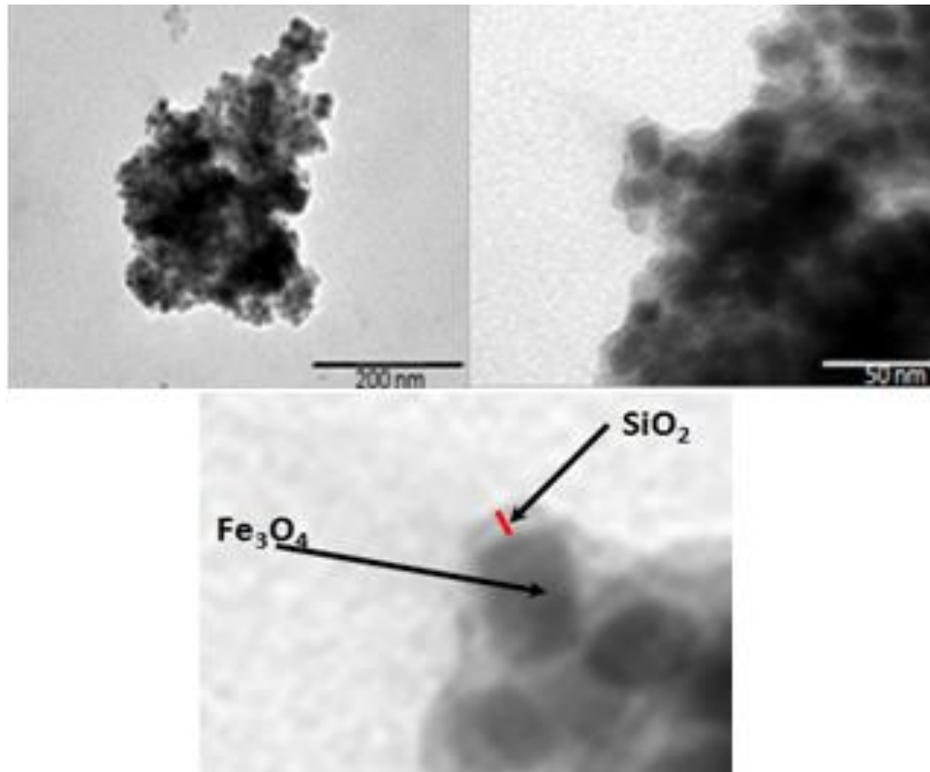


Figura 52. Micrografías TEM de los nanocomposites de $Fe_3O_4@SiO_2$ sintetizados a partir de las nanopartículas de Fe_3O_4 llevadas a sequedad. Todas son el mismo aglomerado, aunque mostrados con diferentes aumentos. Se detalla el recubrimiento de sílice ($\approx 5\text{nm}$).

Debido al mayor grado de dispersión que presenta la muestra de *nanocomposite* obtenido a partir de las partículas en suspensión, se ha podido determinar el tamaño de los aglomerados, estando entre los 40 y 70 nm, siguiendo una distribución bastante irregular. La muestra obtenida a partir de las nanopartículas en sequedad presenta una mayor aglomeración, dificultando la obtención de un revestimiento individual de las partículas.

Una de las desventajas de la formación de aglomerados es la dificultad de visualización de los *nanocomposites*. El

haz de electrones acelerado produce imágenes en dos dimensiones, por lo que las partículas superpuestas no permiten la formación de la imagen de las que se encuentran en la parte inferior de la rejilla, resultando una imagen con superposiciones, de diferente tonalidad de grises, donde no se alcanza a apreciar la efectividad de los revestimientos.

5.2.1.3. Fe_3O_4 con morfología modificada.

Uno de los objetivos de este trabajo era la obtención de nanopartículas de Fe_3O_4 modificando su morfología con el empleo de agentes surfactantes. El desarrollo del objetivo pudo contemplarse únicamente, gracias a las imágenes obtenidas mediante el microscopio electrónico de transmisión.

