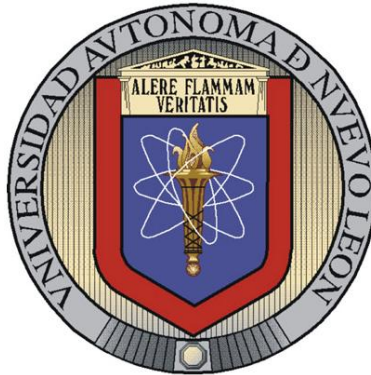


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**DESARROLLO DE COMPÓSITOS QUITOSÁN/MFe₂O₄ Y
DESCRIPCIÓN DE SU VISCOELASTICIDAD MAGNÉTICA**

POR

MARCO ANTONIO GARZA NAVARRO

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES

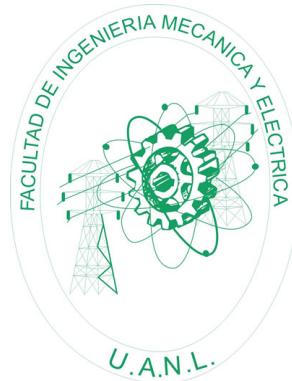
CD. UNIVERSITARIA

JUNIO 2009

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**DESARROLLO DE COMPÓSITOS QUITOSÁN/MFe₂O₄ Y
DESCRIPCIÓN DE SU VISCOELASTICIDAD MAGNÉTICA**

POR

MARCO ANTONIO GARZA NAVARRO

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE
MATERIALES

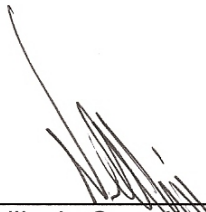
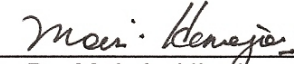


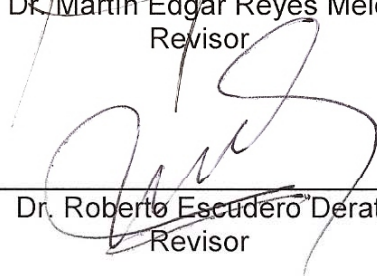

CD. UNIVERSITARIA

JUNIO 2009

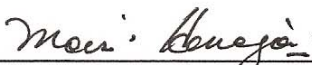
**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la tesis Desarrollo de compósitos quitosán/MFe₂O₄ y descripción de su viscoelasticidad magnética realizada por el alumno Marco Antonio Garza Navarro con número de matrícula 1026033 sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de los Materiales.

El comité de tesis

 _____ Dr. Virgilio A. González González Asesor	 _____ Dr. Moisés Hinojosa Rivera Revisor
 _____ Dr. Martín Edgar Reyes Melo Revisor	 _____ Dr. Carlos A. Guerrero Salazar Revisor
 _____ Dr. Roberto Escudero Derat Revisor	 _____ Dr. Darío Bueno Baqués Revisor

Vo. Bo.



Dr. Moisés Hinojosa Rivera
Subdirector de Estudios de
Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L. a Junio del 2009

A mi esposa, quien con su amor y comprensión me da la fuerza y más de una razón para seguir adelante. A ella, mi más grande tesoro, le dedico este trabajo de tesis. Lo logramos hermosa.

A mis padres Sonia Guadalupe Navarro Reyes y Eusebio Homero Garza Avendaño, quienes con su amor, apoyo, respeto y ejemplo han sido el motor que ha impulsado mi desarrollo como persona y profesionista.

RECONOCIMIENTOS Y AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Virgilio Ángel González González, por la atinada dirección del presente trabajo de investigación, así como por el apoyo brindado a mi persona tanto a nivel académico como personal.

Al Dr. Moisés Hinojosa Rivera, por su valiosa colaboración para la realización de este trabajo de tesis, así como también por impulsar mi desarrollo académico y profesional.

A los doctores Martín Edgar Reyes Melo y Carlos Alberto Guerrero Salazar, por las útiles discusiones científicas sobre los resultados de este trabajo, así como por el apoyo brindado durante las diferentes etapas del desarrollo de esta investigación.

Al Dr. Alejandro Torres Castro, por su valiosa colaboración en la etapa de caracterización y análisis de los resultados obtenidos para este trabajo de tesis, así como por su apoyo a nivel profesional y personal.

A los doctores Roberto Escudero Derat y Darío Bueno Baqués, por su apoyo en el estudio e interpretación de diversos resultados obtenidos para este trabajo de investigación, así como por las útiles discusiones científicas al respecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, por el financiamiento de la beca brindada a mi persona durante el periodo de realización de este doctorado.

A mis compañeros y amigos del DIMAT, con quienes compartí y disfrute una de las etapas más interesantes de mi formación personal y académica.

ÍNDICE

Resumen	1
Introducción general	3
1. Propiedades magnéticas de nanopartículas	7
1.1. Introducción	7
1.2. Conceptos de la magnetización en sistemas nanoestructurados	8
1.2.1. Clasificación de sistemas de nanopartículas magnéticas	8
1.2.2. El fenómeno de la magnetización	9
1.2.3. Efecto de la anisotropía	12
1.2.4. Partículas de un solo dominio	14
1.2.5. Dependencia del tiempo y remanencia	17
1.2.6. Superparamagnetismo	20
1.3. Respuesta dinámica de los sistemas de nanopartículas	26
1.3.1. La susceptibilidad magnética compleja	26
1.3.2. Respuesta isotérmica de la susceptibilidad magnética compleja	31
1.3.3. Respuesta isotérmica de sistemas de nanopartículas magnéticas	42
1.3.4. Mecanismos de relajación	47
1.3.5. Respuesta isócrona de sistemas de nanopartículas magnéticas	54
1.4. Comportamiento magnético viscoelástico de los sistemas de nanopartículas	60
1.4.1. Origen de la viscoelasticidad magnética	60
1.4.2. Evidencia de viscoelasticidad magnética a bajas temperaturas	61
1.4.3. Distribución efectiva de barreras energéticas	69
1.4.4. Acoplamiento de intercambio núcleo-superficie e interacciones entre partículas	74
2. Sistemas de nanopartículas ferrimagnéticas	80
2.1. Introducción	80
2.2. Ferritas espinela	81

2.2.1. Química de la estructura espinela	81
2.2.2. Estructura cristalina y carga iónica	82
2.2.3. Sitios preferenciales de los cationes	83
2.2.4. Dimensiones de la celda unidad	84
2.2.5. Interacciones de acoplamiento entre cationes en diferentes sitios de red	86
2.2.6. Espinelas normal e inversa	89
2.2.7. El ferrimagnetismo en las ferritas espinela	93
2.2.8. La frustración magnética en óxidos ferrimagnéticos	95
2.3. Desarrollo de sistemas de nanopartículas MFe_2O_4 (M = Co, Mn, Mg)	97
2.3.1. Síntesis de sistemas de nanopartículas MFe_2O_4 (M = Co, Mn, Mg)	97
2.3.1.1. Síntesis en microemulsión	98
2.3.1.2. Sol-gel	105
2.3.1.3. Co-precipitación química	107
2.3.1.4. Método del poliol	112
2.3.1.5. Pirólisis	112
2.3.2. Estabilización de nanopartículas MFe_2O_4 (M = Co, Mn, Mg)	114
2.3.2.1. Medios de estabilización de nanopartículas de ferritas espinela	114
2.3.2.2. Aspectos generales sobre el quitosán	116
2.3.2.3. Estructura química del quitosán	118
2.4. Aplicaciones de los sistemas de nanopartículas MFe_2O_4 (M = Co, Mn, Mg)	120
2.4.1. Vehículos de entrega localizada de medicamento	120
2.4.2. Hipertermia local inducida	125
2.4.3. Identificación celular y separación magnética	128
2.5. Desarrollo de sistemas de nanopartículas MFe_2O_4 (M = Co, Mn, Mg) estabilizadas en quitosán	131
3. Metodología experimental	133
3.1. Introducción	133
3.2. Experimentación	134
3.2.1. Materiales utilizados	134
3.2.2. Composiciones desarrolladas	135
3.2.3. Precursores para la síntesis de las ferritas espinela	135
3.2.4. Síntesis de las ferritas espinela en ausencia de quitosán	137

3.2.5. Síntesis de compósitos CHN/MFe ₂ O ₄	139
3.3. Caracterización de los compósitos CHN/MFe ₂ O ₄	142
3.3.1. Técnicas de caracterización	142
3.3.2. Difracción de rayos X	142
3.3.3. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución	142
3.3.4. Espectroscopía de infrarrojo	143
3.3.5 Magnetometría	143
4. Modelado de propiedades magnéticas de materiales nanoestructurados	145
4.1. Introducción	145
4.2. Presentación del modelo matemático	146
4.2.1. Fundamentos del calculo fraccional y el nuevo elemento fraccionario	146
4.2.2. Desarrollo del modelo magnético fraccionario	149
4.3. Evaluación del FMM bajo condiciones isotérmicas	152
4.3.1. Respuesta isotérmica del FMM	152
4.3.2. Descripción de resultados experimentales mediante el FMM	155
4.4. Evaluación del FMM bajo condiciones isócronas	158
4.4.1. Respuesta isócrona del FMM	158
4.4.2. Descripción de resultados experimentales mediante el FMM	161
5. Resultados y discusión	162
5.1. Introducción	162
5.2. Características cristalinas y morfológicas de los compósitos CHN/MFe ₂ O ₄	162
5.2.1. Compósitos CHN/CoFe ₂ O ₄	162
5.2.2. Compósitos CHN/MnFe ₂ O ₄	175
5.2.3. Compósitos CHN/MgFe ₂ O ₄	181
5.3. Interacciones CHN-MFe ₂ O ₄	188
5.3.1. Compósitos CHN/CoFe ₂ O ₄	188
5.3.2. Compósitos CHN/MnFe ₂ O ₄	192
5.3.3. Compósitos CHN/MgFe ₂ O ₄	193
5.4. Propiedades magnéticas de los compósitos CHN/MFe ₂ O ₄	195
5.4.1. Compósitos CHN/CoFe ₂ O ₄	195

5.4.2. Compósitos CHN/MnFe ₂ O ₄	230
5.4.2. Compósitos CHN/MgFe ₂ O ₄	254
5.5. Descripción de las propiedades magnéticas de los compósitos CHN/MFe ₂ O ₄ a través del FMM	267
5.5.1. Descripción del comportamiento de la componente real	267
5.5.2. Descripción del comportamiento de la componente imaginaria	273
6. Conclusiones y recomendaciones	275
6.1. Conclusiones	275
6.2. Recomendaciones	276
Referencias bibliográficas	278
Índice de figuras	301
Índice de tablas	314
Apéndice A. Modelo magnético fraccionario	316
Apéndice B. Producción científica	320

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se reporta el desarrollo de compósitos de nanopartículas de ferritas MFe_2O_4 ($M = Co, Mn$ y Mg) en una matriz de quitosán, obtenidos mediante la co-precipitación *in situ* de cationes metálicos Fe^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} y Mg^{2+} , proceso que fue logrado a partir de películas poliméricas de quelatos de estos iones en quitosán. Realizando el estudio de dichos compósitos, desde su preparación, hasta su caracterización por técnicas tales como difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR), espectroscopía de infrarrojo (IR) y magnetometría, se demostró que es posible la síntesis de nanopartículas de ferritas espinela, a partir de la metodología propuesta en esta tesis.

A partir de los resultados obtenidos de DRX y METAR se observó que las nanopartículas MFe_2O_4 sintetizadas muestran una morfología cuasi-esférica con tamaños de entre 2 y 5 nm. Así mismo, a partir de los resultados obtenidos por IR, se concluyó que gracias a la adhesión de las cadenas de la matriz de quitosán a la superficie de estas partículas, la distribución de sus tamaños, observada en imágenes de METAR y la calculada a partir de los datos de magnetometría, es estrecha e independiente de la concentración de nanoestructuras en el compósito. Bajo este contexto, el análisis realizado a los patrones de DRX obtenidos mostró que, debido al reducido tamaño de las partículas sintetizadas, un considerable número de cationes presentan una coordinación incompleta en su superficie, e inducen una presión negativa sobre la estructura cristalina de las partículas, lo cual se traduce en un aumento en la magnitud de su parámetro de red. El efecto de los cationes superficiales también fue observado a través de los estudios de magnetometría, en los cuales se elucidó que el acoplamiento de su momento magnético con el núcleo ferrimagnético de las partículas crea frustración magnética sobre la respuesta neta del sistema. Además de este efecto, se

observó que dicha frustración es también inducida por interacciones dipolares entre los momentos magnéticos de las partículas.

Por otro lado, además de la obtención de estos compósitos por la metodología propuesta, en el presente trabajo de investigación se desarrolló un modelo matemático basado en el cálculo fraccionario, a partir del cual fue posible la descripción, a manera de una primera aproximación, de cada una de las contribuciones que dirigen la respuesta del momento magnético en los sistemas de nanopartículas MFe_2O_4 descritos en este documento. Cabe señalar que, en la literatura revisada al respecto, no existen reportes de modelos similares al desarrollado en este trabajo.

Por último, es importante mencionar que la originalidad y relevancia científica de esta investigación ha quedado documentada y ha sido sometida al escrutinio de la comunidad científica especializada, pues dentro de la producción lograda con el presente trabajo se tienen dos publicaciones en revistas indexadas y arbitradas, así como dos patentes en trámite que versan sobre la metodología utilizada para síntesis de los compósitos aquí reportados.

INTRODUCCIÓN GENERAL

El desarrollo de nanopartículas magnéticas ha sido el foco de atención de un considerable número de grupos de investigación alrededor del mundo debido a sus potenciales aplicaciones en diversas áreas de desarrollo tecnológico. Entre dichas áreas se pueden enumerar las correspondientes al desarrollo de tecnología biomédica, tanto terapéutica como de monitoreo, separación celular y limpieza de aguas residuales, y las dedicadas a la industria de hardware para almacenamiento de información, por mencionar algunas.

Las nanopartículas magnéticas son capaces de presentar peculiares propiedades de orientación dipolar debido a su tamaño. Primeramente, al decrecer el tamaño de un cristal magnético desde las dimensiones micrométricas (dimensiones que normalmente presentan los materiales en bulto en sus cristales) a las nanométricas, la energía asociada a la producción de dominios magnéticos solo es capaz de crear uno. En virtud de ello, se puede decir que dichos cristales se encuentran magnetizados hasta su saturación. Estos cristales son denominados de un solo dominio o monodominio (SD, por sus siglas en inglés).

Considerando lo anterior, el mecanismo de magnetización de materiales nanoestructurados SD no se encuentra dirigido por el movimiento de paredes de dominio como en los materiales de múltiples dominios magnéticos (MD), tal como en los materiales magnéticos tradicionales; en lugar de ello se requiere una coherente rotación del vector de momento magnético de cada cristal.

Bajo esta óptica es de esperarse que los materiales constituidos de cristales SD sean capaces de exhibir valores de coercitividad y remanencia superiores a los presentados por los MD, debido a la disminución en la energía

magnetostática. Como resultado, bajo la influencia de un campo magnético externo, los momentos magnéticos asociados a los cristales tenderán a alinearse con éste. Si este campo se elimina, la coercitividad será la energía necesaria para reorientar dichos momentos en el sentido contrario, en virtud su anisotropía magnetocristalina (dirección preferencial de magnetización) y en ausencia de la contribución de la energía magnetoestática.

No obstante, al disminuir el tamaño de cristal, por debajo de cierto valor crítico, la orientación su momento magnético fluctuará rápidamente en el tiempo, bajo la influencia de la energía térmica. En este caso, al ser aplicado un campo externo, sus momentos se orientan en el sentido de éste, sin embargo no son capaces de presentar características histeréticas apreciables. Este comportamiento es altamente dependiente de la temperatura y del campo magnético aplicado, y es denominado superparamagnetismo.

Por debajo de la temperatura a la que se presenta el comportamiento superparamagnético, los materiales magnéticos nanoestructurados son capaces de exhibir valores de coercitividad y de remanencia medibles. Dicho comportamiento es debido a que el tiempo de relajación del momento magnético de los nanocristales se vuelve más largo que el tiempo de medición de sus propiedades. La temperatura que separa ambos regimenes es denominada temperatura de bloqueo. Por encima de esta temperatura la orientación del momento de los nanocristales fluctúa rápidamente, aun en presencia de un campo magnético. Por debajo de ella el momento se encuentra bloqueado para re-alinearse en presencia de un campo magnético.

Otra característica típica mostrada por los nanocristales magnéticos es que su magnetización de saturación es considerablemente menor a la que los materiales en bulto exhiben. Las propiedades magnéticas mostradas por

estas nanoestructuras son altamente sensibles a los efectos superficiales, así como a los de la interacción dipolar. En virtud de ello, en la escala nanométrica es posible la existencia de frustración magnética y desorden magnético equiparable a los exhibidos por materiales con comportamiento magnético vítreo, como el presentado por magnetos diluídos.

Así mismo, como es el caso para otros sistemas de nanoestructurados, es importante para los sistemas de nanocristales magnéticos que éstos se encuentren estabilizados para evitar la formación de aglomerados. Una alternativa para la estabilización de dichos nanocristales es la utilización de disolventes orgánicos o matrices inorgánicas u orgánicas, éstas últimas con la finalidad de obtener nanocompósitos con aplicaciones en las cuales es esencial el uso de ambas especies, magnéticas y de estabilización. En dicho caso, por ejemplo, se habla de la funcionalización de la superficie de nanopartículas magnéticas para su aplicación como vehículos de entrega localizada de medicamento. Cabe señalar que en el desarrollo de este tipo de sistemas, se ha preferido la síntesis de ferritas espinela utilizando diferentes tipos de iones magnéticos divalentes, tales como Fe, Co, Mn, Mg, Ni, Zn y Cu.

Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de trabajos y de literatura correspondiente a la obtención y estudio de este tipo de materiales compósitos, el desarrollo de estos materiales ha sido limitado a pequeñas cantidades de nanopartículas magnéticas en medios estabilizantes, debido a que dichos medios no son capaces de estabilizar efectivamente altos contenidos en peso de nanoestructuras.

De entre las matrices poliméricas reportadas para la estabilización de nanopartículas magnéticas destacan el poliestireno, poli-(estiren-co-divinil-benzeno) y quitosán. De entre éstos destaca el quitosán debido a su biocompatibilidad, así como su gran afinidad para formar compuestos de

coordinación con iones metálicos; se ha reportado que utilizando este biopolímero como agente estabilizante es posible obtener tazas de hasta un 75% en peso de nanopartículas de magnetita en el compósito con una distribución de tamaño de partícula estrecha.

En virtud de lo hasta ahora expuesto, en el presente trabajo de tesis se presenta una nueva metodología de síntesis de nanopartículas magnéticas de diferentes ferritas espinela estabilizadas en una matriz de quitosán, utilizando para ello altos contenidos de estas nanoestructuras, a fin de evaluar la capacidad de la matriz polimérica de estabilizar y mantener distribuciones estrechas de tamaño de partícula. En dicho caso las concentraciones a utilizar de ferritas de Co, Mn y Mg, en este trabajo, serán de 50% y 75% en peso de compósito.

CAPÍTULO 1

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS

1.1. Introducción

La comprensión de las propiedades magnéticas de partículas en la escala nano es esencial para el desarrollo de nuevas tecnologías, tales como sistemas de entrega localizada de medicamento, agentes de contraste para imagen por resonancia magnética (MRI), sistemas de almacenamiento de información de alta densidad, entre otros.

Las propiedades de los sistemas de nanopartículas magnéticas son el resultado tanto de las propiedades intrínsecas de las partículas, como de su interacción. Los metales ferromagnéticos, por ejemplo, tienen momentos magnéticos itinerantes, y su magnitud se encuentra influenciada por su estructura de bandas. Cerca de la superficie, la magnitud del momento magnético por átomo puede cambiar drásticamente debido a la cantidad de átomos en la superficie. Esta situación produce un incremento en la magnitud del momento magnético en nanopartículas magnéticas metálicas, con respecto a estos materiales en bulto.

En contraste, los sólidos iónicos son caracterizados por electrones de valencia bien localizados. La distribución de dichos electrones obedecen las reglas de Hund, localizando el momento magnético de cada ión. En consecuencia, el momento magnético de cada ión es menos sensible a su proximidad a la superficie. Sin embargo, la orientación del momento cada ión puede ser alterada debido a interacciones de intercambio en la superficie de las partículas, debido a la coordinación incompleta de los iones en dicha superficie. Entonces, es posible observar una configuración de espines desordenados en la superficie de las partículas, y en consecuencia, una

reducción en el momento total del material nanoestructurado con respecto al observado en los sólidos iónicos en bulto.

Como resultado, propiedades tales como el superparamagnetismo, deficiencia en la magnetización de saturación, corrimiento de las características histeréticas, distribución de tiempos respuesta y modificación en los mecanismos que rigen la relajación magnética son función del tamaño y morfología de las nanopartículas magnéticas. Por tanto, en el presente capítulo se realizará un estudio de las características de las nanopartículas magnéticas, enfocándonos en los sólidos iónicos.

1.2. Conceptos de la magnetización en sistemas nanoestructurados

1.2.1. Clasificación de sistemas de nanopartículas magnéticas

La correlación entre las nanoestructuras y sus propiedades magnéticas hacen necesaria una clasificación de las posibles morfologías presentadas por los nanomateriales magnéticos [1]. En un extremo se encuentran las de los sistemas de nanopartículas aisladas, los cuales son indicados en la Figura 1 como de tipo A. Esta clase de sistemas aislados debe sus propiedades magnéticas solo a las características intrínsecas de las nanopartículas que lo componen y no a ninguna contribución adicional debida a la interacción entre ellas. En dicho caso, las propiedades magnéticas resultantes son solamente dependientes de los efectos inherentes a la escala de longitud a la cual se encuentran sus dimensiones. En esta clase de sistemas se pueden enumerar los materiales en los cuales moléculas surfactantes proveen separación entre las partículas, como por ejemplo los ferrofluidos diluidos. En el otro extremo se encuentran los sistemas nanoestructurados que constituyen un material en bulto, indicado como tipo D, en el cual una fracción significativa del volumen de la muestra esta compuesta de fronteras de grano e interfases, tal y como en un material

tradicional. A diferencia del sistema tipo A, este sistema es dominado por las interacciones entre los cristales. Dichas interacciones pueden suceder a una escala que abarca la longitud de varios cristales, por lo cual es altamente dependiente del carácter de las interfases. Por tanto, las interacciones entre cristales magnéticos en este tipo de sistemas no pueden ser predichas simplemente aplicando las teorías utilizadas para materiales policristalinos a escalas reducidas al orden de los nanómetros. Los sistemas tipo D puede encontrarse constituidos de una sola fase cristalina o de múltiples fases. Los sistemas intermediarios ilustrados en la Figura 1 pueden incluir partículas ultrafinas con morfología núcleo-coraza (core-shell) (tipo B), así como materiales compósitos (tipo C), en los cuales dos entidades químicas disimilares son combinadas. En los sistemas tipo B, la presencia de una coraza (shell) puede ayudar a prevenir la interacción entre partículas, lo cual ocurre a costa de las interacciones entre dicha coraza y el núcleo (core). Por su parte, los sistemas tipo C consisten en partículas magnéticas distribuidas en una matriz, siendo las interacciones magnéticas determinadas por la fracción de partículas magnéticas y la naturaleza de las interacciones de éstas con la matriz.

1.2.2. El fenómeno de la magnetización

La principal motivación de la fabricación y estudio de las nanoestructuras magnéticas son los dramáticos cambios de sus propiedades magnéticas, los cuales ocurren cuando la longitud crítica que rige algún fenómeno (magnético, estructural, etc.) es comparable al tamaño de la nanoestructura. Por tanto, los efectos superficiales e interfaciales son determinantes en las características magnéticas resultantes de las estructuras a escala nano.

En general, el cambio en la magnetización de los materiales ocurre a través de la activación, la cual sucede cuando se sobrepasa cierta barrera energética asociada a la reorientación de los momentos magnéticos a un

nuevo estado de equilibrio. En este punto es importante indicar que la magnetización, M , es una cantidad vectorial que se refiere a la cantidad de momentos magnéticos, m , por unidad de volumen, V , que puede ser expresada como $M = dm/dV$. Ahora bien, cada mecanismo responsable de un cambio en la magnitud de dicha barrera energética tiene asociado una escala de longitud de acción. Las longitudes de acción fundamentales en dicho caso son la de anisotropía cristalina, l_K , campo aplicado, l_H , y la magnetostática, l_S ; cada una de éstas son definidas a continuación:

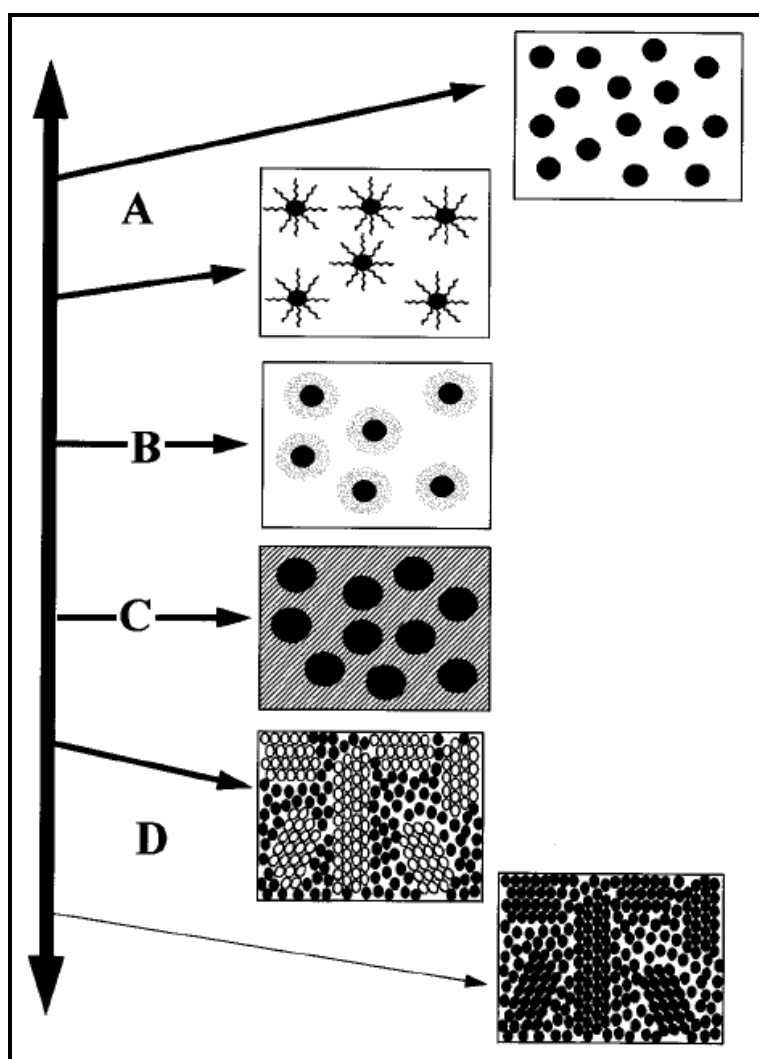


Figura 1. Representación esquemática de los diferentes tipos de nanoestructuras, según su morfología e interacciones [1].

$$l_K = \sqrt{\frac{J}{K}} \quad (1)$$

$$l_H = \sqrt{\frac{2J}{HM_S}} \quad (2)$$

$$l_S = \sqrt{\frac{J}{2\pi M_S^2}} \quad (3)$$

donde, K es la constante de anisotropía del material en bulto, J es la interacción de intercambio en el cristal y M_S es la magnetización de saturación del material. Si más de un tipo de barrera se encuentra presente, las propiedades magnéticas son determinadas por la longitud de acción más corta. Normalmente para los materiales magnéticos estas longitudes de acción son del orden de 1-100 nm.

La Figura 2 ilustra esquemáticamente un lazo de histéresis, o curva $M(H)$. La aplicación de un campo magnético, H , lo suficientemente grande ocasiona que los momentos magnéticos del material tiendan a alinearse en el sentido de éste. El máximo valor que la magnetización del material puede alcanzar se denomina magnetización de saturación (M_S), y corresponde a la alineación de todos los momentos magnéticos en el volumen del material en el sentido del campo aplicado. A medida que la magnitud del campo aplicado decrece, los momentos magnéticos se desorientan, y en consecuencia la magnetización decrece. En los materiales ferromagnéticos es posible detectar un valor de magnetización residual, denominado magnetización de remanencia, o simplemente remanencia (M_R). El cociente M_R/M_S es llamada razón de remanencia, y puede variar entre 0 y 1, en función a la dureza magnética del material. El campo coercitivo, o coercitividad (H_C), es la magnitud del campo magnético que debe ser aplicado en dirección inversa al sentido de la magnetización residual para llevarla a cero.