5.2.1.3.1. Utilizando ácido oleico.

En las imágenes obtenidas para la muestra de Fe_3O_4 sintetizada utilizando ácido oleico como agente de *capping* (ver figura 53) se observan partículas que oscilan entre los 12 y 25 nm, de formas y tamaños no uniformes, adoptando una curiosa forma de disponerse, organizándose en filas o cadenas. Las nanopartículas no se encuentran formando aglomerados, aunque no llegan a estar completamente separadas las unas de las otras.

Con respecto a su morfología, se puede observar la presencia de perfiles angulosos en las partículas, por lo que se ha conseguido modificar su forma, presentando formas poliédricas.

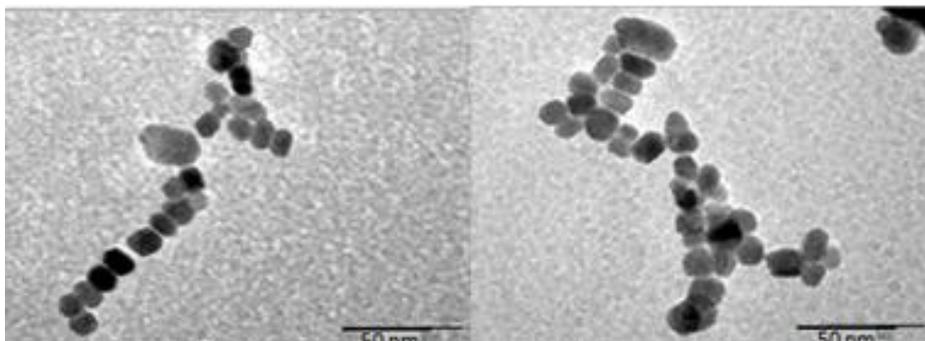


Figura 53. Micrografías TEM de nanopartículas de Fe_3O_4 obtenidas mediante síntesis solvotermal en presencia de ácido oleico como agente surfactante.

5.2.1.3.2. Utilizando ácido L-aspartico.

En el estudio de las micrografías obtenidas para la muestra de nanopartículas Fe_3O_4 solvotermal, empleando el ácido L-aspartico como agente surfactante (ver figura 54), se aprecian tamaños de partícula muy pequeños, entre 7 y 12 nm. Las partículas son tan pequeñas que casi no se alcanza a distinguir su morfología, por lo que hubiese sido deseable para este propósito disponer de un microscopio de mayor resolución.

Se puede apreciar una distribución de tamaños uniforme, tanto en dimensión como en forma. Debido a la concentración de partículas que presentaba la suspensión utilizada para preparar la rejilla de cobre, las nanopartículas han quedado superpuestas en algunas regiones, dando la impresión de aglomeración.

A pesar del pequeño tamaño de la muestra, se contempla la aparición de bordes angulosos en las partículas, por lo que se llegó a modificar su morfología.

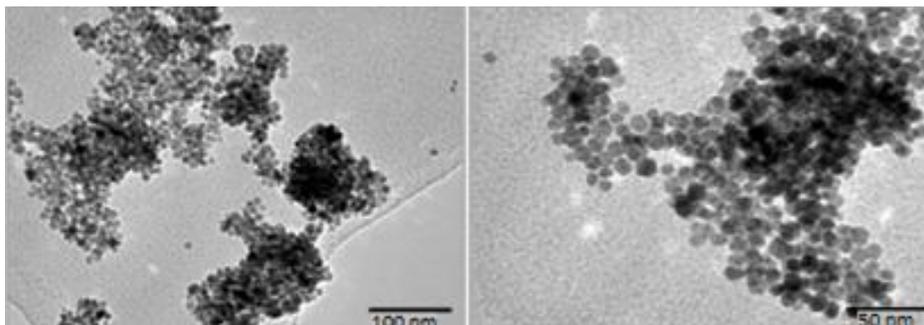


Figura 54. Micrografías TEM de nanopartículas de Fe_3O_4 obtenidas mediante síntesis solvotermal utilizando como agente surfactante el ácido L-aspártico.

5.2.1.3.3. Utilizando una amina cuaternaria.

En el caso del producto obtenido utilizando una amina cuaternaria como agente surfactante se prepararon dos rejillas con la muestra, una con la muestra suspendida en agua, y otra con la muestra suspendida en isopropanol.

Los tamaños de partícula oscilan entre los 13 y 20 nm, siguiendo una distribución de tamaños y formas homogénea (ver figura 55). La muestra se presenta dispersa, y las partículas forman pequeños agregados bastante aislados entre ellos. Este hecho puede deberse a la presencia de una envoltura, presuntamente disolvente, que ya ha interferido en el aislamiento del producto a causa de su viscosidad.

La muestra presenta formas con aristas, por lo que se han conseguido nanopartículas con morfología modificada (en comparación con las esféricas).

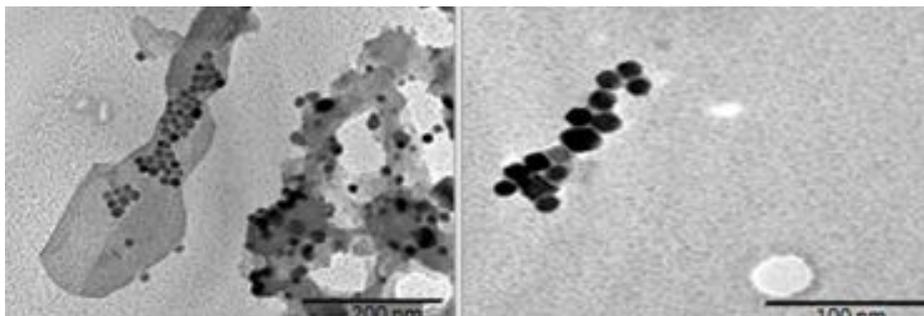


Figura 55. Micrografías TEM de nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas a partir de oleato férrico, utilizando una amina cuaternaria, HDTMAB, como agente surfactante.

A la vista de las micrografías realizadas para las muestras sintetizadas, se pueden realizar las siguientes consideraciones:

- Las partículas de Fe_3O_4 solvotermal presentan un tamaño bastante uniforme y pequeño (8-13 nm), y se puede considerar que la mayoría de las partículas adoptan forma pseudoesférica, aunque presentan una morfología ligeramente irregular.
- Las partículas de Fe_3O_4 de mayor tamaño son las sintetizadas utilizando el ácido oleico como agente surfactante (12-25 nm). Además de presentar las mayores dimensiones, estas partículas son las que han visto modificada su morfología, bastante regular, de manera más significativa, aunque la distribución de tamaños es menos uniforme.
- Las partículas de Fe_3O_4 sintetizadas utilizando ácido L-aspártico como agente de *capping* son las partículas más pequeñas (7-12 nm) y se consigue obtener la mayor uniformidad en tamaño y forma dentro de todas las nanopartículas sintetizadas, a pesar de no exhibir formas angulosas.
- Las partículas de Fe_3O_4 que emplean una amina cuaternaria como agente surfactante son las partículas más dispersas, su tamaño es bastante homogéneo (13-20 nm) y presentan bordes

sesgados, aunque existe materia orgánica (presuntamente disolvente) alrededor de las partículas.

- Las partículas con recubrimiento de sílice, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, forman aglomerados de gran tamaño (40-70 nm), condicionando la dispersión de las partículas que forman el núcleo del *composite* en la efectividad del recubrimiento.

5.2.2. Análisis de tamaño de partícula mediante dispersión de luz dinámica (*Dynamic Light Scattering, DLS*).

El empleo de esta técnica aporta información sobre el comportamiento de las partículas cuando éstas se encuentran en suspensión, permitiendo observar el tamaño de los agregados que forman entre ellas mediante la dispersión que ocasionan en el haz láser.

Se llevaron a cabo mediciones del producto en suspensión procedente de la síntesis solvotermal y del producto recubierto con óxido de silicio.