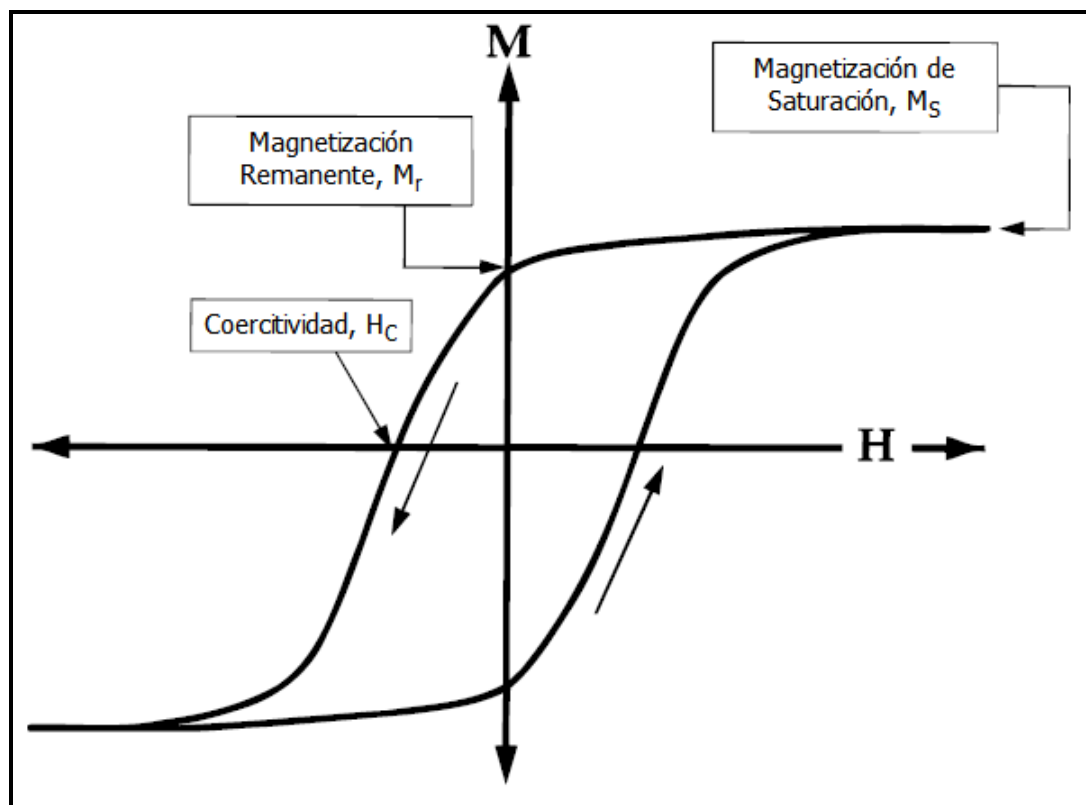


Figura 2. Esquemático de un lazo de histéresis que indica los principales parámetros en la magnetización de un sólido ferromagnético [1].

La forma de la curva $M(H)$ es fundamental para determinar la aplicación del material en cuestión. Por ejemplo, para los materiales magnéticos utilizados para el almacenamiento de información, es deseable una razón de remanencia igual a 1, lo que corresponde a un lazo de histéresis totalmente cuadrado.

1.2.3. Efecto de la anisotropía

La mayoría de los materiales presentan algún tipo de anisotropía, afectando el comportamiento de la magnetización; entiéndase como anisotropía la propiedad de algunos materiales para denotar variaciones en sus propiedades físicas en virtud de la dirección que éstas son medidas. Los tipos más comunes de anisotropía son: la anisotropía cristalina, la

anisotropía de forma, la anisotropía debida al esfuerzo, la anisotropía inducida de manera externa y la anisotropía de intercambio. De entre estas, las mas comunes son la cristalina y la de forma. La anisotropía puede ser modelada con carácter uniaxial y representada, de la manera más simple como:

$$E_A = K_{eff} V \sin^2 \theta \quad (4)$$

donde E_A es la barrera energética asociada al cambio en la orientación del momento magnético, K_{eff} es la energía efectiva de anisotropía uniaxial por unidad de volumen, θ es el ángulo entre el momento y el eje preferencial, y V es el volumen de la partícula.

La anisotropía magnetocristalina (AMC) surge del acoplamiento espín-orbita y energéticamente favorece la alineación de la magnetización a lo largo de una dirección cristalográfica preferencial. La dirección favorecida por la AMC es llamado eje preferencial del material. La AMC es especifica para un material e independiente de la forma de la partícula. En sistemas cúbicos, tales como Fe y Ni, la simetría ocasiona que existan diferentes ejes preferenciales. En Ni, la familia <111> representa sus ejes preferenciales, mientras en el Fe lo son la familia <100>. En contraste, en los sistemas con simetría hexagonal, tal como el Co, el eje preferencial siempre cae a lo largo del eje c. Así mismo, la magnitud de la anisotropía magnetocristalina a temperatura ambiente es 7×10^6 erg/cm³ para el Co, 8×10^5 erg/cm³ para el Fe y 5×10^4 erg/cm³ para el Ni [1]. Otro factor importante a considerar es que, la coercitividad es directamente proporcional a la constante de anisotropía, por lo cual altos valores en anisotropía, conduce a altos valores en coercitividad.

Ahora bien, como es bien sabido, una muestra policristalina no posee una orientación cristalina preferencial, sin embargo, una material policristalino cuyos cristales no son esféricos puede poseer anisotropía de forma. Una

muestra cilíndrica, por ejemplo, presenta una característica de fácil magnetización a lo largo de la dimensión mas larga, más aun que en las direcciones de las dimensiones más cortas. En el caso de una muestra esférica, no existirá este efecto anisotrópico.

En virtud de esto, es posible indicar que la anisotropía de forma puede producir grandes valores de coercitividad (eje preferencial bien definido). La desviación de la morfología esférica no necesita ser significativa, basta un incremento en la relación de aspecto de 1.1 a 1.5 para que en una partícula de un solo dominio de Fe con su eje preferencial en la dirección del campo aplicado cuadruple su coercitividad [1].

Por otro lado, el acoplamiento magnético en la interfase de dos materiales de diferente orden magnético puede inducir una dirección preferencial en la orientación de sus momentos magnéticos, lo cual puede ser interpretado como una anisotropía de intercambio [2, 3]. Este tipo de anisotropía es común en las partículas de sistemas tipo B, cuando, por ejemplo, una coraza de un material antiferromagnético o ferrimagnético recubre un núcleo ferromagnético [4-6].

1.2.4. Partículas de un solo dominio

En los materiales ferromagnéticos clásicos, los dominios – zonas que acotan un grupo de momentos magnéticos que tienen igual dirección y sentido, y que actúan de manera cooperativa – son separados por paredes, las cuales tiene un ancho característico y una energía asociada a su creación [7]. El “movimiento” de dichas paredes constituye el mecanismo de magnetización de un material ferromagnético. Por tanto, el significado físico de la magnetización y consecuente saturación es el movimiento de dichas paredes hasta el punto en que el material se encuentre constituido de un solo dominio, con su momento magnético total apuntando en la dirección del

campo aplicado. En el mismo contexto, el movimiento de las paredes de dominio es el mecanismo que origina el efecto de histéresis mostrado en las curvas $M(H)$ de los materiales ferromagnéticos. La creación de las mencionadas paredes de dominio es energéticamente favorable para partículas por encima de cierto valor crítico. Este efecto es esquemáticamente mostrado en la Figura 3, a manera de una curva en donde la coercitividad se encuentra en función del tamaño de partícula, según datos experimentales reportados (véase referencia 1).

Conforme el tamaño de partícula se reduce hacia un diámetro crítico, D_C , la formación de paredes de dominio no es favorable, por lo cual solo es posible la creación de uno; en este caso, la partícula magnética cuya tamaño se encuentra por debajo de D_C son denominadas partículas de un solo dominio [1, 8]. En estas partículas los cambios en la magnetización no ocurren a través del movimiento de las paredes de dominio, en lugar de ello se requiere una rotación coherente del momento magnético de la partícula, lo cual conduce a valores altos de coercitividad [9].

Sin embargo, a medida que el tamaño de partícula sigue decreciendo, la orientación del momento magnético es alterada por las fluctuaciones térmicas, y en consecuencia el sistema exhibe características afines a las de un superparamagneto [9]. Como se discutirá mas adelante, el comportamiento superparamagnético es altamente dependiente de la temperatura, así como de la ventana de tiempo en la que se miden su respuesta a un campo aplicado. De manera adicional, existen efectos superficiales que modifican la respuesta de magnetización de las nanopartículas magnéticas, que igualmente serán discutidos posteriormente.

La Tabla I ilustra los diámetros a los cuales partículas esféricas (sin efectos anisotrópicos de forma) de diversos materiales se vuelven de un solo dominio. Es importante remarcar que las partículas con una anisotropía de

forma significativa pueden volverse de un solo dominio aun a dimensiones mucho mayores a las mostradas en la Tabla I [1].

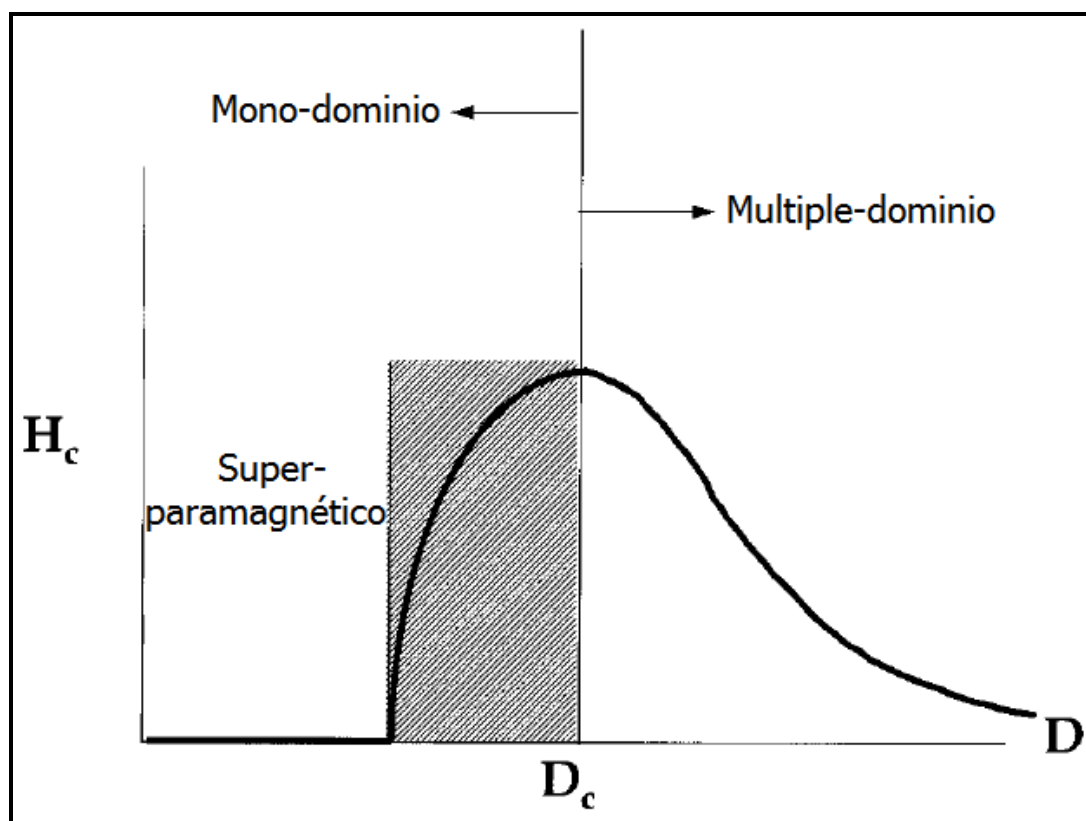


Figura 3. Ilustración cualitativa del comportamiento de la coercitividad en sistemas de partículas ultrafinas en función del cambio en su tamaño [1].

Tabla I. Tamaños estimados como críticos para partículas esféricas de un solo dominio [1].

<i>Material</i>	<i>D_c (nm)</i>
Co	70
Fe	14
Ni	55
Fe ₃ O ₄	128
γ-Fe ₂ O ₃	166

1.2.5. Dependencia del tiempo y remanencia

El tiempo durante el cual la magnetización de un sistema de nanopartículas permanece en un estado determinado de remanencia es de importancia práctica para diferentes aplicaciones tecnológicas, así como para el conocimiento de los mecanismos responsables de la desmagnetización de sistemas de nanopartículas. El cambio en la magnetización de cualquier sistema magnético puede ser descrito, en una primera aproximación, como:

$$\frac{dM}{dt} = -\frac{M(t) - M(0)}{\tau} \quad (5)$$

donde $M(0)$ es la magnetización a $t = 0$, y τ es el tiempo respuesta característico del momento magnético, que corresponde a su relajación sobre una barrera energética. En este punto es importante indicar que, de manera general, el fenómeno de relajación puede ser entendido como el ajuste de un sistema a nuevas condiciones de equilibrio cuando una variable externa a él ha sido modificada. Ahora bien, si consideramos a la relajación como un proceso térmicamente activado, el tiempo respuesta, τ , para sistemas en los que las interacciones entre dipolos magnéticos son despreciables, dicho proceso puede ser descrito mediante una expresión de relajación tipo Arrhenius [1], en la cual se considera que la evolución de τ en la temperatura sigue un comportamiento definido por:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (6)$$

donde, para partículas con anisotropía uniaxial, la barrera energética intrínseca de cada partícula, E_A , puede ser estimada de $E_A = K_{eff}V$ [10], k_B es la constante de Boltzmann y τ_0 es una constante relacionada al tiempo

respuesta del momento magnético de un catión, que puede tener valores entre 10^{-9} - 10^{-13} s [11, 12].

De esta manera, si consideramos que la evolución de τ en la temperatura de un sistema de partículas magnéticas dado, sigue el comportamiento descrito por la ecuación (6), para ventanas de tiempo de entre 1 y 1000 s, solo aquellas partículas cuya barrera energética sea de entre 25 y $32 k_B T$ contribuirán de manera efectiva a la magnetización del sistema. Entonces, si asumimos valores arbitrarios, por ejemplo, de $\tau_0 = 10^{-9}$ s, $K_{eff} = 10^6$ erg/cm³ y $T = 300$ K, una partícula de 11.4 nm tendrá un tiempo respuesta de 0.1 s, y por lo tanto no contribuirá de manera efectiva a la remanencia del sistema, o cuando menos no en dicha ventana de tiempo; la remanencia en sistemas de nanopartículas es sumamente dependiente de la ventana de tiempo utilizada para su medición, y de la temperatura a la cual dicho estado es determinado.

Ahora bien, la manera en que la remanencia de un sistema de nanopartículas evoluciona en el tiempo puede ser descrita a partir de la solución de la ecuación (5). Como una primera aproximación dicha ecuación puede ser resuelta asumiendo que todas las partículas del sistema tienen el mismo tiempo respuesta; es importante resaltar que este comportamiento difícilmente es observado en sistemas reales de partículas magnéticas, debido a la existencia de distribución de barreras energéticas. Esta distribución es debida principalmente a efectos anisotrópicos en las partículas del sistema y a la poli-dispersidad de sus tamaños, lo cual origina una distribución de tiempos respuesta [1]. No obstante, si consideramos un valor de barrera energética cercanamente constante en el sistema, la manera en que la magnetización evoluciona en el tiempo puede ser aproximada de la siguiente manera [1]:

$$M(t) = M(0) - S \ln(t) \quad (7)$$

donde, la viscosidad magnética, S , contiene información a cerca de la distribución de barreras energéticas. Cuando un sistema magnético dado exhibe una distribución de barreras energéticas, el comportamiento de $M(t)$ del sistema mostrara desviaciones de la linealidad predicha por la ecuación (7) en un grafico de $M(t)$ vs $\ln(t)$; en ventanas de tiempo estrechas, dicha desviación será mas significativa para sistemas con distribución estrecha de barreras energéticas, mientras que para sistemas con distribución amplia de barreras energéticas la desviación ocurrirá en ventanas de tiempo más amplias.

Si se asume la forma de la distribución de barreras energéticas, S puede calcularse analíticamente. Por ejemplo, para partículas de un solo dominio con anisotropía uniaxial, S se estima como:

$$S = \chi_{irr} \frac{k_B T}{M_s v} \quad (8)$$

donde χ_{irr} es la primera derivada de la curva de remanencia isotérmica [13] y v es volumen de activación, que indica un estimado del volumen sobre el cual el momento magnético actúa coherentemente [14]. Mediciones de magnetización en función del tiempo aunado a la determinación de χ_{irr} , pueden proveer un estimado del volumen de activación. La forma de S puede ser determinada, además, a partir de la distribución de volúmenes de partícula.

Finalmente, dependiendo de cómo es inducido el estado de remanencia en el sistema magnético, ésta puede ser descrita como: remanencia isotérmica (RI) o termo-remanencia (TR). En el primer caso, la RI se refiere a la manera como la remanencia evoluciona como función del campo magnético aplicado. Para la determinación de la RI, el sistema es sujeto, desde su estado desmagnetizado, a un campo magnético de intensidad constante y

posteriormente dicho campo es suprimido con la finalidad de determinar el valor de la remanencia del sistema. Como resultado se obtienen curvas de la IR en función al campo aplicado a una temperatura dada. Por otro lado, si el sistema es enfriado en presencia de un campo magnético constante hasta la temperatura de análisis, y posteriormente dicho campo es suprimido, es posible determinar el decaimiento de la TR en función al tiempo.

1.2.6. Superparamagnetismo

Como se ha indicado previamente, E_A representa una barrera energética que debe de ser superada para cambiar la orientación del momento magnético de una partícula en una dirección diferente a la de su eje preferencial. Cuando dicha energía es equiparable a la energía térmica, $E_T = k_B T$, la dirección del momento magnético en la partícula fluctuará rápidamente en el tiempo, aun en ausencia de un campo magnético aplicado. Más aún, si le es aplicado un campo magnético, el momento magnético de dicha partícula podrá ser fácilmente reorientado lejos de su eje preferencial [15]. En consecuencia, el comportamiento colectivo de las nanopartículas magnéticas puede ser descrito como el de un ión paramagnético, pero con una magnitud de momento magnético neto igual a la suma de los momentos magnéticos de los iones que componen la partícula. Este comportamiento es conocido como superparamagnetismo. Cuando el estado superparamagnético es alcanzado, la orientación del momento magnético de la partícula será capaz de relajarse a distintos estados metaestables en ventanas de tiempo sumamente estrechas, en lugar de observar una orientación coherente con la de los momentos magnéticos de su entorno. Las partículas de dimensiones nanométricas de especies ferromagnéticas y ferrimagnéticas son capaces de experimentar dicho fenómeno por debajo del denominado diámetro superparamagnético y por encima de cierta temperatura crítica [7, 9]. La temperatura a la cual la barrera energética impuesta por la anisotropía intrínseca de la partícula es superada por la energía térmica se denomina

temperatura de bloqueo, T_B [1, 15]. Por encima de dicha temperatura las nanopartículas magnéticas son incapaces de mostrar características histeréticas medibles en ventanas de tiempo amplias, por lo cual la respuesta global del sistema es análoga a la de un paramagneto, tal como lo muestra la Figura 4. Néel demostró teóricamente que era posible que la coercitividad se aproximara a cero para partículas muy pequeñas, debido a que las fluctuaciones térmicas podrían impedir la existencia de una magnetización estable [1]. En virtud de ello, si asumimos que el tiempo respuesta de un sistema de nanopartículas magnéticas dado, es descrito de manera correcta por la ecuación (6), y evaluamos dicha ecuación para E_A , de manera arbitraria, con valores de $\tau = 100$ s y $\tau_0 = 10^{-9}$ s, se tiene que:

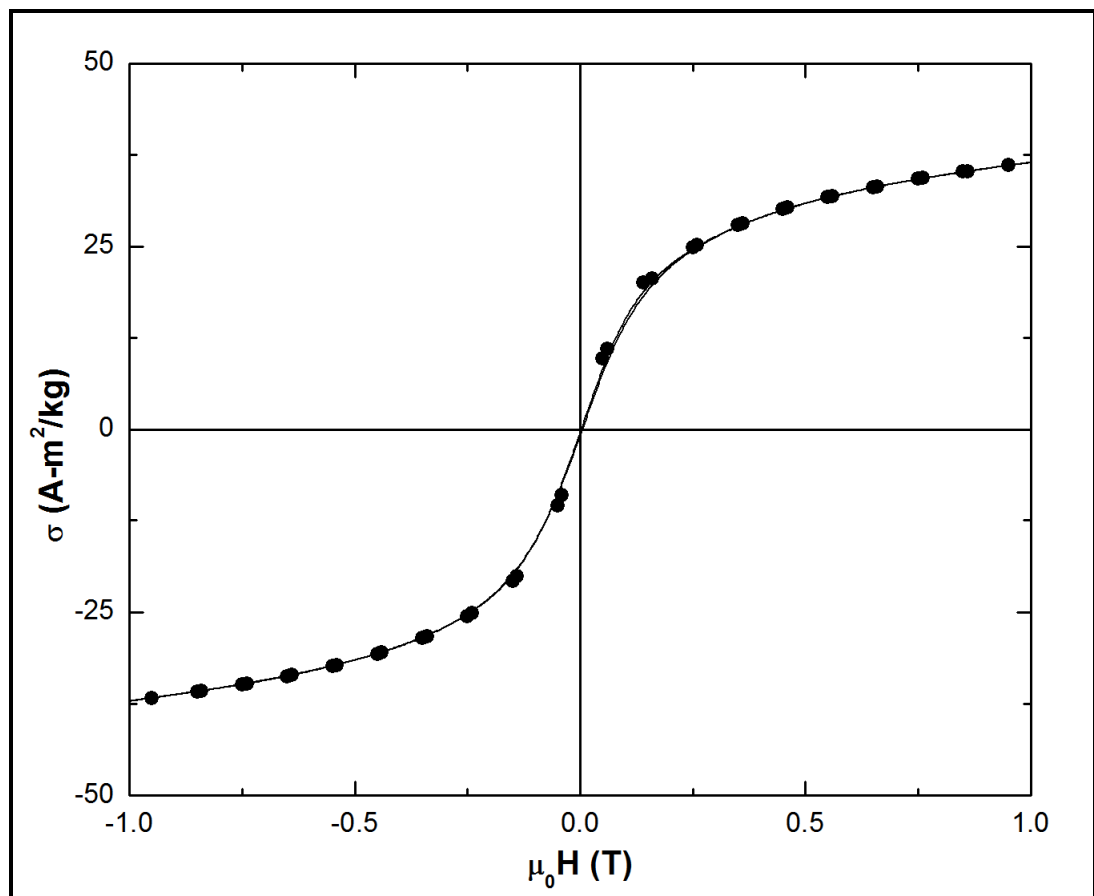


Figura 4. Curva $M(H)$ obtenida a 300 K para un sistema de nanopartículas de magnetita estabilizadas en una matriz de quitosán [16].

$$E_A = \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)k_B T = 25k_B T \quad (9)$$

donde, para partículas con anisotropía uniaxial de morfología esférica, E_A puede ser aproximada, de la manera sugerida en la sección anterior, como:

$$E_A = K_{eff} V \quad (10)$$

entonces, la condición para que el sistema muestre características superparamagnéticas se vuelve:

$$K_{eff} V = 25k_B T \quad (11)$$

donde partículas con $E_A > 25k_B T$ se encontrarán “bloqueadas” y contribuirán de manera efectiva a la magnetización del sistema en la ventana de tiempo indicada. Para la condición mostrada por la ecuación (11), la temperatura de bloqueo por encima de la cual da inicio el régimen superparamagnético será:

$$T_B = \frac{E_A}{25k_B} \quad (12)$$

La temperatura de bloqueo se manifiesta usualmente como un pico en un análisis magnético estático que consiste en un enfriamiento de la muestra en presencia de un campo magnético de magnitud igual a cero y un subsecuente calentamiento en presencia de un campo magnético diferente de cero y de intensidad constante (ZFC). La curva de magnetización en función de la temperatura, $M(T)$, resultante, como lo indica la Figura 5, muestra un máximo de la magnetización atribuible al efecto del bloqueo (mas no a una transición de fase magnética). A partir de este punto, el momento magnético de las partículas comenzará a fluctuar rápidamente debido a las

vibraciones térmicas inducidas por la temperatura. En consecuencia la magnetización del sistema comenzará a decaer, en virtud de que, en promedio, el momento magnético del sistema no se encuentra orientado de manera paralela, o inclusive co-lineal, al campo aplicado. A temperaturas muy por debajo de la temperatura de bloqueo el momento magnético de las partículas se encuentra bloqueado en el sentido más energéticamente favorable, el cual es determinado por su energía de anisotropía. No obstante, a medida que la temperatura se incrementa, la energía térmica comenzará a ser significativa y comparable con la energía de anisotropía de la partícula, por lo cual el momento magnético partículas tendrá la libertad para alinearse en la dirección del campo aplicado. Una característica interesante de T_B es que decrece de manera proporcional a $H^{2/3}$, a intensidades de campo altas, y a H^2 a bajos campos aplicados [17].

Los criterios experimentales para determinar si un sistema exhibe características superparamagnéticas son: (1) las curvas de magnetización $M(H)$ no deben de exhibir histéresis y (2) las curvas $M(H)$ obtenidas a diferentes temperaturas deben superponerse en un grafico de M/M_S vs. H/T [18-20]; una superposición deficiente puede ser el resultado una distribución amplia de tamaños de partícula, cambios en la magnetización espontánea de las partículas por efecto de la temperatura o de fenómenos anisotrópicos.

Por otro lado, se ha reportado que las mediciones magnéticas realizadas a sistemas de nanopartículas magnéticas bajo en régimen superparamagnético pueden ser utilizadas para determinar su distribución de tamaños de partícula [1, 16, 21-24], considerando que su respuesta de magnetización es análoga a la descrita por la función de Langevin del paramagnetismo; integrando dicha función, sobre una distribución de tamaño determinada, puede obtenerse la magnetización total del sistema (véase referencia 25). Por tanto, asumiendo la forma de la distribución, el ancho de la distribución y

el diámetro medio de la misma puede ser determinado a partir de la curva $M(H)$.

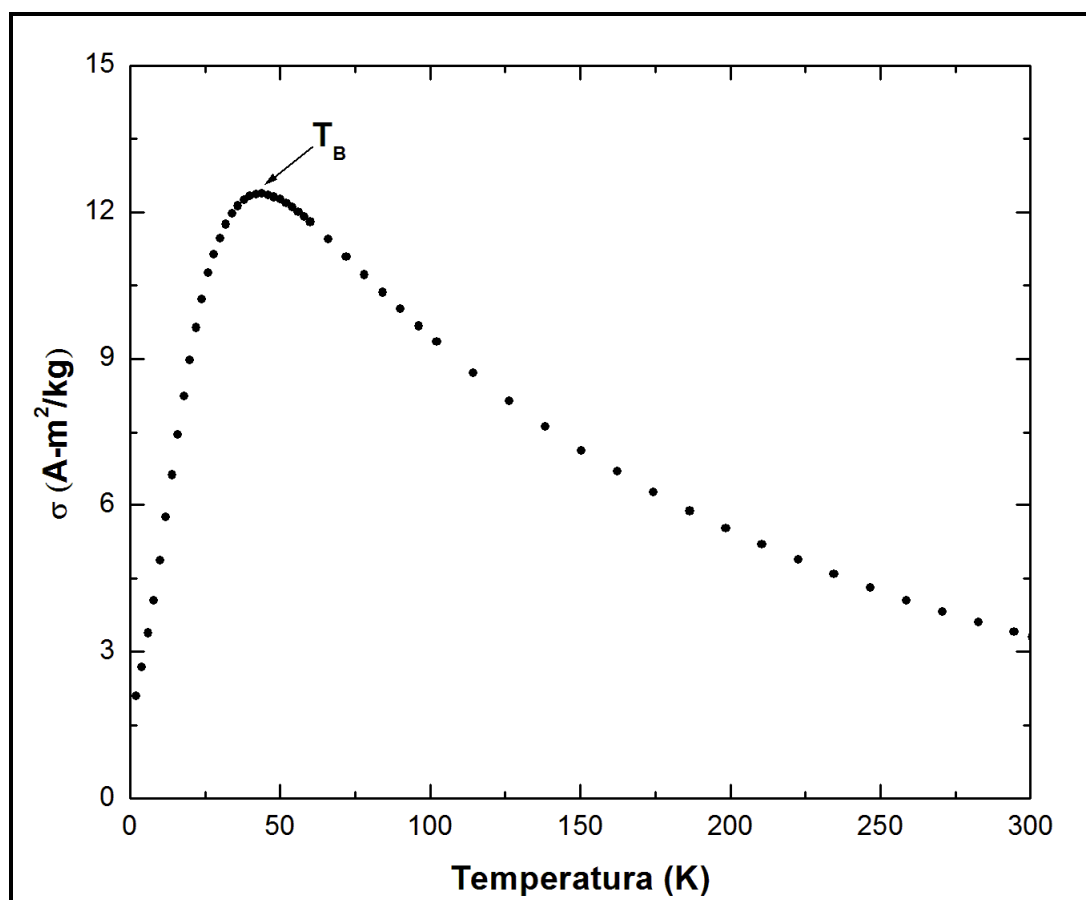


Figura 5. Curva $M(T)$ correspondiente a un análisis ZFC obtenido a campo constante de 10 mT para un sistema de nanopartículas de magnetita estabilizadas en quitosán.

Por ejemplo, considerando los datos de la curva $M(H)$ de magnetización inicial, asumiendo una distribución logarítmica normal, y utilizando una expansión de la función de Langevin, pueden ser determinados diversos parámetros geométricos que describen la distribución de tamaños de partícula de un sistema de nanopartículas bajo el régimen superparamagnético, tales como [24]: el diámetro promedio ponderado por el volumen, \bar{d}_v ; El diámetro correspondiente al área superficial promedio de la partícula, \bar{d}_a ; el diámetro mediano d_m ; el diámetro promedio en número, \bar{d}_n ;

el diámetro correspondiente al volumen promedio de cristal ponderado por el peso, \bar{d}_v ; y la desviación estándar de la distribución, σ_d . Las ecuaciones reportadas en dicho caso son [16, 21]:

$$\bar{d}_v = \left[\frac{6kTM_0}{\pi M_S C_1} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (13)$$

Donde C_1 y M_0 son la pendiente y la extrapolación lineal a campo infinito, respectivamente, de una curva de momento magnético, m (en $\mu\text{A}\cdot\text{m}^2$) vs. $1/\mu_0 H$ (en T^{-1}). La magnetización de saturación por unidad de volumen de los cristales, M_S , es calculada como la razón de M_0/ε , en donde ε representa la fracción volumétrica comprendida por las nanopartículas.

$$\bar{d}_a = \left[\frac{6k_B T}{\pi M_S} \sqrt{\frac{3\chi}{\mu_0 C_1}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (14)$$

Donde χ es la susceptibilidad magnética inicial en m^3/kg , la cual es determinada como la pendiente a un campo igual a cero de la curva $M(H)$ y μ_0 la permeabilidad del vacío ($4\pi \times 10^{-7}$ H/A).

$$\sigma_d = \exp \left[\sqrt{\frac{2}{3}} \ln \left(\frac{\bar{d}_a}{\bar{d}_v} \right) \right] \quad (15)$$

$$d_m = \bar{d}_v \exp \left[-\frac{3}{2} (\ln \sigma_d)^2 \right] \quad (16)$$

$$\bar{d}_n = \bar{d}_v \exp \left(-(\ln \sigma_d)^2 \right) \quad (17)$$

$$\bar{d}_{vw} = \bar{d}_v \exp \left(2(\ln \sigma_d)^2 \right) \quad (18)$$

No obstante, esta aproximación no contempla interacciones entre las partículas, por lo cual solo puede ser utilizada para sistemas con débiles o nulas interacciones, o solo como una primera aproximación para estimar la distribución de tamaños de partícula de sistemas magnéticos interactuantes [21].

1.3. Respuesta dinámica de los sistemas de nanopartículas

1.3.1. La susceptibilidad magnética compleja

En virtud de que las características magnéticas de los sistemas de nanopartículas es sumamente dependiente de la ventana de tiempo utilizada para la medición de sus propiedades, el estudio de la dinámica involucrada en su respuesta de magnetización es de importancia práctica para el entendimiento de los procesos termodinámicos involucrados. Las características dinámicas de cualquier sistema magnético pueden ser observadas si el campo magnético aplicado para su estudio es oscilante (HAC). Las características magnéticas dinámicas de los sistemas de nanopartículas son determinadas, usualmente, a partir del estudio de la susceptibilidad magnética en su forma compleja, el cual pueden ser conducido bajo condiciones isotérmicas, en cuyo caso la susceptibilidad compleja esta en función de la frecuencia, o bajo condiciones isócronas, en donde la susceptibilidad compleja es función de temperatura. Debido a esto resulta de suma utilidad la obtención de expresiones matemáticas capaces de describir el comportamiento de las componentes real e imaginaria de la susceptibilidad compleja para sistemas de nanopartículas magnéticas. A fin de obtener dichas expresiones, primeramente consideremos que el campo aplicado para el estudio de cierto sistema tiene una forma periódica, de manera que:

$$H(t) = H_0 \cos(\omega t) \quad (19)$$

donde H_0 representa la amplitud del campo aplicado, t es el tiempo y ω la frecuencia angular, definida como $\omega = 2\pi f$, en donde f es la frecuencia en Hertz (Hz). La respuesta de magnetización observada en el sistema, entonces, puede ser expresada como:

$$M(t) = \chi H_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (20)$$

donde δ representa el ángulo de desfase de la respuesta de magnetización con respecto al HAC. Las ecuaciones (19) y (20) son ilustradas en la Figura 6. Utilizando la identidad trigonométrica correspondiente a la suma de ángulos, la ecuación (20) puede ser reescrita como:

$$M(t) = H_0 [\chi \cos(\delta) \cos(\omega t) - \chi \sen(\delta) \sen(\omega t)] \quad (21)$$

de donde es posible identificar dos componentes atribuibles a la susceptibilidad magnética, tal como lo muestra el inserto en la Figura 6, las cuales están definidas por:

$$\chi_1 = \chi \cos(\delta) \quad (22)$$

y

$$\chi_2 = \chi \sen(\delta) \quad (23)$$

Por lo tanto, es posible reescribir la ecuación (21) sustituyendo las relaciones obtenidas en las ecuaciones (22) y (23), de manera que:

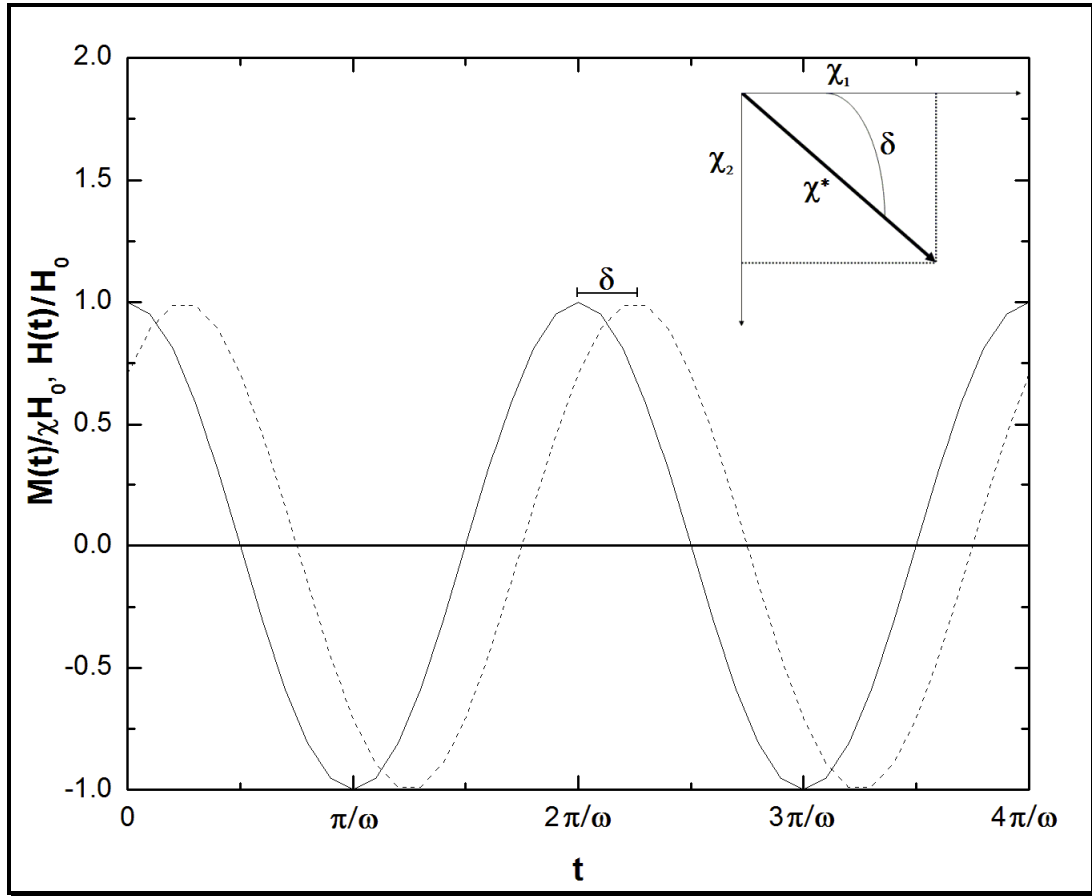


Figura 6. Respuesta de magnetización (línea punteada) teórica de un sistema debido a un estímulo HAC (línea sólida) en función del tiempo. El inserto muestra la forma fasorial de las componentes de susceptibilidad magnética compleja.

$$M(t) = H_0[\chi_1 \cos(\omega t) - \chi_2 \text{sen}(\omega t)] \quad (24)$$

De este resultado se obtiene que la relación entre HAC y la correspondiente respuesta de magnetización en el sistema esta dada a través de una susceptibilidad en forma de un número compleja, de manera que (véase Figura 6):

$$\chi^* = \chi_1 - i\chi_2 = \chi' - i\chi'' \quad (25)$$

donde χ' y χ'' representan la componente real o en fase con el HAC, y la componente imaginaria o en cuadratura con el HAC, respectivamente.

Ahora bien, recurriendo a la definición de la susceptibilidad magnética, la cual representa el cambio de la magnetización del sistema con respecto al campo aplicado, $\chi = dM / dH$, y trasladando dicha definición al espacio de la frecuencia, tomando en consideración la forma periódica de la magnetización en virtud al estímulo periódico provisto por HAC, la susceptibilidad en su forma compleja se puede definir como:

$$\chi^* = \frac{M^*}{H^*} = \frac{\chi H_0 e^{i(\omega t - \delta)}}{H_0 e^{i\omega t}} = \chi e^{-i\delta} \quad (26)$$

La ecuación (26) representa la forma exponencial de la susceptibilidad compleja, expresada anteriormente en forma polar y rectangular, por las ecuaciones (24) y (25), respectivamente. Ahora bien, a fin de obtener una expresión para la susceptibilidad compleja, como primera aproximación consideremos la ecuación de relajación descrita por la ecuación (5), de donde la forma compleja de la magnetización de equilibrio, $M(0)$, puede ser expresada como (véase referencia 26):

$$M_0^* = \chi_0 H_0 e^{i\omega t} \quad (27)$$

Considerando que el HAC, y en consecuencia la respuesta de magnetización del sistema, tienen una forma periódica, es posible transformar la ecuación (5) al espacio de la frecuencia aplicando la transformada de Fourier; entonces la ecuación (5) se puede expresar como:

$$i\omega M^* = \frac{M_0^* - M^*}{\tau} \quad (28)$$

Sustituyendo en la ecuación (28) la forma compleja de $M(0)$, obtenida en la ecuación (27), y de $M(t)$, expresada en la ecuación 26, se tiene que:

$$i\omega\chi H_0 e^{i(\omega t - \delta)} = \frac{\chi_0 H_0 e^{i\omega t} - \chi H_0 e^{i(\omega t - \delta)}}{\tau} \quad (29)$$

de donde finalmente se obtiene que χ^* se define de la siguiente manera:

$$\chi^* = \frac{\chi_0}{1 + i\omega\tau} \quad (30)$$

Separando las partes real e imaginaria de esta ecuación, la ecuación (30) se puede reescribir como:

$$\chi^* = \frac{\chi_0}{1 + (\omega\tau)^2} - i \frac{\chi_0 \omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (31)$$

en donde, las componentes real e imaginaria puede ser expresadas como:

$$\chi' = \frac{\chi_0}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (32)$$

y

$$\chi'' = \frac{\chi_0 \omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (33)$$

donde χ_0 representa la susceptibilidad magnética de equilibrio a frecuencias bajas, la cual es aproximadamente igual a la susceptibilidad que el sistema exhibe bajo condiciones estáticas [27]; y τ es una constante con unidades de tiempo que guarda una relación con ω de manera que $\omega = 1/\tau$, y que puede

relacionarse con el mecanismo de relajación dominante, así como con el modo en que el sistema se relaja sobre una barrera energética. Los posibles mecanismos de relajación serán tratados en la siguiente sección.

Tal como se muestra, las relaciones obtenidas para las componentes de la susceptibilidad magnética compleja son análogas a las correspondientes al modelo de Debye, el cual describe un fenómeno de relajación dieléctrica [28]. Para posteriores discusiones a cerca de esta aproximación, nos referiremos a ella como el modelo de Debye.

1.3.2. Respuesta isotérmica de la susceptibilidad magnética compleja

Ahora bien, si evaluamos las ecuaciones (32) y (33) considerando para ello condiciones isotérmicas, en donde τ se puede considerar constante (véase sección 1.2.5), es posible observar el comportamiento de las componentes real e imaginaria, en función a la frecuencia, descrito por el modelo de Debye. En este contexto, la Figura 7 muestra las curvas descritas por la componente real e imaginaria de esta aproximación, en donde para la evaluación de las ecuaciones (32) y (33) se consideraron valores arbitrarios de $\tau = 0.01$ s en un intervalo de $0.1 - 10^5$ Hz.

Tal como se muestra en la Figura 7, a bajas y a altas frecuencias, el comportamiento de la componente real es independiente de la frecuencia; la magnitud de la componente real es $\chi' = \chi_0$ a bajas frecuencias, y $\chi' = 0$ a altas frecuencias. Sin embargo, a frecuencias intermedias dicha componente es función de la frecuencia, y muestra un decaimiento en su magnitud a medida que la frecuencia aumenta. Más aún, para $\omega\tau = 1$, la pendiente descrita por este decaimiento es mas pronunciada, mientras la componente imaginaria exhibe un valor máximo.

A fin de entender el comportamiento descrito por las ecuaciones (32) y (33), es necesario asociar el comportamiento de las componentes real e imaginaria, con la energía almacenada y disipada en el proceso de magnetización del sistema. Para ello debemos considerar la ley de la conservación de la energía (primera ley de la termodinámica), la cual puede ser descrita de la siguiente manera:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (34)$$

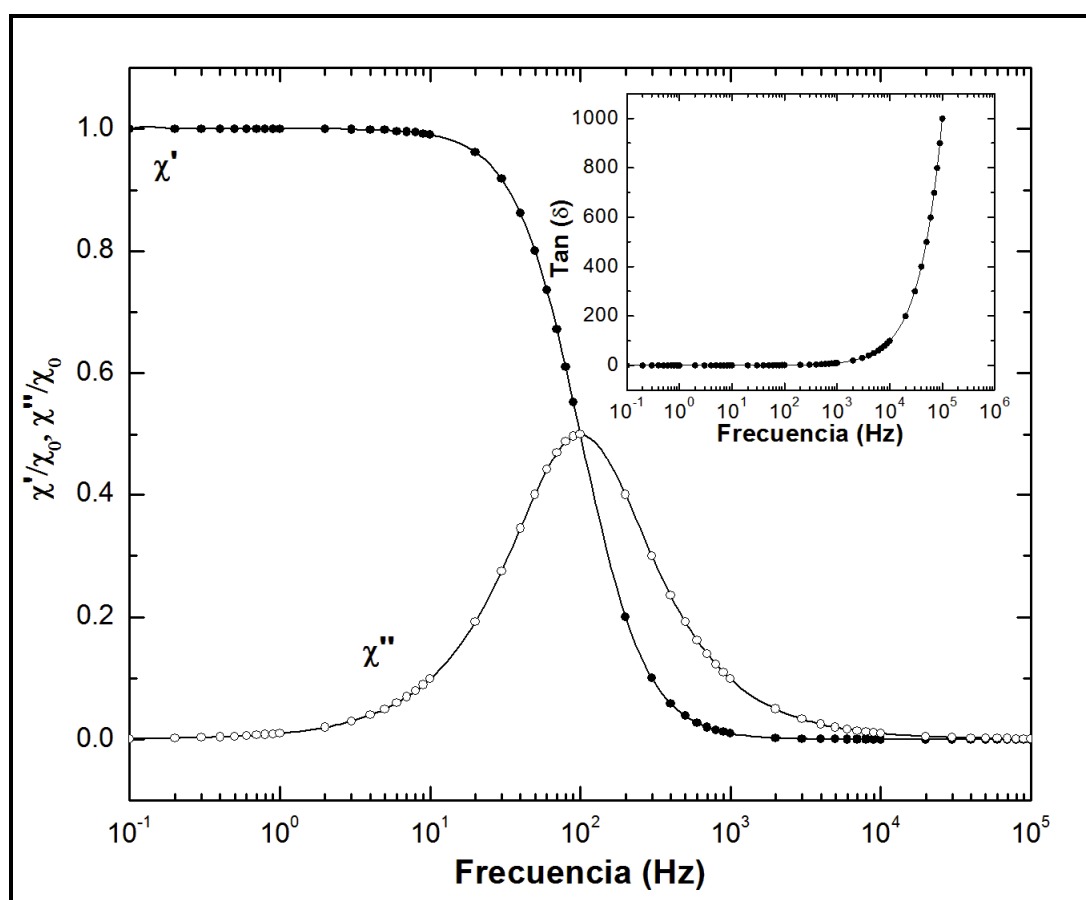


Figura 7. Respuesta a la frecuencia observada por las componentes real e imaginaria descritas por el modelo de Debye. El inserto muestra el comportamiento de $\tan(\delta)$ en función a la frecuencia según lo predice el modelo de Debye.

Considerando que el proceso de magnetización del sistema ocurre de manera adiabática ($\delta Q = 0$), y que el trabajo magnético realizado sobre el sistema es $\delta W = \mathbf{H} \bullet d\mathbf{B}$, la ecuación (34) puede expresarse como:

$$dU = \delta W = \mathbf{H} \bullet d\mathbf{B} \quad (35)$$

Ahora, considerando que los vectores \mathbf{B} (densidad de campo magnético) y \mathbf{H} son co-lineales, se tiene que:

$$dU = HdB \quad (36)$$

donde H y B son escalares. Considerando que $B = \mu_0(M + H)$, la ecuación (36) puede reescribirse como:

$$dU = Hd[\mu_0(M + H)] \quad (37)$$

Resolviendo esta ecuación diferencial se obtiene que la energía disipada por ciclo puede ser expresada como:

$$\Delta U = -\mu_0 \oint M dH = -\mu_0 \int_0^{2\pi/\omega} M dH \quad (38)$$

Sustituyendo en esta solución, las ecuaciones que definen el HAC, ecuación (19), y su correspondiente respuesta de magnetización, ecuación (24), se tiene que:

$$\Delta U = -\mu_0 H_0^2 \omega \int_0^{2\pi/\omega} [\chi_1 \cos(\omega t) \text{sen}(\omega t) - \chi_2 \text{sen}^2(\omega t)] dt \quad (39)$$

Resolviendo esta integral se obtiene que, la energía disipada por ciclo por el sistema magnético puede ser expresada como:

$$\Delta U = \mu_0 H_0^2 \pi \chi_2 = \mu_0 H_0^2 \pi \chi'' \quad (40)$$

en donde se observa que la energía disipada por ciclo es directamente proporcional a la magnitud de la componente imaginaria de la susceptibilidad compleja.

Bajo este contexto, y considerando que la componente real describe la componente en fase de la magnetización del sistema con el HAC, se puede asumir que el comportamiento de dicha componente se encuentra asociado a la manera en la que el sistema almacena energía. En virtud de ello, es posible obtener una expresión de la energía almacenada en el sistema, considerando solo el término que incluye la componente real en la integral expresada en la ecuación (39), y evaluándola en un cuarto de ciclo, que es donde la magnetización del sistema presenta su máximo (véase Figura 6):

$$U = -\mu_0 H_0^2 \omega \int_0^{\pi/2\omega} \chi_1 \cos(\omega t) \sin(\omega t) dt \quad (41)$$

Resolviendo esta integral se obtiene que la energía almacenada por el sistema tiene una magnitud de:

$$U = -\frac{1}{2} \mu_0 H_0^2 \chi_1 = -\frac{1}{2} \mu_0 H_0^2 \chi' \quad (42)$$

En virtud de estos resultados es posible describir el comportamiento de las componentes real e imaginaria de la susceptibilidad compleja, bajo condiciones isotérmicas, en términos de la energía magnética almacenada y disipada por el sistema.

Primeramente, el comportamiento de la susceptibilidad compleja a bajas frecuencias corresponde a la respuesta de magnetización mostrada por el sistema en una ventana de tiempo amplia, en donde el tiempo en el que ocurre un cuarto de ciclo del HAC es mucho mayor al tiempo respuesta del momento magnético asociado a las partículas del sistema. Debido a ello, la respuesta de magnetización del sistema estará cercanamente en fase con el HAC, lo cual significa que el sistema es capaz de almacenar la mayor parte de la energía magnética introducida al sistema en forma de trabajo. Este comportamiento es mostrado por la Figura 7 en donde, a bajas frecuencias, la magnitud de la componente real exhibe valores altos, mientras que la componente imaginaria es prácticamente igual a cero.

A medida que la frecuencia aumenta, la ventana de tiempo en la que se mide la respuesta de magnetización del sistema se hace más estrecha, en virtud de que el tiempo en el que ocurre un cuarto de ciclo del HAC comienza a ser comparable al tiempo respuesta de los momentos magnéticos del sistema. En consecuencia, la respuesta de magnetización del sistema comenzará a desfasearse de la onda descrita por el HAC, ocasionando que una porción de la energía magnética introducida al sistema sea disipada. Este comportamiento se encuentra ilustrado en la Figura 7, en donde a frecuencias intermedias la magnitud de la componente real comienza a decrecer, a medida que la componente imaginaria incrementa su magnitud.

Finalmente, para frecuencias en donde el tiempo en el que ocurre un cuarto de ciclo del HAC es igual al tiempo respuesta del sistema, la ventana de tiempo será tan estrecha que no será posible observar al momento magnético de las partículas seguir de manera efectiva al HAC. En consecuencia la energía disipada por el sistema será máxima, lo cual está relacionado con el máximo mostrado por la componente imaginaria; este máximo ocurre a frecuencias en donde la componente real muestra su decaimiento más pronunciado (véase Figura 7). Este fenómeno puede ser

entendido como la manera en que la relajación del sistema magnético se observa desde una ventana de tiempo que acota al tiempo respuesta de sus momentos magnéticos.

Por otro lado, como se muestra en la Figura 7, a frecuencias mayores a las relacionadas al tiempo respuesta del sistema, la componente imaginaria decae lentamente, mientras la componente real lo hace de una manera abrupta. Este comportamiento sugiere que, para algún valor de frecuencia superior al cual se observa la relajación del sistema, la energía magnética disipada es comparable con la almacenada. Bajo este contexto, en este valor de frecuencia el sistema mostrará el máximo desfase entre la respuesta de magnetización del sistema y el HAC. La frecuencia en donde ocurre este máximo puede ser determinada a partir del factor de pérdida energética, el cual puede definirse de la siguiente manera:

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{\mu_0 H_0^2 \pi \chi''}{-\frac{1}{2} \mu_0 H_0^2 \chi'} = -2\pi \frac{\chi''}{\chi'} \quad (43)$$

de donde la razón $\frac{\chi''}{\chi'}$ está relacionada a la tangente del ángulo de desfase, δ , entre ambas componentes (véase Figura 6), por lo cual el factor de pérdida energética se puede reescribir como:

$$\frac{\Delta U}{U} = 2\pi \tan(\delta) \quad (44)$$

De este resultado obtenemos que $\tan(\delta)$ es proporcional al factor de pérdida energética del sistema. Por lo tanto, la frecuencia para la cual la energía disipada es equiparable a la almacenada por el sistema, y en consecuencia la respuesta de magnetización exhibe su máximo desfase con

respecto al HAC, puede ser determinada a partir de una curva de $\tan(\delta)$ en función a la frecuencia. Para el modelo de Debye, $\tan(\delta)$ y ω se relacionan de la siguiente manera:

$$\tan(\delta) = \frac{\chi''}{\chi'} = \frac{\chi_0 \omega \tau [1 + (\omega \tau)^2]}{\chi_0 [1 + (\omega \tau)^2]} = \omega \tau \quad (45)$$

El comportamiento de $\tan(\delta)$ en función a la frecuencia descrito por la ecuación (45) es mostrado por el inserto en la Figura 7. Como se observa, el comportamiento descrito por la ecuación (43) pudiera interpretarse como correcto, en virtud del incremento gradual de $\tan(\delta)$ como función directa del incremento de la frecuencia. Tal como se describió anteriormente, a bajas frecuencia el sistema es capaz de almacenar gran parte de la energía magnética introducida al sistema, lo cual se refleja como un valor bajo de $\tan(\delta)$. A frecuencias cercanas a la relacionada al tiempo respuesta del sistema, éste comienza a disipar una mayor cantidad de energía, lo cual se observa en el incremento gradual de $\tan(\delta)$. Sin embargo, como lo muestra el inserto en la Figura 7, a altas frecuencias el valor de $\tan(\delta)$ se incrementa estrepitosamente, lo cual se pudiera entender como un aumento inmensurable de la energía disipada por el sistema, lo cual es termodinámicamente imposible; considerando la ley de la conservación de la energía, la energía que el sistema tiene disponible para disipar no puede ser mayor a la introducida al sistema en forma de trabajo magnético [véase ecuación (35)].

A fin de explicar este argumento, consideremos que el trabajo realizado sobre el momento magnético se encuentra relacionado con el cambio de su orientación en el sentido del campo aplicado, desde una orientación distinta; la energía introducida al sistema es entonces la relacionada al trabajo realizado sobre el momento magnético para orientarlo en el sentido del

campo. Por lo tanto, el sistema será capaz de almacenar toda la energía magnética introducida, siempre y cuando su momento magnético siga de manera sincrónica al HAC; el valor de la energía magnética almacenada es proporcional a la magnitud descrita por la onda de la magnetización del sistema en un cuarto de ciclo del HAC. Bajo estas condiciones, el máximo de la onda descrita por la magnetización ocurre exactamente en el máximo correspondiente a la onda HAC ($\delta = 0$).

Sin embargo, como ya se ha indicado en esta sección, a medida que la frecuencia aumenta, el momento magnético es incapaz de seguir de manera sincrónica al HAC. Bajo estas condiciones el máximo de la onda descrita por la magnetización del sistema se encontrara desfasado δ grados del máximo de la onda del HAC, y en consecuencia la energía almacenada por el sistema en forma de magnetización será menor. En términos de conservación de energía, el trabajo magnético realizado sobre el momento magnético, que a bajas frecuencias era almacenado totalmente en forma de magnetización será ahora parcialmente disipado. En este contexto, la energía disipada por el sistema a frecuencias cercanas e inclusive iguales a relacionada al tiempo respuesta del sistema crece a expensas de la energía almacenada a bajas frecuencias. En virtud de ello, es imposible que el sistema disipe más energía de la que originalmente tenía almacenada, considerando, claro, que toda la energía introducida al sistema es producto solo del trabajo magnético realizado sobre el momento magnético.