5.2.2.1. Fe_3O_4 solvotermal.

Con relación a la muestra de Fe_3O_4 solvotermal (ver figura 56), se puede apreciar la existencia de una mayor cantidad de partículas que forman agregados de gran diámetro (entre los 200 y 300 nm), y una menor proporción de partículas en agregados de menor tamaño (entre 75 y 100 nm).

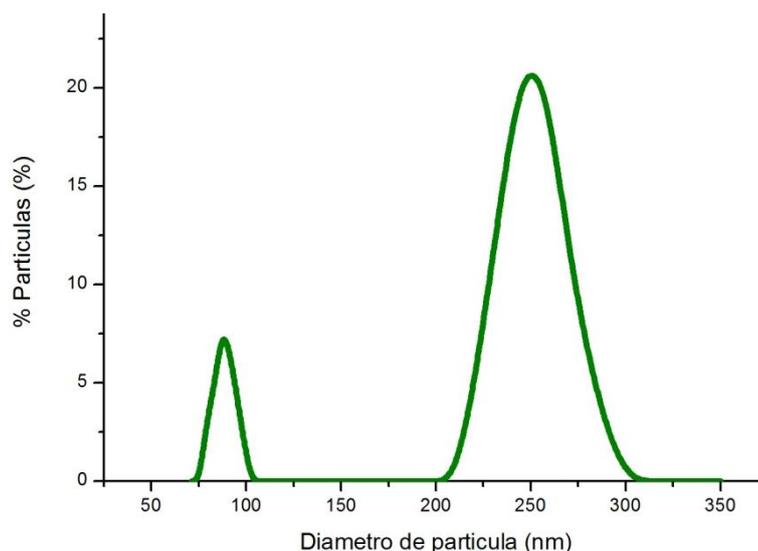


Figura 56. Dispersión de tamaños de la suspensión estabilizada de Fe_3O_4 solvotermal.

5.2.2.2. $Fe_3O_4@SiO_2$.

En las muestras de $Fe_3O_4@SiO_2$ se han llevado a cabo las mediciones de una muestra del *composite* preparado a partir de la magnetita sintetizada y llevada a sequedad, y otra del *composite* preparado a partir del producto estabilizado en suspensión.

En la representación correspondiente a la muestra de *composite* $Fe_3O_4@SiO_2$ a partir de la muestra de Fe_3O_4 llevada a sequedad (ver figura 57) se puede observar un mayor porcentaje de partículas que forman agregados de gran tamaño (entre los 400 y 900 nm), y una menor proporción de partículas que forman agregados de tamaño inferior a 100 nm.

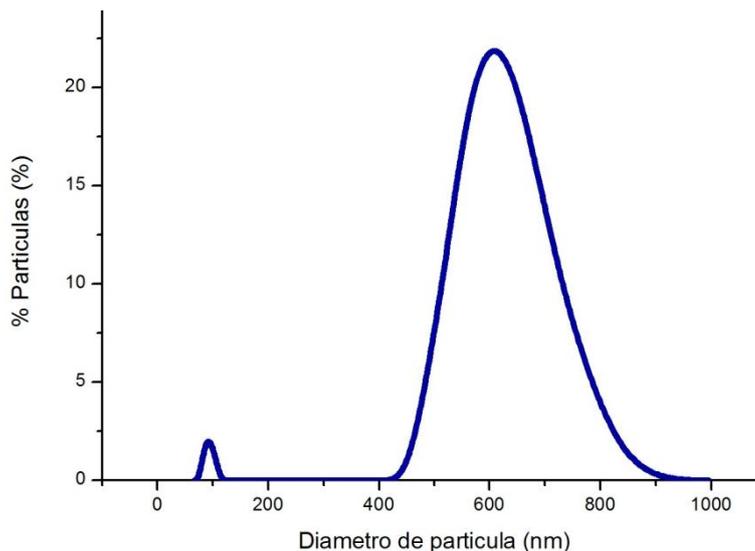


Figura 57. Gráfica de resultados de la dispersión de tamaños presente en una muestra de $Fe_3O_4@SiO_2$ preparada a partir de Fe_3O_4 llevado a sequedad.

Por otra parte, en la medición realizada de la muestra de *composite* $Fe_3O_4@SiO_2$ a partir de Fe_3O_4 en suspensión (ver figura 58), se puede observar que los mayores aglomerados formados presentan un menor tamaño (entre 450 y 600 nm). Como en los casos anteriores, una menor proporción de aglomerados de tamaños más pequeños se produce en torno a los 150 nm. Estos pequeños aglomerados son de mayor tamaño que los que se producen en las muestras llevadas a sequedad, indicando una mayor homogeneidad de tamaños en los aglomerados de la muestra en suspensión.

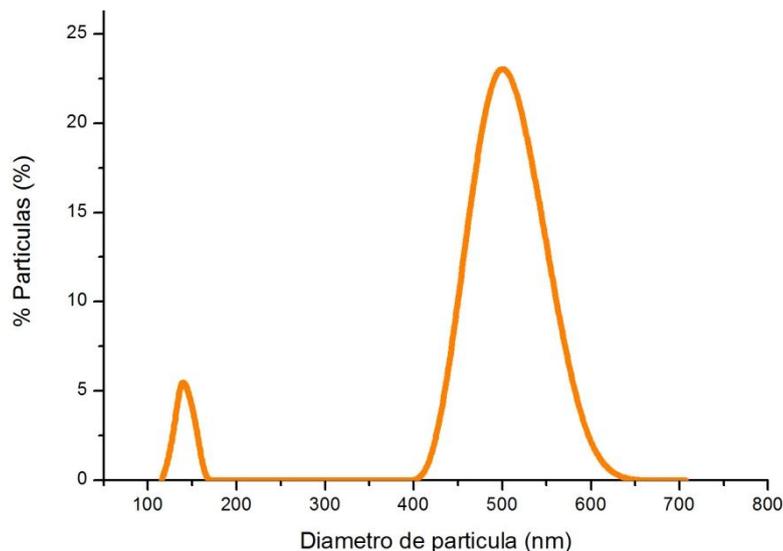


Figura 58. Representación gráfica de la distribución de tamaños presentada en la muestra de $Fe_3O_4@SiO_2$ preparada a partir de Fe_3O_4 en suspensión.

Por lo tanto, las nanopartículas de Fe_3O_4 y los *nanocomposites* $Fe_3O_4@SiO_2$ estando en suspensión, tienden a formar agregados de gran tamaño, en torno a 200 nm para el Fe_3O_4 solvotermal y aproximadamente 500 nm para el *composite*, debido a las fuerzas magnéticas y de dispersión de London o van der Waals que intervienen en su estabilización en medio acuoso. Debemos recordar que, mediante *MET*, se había determinado que el tamaño de cada partícula de Fe_3O_4 solvotermal está alrededor de 10 nm y aproximadamente 50-60 nm para el *composite*.

5.3. *Referencias bibliográficas.*

- [1] Bases de datos utilizada para la obtención de los espectros IR de absorbancia de las especies presentes en el medio: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (11/07/13).
- [2] A. B. Bourlinos, A. Bakandritsos, V. Georgakilas, V. Tzitzios, D. Petridis, *J Mater Sci.* **41**, 5250–5256 (2006).
- [3] A. Estrada de la Vega, J. G. Durán-Guerrero, M. A. Garza-Navarro, I. E. Moreno-Cortez, D. I. García-Gutiérrez, R. F. Cienfuegos-Pelaes, *Ingenierías* **16**, **59**, 13-20 (2013).
- [4] Programa *Match!* (<http://www.crystalimpact.com>).
- [5] Imagen del diagrama de Ellingham: <http://oregonstate.edu/instruct/me581/Homework/Overheads/Ellingham.jpg> (20/07/2013).

6. Conclusiones.

Conclusions.

Conclusiones.

6. Conclusiones. Conclusions. Conclusións.

Conclusiones.