Para superar esta deficiencia, una solución es suponer que a frecuencias por encima a la relacionada al tiempo respuesta del sistema, la susceptibilidad magnética compleja tiende a un valor χ_{∞} diferente de cero. En virtud de ello es posible obtener, como una segunda aproximación, que la susceptibilidad compleja del sistema descrita por el modelo de Debye se puede expresar como [29]:

$$\chi^* = \frac{(\chi_0 - \chi_\infty)}{1 + i\omega\tau} + \chi_\infty \quad (46)$$

que separándola en sus parte real e imaginaria es:

$$\chi^* = \frac{\chi_0 + \chi_\infty(\omega\tau)}{1 + (\omega\tau)^2} - j \frac{(\chi_0 - \chi_\infty)(\omega\tau)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (47)$$

donde sus componentes real e imaginaria pueden ser definidas como:

$$\chi' = \frac{\chi_0 + \chi_\infty(\omega\tau)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (48)$$

y

$$\chi'' = \frac{(\chi_0 - \chi_\infty)(\omega\tau)}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (49)$$

En esta aproximación, $\tan(\delta)$ puede ser expresada como:

$$\tan(\delta) = \frac{\chi''}{\chi'} = \frac{(\chi_0 - \chi_\infty)(\omega\tau)}{\chi_0 + \chi_\infty(\omega\tau)} \quad (50)$$

La Figura 8 muestra las curvas correspondientes a la componente real e imaginaria descritas por las ecuaciones (48) y (49), respectivamente, las cuales fueron obtenidas considerando diferentes valores arbitrarios de χ_∞ , para τ y χ_0 constantes. Tal como se muestra, a medida que χ_∞ aumenta, el decaimiento descrito por la componente real es menos pronunciado. Más aún, el máximo descrito por la componente imaginaria disminuye en magnitud. Esto puede ser interpretado como una disminución en la porción de energía disipada por el sistema, la cual en apariencia cambia a medida

que χ_∞ tiende a un valor mayor a cero. Así mismo, a medida que χ_∞ aumenta, la pendiente descrita por el decaimiento de la componente imaginaria tiende a ser menos pronunciada y similar a la descrita por la componente real. Por lo tanto es posible indicar que, para valores altos de χ_∞ , la frecuencia a la cual la energía disipada es comparable a la almacenada en el sistema, y en consecuencia ocurrirá el máximo desfase entre la magnetización del sistema y el HAC, deberá ser aproximadamente igual a la frecuencia relacionada al tiempo respuesta del sistema.

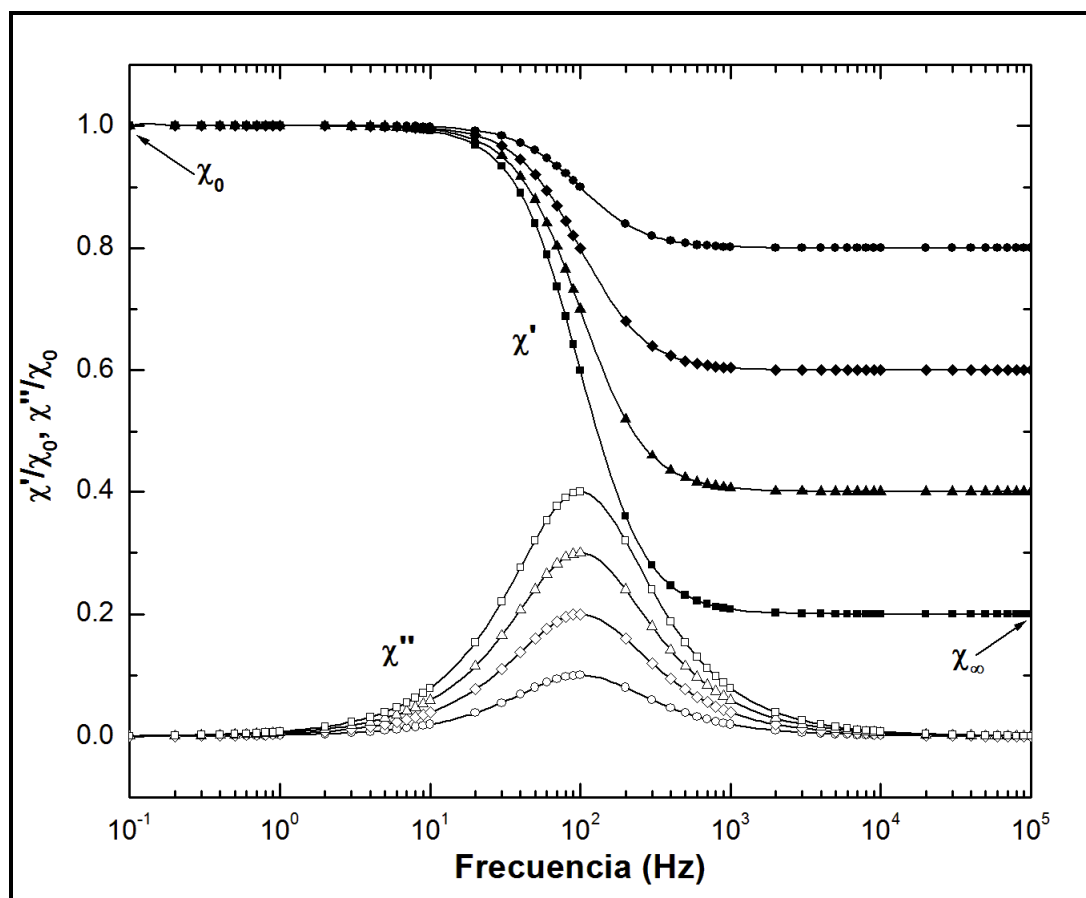


Figura 8. Comportamiento de las componentes real e imaginaria descrito por el modelo de Debye en segunda aproximación, para diferentes valores de χ_∞ y valores constantes de τ y χ_0 . Los símbolos sólidos indican el comportamiento de la parte real y los huecos el de la parte imaginaria.

El comportamiento de $\tan(\delta)$ de esta aproximación es ilustrado en la Figura 9. Como se muestra, a medida que χ_∞ aumenta, la frecuencia en la que $\tan(\delta)$ exhibe su máximo se acerca a la frecuencia relacionada al tiempo respuesta del sistema (véase Figura 8). Así mismo, es notable que a medida que χ_∞ aumenta, la magnitud del máximo de $\tan(\delta)$ disminuye. Cabe señalar que este decremento pudiera estar asociado a la disminución de la amplitud del máximo de la componente imaginaria (véase Figura 8), considerando que ésta es proporcional a la energía magnética disipada por el sistema.

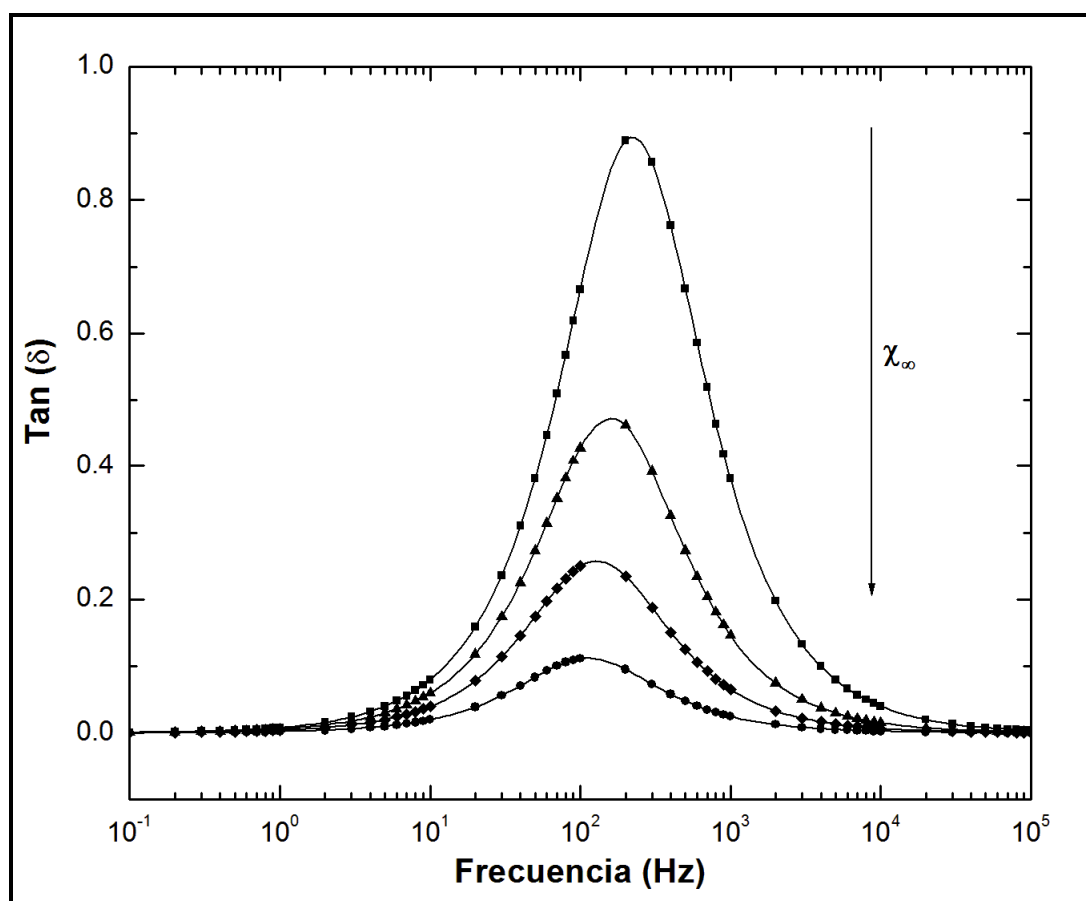


Figura 9. Comportamiento de $\tan(\delta)$ en función a la frecuencia descrito por el modelo de Debye en segunda aproximación. Los símbolos de cada curva se encuentran en concordancia con los utilizados en las curvas de las componentes real e imaginaria de la Figura 8. La flecha indica el sentido en el que aumenta χ_∞ .

1.3.3. Respuesta isotérmica de sistemas de nanopartículas magnéticas

La Figura 10 muestra la manera en la que las ecuaciones (48) y (49) describen los resultados experimentales de las componentes real e imaginaria reportadas para un sistema de nanopartículas de ferrita de cobalto embebidas en micropartículas de sílica [30]. Como se muestra, los resultados obtenidos de las ecuaciones (48) y (49) representan de manera muy cercana las curvas experimentales de las componentes real e imaginaria obtenidas para este sistema.

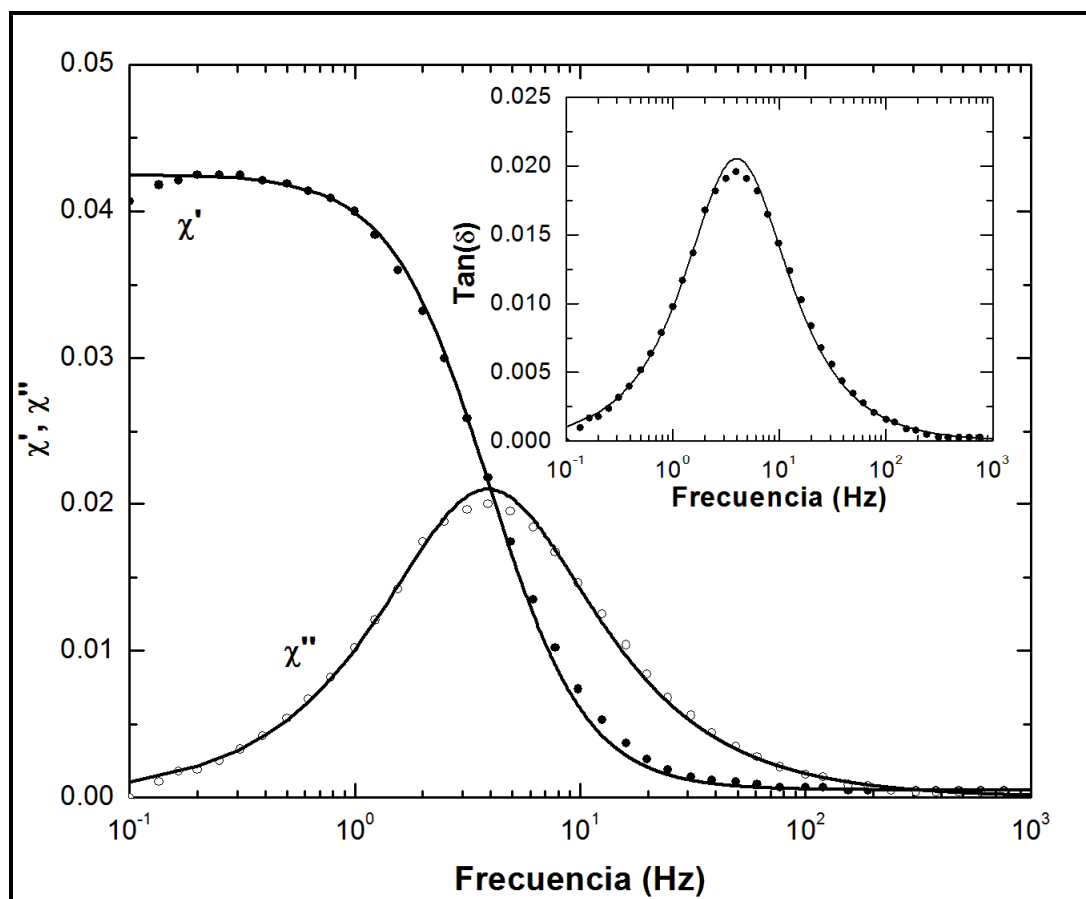


Figura 10. Comparación entre las curvas predichas por el modelo de Debye y los datos experimentales de las componentes real e imaginaria reportados para un sistema de nanopartículas de ferrita de cobalto embebidas en micropartículas de sílica [30]. El inserto indica el comportamiento de $\tan(\delta)$ descrito por este sistema (círculos sólidos) y el correspondiente al modelo de Debye (línea sólida).

Así mismo, el inserto en la Figura 10 muestra el comportamiento de $\tan(\delta)$, descrito por la ecuación (50), y el obtenido experimentalmente para el sistema de nanopartículas antes mencionado; el comportamiento de $\tan(\delta)$ del sistema fue estimado a partir de los datos experimentales reportados para las componentes de la susceptibilidad magnética compleja. De manera análoga al comportamiento descrito por las ecuaciones (48) y (49), los resultados obtenidos a partir de la evaluación de la ecuación (50) se encuentran en cercana correspondencia con los datos experimentales de $\tan(\delta)$.

De manera adicional, la visualización del comportamiento de la susceptibilidad magnética compleja en un diagrama denominado Cole-Cole es de suma utilidad para el estudio de la respuesta magnética dinámica de sistemas de nanopartículas. Dicho diagrama consiste en un gráfico del comportamiento de la componente imaginaria en función a la componente real. Bajo este contexto, la Figura 11 muestra un comparativo entre el diagrama Cole-Cole del comportamiento de las componentes real e imaginaria obtenido a partir de las ecuaciones (48) y (49), y el correspondiente a los datos experimentales reportados para el sistema de nanopartículas hasta ahora tratado en esta sección.

Como se muestra, el comportamiento de los datos obtenidos de las ecuaciones (48) y (49) se encuentra en cercana correspondencia al mostrado por este sistema de nanopartículas. No obstante, como lo muestra la Figura 12, en algunos casos existen desviaciones del comportamiento predicho por el modelo de Debye, lo cual puede ser atribuido, entre otros factores, a polidispersidad de los tamaños de partícula en los sistemas magnéticos [29]; como se ha indicado previamente en este capítulo, una distribución de tamaños de partícula provoca que el sistema exhiba una distribución de tiempos respuesta. En este caso es indispensable expresar la susceptibilidad

magnética compleja en términos de una función de distribución de tiempos respuesta [29]:

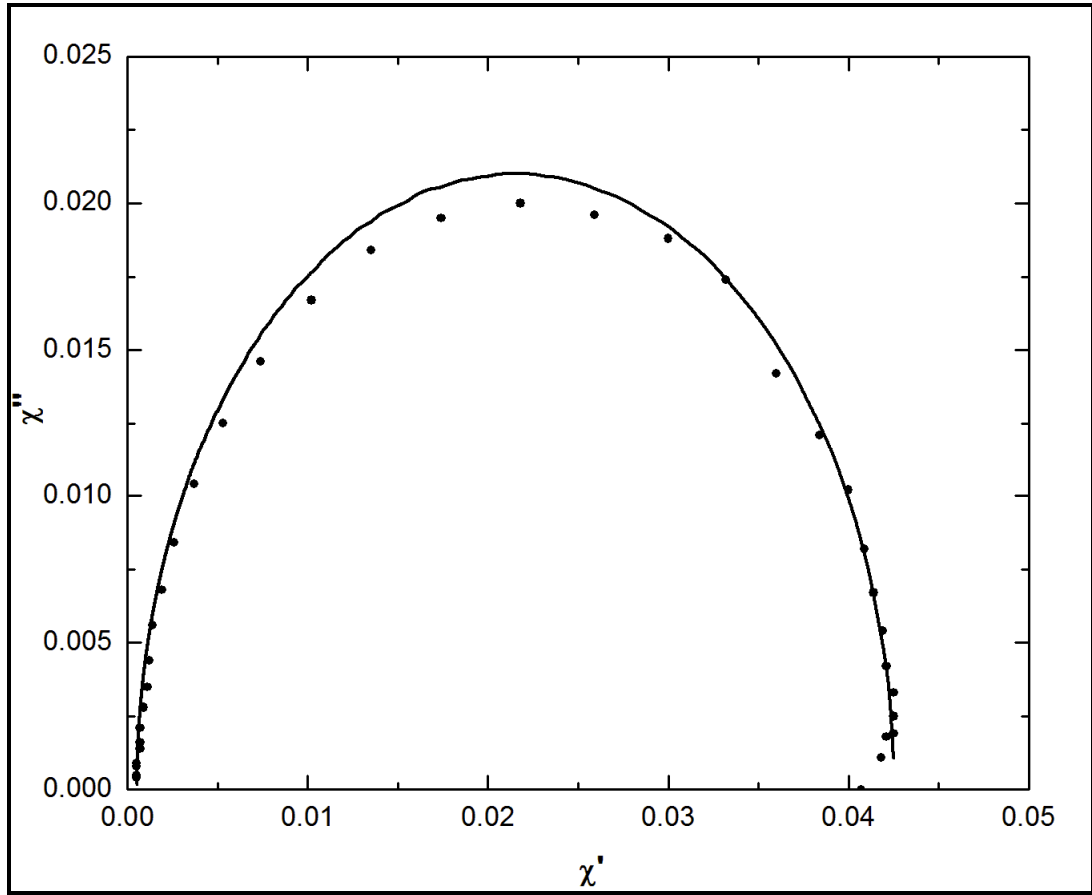


Figura 11. Comparativo entre el diagrama Cole-Cole predicho por el modelo de Debye (línea sólida) y el obtenido de datos experimentales (círculos sólidos) reportados para un sistema de nanopartículas de ferrita de cobalto embebidas en micropartículas de sílica [30].

$$\chi^* = \chi_\infty + (\chi_0 - \chi_\infty) \int_0^\infty \frac{f(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau \quad (51)$$

Dicha distribución se encuentra asociada a la forma en que las componentes real e imaginaria evolucionan en la frecuencia. Tal como se ha explicado previamente en este capítulo, el máximo mostrado por la componente imaginaria se encuentra relacionado a la relajación del sistema observada en una ventana de tiempo que acota a su tiempo respuesta, y ocurre a una

frecuencia en donde la componente real exhibe su decaimiento más pronunciado. Sin embargo, si el sistema exhibe una distribución de tiempos respuesta, la relajación de cada población de dipolos con tiempo respuesta similar se observará a diferentes valores de frecuencia, lo cual se manifestaría en un incremento menos pronunciado de la componente imaginaria. Bajo esta perspectiva, el ancho del máximo descrito por la componente imaginaria podría estar asociado al ancho de la distribución de tiempos respuesta. Así mismo, y siguiendo este razonamiento, la manera en que la componente real decae podría ser capaz de describir una pendiente menos pronunciada a medida que el ancho de la distribución de tiempos respuesta se incrementa.

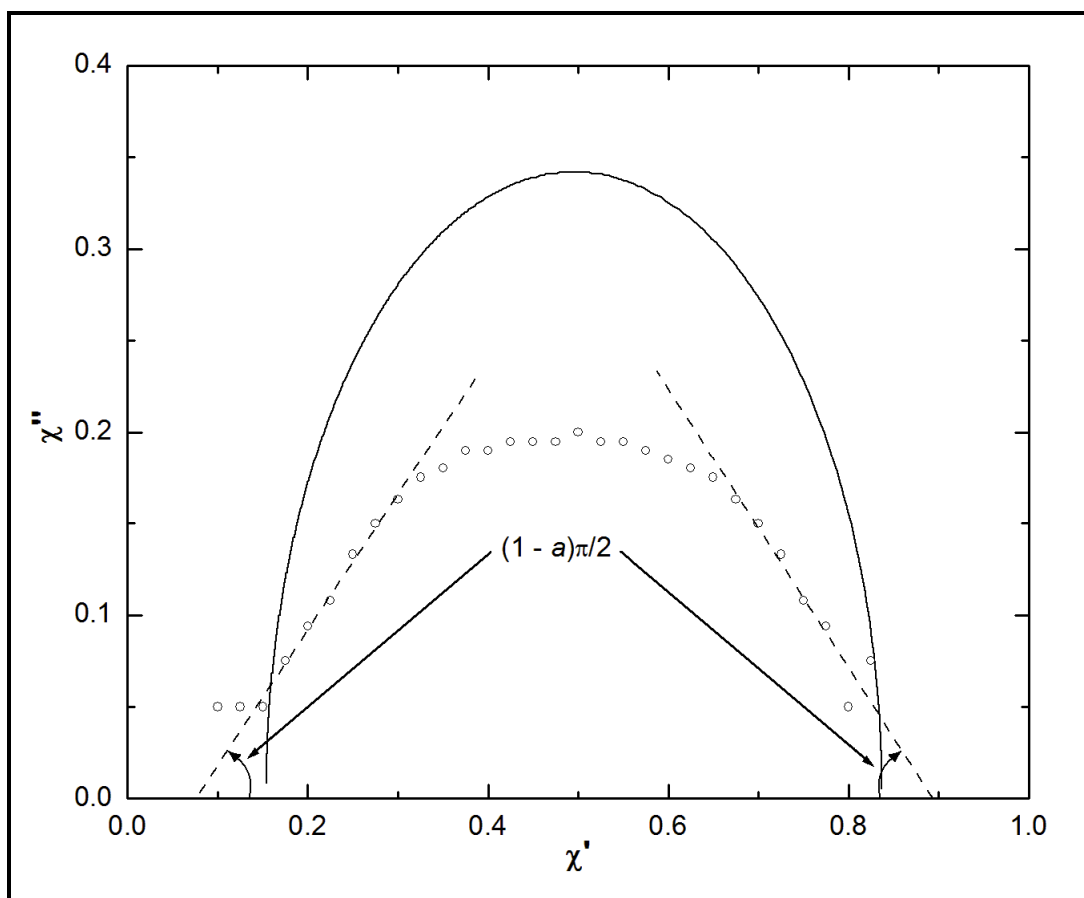


Figura 12. Comparativo entre el diagrama Cole-Cole predicho por el modelo de Debye (línea sólida) y el obtenido de datos experimentales (círculos huecos) reportados para un sistema de nanopartículas de magnetita [29].

Por lo tanto, la manera en que la magnitud de la componente imaginaria cambia en función del cambio de la componente real podría ser un indicativo del ancho de la distribución de tiempos respuesta del sistema magnético. En dicho caso, la magnitud de la pendiente descrita por el diagrama Cole-Cole del sistema puede ser entendida como una medida relativa del ancho de dicha distribución.

Como se observa en la Figura 11, para el caso de un sistema que sigue el comportamiento predicho por el modelo de Debye, el ángulo descrito por la proyección del diagrama Cole-Cole al eje real tiene una magnitud de $\pi/2$. Sin embargo, para sistemas en donde existe una distribución de tiempos respuesta, el ángulo de dicha proyección disminuye en una magnitud descrita por $(1-a)\pi/2$, donde a es menor a la unidad (Figura 12). En consecuencia, la magnitud del parámetro a podría estar asociada a la distribución de tiempos respuesta del sistema; el parámetro a es conocido como parámetro de Cole-Cole [29, 31]. De esta manera, como una tercera aproximación, es posible reescribir la ecuación (46) de manera análoga a la ecuación de Cole-Cole [29-32]:

$$\chi^* = \chi_\infty + \frac{(\chi_0 - \chi_\infty)}{1 + (j\omega\tau)^{1-a}} \quad (52)$$

Es importante indicar que la ecuación (52) es un modelo empírico utilizado para describir desviaciones del comportamiento predicho por el modelo de Debye, para sistemas con distribuciones de tiempos respuesta [32]. Por lo tanto, el parámetro de Cole-Cole, a , carece de un significado físico, y representa únicamente una constante de ajuste mediante la cual se identifica la existencia de distribuciones de tiempos respuesta [32].

1.3.4. Mecanismos de relajación

Como hasta ahora se ha señalado, la manera en que un sistema de nanopartículas magnéticas responde a un estímulo magnético depende de la ventana de tiempo utilizada para observar dicha respuesta. En condiciones isotérmicas, dicha ventana puede ser amplia o estrecha en virtud de la frecuencia del HAC. Bajo este contexto, la relajación del sistema es observada siempre y cuando la ventana de tiempo utilizada sea de un ancho equiparable a su tiempo respuesta. Sin embargo, bajo condiciones isotérmicas no es posible elucidar el mecanismo mediante el cual el sistema se relaja. En virtud de esto, el estudio de la respuesta dinámica bajo condiciones isócronas es una importante herramienta para la determinación de la manera en que los sistemas de nanopartículas se relajan sobre su barrera energética. En este tipo de estudio, el comportamiento de las componentes real e imaginaria son analizados en función de la temperatura. Considerando que la relajación del momento magnético sobre una barrera energética es un proceso térmicamente activado, la manera en la que el tiempo respuesta evoluciona como función de la temperatura depende del mecanismo a través del que dicha relajación ocurre.

Primeramente, para sistemas de nanopartículas en los cuales la barrera energética asociada a su anisotropía es menor a la de su interacción con el medio circundante (medios estabilizantes como: disolventes orgánicos, matrices poliméricas, etc.), el fenómeno de relajación ocurrirá hacia el interior de la partículas; la barrera energética a superar en este caso es la correspondiente a la orientación del momento magnético lejos de su eje preferencial. Este mecanismo de relajación es conocido por algunos autores como relajación de Néel [26, 33, 34].

A pesar que la relajación mediante este mecanismo puede considerarse independiente de la interacción de las nanopartículas con el medio en que se

hallan dispersas (siempre y cuando sea un medio no magnético), la relajación sobre su barrera anisotrópica puede ocurrir de diferentes maneras, dependiendo del grado de interacción entre los dipolos magnéticos del sistema; dicha dependencia puede ser descrita en términos de la naturaleza cooperativa o no cooperativa de la respuesta asociada a la relajación de los dipolos magnéticos.

Para el caso en el que el proceso de relajación del sistema magnético ocurre de manera no cooperativa, el tiempo respuesta de cada una de los dipolos magnéticos será independiente del tiempo respuesta de dipolos vecinos. En virtud de ello, la evolución del tiempo respuesta de cada dipolo en función de la temperatura puede ser descrita mediante una ecuación de relajación tipo Arrhenius, como la mostrada en la ecuación (6).

Sin embargo, si la relajación de los dipolos magnéticos se encuentra restringida por su interacción, el comportamiento de su tiempo respuesta mostrará desviaciones del predicho por la ecuación (6). En este caso la naturaleza de la relajación puede ser descrita en términos de cooperatividad; entiéndase por cooperatividad, en este caso, a la respuesta coordinada y simultánea de una población de dipolos magnéticos a un campo aplicado. En este contexto, si consideramos que los dipolos que se relajan de manera cooperativa son idénticos y que la magnitud de la barrera energética, E_A , de cada uno es independiente de su interacción, la probabilidad, P , de que un número z de dipolos se relajen de manera cooperativa, estará dada por el producto de la probabilidad de que cada dipolo se relaje de manera individual. Esto significa que la probabilidad de que la relajación ocurra de manera cooperativa será P^z , en donde $P \propto 1/\tau$. Por lo tanto, el tiempo respuesta para un sistema en el que z dipolos magnéticos se relajan de manera cooperativa es [35]:

$$\tau_{coop} = \tau^z = \tau_0 \left[\exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right) \right]^z = \tau_0 \left[\exp\left(\frac{zE_A}{k_B T}\right) \right] \quad (53)$$

en donde, τ es el tiempo respuesta individual de cada dipolo magnético, y el número de dipolos magnéticos que se relajan de manera cooperativa, z , es una cantidad dependiente de la temperatura, que puede estimarse mediante la siguiente ecuación [35]:

$$z(T) = \frac{T}{T^*} \frac{T^* - T_0}{T - T_0} \text{ para } T_0 \leq T \leq T^* \quad (54)$$

donde T^* representa una temperatura a la cual los dipolos cooperativos del sistema se relajarán de manera independiente ($z = 1$) y T_0 se encuentra asociada a la temperatura a la que la relajación de cada dipolo del sistema se encuentra restringida a una respuesta coordinada y simultánea de todos los dipolos que lo componen. En virtud de ello, es posible indicar que el valor de la barrera energética que debe ser superada para que los dipolos cooperativos se relajen, zE_A , es función de la temperatura. La dependencia entre dicha barrera energética y la temperatura es esquematizada en la Figura 13.

Por lo tanto, en consideración del proceso de relajación cooperativo descrito anteriormente, y tal como se muestra en la Figura 14, para $T \geq T^*$ la relajación de toda la población de dipolos magnéticos que componen un sistema de nanopartículas dado, será independiente de la relajación de dipolos magnéticos vecinos, por lo cual el comportamiento de τ de cada dipolo podrá ser descrito por la ecuación (6).

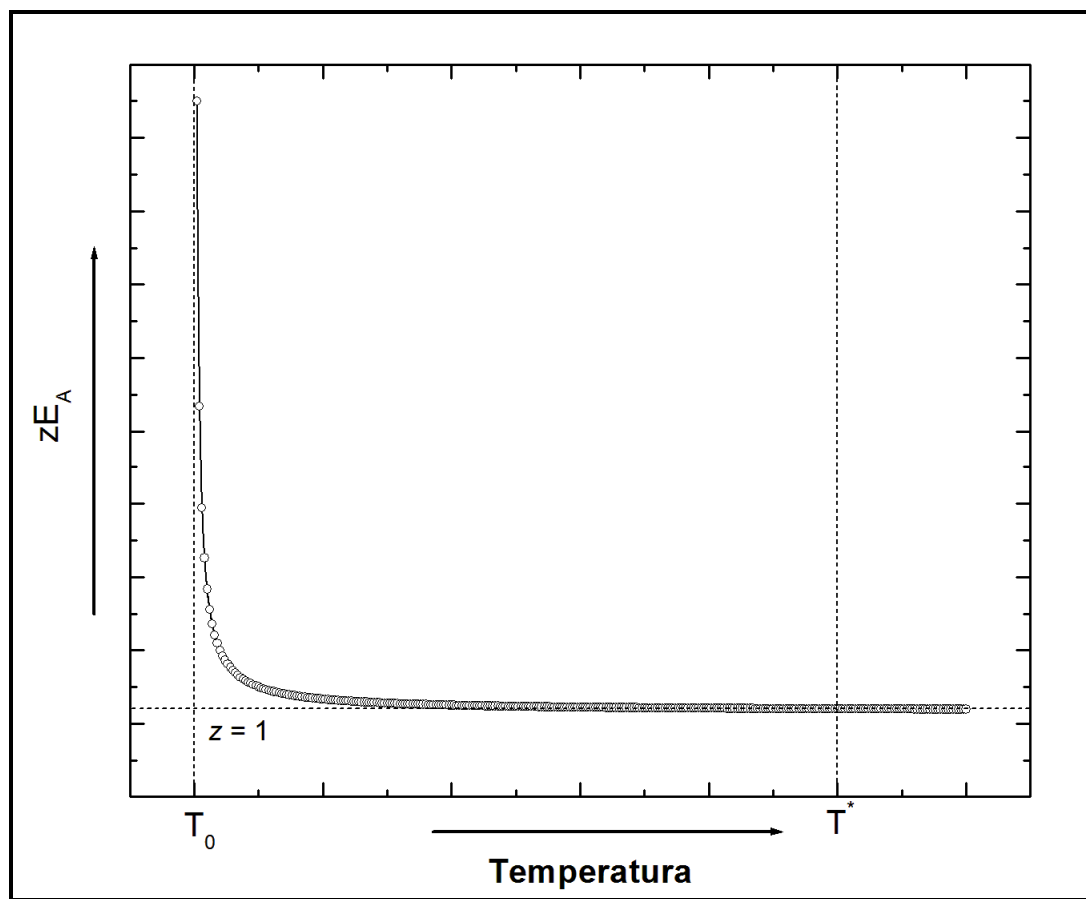


Figura 13. Comportamiento zE_A en función de la temperatura.

En contraste, para $T < T^*$ la población de dipolos magnéticos que se relajan de manera cooperativa crecerá a medida que $T \rightarrow T_0$, de la manera descrita por la ecuación (54). En dicho caso, la evolución de τ en función de la temperatura podrá ser descrita por la ecuación (53), mostrando un comportamiento análogo al descrito por la ecuación empírica:

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{E_A}{k_B(T - T_0)}\right] \quad (55)$$

la cual es conocida como la ley de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) [36, 37]. La Figura 14 muestra un comparativo del comportamiento de $\ln(\tau)$ en función a $1/T$, descrito por VFT y por la relajación tipo Arrhenius. Como se ilustra,

para valores de $1/T < 1/T^*$ ambas curvas convergen, señalando la correspondencia entre el comportamiento de $\ln(\tau)$ descrito por VFT y la relajación tipo Arrhenius. Para valores de $1/T > 1/T^*$ se observa como la curva de VFT se aleja de la curva correspondiente a la relajación tipo Arrhenius. Finalmente, la curva de VFT muestra un incremento del $\ln(\tau)$ asintótico a $1/T_0$, indicando el inicio del proceso descrito por ecuación (54), en donde la relajación del sistema se encuentra restringida a una respuesta coordinada y simultánea de todos los dipolos del sistema, mientras que en la curva descrita por la relajación tipo Arrhenius, $\ln(\tau)$ crece de manera lineal en función de $1/T$.

Finalmente, para sistemas de nanopartículas en los cuales la energía de anisotropía, E_A , de la partícula es lo suficientemente alta como para bloquear la orientación del momento magnético en la dirección de su eje preferencial, su relajación ocurrirá mediante la difusión rotacional de las partículas; la barrera energética a superar para que la relajación ocurra se encuentra asociada, en este caso, a la interacción de las partículas con su medio de dispersión. Este mecanismo es denominado relajación browniana, y puede ser descrito como [26, 29, 38]:

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (56)$$

donde τ_B es el tiempo respuesta asociado a la difusión rotacional de las partículas, η es el coeficiente de viscosidad del medio en el que se encuentra dispersas, y V_H es el volumen hidrodinámico de las partículas; considerando que las partículas del sistema muestra una morfología esférica, su volumen hidrodinámico puede ser relacionada con el geométrico, V , mediante $V_H = (1 + \zeta/R)^3 V$, donde ζ es el espesor de la capa de surfactante sobre la partícula.

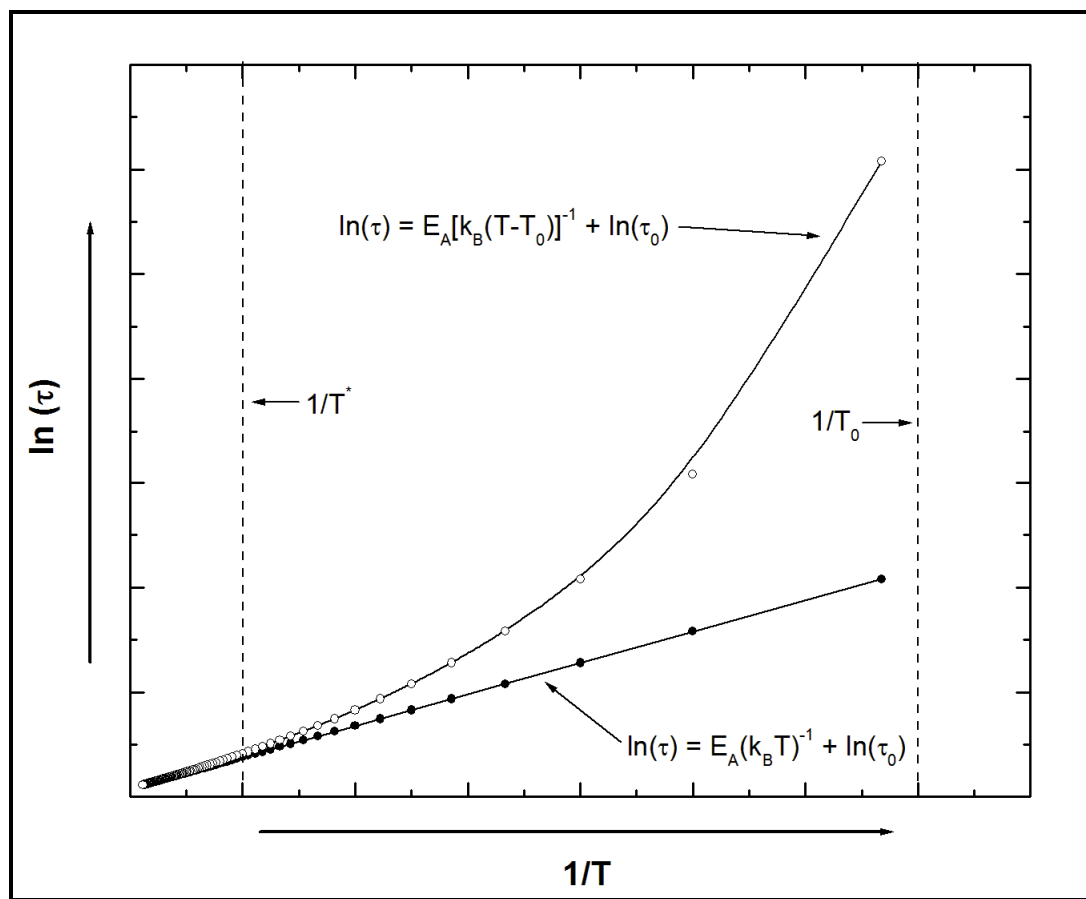


Figura 14. Esquemático en donde se muestra el comportamiento de $\ln(\tau)$ en función de $1/T$, descrito por VFT (círculos huecos) y Arrhenius (círculos sólidos).

Es importante señalar que dependiendo del ancho de la distribución de tamaños de partícula en un sistema magnético, ambos mecanismos de relajación, Néel o browniano, pueden estar presentes. Sin embargo, el hecho de que uno u otro dirijan la respuesta del sistema, depende directamente de las dimensiones de sus partículas y de la temperatura a la cual el sistema es analizado. Por ejemplo, se ha reportado que, a 300 K, en sistemas de nanopartículas de óxidos de hierro que presentan dimensiones superiores a los 25 nm, la relajación ocurre predominantemente a través del mecanismo de difusión rotacional [37].

No obstante, debido a que normalmente los sistemas de nanopartículas presentan distribuciones de tamaño de partículas amplias, ambos mecanismos de relajación pueden tener lugar de manera paralela (literalmente), por lo cual algunos autores sugieren la utilización de un tiempo respuesta denominado efectivo, el cual define como [26, 29]:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_N} = \frac{\tau_B + \tau_N}{\tau_B \tau_N} \quad (57)$$

donde τ_N es el tiempo respuesta asociado a la relajación de Neél [26, 33, 34]. La Figura 15 ilustra el comportamiento descrito por la ecuación (57), en donde es evidente que el tiempo respuesta mas corto es el que tiende a dominar la magnitud de τ_{eff} ; este resultado nos indica que el mecanismo de relajación dominante en el sistema será aquel en el que la barrera energética a superar sea menor.

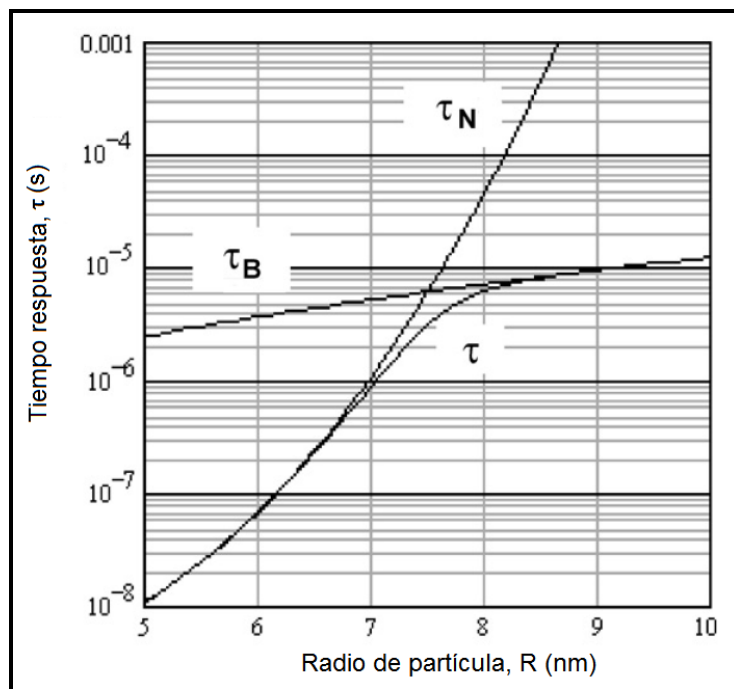


Figura 15. Comportamiento del tiempo de respuesta en función del radio de partícula, reportado para un sistema de nanopartículas de magnetita [26].

1.3.5. Respuesta isócrona de sistemas de nanopartículas magnéticas

La Figura 16 muestra la respuesta isócrona de las componentes real e imaginaria obtenida experimentalmente a varias frecuencias para un sistema de nanopartículas de una aleación $\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}$ [37]. Como se observa, la magnitud de la componente real describe un incremento en su magnitud a medida que la temperatura aumenta. Dicho incremento observa un máximo, a una determinada temperatura, a partir de la cual la componente real comienza a decaer. Este comportamiento puede ser explicado de la siguiente manera. A medida que la temperatura aumenta, la energía térmica inducida al sistema comienza a ser comparable a la energía de anisotropía de las partículas, razón por la cual su momento magnético comienza a ser capaz de seguir al HAC; bajo este contexto es posible indicar que a medida que la temperatura aumenta, el momento magnético de las partículas se comienza a relajar sobre su barrera anisotrópica. Sin embargo, para temperaturas superiores a la cual ocurre el máximo de la componente real, el tiempo respuesta de momento magnético es mucho menor a la ventana de tiempo relacionada a la frecuencia del campo HAC, inclusive para frecuencias de 10 kHz; bajo estas condiciones, la dirección del momento magnético se encuentra orientada, en promedio, en una dirección distinta a la del HAC durante cada periodo. Por lo tanto, la temperatura a la que ocurre el máximo de la componente real puede ser asociada a la temperatura de bloqueo del sistema.

Más aún, en la Figura 16 es notable que a medida que la frecuencia aumenta, la magnitud del máximo de la componente real disminuye, así como la temperatura a la que ocurre se incrementa. Este comportamiento se encuentra relacionado, de nuevo, a la ventana de tiempo asociada a la frecuencia utilizada para el estudio dinámico. A medida que la frecuencia aumenta, la ventana de tiempo en la que se observa el comportamiento del sistema se reduce, siendo cada vez más cercana al tiempo respuesta del

sistema; bajo estas condiciones el sistema es capaz de disipar cada vez más energía, a medida que la frecuencia aumenta. Así mismo, el hecho que la temperatura a la que ocurre el máximo de la componente real se corra a temperaturas mayores indica que el proceso de relajación es uno térmicamente activado, en donde el tiempo respuesta del sistema es inversamente proporcional a la temperatura. Como ya se indicó, a medida que la frecuencia del HAC aumenta, la ventana de tiempo en la que se observa la respuesta del sistema se reduce y comienza a ser comparable con el tiempo respuesta del sistema, razón por la cual es posible observar que el máximo de la componente real ocurre a temperaturas cada vez mayores.

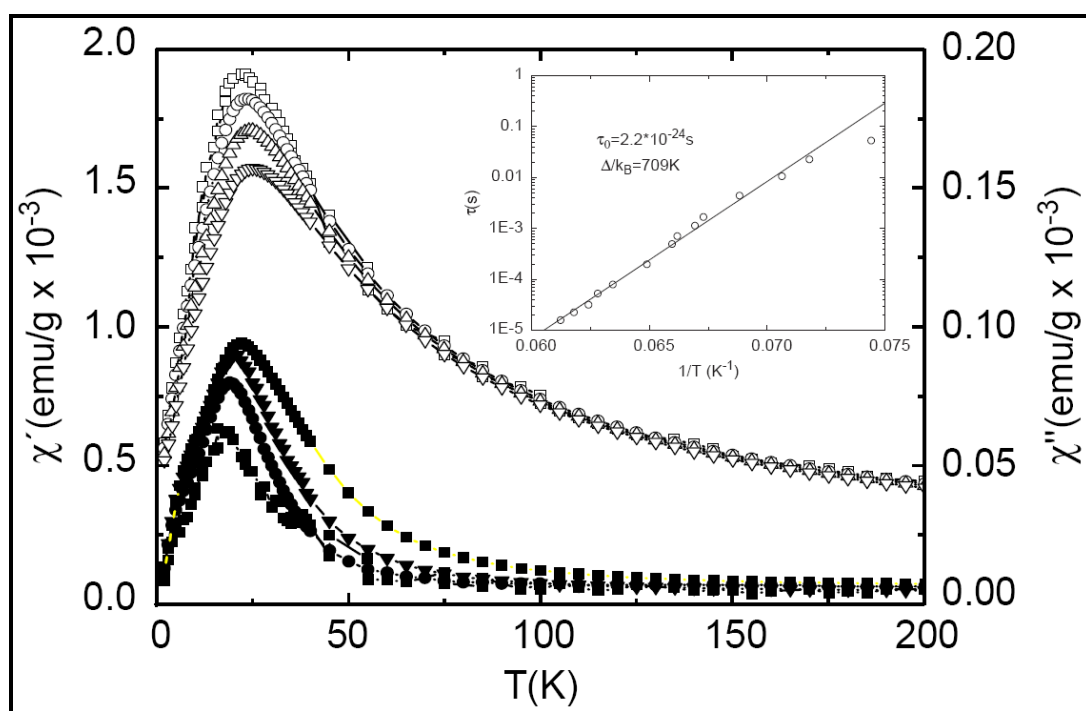


Figura 16. Respuesta isócrona de las componentes real (círculos huecos) e imaginaria (círculos sólidos), la cual fue obtenida experimentalmente a frecuencias de 10 Hz (■), 100 Hz (●), 1 kHz (▲) y 10 kHz (▼) para un sistema de nanopartículas de una aleación $\text{Cu}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}$ [37]. El inserto muestra un grafico de $\ln(\tau)$ del máximo de la componente imaginaria en función a $1/T$.

Por su parte, como se muestra en la Figura 16, la componente imaginaria describe un incremento en su magnitud a medida que la componente real aumenta. Dicho incremento se encuentra relacionado a que, a medida que el momento magnético de las partículas supera su barrera energética, no toda la energía introducida al sistema a manera de trabajo magnético es almacenada. Sin embargo, a medida que dicha barrera es superada, la magnitud de la componente imaginaria comienza a decaer, no antes de mostrar un máximo que puede ser asociado a la relajación del sistema; como se observa, este máximo ocurre a temperaturas en donde la componente real exhibe un cambio en la pendiente, de una muy pronunciada y positiva a una prácticamente igual a cero. En este contexto, si consideramos las aproximaciones descritas por los modelos de Debye y Cole-Cole, es posible asociar la magnitud de la componente real a bajas temperaturas al valor de χ_{∞} , mientras que la relacionada a temperaturas a la que se observa la relajación del sistema, puede ser descrita por el valor de χ_0 .

A bajas temperaturas la barrera energética impuesta por la anisotropía de las partículas, E_A , mantiene al momento magnético orientado en la dirección de su eje preferencial, por lo cual es prácticamente imposible que responda al trabajo magnético realizado por el HAC. No obstante, a medida que la temperatura aumenta, la energía térmica introducida al sistema comienza a relajar al momento magnético sobre su barrera anisotrópica, y en consecuencia el sistema es capaz de almacenar y disipar una porción del trabajo magnético realizado sobre él; como se muestra en la Figura 16 ambas componentes describe un incremento en su magnitud. Finalmente, a temperaturas para las cuales la barrera energética es completamente superada, los dipolos magnéticos del sistema son capaces de almacenar gran parte del trabajo magnético, lo cual se observa en la Figura 16 a manera de un máximo de la componente real (pendiente igual cero) y un decremento en la magnitud de la componente imaginaria.

Bajo esta perspectiva, la magnitud del máximo de la componente real debería, luego de la relajación del sistema, mantenerse constante e independiente de la temperatura, lo cual no ocurre. Para explicar este comportamiento debemos considerar el fenómeno que ocurre a temperaturas por encima de la de bloqueo, T_B . Tal como se indicó en la sección 1.2.6, por encima de la T_B , un sistema de nanopartículas magnéticas es incapaz de mantener una orientación estable del momento magnético relacionado a cada partícula, en virtud de las fluctuaciones inducidas por la temperatura. Considerando las dimensiones de las nanopartículas (canónicamente consideradas menores a 100 nm), la magnitud de la energía de anisotropía, E_A , se ve ampliamente superada por la energía térmica agregada al sistema, por lo cual el estado energético alcanzado luego de ser superada la barrera energética impuesta por E_A no podrá ser del todo estable, y en consecuencia la dirección del momento magnético fluctuará rápidamente lejos de la orientación inducida por HAC cada ciclo.

Sin embargo, como se observa en la Figura 17, es posible aminorar el efecto de las fluctuaciones térmicas sobre la orientación del momento magnético, a través de la imposición de un estado magnético diferente al de la remanencia del sistema. Ya que por encima de T_B un sistema de nanopartículas magnéticas es incapaz de observar características histeréticas, la aplicación de un campo magnético de magnitud constante (HDC) capaz de inducir una orientación estable del momento magnético de las partículas, conducirá al sistema a un estado magnético por encima de la remanencia.

Este fenómeno es ilustrado en la Figura 17, en donde se muestra como a medida que el HDC aumenta la caída de la componente real reportada para un sistema de nanopartículas de ferrita de zinc es menos significativa [39], hasta llegar a un valor de HDC (20 mT) en donde dicha caída es prácticamente despreciable. Por su parte, el pico de la componente imaginaria (Figura 18) también disminuye en amplitud a medida que el HDC

aplicado aumenta, sin embargo sigue presente aun y cuando la caída de la componente real es “borrada”.

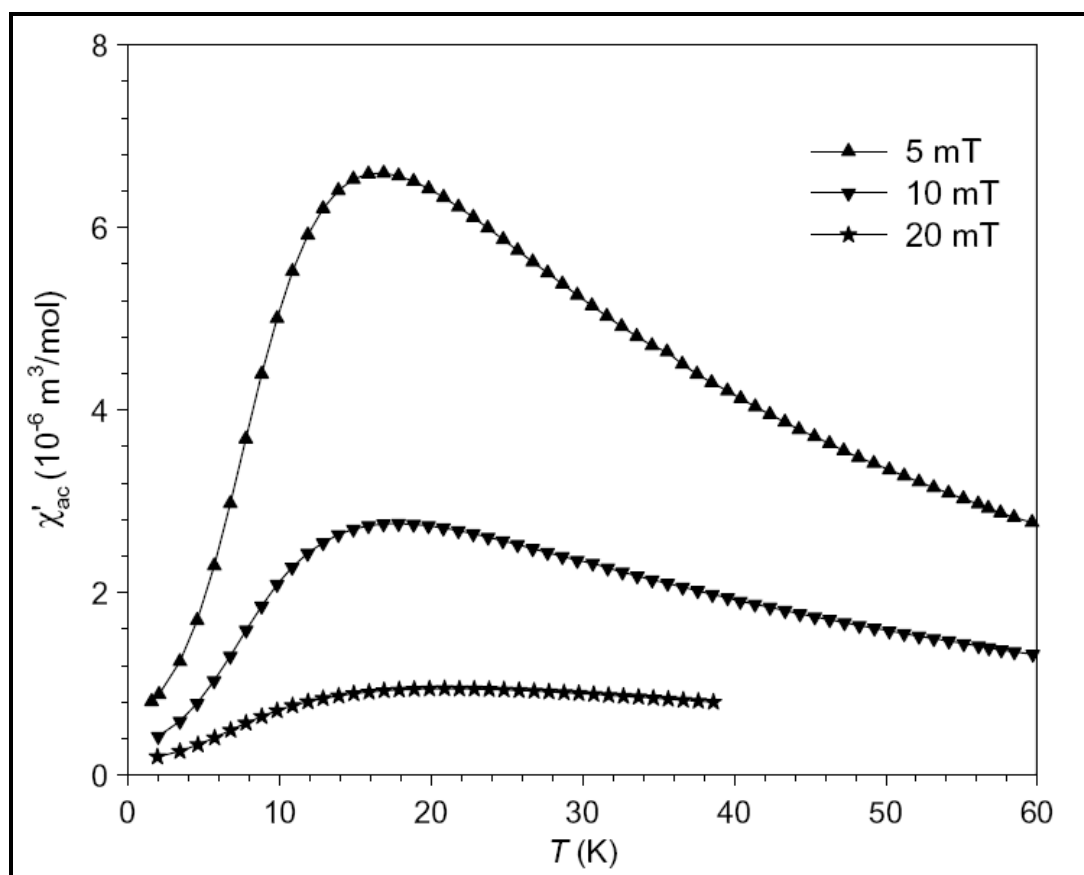


Figura 17. Curvas de la componente real en función de la temperatura obtenidas a una amplitud de HAC de 0.1 mT e intensidad de HDC indicado, para un compuesto de nanopartículas de ferrita de zinc en una matriz de sílica [39].

Finalmente, como una última característica importante a resaltar acerca del comportamiento de los sistemas de nanopartículas magnéticas, es que su respuesta es altamente influenciada por las interacciones dipolares. Esto puede ser experimentalmente comprobado a partir del estudio de la evolución de los máximos de las componentes real e imaginaria en la temperatura. Como lo muestra el inserto de la Figura 16, el comportamiento de τ , en escala logarítmica, en función a $1/T$, concuerda con el descrito por una relajación tipo Arrhenius. Sin embargo, la magnitud del factor pre-

exponencial τ_0 observa un valor más allá de cualquier explicación física. Considerando que τ_0 describe el tiempo respuesta correspondiente a la relajación del momento de espín de un catión sobre la barrera energética impuesta por la energía del su ultimo estado energético [33], y el cual tiene valores de entre 10^{-9} y 10^{-13} [11, 12], dependiendo de la magnitud de la barrera, el hecho que para este sistema τ_0 sea igual 2.2×10^{-24} s indica interacción entre los dipolos magnéticos del sistema [37]. Debido a ello, la relajación del sistema pudiera ser descrita como un proceso de tipo cooperativo, cuyo origen será discutido en la siguiente sección.