Se han conseguido preparar nanopartículas de magnetita, Fe_3O_4 , de diferente tamaño y morfología empleando variaciones de los métodos descritos por Pinna et al. (Fe_3O_4 solvotermal), y Li et al., Qu et al. y Shavel et al. (Fe_3O_4 con morfología modificada). Además, se ha realizado el recubrimiento con sílice biocompatible de una de las muestras de magnetita sintetizadas, según el método descrito por Yañez et al.

Se ha llevado a cabo la caracterización de las partículas sintetizadas mediante difracción de rayos X de polvo cristalino (DXR), espectroscopia infrarroja (IR), termogravimetría (ATG), microscopia electrónica de transmisión (MET) y dispersión de luz dinámica (DLS). Estas técnicas han permitido observar que:

- ❖ En la síntesis de magnetita mediante los distintos métodos descritos en el trabajo:
 - Se ha obtenido magnetita en todas las síntesis. (DRX).
 - El empleo de surfactantes retarda el crecimiento de las nanopartículas, aumentando el tiempo necesario en la síntesis para que presenten un tamaño igual o inferior al obtenido mediante síntesis convencional, por tanto puede llegar a controlarse el crecimiento de éstas. (MET).
 - Mediante el empleo de surfactantes se consigue evitar la formación de agregados, obteniendo nanopartículas más dispersas. (MET).
 - Mediante la utilización de agentes surfactantes como el ácido oleico y la amina cuaternaria HDTMAB se ha conseguido modificar la morfología de las nanopartículas, apareciendo bordes angulosos. (MET).
 - Mediante la utilización de ácido L-aspártico como agente surfactante se ha conseguido homogeneizar el tamaño y forma de las nanopartículas. (MET).

- El disolvente queda retenido en la superficie de las nanopartículas, tanto en síntesis solvotermal convencional (alcohol bencílico) como en la síntesis modificada con un disolvente de mayor viscosidad (escualeno), y éste dificulta la etapa de lavado del producto sintetizado. (IR, ATG).
 - A altas temperaturas, tienden a reducirse los cationes hierro(III) que constituyen las nanopartículas de magnetita hasta hierro(II). Dependiendo de la temperatura de tratamiento y de los residuos de descomposición la materia orgánica que pueden estar retenidos en la superficie de las nanopartículas, se puede llegar a reducir por completo el hierro(III) a hierro metálico, Fe(0). (ATG).
 - Las nanopartículas en suspensión suelen formar agregados de gran tamaño, estabilizándose en el medio. (DLS).
- ❖ En la síntesis de magnetita con recubrimiento de SiO₂:
- Se ha conseguido preparar magnetita recubierta con SiO₂. (DRX, ATG, MET).
 - Para realizar recubrimientos eficientes es muy importante dispersar la muestra en el disolvente, siendo preferible no llevar a sequedad el producto una vez sintetizado. (MET).
 - Se forman agregados de menor tamaño y más homogéneos al utilizar Fe₃O₄ en suspensión para la preparación de los *composites*. (DLS, TEM).
 - Se ha realizado eficazmente el recubrimiento de sílice sobre las nanopartículas de magnetita. (ATG, MET).
 - Un recubrimiento eficaz de sílice evita la reducción de la magnetita a altas temperaturas. (ATG).

Conclusions.

We have prepared magnetite nanoparticles of different size and morphology using variations of the methods of Pinna et al. (solvothermal method) and Li et al., Qu et al., Shavel et al. (modified morphology) methods. Furthermore, we have synthesized, by a method report by Yañez et al., nanoparticles with a biocompatible silica coating.

We have characterized those particles by Powder X-ray Diffraction (DXR), Infrared Spectroscopy (IR), Thermogravimetry (TGA), Transmission Electron Microscopy (TEM), and Dynamic Light Scattering (DLS). These techniques allowed us to observe that:

- ❖ For the magnetite synthesized by those different methods:
 - Magnetite was obtained in all syntheses. (XRD).
 - The use of surfactants retards the growth of the nanoparticles, increasing the time required to obtain smaller particles (or equal) than by conventional synthesis. Thus we can control the particle growth. (TEM)
 - By employing surfactants it can be possible avoid the formation of aggregates, obtaining more dispersed nanoparticles. (TEM).
 - In some cases (using oleic acid and HDTMAB) it was possible to modify the morphology of the nanoparticles, forming pseudo-polyhedral particles; in other cases (using L-aspartic acid) it was possible to homogenize the size and shape of the nanoparticles. (TEM).
 - The solvent is retained in the surface of the nanoparticles in conventional synthesis (benzyl alcohol) and in the modified synthesis with squalene. (IR, TGA).
 - By treatment at high temperature, the Fe(III) of the nanoparticles tend to be reduced until Fe(II), or even until Fe(0) if C from organic reactants is present. (TGA).