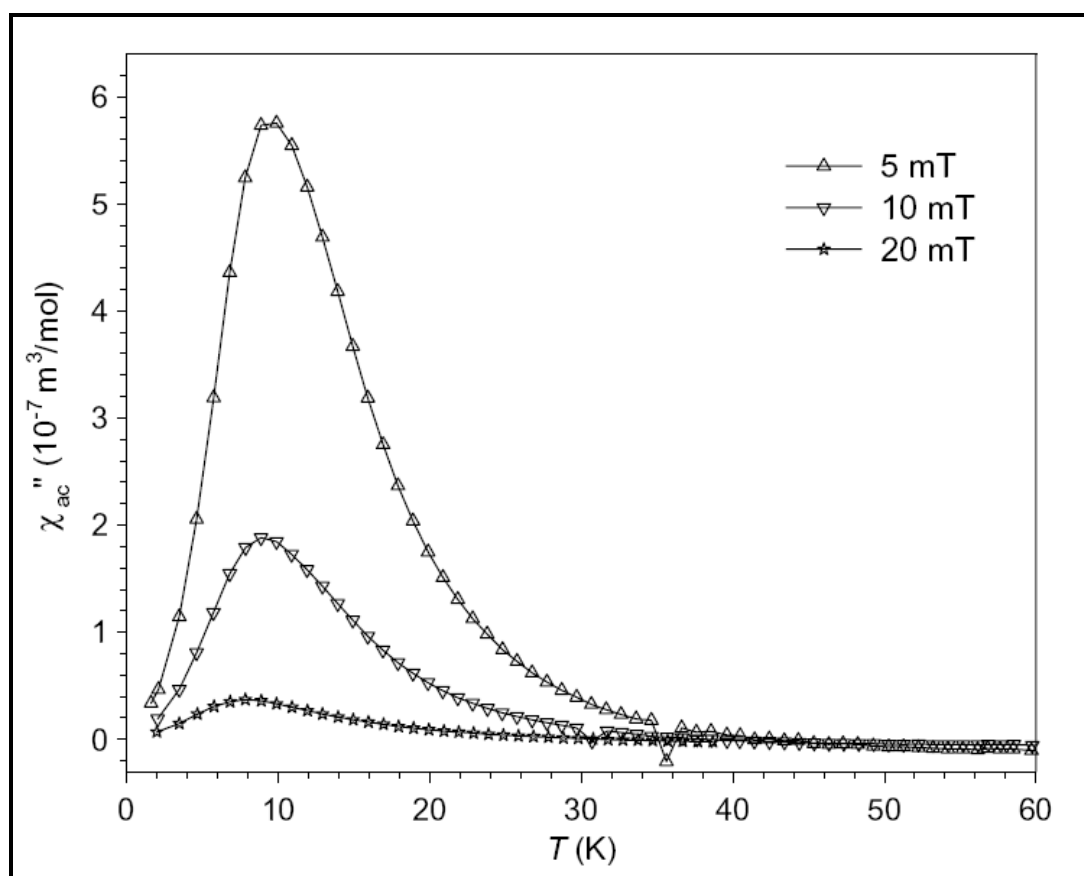


Figura 18. Curvas de la componente imaginaria en función de la temperatura obtenidas a una amplitud de HAC de 0.1 mT e intensidad de campo HDC indicado, para un compuesto de nanopartículas de ferrita de zinc en una matriz de sílica [39].

1.4. Comportamiento magnético viscoelástico de los sistemas de nanopartículas

1.4.1. Origen de la viscoelasticidad magnética

Tal como se ha visto, los sistemas de nanopartículas son capaces de mostrar una respuesta magnética viscoelástica, similar a la reportada para algunos materiales magnéticos denominados vítreos (ej. imanes diluïdos) [40-43]. Las características más importantes que muestran evidencia de viscoelasticidad en la respuesta de magnetización de los sistemas de nanopartículas son:

- La disminución de la magnetización de saturación con respecto a la de material en bulto [44].
- La existencia de un máximo en la curva ZFC, así como la irreversibilidad entre dicha curva y la obtenida de un enfriamiento en presencia de un campo aplicado constante diferente de cero (FC) [1, 16, 44].
- Asimetría en lazos de histéresis luego de un proceso FC [45-48].
- Incremento no lineal de la susceptibilidad durante el proceso FC, a temperaturas por debajo de la T_B [44].
- Decaimiento de la amplitud de la componente real e imaginaria en función a la frecuencia (critical slowing down) [44, 49].
- Envejecimiento magnético [43, 45].

Este comportamiento viscoelástico de la magnetización es el resultado de una compleja mezcla de factores, que pueden estar relacionados con los efectos superficiales y anisotrópicos inherentes a la escala nano, y con las interacciones dipolares entre partículas del sistema [44]. En virtud de esto, se han sugerido dos modelos para descripción de la viscoelasticidad magnética en sistemas de nanopartículas [44]. Estos modelos atribuyen dicha respuesta de magnetización a: (1) la existencia de un estado magnético vítreo en la superficie de las partículas del sistema, el cual se acopla con el núcleo de la

partícula a través de un campo de intercambio [45]; y (2) la respuesta colectiva y viscoelástica del sistema inducida por las interacciones entre las partículas [44].

El comportamiento viscoelástico asociado a la respuesta del momento magnético de espín es denominado vidrio de espín (SG, por su nombre en inglés: spin-glass), y su origen puede estar asociado a cualquiera de los dos modelos anteriormente citados. El comportamiento SG surge cuando dos ingredientes esenciales se encuentran presentes en un sistema magnético. Estos ingredientes son el desorden y la frustración [50]. El término desorden, en este caso, se refiere a la existencia de una distribución de orientaciones de momentos magnéticos de espín en el sistema. Dicha distribución es producto del “congelamiento” de la dirección del momento magnético de espín por debajo de cierta temperatura crítica, denominada temperatura de transición del SG, T_F [45]. Este “congelamiento” impone una restricción al momento magnético del espín para orientarse libremente en virtud de la su interacción con momentos vecinos, y ocurre de manera espontánea y cooperativa en los sistemas tipo SG.

Por su parte, la frustración se refiere al conflicto entre las interacciones de los momentos magnéticos de espín, las cuales no puede ser del todo efectivas. Es decir, por debajo de la T_F , las interacciones de intercambio entre espines vecinos pueden verse imposibilitadas para ser co-lineales, produciendo desviaciones del orden ferromagnético o antiferromagnético exhibido por los materiales magnéticos.

1.4.2. Evidencia de viscoelasticidad magnética a bajas temperaturas

La Figura 19 muestra las curvas ZFC y FC, obtenidas mediante un análisis estático de la magnetización en función de la temperatura, $M(T)$, y reportadas para un sistema de nanopartículas de maghemita [45]. Como se muestra, la

curva ZFC muestra un máximo que puede ser atribuido al inicio del comportamiento superparamagnético del sistema. Entonces, la temperatura a la cual ocurre dicho máximo puede ser asociada a la temperatura de bloqueo del sistema, T_B , que en este caso es de aproximadamente 72 K. Así mismo, es notable la existencia de irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC, caracterizada por un súbito incremento de la magnetización a temperaturas por debajo de 42 K (véase inserto de la Figura 19), lo cual puede estar asociado a la respuesta de magnetización de una fase magnética tipo SG presente en la superficie de las partículas de maghemita [45]. La temperatura a la que ocurre la irreversibilidad, T_F , es definida como la temperatura para la cual $\Delta M = M_{FC} - M_{ZFC} \neq 0$, siendo este comportamiento similar al reportado como el comienzo de un proceso de “congelamiento” de una fase magnética SG [40-42]. Teóricamente, dicha temperatura de transición decrece a medida que el campo se incrementa, de acuerdo a $\Delta T_F \propto H^{2/3}$ (véase Figura 19). Esta dependencia corresponde a la denominada línea de Almeida-Thouless (AT), dada por [45]:

$$\frac{H_{AT}(T)}{\Delta J} \propto \left(1 - \frac{T}{T_F}\right)^{3/2} \quad (58)$$

Mediante la extrapolación de la línea AT a campo igual cero, se obtiene la temperatura de transición del SG, T_F , siendo esta temperatura en donde, en promedio, inicia el congelamiento del momento magnético en materiales que presentan un comportamiento magnético viscoelástico [40-42]. El hecho de que en este sistema, la evolución de la temperatura a la que ocurre la irreversibilidad siga el comportamiento descrito por la línea AT, es evidencia de que existe un proceso de “congelamiento” de una fase magnética SG (véase Figura 20).

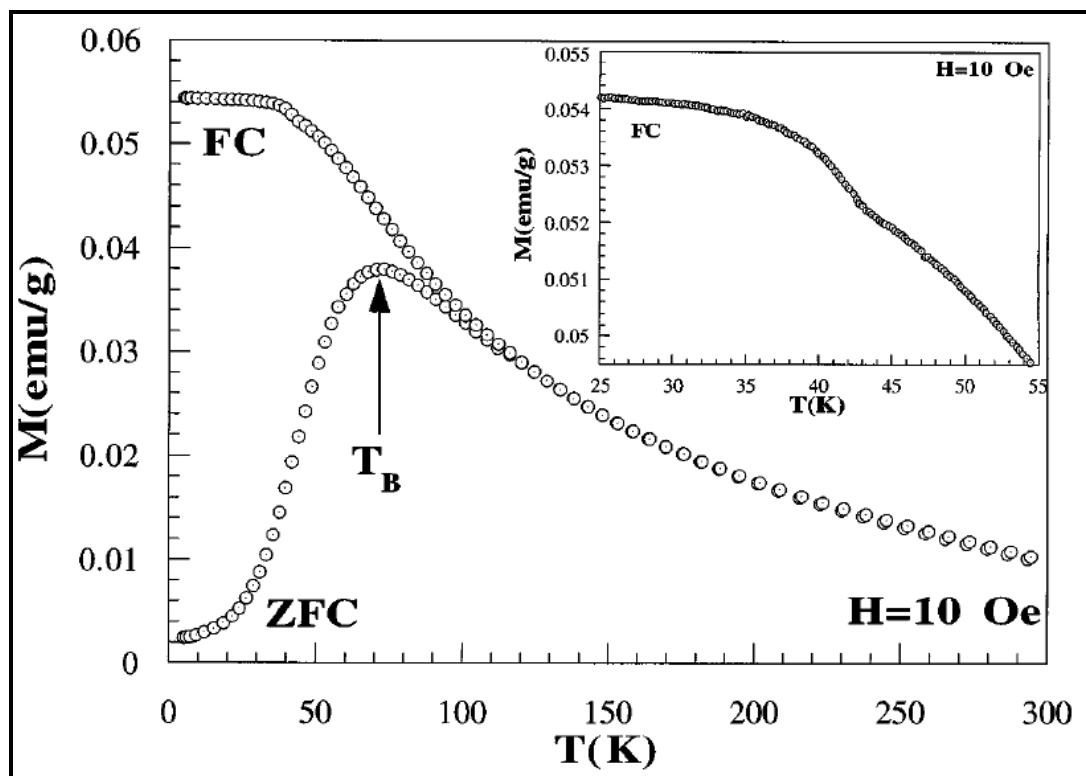


Figura 19. Curvas ZFC y FC de magnetización $M(T)$ que muestran el proceso de bloqueo a $T_B = 75$ K, para un sistema de nanopartículas de maghemita. El inserto muestra una porción de la curva FC [45].

Se ha reportado que el efecto del congelamiento de una fase SG sobre la respuesta magnética de materiales SG puros tiende a desaparecer a intensidades de campo magnético moderadamente altas [40]. Por lo tanto, el confinamiento de la fase SG a una capa superficial sobre el núcleo de una fase magnética ordenada puede ser detectado si la mencionada irreversibilidad en $M(T)$ prevalece aun a campos altos. El inserto de la Figura 21 muestra como inclusive a 55 kOe (5.5 T) la irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC continua presente, ratificando la mencionada configuración de fases magnéticas en las partículas del sistema.

Así mismo, en la Figura 21 se observa el corrimiento del lazo de histéresis obtenido luego de un proceso FC, mismo que puede ser atribuido a un campo de intercambio, H_E , a la interfaz de ambas fases magnéticas. El corrimiento de la histéresis puede ser explicado como un efecto anisotrópico

de intercambio similar al observado en sistemas de nanopartículas tipo B [1, 51, 52]. Cuando el campo magnético es removido, el núcleo conformado por una fase magnética ordenada experimenta un campo generado por los espines de la fase magnética SG en la superficie, los cuales se encuentran congelados en el sentido del campo previamente aplicado, generando así un H_E [52]. De igual manera, la reducción en el valor de la magnetización de saturación (80 emu/g para maghemita en bulto) puede ser atribuida a la frustración magnética en la superficie de las partículas.

Por otro lado, el envejecimiento magnético (EM) es una característica mostrada por materiales que presentan un considerable grado de frustración magnética, tales como los sistemas de nanopartículas magnéticas, y algunos otros sistemas magnéticos viscoelásticos, como semiconductores magnéticos diluidos, antiferromagnetos diluidos y materiales SG puros [44].

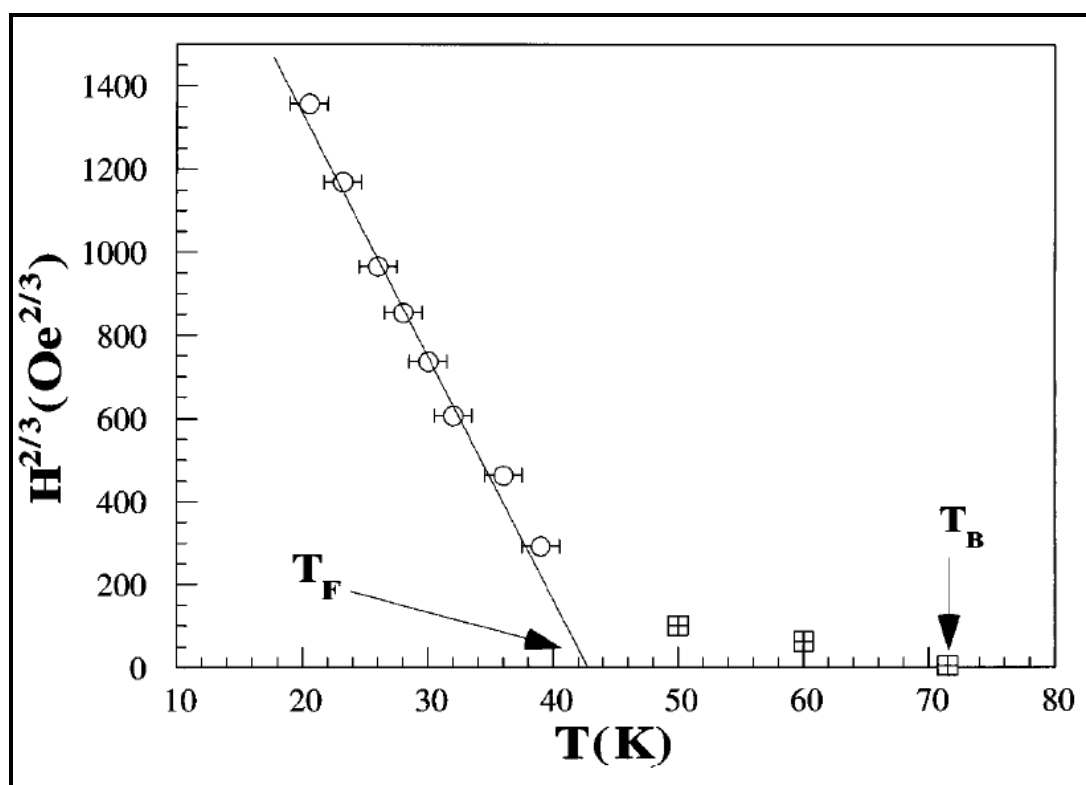


Figura 20. Grafico que muestra la dependencia de T_F con la intensidad del campo aplicado [45].

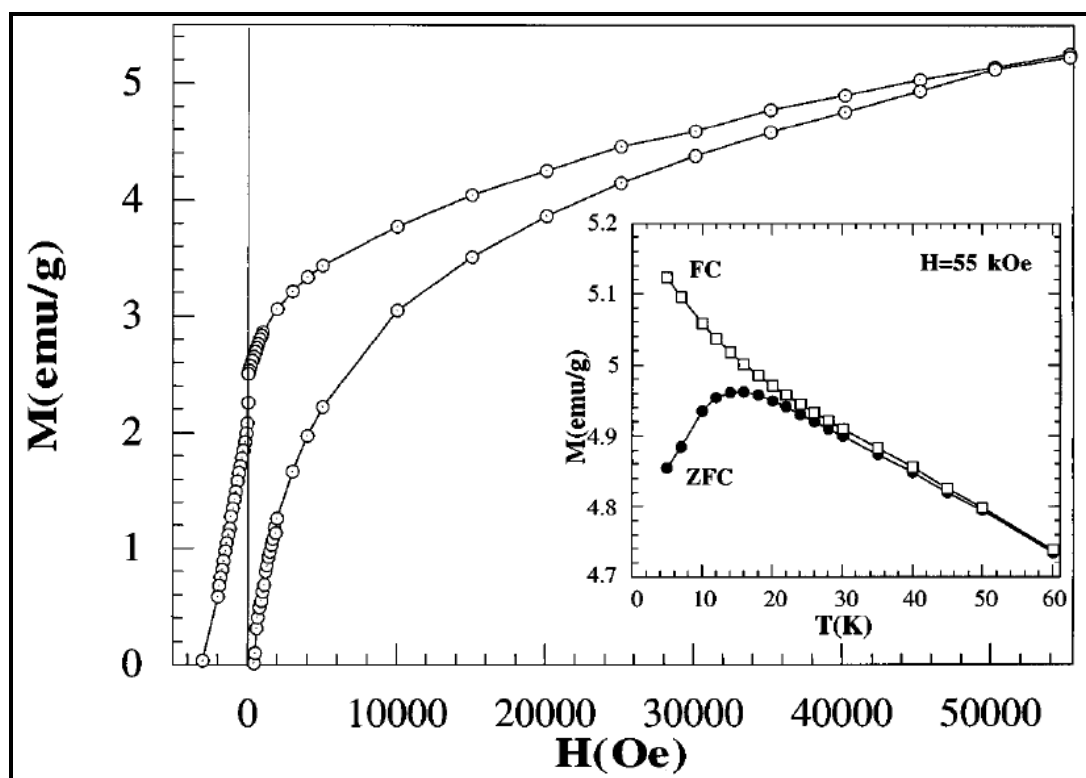


Figura 21. Detalle de la curva de histéresis $M(H)$, obtenida a 5 K, que muestra el corrimiento de la histéresis, luego de someter la muestra a un proceso FC a 55 kOe. El inserto muestra la irreversibilidad entre los procesos ZFC y FC para la magnetización $M(T)$ [45].

El fenómeno EM, por definición, consiste en la lenta evolución del orden magnético como resultado de la aplicación de un campo magnético externo, sin alterar significativamente la magnetización del sistema. Para el estudio del EM, la muestra es sujeta a un análisis de la evolución de la TR en el tiempo, utilizando normalmente campos magnéticos bajos. En este estudio la muestra es enfriada hasta la temperatura de análisis mediante un proceso FC, para posteriormente remover el campo magnético aplicado luego de un tiempo de espera determinado; el tiempo de espera es un parámetro fundamental que determina la forma de la curva del EM. La Figura 22 muestra un estudio del EM obtenido para un sistema de nanopartículas de ferrita de bario tipo M ($\text{BaFe}_{10.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{19}$) [44]. Dicho análisis se realizó a 150 K luego de un proceso FC, partiendo de temperatura ambiente, a un campo aplicado de 200 Oe (20 mT), para tiempos de espera de 5×10^2 s

(círculos huecos) y 10^3 s (círculos sólidos). Estas curvas presentan las características típicas del EM de un sistema viscoelástico, esto es: (1) la rapidez de la relajación decrece conforme el tiempo de espera se incrementa; y (2) las curvas de relajación graficadas en una escala de tiempo logarítmica muestra un punto de inflexión, indicado en el gráfico por una flecha, a un tiempo similar al tiempo de espera utilizado [40, 41].

El fenómeno EM es común en muchos sistemas de nanopartículas de óxidos ferrimagnéticos y antiferromagnéticos [44, 46-49], sugiriendo que el EM es la huella digital que caracteriza al comportamiento magnético viscoelástico de estos sistemas, el cual puede ser asociado a efectos superficiales inherentes a la escala nanométrica o a la respuesta colectiva a bajas temperaturas de sistemas de partículas altamente interactuantes [44].

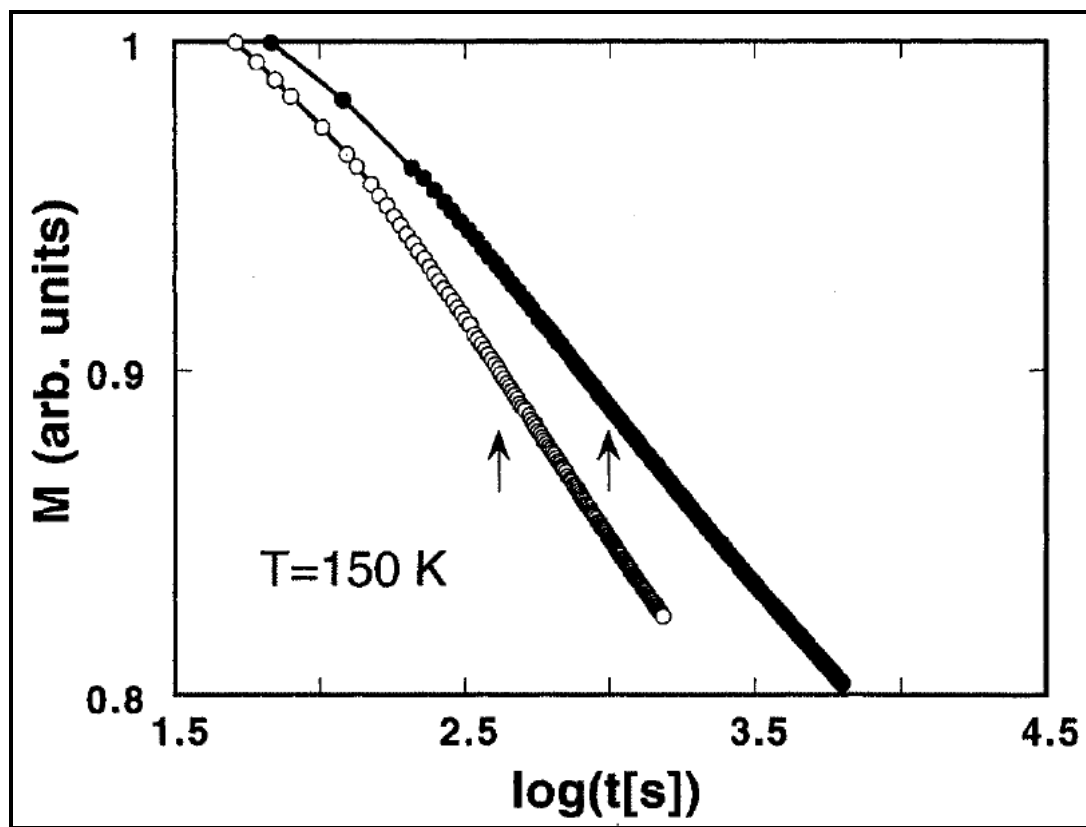


Figura 22. Curvas de relajación EM de un sistema de nanopartículas de $\text{BaFe}_{10.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{19}$ [44].

Así mismo, tal como se ha indicado anteriormente, la respuesta viscoelástica de un sistema magnético puede estar relacionada a la cooperatividad de la relajación de un sistema sobre su barrera anisotrópica. La evidencia de dicho comportamiento puede ser elucidada a partir de la manera en la que el tiempo respuesta evoluciona en la temperatura. Como se expuso en la sección 1.3.5, la evolución del tiempo respuesta en la temperatura puede ser observada a partir de la forma en la que ocurre el corrimiento del máximo de las componentes real e imaginaria de la susceptibilidad magnética compleja, medida bajo condiciones isócronas.

Bajo este contexto, la Figura 23 muestra las curvas ZFC correspondientes a la componente real, reportadas para una sistema de nanopartículas de ferrita de bario tipo M ($\text{BaFe}_{10.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{19}$). Como se aprecia en esta figura, a medida que la frecuencia aumenta, el máximo de la componente real disminuye en amplitud, además de mostrar un corrimiento a temperaturas mayores. Este comportamiento es típico de un sistema magnético viscoelástico, y se denomina decaimiento crítico (critical slowing down) [44, 49].

Ahora bien, dependiendo de la manera en la que el decaimiento crítico ocurra, la naturaleza de la relajación del sistema puede ser elucidada. Como lo muestra el inserto de la Figura 23, la evolución del máximo de la componente real en la temperatura es descrita de manera correcta por VFT [véase ecuación (55)], la cual para este caso puede expresarse como [44, 53]:

$$\nu^{-1} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B(T_M - T_0)}\right) \quad (59)$$

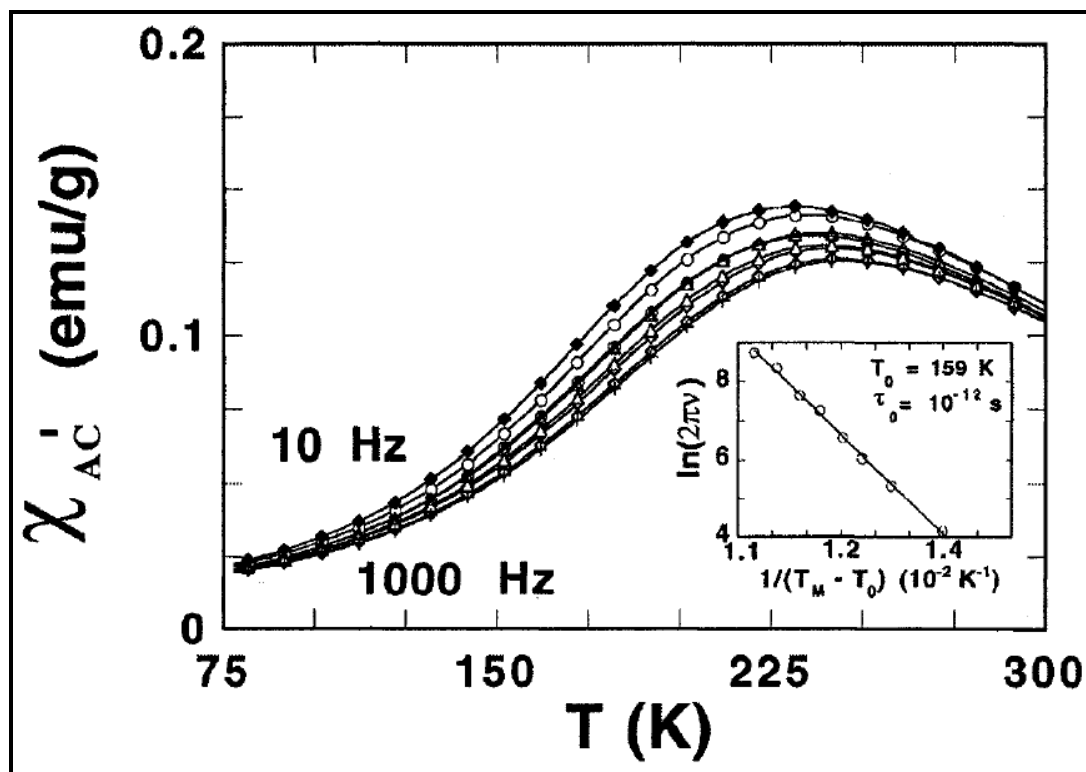


Figura 23. Comportamiento de la componente real de la susceptibilidad obtenido bajo condiciones isócronas a diferentes frecuencias para un sistema de nanopartículas de $\text{BaFe}_{10.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{19}$ [44].

donde T_M es la temperatura a la cual ocurre el máximo de la curva ZFC de la componente real a cada frecuencia en específico y ν es la frecuencia angular del HAC aplicado. Los parámetros obtenidos del ajuste son: $\tau_0 = 10^{-12}$, $E_A = 2.45 \times 10^{-13}$ erg (2.75×10^{-20} J) y $T_0 = 159$ K.

El hecho que la evolución del máximo de la componente real en la temperatura siga un comportamiento descrito por VFT es indicativo de que el proceso de relajación que tiene lugar en T_M es uno de tipo cooperativo, mismo que ocurre debido a las interacciones dipolares entre los momentos magnéticos de las partículas del sistema. Es por tanto que, en este caso, el comportamiento viscoelástico del sistema es mayormente influenciado por la interacción dipolar que por el “congelamiento” masivo de la dirección del momento magnético, como ocurre en los SG puros [44]. Sin embargo, es

importante indicar que aun y cuando la acción de una fase magnética SG no es visible en este resultado, su presencia en zonas delimitadas del sistema, como la superficie de las partículas, no puede ser completamente descartada.

1.4.3. Distribución efectiva de barreras energéticas.

De manera adicional a los estudios del comportamiento magnético dinámico de los sistema de nanopartículas bajo condiciones isócronas, así como la evolución isotérmica de la magnetización en el tiempo (EM), descritos anteriormente, otra manera de visualizar la naturaleza del comportamiento viscoelástico en estos sistemas consiste en el análisis de la TR en función del tiempo, $M(t)$, en una escala $\ln(t/\tau_0)$. A partir de este estudio, se ha reportado que es posible la obtención de la distribución efectiva de barreras energéticas de sistemas magnéticos de nanopartículas [44].