- Nanoparticles tend to form large aggregates in suspension. (DLS).
- ❖ In the synthesis of biocompatible silica coated $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$:
 - Magnetite with silica coating was obtained. (XRD, TGA, TEM).
 - To make efficient coatings is very important to disperse the sample in the solvent, preferably keeping the product in suspension. (TEM).
 - Nanoparticles tend to form smaller aggregates by using magnetite suspension for *composite* synthesis. (DLS).
 - It was achieved an effective silica coating. (TGA, TEM).
 - An effective silica coating avoids the magnetite reduction at high temperature. (TGA).

Conclusións.

Preparáronse nanopartículas de magnetita, Fe_3O_4 , de diferente tamaño e morfoloxía empregando variacións aos métodos descritos por Pinna et al. (solvotermal), e Li et al., Qu et al. e Shavel et al. (morfoloxía modificada). Ademais, realizouse o recubrimento con sílice biocompatible dunha das mostras sintetizadas, segundo o método descrito por Yañez et al.

Levou a cabo a caracterización das partículas sintetizadas mediante difracción de raios X de po cristalino (DRX), espectroscopia infravermella (IR), termogravimetría (ATG), microscopia electrónica de transmisión (MET) e dispersión de luz dinámica (DLS). Estas técnicas permitiron observar que:

- ❖ Na síntese de magnetita mediante os distintos métodos descritos no traballo:
 - Obtívose magnetita en todas as síntese. (DRX).
 - O emprego de surfactantes retarda o crecemento das nanopartículas, aumentando o tempo necesario na síntese para que presenten un tamaño igual ou inferior ao obtido mediante síntese convencional, polo tanto pode chegar a controlarse o crecemento destas. (MET).
 - Mediante o emprego de surfactantes conséguese evitar a formación de agregados, obtendo nanopartículas máis dispersas. (MET).
 - Nalgúns casos (utilización de ácido oleico e HDTMAB) conseguiuase modificar a morfoloxía das nanopartículas, aparecendo bordes angulosos; noutros casos (utilización de ácido L-aspártico), conseguiuase homoxenizar o tamaño e forma das nanopartículas. (MET).
 - O disolvente queda retido na superficie das nanopartículas, tanto na síntese solvotermal convencional (alcohol bencílico) como na síntese modificada empregando escualeno. O emprego dun disolvente de alta viscosidade dificulta a etapa de lavado do produto sintetizado. (IR, ATG).

- A altas temperaturas, tenden a reducirse os catións Fe(III) das nanopartículas de magnetita ata Fe(II), ou incluso ata Fe(0) se está presente C residual da descomposición de materia orgánica. (ATG).
- As nanopartículas en suspensión adoitan formar agregados de gran tamaño, estabilizándose no medio. (DLS).
- ❖ Na síntese de magnetita con recubrimento de SiO₂:
 - Conseguiuse preparar magnetita recuberta con SiO₂. (DRX).
 - Para realizar recubrimientos eficientes é moi importante dispersar a mostra no disolvente, sendo preferible non levar á sequidade o produto unha vez sintetizado. (MET).
 - Fórmanse agregados de menor tamaño e máis homoxéneos ao empregar Fe₃O₄ en suspensión para a preparación dos *composites*. (DLS, MET).
 - Realizouse un bo recubrimento de sílice sobre as nanopartículas de magnetita. (ATG, MET).
 - Un recubrimento eficaz evita a redución da magnetita a altas temperaturas. (ATG).