En este estudio, el valor de τ_0 es seleccionado de tal manera que todas las curvas $M(t)$ medidas a diferentes temperaturas encajen en una sola curva, llamada “curva maestra”. Posteriormente, se obtiene, como una primera aproximación, la distribución de barreras energéticas, $f(E)$, asumiendo que el sistema de nanopartículas esta compuesto por partículas de un solo dominio cuyo momento magnético se encuentra aleatoriamente orientado y evoluciona en el tiempo siguiendo un comportamiento tipo Arrhenius, de la manera descrita por la ecuación (6). De dicha aproximación obtenemos que el decaimiento de la magnetización en el tiempo es [52]:

$$M(t) = \int_0^{\infty} - \exp\left[\frac{t}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right] f(E) dE \quad (60)$$

Sin embargo, en virtud del supuesto de que la relajación del sistema de nanopartículas sigue un comportamiento tipo Arrhenius, es posible

cuestionarnos si esta aproximación es útil para el caso de sistemas interactuantes, donde es imposible identificar barreras energéticas individuales. No obstante, existe evidencia obtenida a partir de simulaciones tipo Monte Carlo y de resultados experimentales que han demostrado que el escalamiento $\ln(t/\tau_0)$ es una buena herramienta para el estudio de la distribución de barreras energéticas incluso para sistemas interactuantes [54-56]. En dicho caso, la distribución de energía es similar a la observada en sistemas no interactuantes, sin embargo se debe tener en cuenta que ésta no es solo una consecuencia de una distribución de barreras anisotrópicas asociadas a la anisotropía intrínseca de cada partícula del sistema, sino que está mas bien asociada a un promedio de las contribuciones debidas a las anisotropías de volumen, superficie, forma y de intercambio debido a las interacciones entre las partículas. Por tanto, a través de este método es posible describir, como una primera aproximación, el comportamiento de los sistemas de nanopartículas con respuesta magnética viscoelástica, dado que en éstos las barreras energéticas son altamente dependientes del tiempo.

A manera de ejemplo de la aplicación de este procedimiento a sistemas interactuantes, la Figura 24 muestra el escalamiento de los datos obtenidos de un estudio $M(t)$ al sistema de nanopartículas de $\text{BaFe}_{10.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{19}$ mencionado en sección anterior. El valor de τ_0 seleccionado para el escalamiento se reporta como $\tau_0 = 10^{-12}$ s, para el ajuste de la curva maestra [44], el cual fue obtenido, como se indicó anteriormente, a partir del ajuste del comportamiento dinámico de este sistema a la ecuación de VFT. En esta figura es evidente que la magnitud del campo al cual se lleva a cabo el proceso FC cambia drásticamente las curvas de relajación, lo cual demuestra que el arreglo inicial del momento de las partículas (estado en que se encuentran durante el proceso FC) determina la evolución de la magnetización en el tiempo, en virtud de las interacciones entre las partículas. Esta respuesta es contraria a lo ocurrido en sistemas no

interactuantes, donde la evolución de la magnetización en el tiempo es independiente del campo aplicado en el proceso FC, o al menos lo es a campos bajos [57].

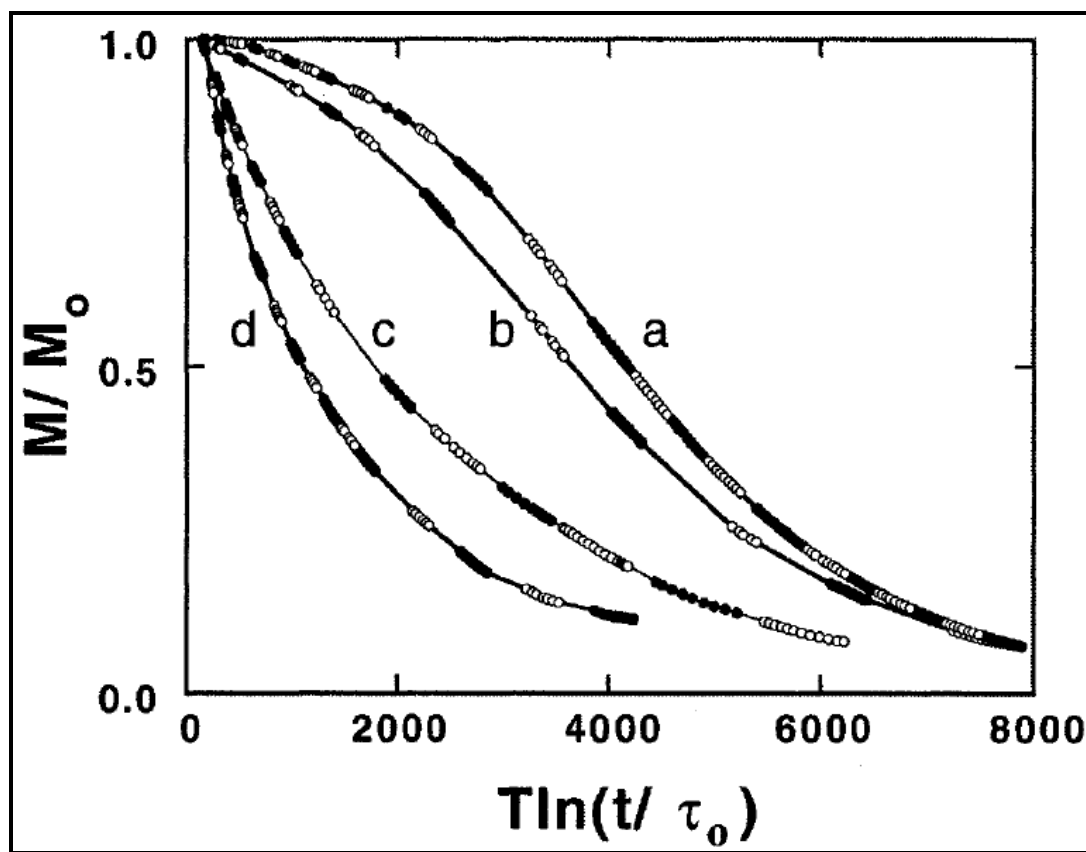


Figura 24. Gráfico escalado a $T \ln(t/\tau_0)$ de la relajación magnética medida en un rango de temperaturas de 5 - 230 K después de un proceso FC a: (a) 200 Oe, (b) 500 Oe, (c) 10 kOe y (d) 50 kOe, para un sistema de nanopartículas de $\text{BaFe}_{10.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{19}$ [44].

Posteriormente, la distribución de barreras energéticas, $f(E)$, puede ser obtenida a través del procedimiento detallado en las referencias 54 y 57, dando como resultado las curvas mostradas en la Figura 25. Como se muestra, a campos bajos, $f(E)$ tiende a valores de energía extremadamente altos, y la energía correspondiente al máximo de la distribución es al menos un orden de magnitud mayor a la esperada para el valor de anisotropía del sistema en bulto, $Kf(V)$ (véase inserto en la Figura 25); donde K es la

constante de anisotropía en bulto del sistema [58], y $f(V)$ es una distribución de volúmenes de partículas obtenida a partir de un análisis por microscopía electrónica de transmisión, el cual es reportado en la referencia 59.

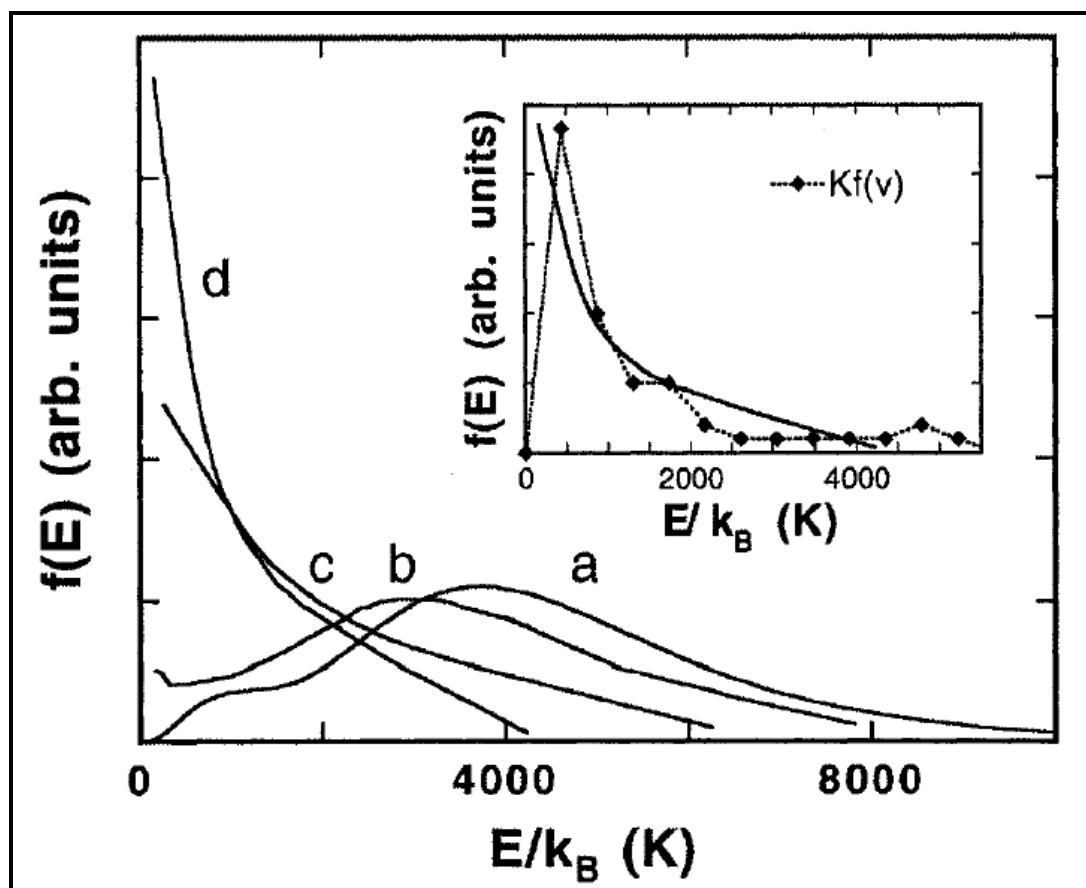


Figura 25. Distribución efectiva de barreras energéticas obtenidas a partir de las curvas de la Figura 21 a: (a) 200 Oe, (b) 500 Oe, (c) 10 kOe y (d) 50 kOe. El inserto muestra un comparativo entre la distribución de barreras energéticas obtenida para la curva d de la Figura 21 y la distribución de energías de anisotropía, $Kf(V)$ [44].

Sin embargo, a medida que la magnitud del campo aplicado en el FC se incrementa, las curvas $f(E)$ se acercan al comportamiento descrito por $Kf(V)$. La dependencia del comportamiento de las curvas $f(E)$ con la intensidad del campo FC puede interpretarse, a bajos campos aplicados, como la respuesta viscoelástica asociada a la relajación cooperativa de los dipolos del sistema; a campos bajos, la relajación del sistema se encuentra mayormente dirigida

por las interacciones entre los dipolos de las partículas. Por su parte, el comportamiento de $f(E)$ a campos altos, cuya distribución que se encuentra centrada a energías mucho más bajas, tentativamente corresponde a la anisotropía intrínseca de cada partícula, según lo sugiere la tendencia de $f(E)$ a seguir la curva descrita por $Kf(V)$ (véase inserto en la Figura 25). La explicación de este efecto es que, a campos altos, el momento magnético de las partículas preferentemente se encuentra alineado con el campo aplicado, en virtud de las interacciones entre las partículas, las cuales contribuyen a la creación de un campo magnético interno que reduce la magnitud de la barrera energética de la cooperatividad, a una magnitud cercana a la de la barrera anisotrópica individual [44].

La interpretación de las curvas mostrada en la Figura 25 es confirmada al repetir la medición de la TR, mostrada en la Figura 22, a un campo de 10 kOe (1.0 T). Como lo muestra la Figura 26, en este caso no existen diferencias significativas en las curvas de relajación al variar el tiempo de espera. De acuerdo a este resultado, las características del envejecimiento asociado a un sistema magnético viscoelástico pueden ser detectadas solo campos magnéticos bajos.

Por tanto, la respuesta viscoelástica de sistemas de nanopartículas, cuyo origen es la interacción dipolar, puede ser eliminada enfriando la muestra a campos moderadamente altos, lo cual se desvía del comportamiento de un material SG puro. Es decir, aun y cuando los sistemas de nanopartículas interactuantes aparentemente exhiben una irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC similar a la mostrada por los materiales SG puros, el campo magnético al cual la respuesta viscoelástica es “borrada” es muy bajo en comparación al necesario para eliminar la irreversibilidad en materiales SG puros (véase referencia 40). Sin embargo, como ya se explicó, para sistemas en donde el comportamiento viscoelástico es mas bien dirigido por la frustración magnética inducida por espines superficiales desordenados, el

efecto “congelamiento” del SG sobre la respuesta de magnetización del sistema no puede ser desestimado del todo, ya que para dicho caso la irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC prevalece aun a campos altos (véase el inserto en la Figura 21).

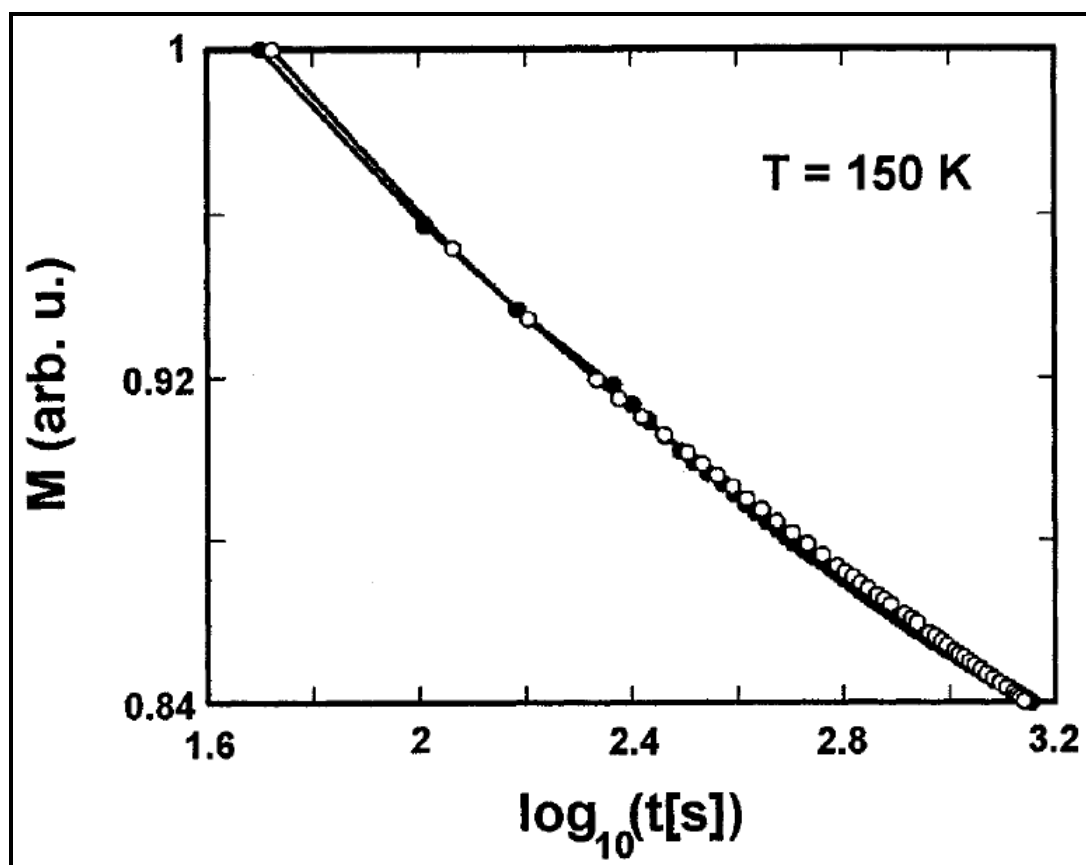


Figura 26. Curvas EM obtenidas a 150 K luego de un proceso FC a 10 kOe para tiempos de espera de $5 \times 10^2\text{ s}$ (círculos huecos) y 10^3 s (círculos sólidos) [44].

1.4.4. Acoplamiento de intercambio núcleo-superficie e interacciones entre nanopartículas

Como hasta ahora se ha visto, los efectos superficiales así como las interacciones dipolares son dominantes sobre la respuesta magnética de nanopartículas. En primera instancia, los efectos superficiales son capaces de imponer una respuesta magnética viscoelástica similar a la exhibida por

materiales SG, dado que, por ejemplo, para tamaños de partícula menores a 2 nm una tercera parte del total de los átomos o iones de la partícula se encuentran en la superficie. En consecuencia, la idea de un “superespín” (por llamar de otra forma a las partículas de un solo dominio) formado por el alineamiento paralelo de todos los espines en las partículas no es válida, en virtud de la existencia de espines superficiales desorientados. Esta configuración se presenta primordialmente en sistemas de nanopartículas de óxidos ferrimagnéticos, dadas las significativas interacciones de intercambio entre las sub-redes que componen su estructura cristalina [44].

La ruptura de enlaces y defectos superficiales desestabilizan el orden magnético, dando lugar a la frustración magnética. A su vez, la frustración magnética puede incrementarse debido a las interacciones dipolares entre las partículas. En consecuencia, el perfil de magnetización en las partículas no es uniforme, siendo los espines superficiales menos magnetizados que los que conforman el núcleo de la partícula.

En los trabajos pioneros al respecto, este fenómeno fue modelado postulando la existencia de una capa de espines que no contribuían en forma alguna a la magnetización de la partícula [60]. Otros modelos, como por ejemplo el propuesto por Coey para explicar la reducción de la magnetización de saturación en nanopartículas ferrimagnéticas de maghemita, apuntan como el responsable de dicha disminución al inclinamiento aleatorio del momento magnético de espín (spin-canting) de los iones superficiales, como consecuencia de interacciones competitivas de tipo antiferromagnético entre las sub-redes que componen el cristal de maghemita [61]. Bajo esta óptica, las nanopartículas ferrimagnéticas están constituidas de un núcleo en donde los momentos magnéticos de los iones presentan un alineamiento normal co-lineal, y una superficie en donde los momentos magnéticos de los iones presentan un ángulo de inclinación con

respecto a su orientación normal co-lineal (mas no un alineamiento aleatorio), el cual depende de sus iones vecinos mas cercanos.

El modelo de Coey ha sido validado para diferentes sistemas de nanopartículas de óxidos ferrimagnéticos, tales como γ -Fe₂O₃, NiFe₂O₄, CoFe₂O₄, CuFe₂O₄, mediante técnicas de espectroscopía Mössbauer [61], dispersión inelástica y polarizada de neutrones [62, 63] y resonancia ferromagnética [64]. No obstante, algunos otros modelos, validados por resultados de espectroscopía Mössbauer, sugieren que la reducción en la magnetización de saturación más que ser consecuencia de un fenómeno de frustración magnética en las nanopartículas ferrimagnéticas, es debido a efectos inherentes al tamaño, siendo estos uniformes en toda la partícula [48, 66, 66].

Esta disparidad de criterios ha provocado que continúe bajo discusión el origen del comportamiento magnético de sistemas de nanopartículas ferrimagnéticas. Sin embargo, una situación que apoya el modelo propuesto por Coey es el hecho que no se ha detectado el fenómeno de spin-canting en nanopartículas de metales ferromagnéticos, lo cual refuerza la hipótesis de que la frustración magnética debida a interacciones antiferromagnéticas entre las sub-redes en cristales ferrimagnéticos es fundamental para explicar un arreglo no co-lineal de los momentos magnéticos superficiales [44].

Bajo la idea propuesta por Coey, se ha reportado que la respuesta magnética viscoelástica observada en sistemas de nanopartículas puede estar asociada a la existencia de una morfología tipo núcleo-coraza, donde un núcleo magnéticamente ordenado es rodeado por una coraza de momentos magnéticos desorientados [45, 48]. Tal como se discutió en secciones anteriores, este modelo propone una transición del SG a un estado de “congelamiento” de la orientación de los momentos magnéticos de la superficie por debajo de T_F . Desde esta perspectiva, el estado alcanzado por

los momentos magnéticos superficiales a esta temperatura crea un campo magnético de intercambio que actúa sobre el núcleo ordenado de la partícula, originando el corrimiento de los lazos de histéresis, luego de un proceso FC. Además, como es de esperarse, la frustración magnética producida en la superficie incrementa la energía de anisotropía intrínseca de las partículas, dando origen a la irreversibilidad observada entre las curvas ZFC y FC en los estudios $M(T)$. Un hecho que apoya esta configuración de fases magnéticas es que, como ya se ha visto, a valores de temperatura superiores a T_F , el comportamiento del SG no es perceptible (zona de reversibilidad entre ZFC y FC), lo cual indica que un estado de “congelamiento” de momentos magnéticos de iones a la superficie de las partículas es la posible causa de la respuesta viscoelástica en sistemas de nanopartículas ferrimagnéticas.

Por otro lado, en sistemas de nanopartículas altamente concentrados con distribución aleatoria de ejes preferenciales, las interacciones entre partículas son un ingrediente adicional para la frustración magnética. Dichas interacciones inducen un estado de “congelamiento” cooperativo de la relajación de los momentos magnéticos de las partículas a bajas temperaturas, de manera adicional al efecto de intercambio núcleo-superficie antes discutido. De hecho, ambos fenómenos pueden contribuir de manera conjunta a la respuesta viscoelástica de los sistemas de nanopartículas magnéticas.

Se ha reportado que la interacción en sistemas de nanopartículas magnéticas es principalmente de tipo dipolo-dipolo y de interacción de intercambio a través de la superficie de partículas en contacto [67]. Tomando en cuenta el carácter anisotrópico de las interacciones dipolares, el cual favorece el alineamiento paralelo o antiparalelo de los espines dependiendo de la geometría de la partícula, además de una distribución aleatoria de ejes preferenciales de magnetización, los sistemas concentrados de

nanopartículas tienen los elementos necesarios para que la frustración magnética por interacción ocurra, dando lugar a un comportamiento magnético viscoelástico.

La compleja relación entre ambas fuentes de desorden y frustración magnética, superficial y de interacción, determinan la respuesta del sistema, así como sus propiedades. En particular y como anteriormente se discutió, la distribución efectiva de barreras energéticas es modificada sustancialmente por la frustración magnética, bloqueando la orientación de los momentos magnéticos de las partículas, aun a valores de campo magnético altos. En virtud de ello, las barreras energéticas asociadas a la anisotropía intrínseca de cada partícula no pueden ser consideradas como indicativas de su estado energético, siendo entonces la barrera energética asociada a la energía total del “ensamble” de partículas interactuantes la única cantidad relevante. Por lo tanto, la relajación de este tipo de sistema es gobernada por la manera en la que el estado energético asociado a la magnetización evoluciona, siendo ésta similar a la observada en materiales SG puros, en donde dicha evolución ocurre a través de procesos termodinámicos sumamente complejos.

La distribución de barreras energéticas puede evolucionar a medida que la magnetización del sistema lo hace, dando lugar a un estado de no equilibrio, mostrando, por ejemplo, efectos de EM, como los tratados en secciones anteriores. De esta manera, y tal como ha sido puntualizado anteriormente, la presencia del EM es una clara evidencia de como la fenomenología de los SG puros es mimetizada por los sistemas de nanopartículas magnéticas [68]. Sin embargo, es importante destacar tres principales diferencias del EM mostrado por materiales SG puros y los sistemas de nanopartículas magnéticas: 1) la dependencia entre la relajación y el tiempo de espera es menos significativa para los sistemas de nanopartículas; 2) la distribución de tiempo de relajación es amplia y es altamente dependiente de la temperatura

para los sistemas de nanopartículas; y 3) el momento magnético de partículas de gran tamaño es bloqueado durante escalas de tiempo amplias, por lo cual actúa como una fuente de campo interno sobre el sistema.

Finalmente, como es de imaginarse, el factor que complica aún más el estudio de estos sistemas es la coexistencia de un estado de congelamiento asociado a la frustración magnética y el bloqueo intrínseco del momento magnético de las partículas. Dependiendo de la ventana de tiempo del estudio, uno o ambos fenómenos pueden ser observados. Por ejemplo, el proceso de bloqueo del momento magnético de las partículas usualmente determina la forma de los espectros obtenidos por espectroscopía Mössbauer, mostrando que la temperatura de bloqueo decrece conforme se incrementan las interacciones [69], mientras que el fenómeno de “congelamiento” en sistemas concentrados observado como el máximo de la componente real, se corre a altas temperaturas a medida que las interacciones se incrementan [70, 71].

CAPÍTULO 2

SISTEMAS DE NANOPARTÍCULAS FERRIMAGNÉTICAS

2.1. Introducción

En virtud de la respuesta magnética de los sistemas de nanopartículas de óxidos ferrimagnéticos, abordada en el capítulo anterior, la finalidad del presente capítulo es el estudio de las características cristalinas que le confieren a este tipo de óxidos propiedades magnéticas tan peculiares, centrando la atención en los sistemas de nanopartículas de interés para este trabajo de tesis.

Así mismo, se expondrán algunas de las metodologías comúnmente utilizadas para la síntesis de sistemas de nanopartículas ferrimagnéticas, tales como la ferrita de cobalto, manganeso y magnesio. De igual manera, se estudiarán los medios de estabilización más utilizados para el control de tamaño de partícula en estos sistemas, considerando en este caso, las características químicas y físicas que le confieren al quitosán las propiedades idóneas para la estabilización de partículas de dichos óxidos ferrimagnéticos.

Luego de ello, este capítulo centrará su atención en las potenciales aplicaciones de los sistemas de nanopartículas de óxidos ferrimagnéticos, como lo son el desarrollo de sensores, marcadores y actuadores biológicos, obtención de vehículos de entrega y dosificación de drogas, así como de sistemas de abrasión de tumores, por mencionar algunos. Finalmente, considerando el estudio realizado en el presente capítulo, se planteará la hipótesis sobre la cual se sustenta este trabajo de investigación.

2.2. Ferritas espinela

A fin de estudiar la respuesta magnética de los sistemas de nanopartículas de óxidos ferrimagnéticos, es necesaria una entera comprensión de las características de orden magnético que rigen sus propiedades. El acomodo y ordenamiento de los cationes en los intersticios de los planos compactos de los aniones, son determinantes sobre el comportamiento magnético resultante de los óxidos ferrimagnéticos, debido a que las interacciones de intercambio catión-anión resultantes de dicho ordenamiento rigen la naturaleza de los acoplamientos entre los momentos magnéticos de los cationes de estos óxidos. Por tanto, en el presente apartado, se estudiará la estructura cristalina de los óxidos ferrimagnéticos de interés para este trabajo de investigación, con la finalidad de describir el origen del magnetismo presente en este tipo de materiales.

2.2.1. Química de la estructura espinela

La estructura espinela es derivada del mineral aluminato de magnesio (MgAl_2O_4), cuya estructura fue elucidada por Bragg en 1915. De manera análoga a la estructura de este mineral, las espinelas magnéticas tienen como fórmula general MFe_2O_4 , donde M es un catión metálico divalente, y el catión Al^{3+} es remplazado por el catión Fe^{3+} [72]. El mineral magnetita, es un buen ejemplo de este tipo de espinelas, siendo éste un óxido de hierro natural constituido de cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} , y con fórmula química FeFe_2O_4 o Fe_3O_4 [73].

De manera adicional a la sustitución del ión Mg^{2+} por Fe^{2+} , cationes tales como Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Co^{2+} (así como sus combinaciones), pueden ser incluidos en la estructura de las espinelas magnéticas, a fin de que contribuyan al momento magnético de la estructura, en virtud de los momentos de espín de los electrones desapareados existentes en sus

orbitales más externos. Así mismo, otros cationes divalentes no paramagnéticos como Mg^{2+} y Zn^{2+} , o inclusive Li^+ , pueden ser incluidos en espinelas magnéticas; aun y cuando dichos iones no tienen un momento magnético efectivo, su distribución en la estructura de la espinela conlleva a una desproporción en los sitios ocupados por los cationes Fe^{3+} , lo cual origina un incremento en el momento magnético de la estructura.

2.2.2. Estructura cristalina y carga iónica

La estructura cristalina de la espinela esta compuesta de un arreglo compacto de aniones de oxígeno, de los cuales 32 componen la unidad repetitiva mas pequeña en la red cristalina (celda unidad). Entre los planos de aniones de oxígeno existen intersticios, en donde los cationes metálicos pueden ser distribuidos. Sin embargo, dado el tipo de apilamiento compacto de los planos de oxígeno, no todos los sitios intersticiales son iguales. En la estructura cristalina de la espinela existen sitios intersticiales denominados A, los cuales se encuentran rodeados o coordinados por 4 aniones vecinos, que forman un tetraedro alrededor del intersticio. Así mismo, existen sitios denominados B, que son coordinados por 6 iones de oxígeno, los cuales forman un octaedro cuyo centro es el intersticio. Por celda unidad, existen 64 sitios A, o tetraédricos, y 32 sitios B, u octaédricos. Sin embargo, si todos estos sitios estuvieran ocupados, ya sea con cationes metálicos $2+$ o $3+$, la carga positiva asociada a dichos cationes sería mucho más grande que la carga negativa asociada a los aniones de oxígeno, y por tanto la estructura no sería eléctricamente neutra. En virtud de esto, solo 8 de los 64 sitios tetraédricos se encuentran ocupados, así como solo 16 de los 32 octaédricos lo están. De esta manera, considerando que en el mineral espinela los sitios tetraédricos están ocupados por cationes divalentes, y los octaédricos por cationes trivalentes, la carga positiva por celda unidad, es: $8 \times (+2) = +16$, mas $16 \times (+3) = +48$, dando como total de carga positiva de $+64$, la cual es necesaria para balancear la carga negativa de $32 \times (-2) = -64$ de los aniones

de oxígeno. Bajo esta perspectiva, existirán 8 unidades fórmula de MFe_2O_4 por celda unidad. Más aún, considerando la distribución de cationes en sitios A y B, la celda unidad de la espinela puede ser pensada como una compuesta de dos tipos diferentes de subceldas, A y B, las cuales se encuentran alternadas en un arreglo tridimensional, como lo muestra la Figura 27. En dicho caso, la celda unidad de la espinela se encuentra constituida por 8 subceldas.

2.2.3. Sitios preferenciales de los cationes

Como fue indicado anteriormente, el acoplamiento entre cationes distribuidos en diferentes sitios intersticiales es el mecanismo que da lugar a las características magnéticas mostradas por las ferritas espinel. En consecuencia, para una plena comprensión del origen de sus propiedades magnéticas, es necesario el estudio de los sitios preferidos por los cationes metálicos.

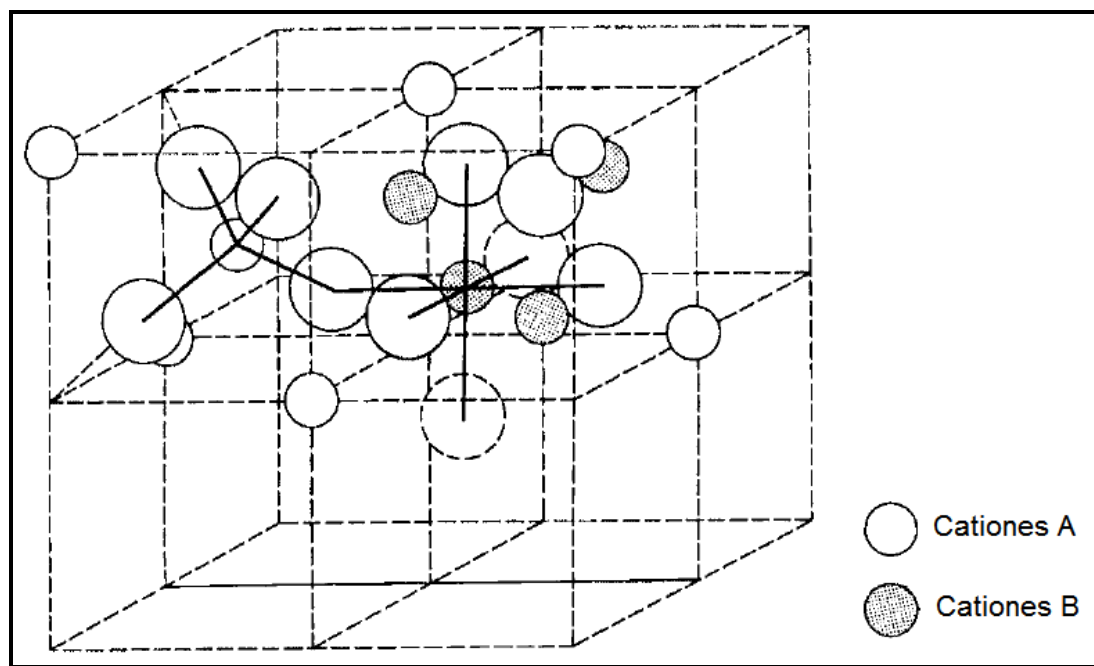


Figura 27. Esquemático de los dos tipos de subceldas asociados a la estructura de la espinela [72].

La preferencia de iones individuales por ocupar cualquiera de los dos tipos de sitios de red en la estructura espinela es determinada por factores como: (1) el radio iónico, (2) el tamaño del intersticio, (3) la temperatura y (4) la preferencia del orbital del catión por una coordinación en específico. En apariencia, el factor más importante es la relación entre el tamaño del catión y el tamaño del intersticio a ocupar. Los cationes divalentes son generalmente más grandes que los trivalentes, dado que a mayor carga negativa existe mayor repulsión electrostática que empuja a los orbitales externos hacia el exterior del átomo. La Tabla II muestra una lista de algunos radios iónicos de cationes trivalentes y divalentes. Así mismo, tal como lo muestra la Tabla III, los sitios octaédricos son más grandes que los tetraédricos, por lo tanto sería razonable pensar que cationes trivalentes tales como Fe^{3+} ocuparan sitios tetraédricos y cationes divalentes tales como Zn^{2+} o Cd^{2+} sitios octaédricos. Sin embargo, debido a que la configuración electrónica es idónea para la coordinación con 4 aniones, cationes tales como Zn^{2+} y Cd^{2+} ocupan preferentemente sitios tetraédricos [72]. Así mismo, a pesar de que los cationes Zn^{2+} y Co^{2+} tienen el mismo radio iónico, los cationes Co^{2+} prefirieron sitios octaédricos tal como lo pudiera predecir la relación que guarda su radio iónico y el tamaño de este intersticio. De igual manera, cationes Ni^{2+} y Cr^{3+} tienen preferencia por sitios octaédricos.

2.2.4. Dimensiones de la celda unidad

El parámetro de red, a_0 , de algunas ferritas espinel son mostradas en la Tabla IV. Si asumimos que los iones son esferas perfectas y las empacamos dentro de una celda de las dimensiones indicadas en la Tabla IV, observaremos ciertas discrepancias que muestran que el empaquetamiento no es ideal, es decir, la posición de los iones en la red de la espinela no es perfectamente regular, y ocasiona algunas distorsiones en el arreglo cristalino. Esto ocurre debido a que normalmente los sitios tetraédricos son demasiado pequeños para el acomodo de los cationes, por lo cual los

aniones de oxígeno deben moverse ligeramente para que éstos quepan. Sin embargo, esto provoca que los aniones de oxígeno conectados con sitios octaédricos se muevan, de tal manera que estrecharan el tamaño de la celda octaédrica en la misma medida en la que el sitio tetraédrico se expande. El movimiento de los tetraedros originados por los aniones de oxígeno es reflejado en una cantidad llamada el parámetro de oxígeno, el cual esta asociado a la distancia entre el anión de oxígeno y la arista de una de las caras del cubo, medida a lo largo de la diagonal de una de las subceldas de la espinela. Esta distancia es teóricamente igual a $3/8 a_0$.

Tabla II. Radio iónico de diferentes cationes involucrados en ferritas espinela [72].

Catión	Radio iónico (Å)
Mg^{2+}	0.78
Mn^{2+}	0.91
Mn^{3+}	0.70
Fe^{2+}	0.83
Fe^{3+}	0.67
Co^{2+}	0.82
Ni^{2+}	0.78
Cu^{2+}	0.70
Zn^{2+}	0.82
Cd^{2+}	1.03
Al^{3+}	0.57
Cr^{3+}	0.64

Tabla III. Radio de los sitios tetraédrico y octaédrico en algunas ferritas espinela [72].

Ferrita	Radio del sitio	Radio del sitio
	tetraédrico (Å)	Octaédrico (Å)
MnFe ₂ O ₄	0.67	0.72
ZnFe ₂ O ₄	0.65	0.70
FeFe ₂ O ₄	0.55	0.75
MgFe ₂ O ₄	0.58	0.78

2.2.5. Interacciones de acoplamiento entre cationes en diferentes sitios de red

A pesar de que las interacciones entre momentos magnéticos de cationes en diversos sitios de la red pueden ser intensas, éstas dependen en gran medida de la separación entre cada catión metálico y el anión de oxígeno que los asocia, así como del ángulo entre ellos. En un caso ideal, la interacción más intensa ocurrirá cuando el ángulo entre los cationes es de 180° y las distancias entre ellos y el anión de oxígeno es lo suficientemente corta. Bajo este contexto y como lo muestra la Figura 28, las interacciones entre cationes en sitios A (AA) o entre cationes en sitios B (BB), no son tan significativas, dado que presentan ángulos muy pequeños a distancias interatómicas cortas, o distancias interatómicas muy largas a ángulos muy grandes. Es, como se observa, la interacción entre cationes en sitios A y B (AB) la que muestra la mejor combinación entre ángulos y distancias interatómicas y que favorece una intensa interacción. Para una espinela sin distorsiones, los ángulos A-O-B son de cerca de 125° y 154°, mientras que los ángulos B-O-B son de 90° y 125°. A pesar de que este último ángulo favorecería interacciones significativas BB, la distancia B-O es muy larga para que dicha interacción lo sea. Para el caso de las interacciones AA, el ángulo es de cerca de 90°.

Tabla IV. Parámetro de red de algunas ferritas espinela [72].

Ferrita	Parámetro de red (Å)
ZnFe ₂ O ₄	8.44
MnFe ₂ O ₄	8.51
FeFe ₂ O ₄	8.39
CoFe ₂ O ₄	8.38
NiFe ₂ O ₄	8.34
MgFe ₂ O ₄	8.36

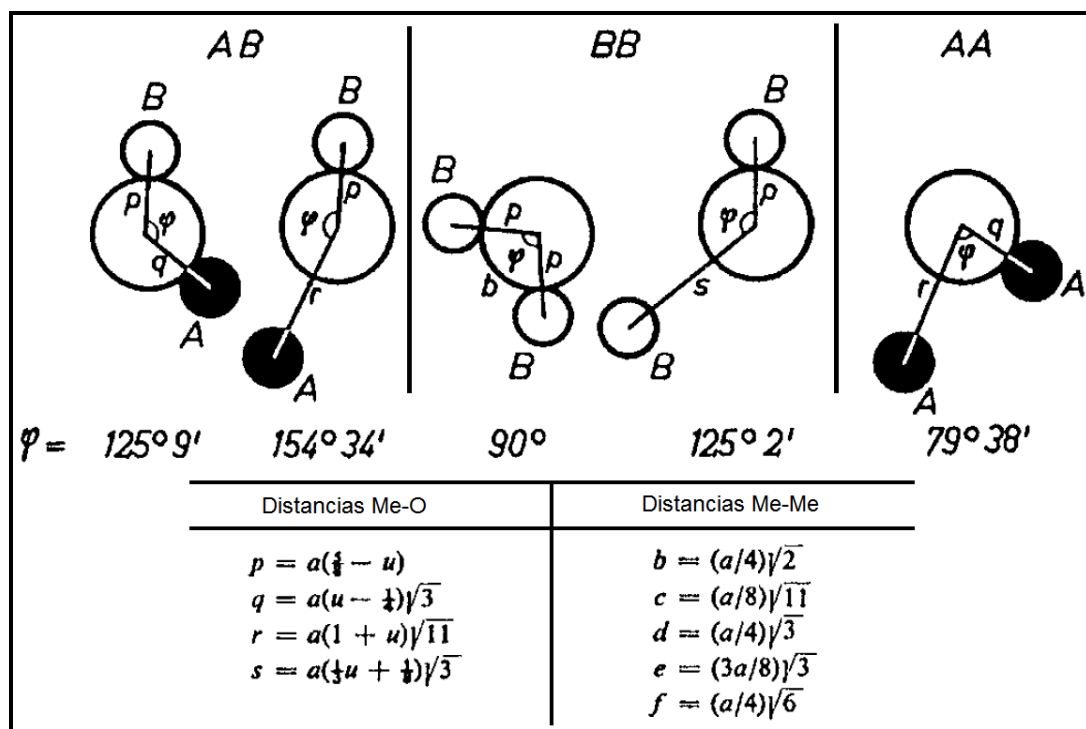


Figura 28. Distancias interatómicas y ángulos en la estructura espinela para diferentes tipos de interacciones entre sitios de red [72].

En consecuencia, la interacción entre los momentos de cationes en sitios A y B es la más favorecida para observar intensidades significativas de acople de sus momentos magnéticos, mientras que las interacciones BB son mucho más débiles y las AA resultan prácticamente despreciables. No obstante, es importante hacer notar que la interacción AB ocurre de manera indirecta,

debido a la existencia de un anión no magnético entre los cationes A y B con un momento magnético neto, la cual sucede debido a fenómenos de intercambio electrónico entre cada catión y el anión; esta interacción es conocida como interacción de súper-intercambio [74]. La Figura 29 esquematiza dicha interacción para el caso de dos cationes metálicos (M), con el mismo estado de oxidación, que se encuentran separados por un anión de oxígeno. El sentido de las flechas, en el caso del anión, indica la dirección del momento de espín de los electrones en su orbital p , mientras en el caso de los cationes, indican la dirección del momento de espín neto en su orbital d , y en consecuencia del momento magnético del catión. En virtud de la cercanía entre los orbitales p del anión y los d de los cationes, el anión de oxígeno intercambia electrones con los orbitales de los cationes adyacentes, siendo la energía motora de dicho intercambio electrónico la búsqueda del estado de mínima energía de los iones. El estado de mínima energía para el orbital d de cada catión es aquel en donde el espín de sus electrones es paralelo y antiparalelo al momento angular, mientras que para el orbital p del oxígeno el estado de mínima energía es alcanzado solo si éste se encuentra parcialmente ocupado. Cuando uno de los electrones del orbital p del anión es excitado a uno parcialmente ocupado del nivel d o viceversa, se formará un lazo $p-d$ en el cual el espín del electrón intercambiado se conserva [7]. En dicho caso existen dos posibilidades para que esto ocurra: una que involucra un alineamiento antiparalelo entre los momentos de espín netos de los cationes, resultando en un acoplamiento antiferromagnético entre ellos (Figura 29a); y otra que resulta en un acoplamiento paralelo o ferromagnético (Figura 29d). Considerando que la dirección del momento de espín del electrón intercambiado se conserva, la primera posibilidad resulta la más energéticamente favorable, ya que como se observa en las figuras 29b y 29c, la dirección del momento de espín del electrón intercambiado es siempre antiparalela a la dirección del momento de espín neto del orbital al que se excita. En contraste, tal como lo muestran las figuras 29e y 29f, el alineamiento ferromagnético entre los momentos magnéticos de los cationes

desfavorece la promoción del electrón desde el orbital p , ya que ésta se encuentra prohibida por el principio de exclusión de Pauli. Por lo tanto, el acoplamiento entre los momentos magnéticos de cationes en sitios A y B será de tipo antiferromagnético [7].

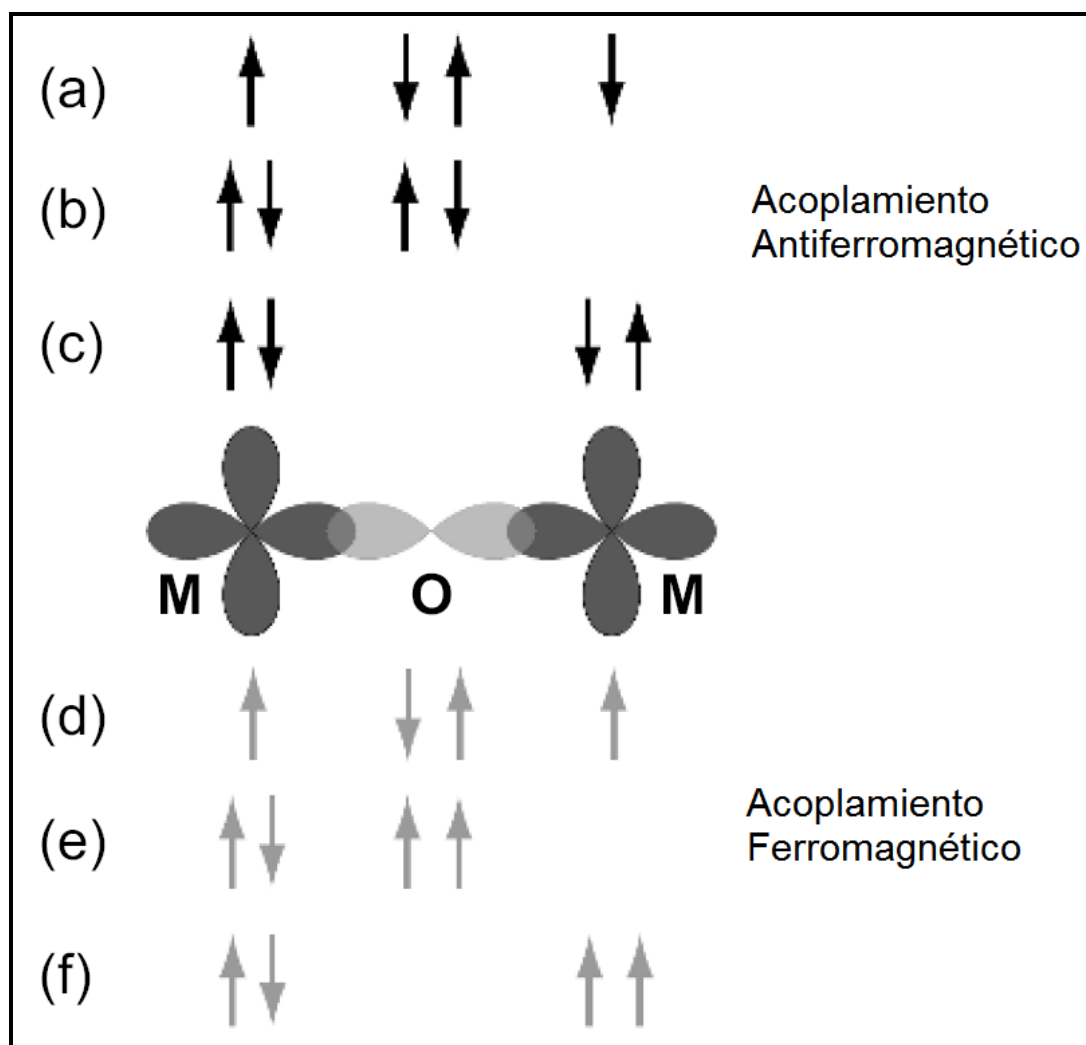


Figura 29. Esquemático de la interacción de súper-intercambio entre orbitales p y d [74].

2.2.6. Espinelas normal e inversa

En adición al acoplamiento entre los momentos magnéticos de los cationes en sitios A y B, el carácter magnético de una estructura de la espinela se encuentra determinado por los cationes que se encuentran localizados en

cada sitio. En las espinelas normales, ocho sitios tetraédricos y dieciséis octaédricos se encuentran ocupados con cationes $2+$ y $3+$, respectivamente. Un ejemplo de esta disposición de cationes es la ferrita de zinc, en donde los sitios tetraédricos se encuentran ocupados por cationes de Zn^{2+} , mientras los sitios octaédricos son ocupados por cationes Fe^{3+} . Dada la ausencia de electrones desapareados en los cationes Zn^{2+} , estos no presentan un momento magnético efectivo, por lo cual su acoplamiento con los cationes Fe^{3+} en sitios B no es posible. Además, en virtud de que las interacciones entre cationes Fe^{3+} (B-B) son tan débiles como para resultar significativas, se puede indicar que dicha estructura no es capaz de presentar un momento magnético neto. Ahora bien, a pesar de que el mineral espinela denota una disposición de cationes de manera normal en su estructura, en 1915 Barth y Posnak encontraron varios casos para los cuales los cationes trivalentes prefieren los sitios tetraédricos para su acomodo (véanse referencias 72 y 75). En su estudio utilizaron difracción de rayos X para distinguir los sitios en donde los cationes se disponían, aprovechando que la intensidad de la dispersión de rayos X era distinta cada tipo de catión. Las espinelas con desviaciones del acomodo normal de cationes se denominan espinelas inversas.

En este caso cae el mineral magnetita, $FeFe_2O_4$, cuya celda unidad se encuentra compuesta de 8 unidades fórmula. Su fórmula es usualmente escrita como $Y[XY]O_4$, en donde $X = Fe^{2+}$, $Y = Fe^{3+}$ y los corchetes denotan sitios octaédricos. Lo anterior significa que los iones férricos se encuentran distribuidos tanto en sitios octaédricos como tetraédricos, mientras que los iones ferrosos solo se encuentran en sitios octaédricos. Esta distribución puede ser descrita de la siguiente manera [73]:

- Los sitios tetraédricos (A) son ocupados, en su totalidad, por cationes Fe^{3+} . Los lugares tetraédricos ocupados por estos iones son 8 de 64 disponibles por celda unidad.
- Los sitios octaédricos (B) son ocupados, en su mitad, por cationes Fe^{2+} y el resto por cationes Fe^{3+} . Los lugares octaédricos ocupados por ambos tipos de iones son solo 16 de los 32 disponibles por celda unidad.

Como se indicó anteriormente, las interacciones de intercambio indirecto entre los cationes en sitios A y sitios B orientan antiparalelamente a los momentos magnéticos de los ocho cationes Fe^{3+} en sitios B con los momentos magnéticos de los ocho cationes Fe^{3+} en sitios A. De esta manera, los momentos magnéticos de los cationes Fe^{3+} en sitios A se cancelan con los momentos magnéticos de los cationes Fe^{3+} en los sitios B, por lo cual no contribuyen al momento magnético neto de la estructura. Sin embargo, los momentos magnéticos de los cationes Fe^{2+} en sitios B, al encontrarse alineados paralelos entre si, son los que contribuyen al momento magnético de la estructura espinela de la magnetita (véase Figura 30) [76]. Debido a ello el momento magnético de la magnetita es aproximadamente $4.0 \mu_B$ por unidad fórmula y $32 \mu_B$ por celda unidad.

De igual manera es posible predecir el valor del momento magnético de otras ferritas espinela inversas, en donde los cationes Fe^{2+} son substituidos completamente por cationes divalentes tales como: Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} y Mg^{2+} . El resultado de dichas predicciones es reportado y comparado con valores experimentales en la Tabla V. Dado que el efecto de la agitación térmica disminuye el valor del momento magnético neto, el momento en magnetones de Bohr teórico reportado en esta tabla se refiere a su valor a 0 K. No obstante, las desviaciones de los valores teóricos con los obtenidos experimentalmente se encuentran asociados, además a que: 1) la distribución de iones en los sitios A y B no es tan perfecta como la predicción teórica lo supone; 2) la contribución del momento magnético orbital es

diferente de cero; y 3) la alineación del momento magnético de los cationes en sitios A y B no es del todo co-lineal (antiparalela), encontrándose con cierto ángulo de desviación (canting). Las características cristalinas y magnéticas de algunas ferritas espinela son citadas a continuación:

- Ferrita de cobalto: Con fórmula $\text{CoO-Fe}_2\text{O}_3$ o CoFe_2O_4 , denota una estructura espinela completamente inversa de acuerdo a Prince [77], con un momento magnético medido de $4 \mu_B$ por catión Co^{2+} , mismo que es mayor al valor de $3 \mu_B$ calculado teóricamente.
- Ferrita de manganeso: Con fórmula $\text{MnO-Fe}_2\text{O}_3$ o MnFe_2O_4 , le fue originalmente asociada una estructura espinela inversa, mas sin embargo Hastings y Corliss encontraron que el 80% de los cationes se encuentran dispuestos de manera normal [78]. Esta ferrita tiene un momento magnético de aproximadamente $4.6 \mu_B$, el cual es menor al valor de $5 \mu_B$ determinado teóricamente.

Catión	Sitio Octaédrico				Sitio Tetraédrico				Momento Magnético Neto			
Fe(III)	↑	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↓	Completa Cancelación			
	↑	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↓				
Fe(II)	↑	↑	↑	↑	—				↑	↑	↑	↑
	↑	↑	↑	↑	—				↑	↑	↑	↑

Figura 30. Distribución de los momentos magnéticos para los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en una celda unidad de Fe_3O_4 . Cada flecha representa la orientación del momento magnético de uno de los cationes [76].

Tabla V. Momentos magnéticos de algunas ferritas espinela [72].

Ferrita	Momento magnético (μ_B)	
	Medido	Calculado
MnFe ₂ O ₄	4.6	5
FeFe ₂ O ₄	4.1	4
CoFe ₂ O ₄	3.7	3
NiFe ₂ O ₄	2.3	2
CuFe ₂ O ₄	2.3	1
MgFe ₂ O ₄	1.1	0
Li _{0.5} Fe _{2.5} O ₄	2.6	2.5
γ -Fe ₂ O ₃	2.3	2.5

- Ferrita de níquel: De acuerdo a Corliss y Hastings [79], la ferrita de níquel, NiO-Fe₂O₃ o NiFe₂O₄, es una espinela 80% inversa con un momento magnético de 2.3 μ_B , mismo que es mayor al valor de 2 μ_B estimado teóricamente.
- Ferrita de magnesio: la ferrita de magnesio, MgO-Fe₂O₃ o MgFe₂O₄, presenta una estructura espinela parcialmente normal a altas temperaturas, la cual puede ser modificada según la velocidad con que se lleve a cabo su enfriamiento luego de su tratamiento térmico. Un enfriamiento lento conduce a la obtención de una estructura inversa, mientras que a partir de un enfriamiento rápido se obtiene una estructura de espinela normal [72].

2.2.7. El ferrimagnetismo en las ferritas espinela

Aun y cuando el momento magnético neto en las ferritas espinela es el resultado del alineamiento paralelo de los momentos magnéticos de los cationes divalentes, la existencia de alineamientos antiparalelos entre los cationes trivalentes en la estructura espinela da pie a denominar al orden

magnético en las ferritas como ferrimagnetismo. Dicho orden ubica al carácter magnético de las ferritas en una posición intermedia entre el orden antiferromagnético y ferromagnético, en el cual es posible observar magnetización espontánea por debajo de cierta su temperatura de Curie. El ferrimagnetismo fue estudiado por primera vez en 1936 por Snoek [80], quien observó características magnéticas interesantes en los óxidos denominados ferritas, que en ese tiempo eran ampliamente utilizados en dispositivos para aplicaciones de alta frecuencia. El reto de dicho estudio consistió en determinar el momento magnético de óxidos como la magnetita, en el cual el número teórico de electrones desapareados por unidad fórmula eran 14, es decir, 5 por cada Fe^{3+} y 4 por cada Fe^{2+} . Bajo esta premisa, el momento magnético teórico debía ser de $14 \mu_B$, sin embargo los resultados experimentales del estudio arrojaban un valor de momento magnético de únicamente $4 \mu_B$. Fue entonces que en 1948, Néel (véase referencia 72), quien por esos años trabajaba en su teoría del antiferromagnetismo, quien extendió su estudio con la finalidad de explicar el orden magnético en las ferritas. El atribuyó la marcada variación entre los valores teórico y experimental del momento magnético en las ferritas a la existencia de acoplamientos antiferromagnéticos entre cationes en distintos sitios de la red. Sin embargo, a diferencia del antiferromagnetismo puro abordado originalmente por su teoría, el orden magnético en las ferritas permitía solo una cancelación parcial de los momentos magnéticos de los cationes, dando como resultado un momento magnético neto diferente de cero en la estructura. La diferencia entre el antiferromagnetismo puro y este antiferromagnetismo descompensado fue atribuida a la distribución de cationes en dos diferentes tipos de sitios de red, así como a la diferencia en el número de cationes distribuidos en ambos sitios. Estos sitios son los denominados tetraédricos (A) y octaédricos (B). En una imagen de la concepción del orden ferrimagnético elucidada por Néel, cada sitio A interactúa individualmente con un sitio B, sin embargo, cada sitio A esta ligado a 4 unidades A, así como cada sitio B lo esta a 6 unidades B. En

consecuencia, todos los sitios A y B actúan como un bloque unificado cuyos momentos magnéticos se acoplan entre si de manera antiferrimagnética (véase Figura 31). Por lo tanto, una descompensación en el número de cationes distribuidos en uno u otro sitio conllevará a un momento magnético neto, cuyo valor dependerá del número de cationes que descompensan la distribución en alguno de los dos tipos de sitios, y del número de electrones desapareados en cada uno de esos cationes.

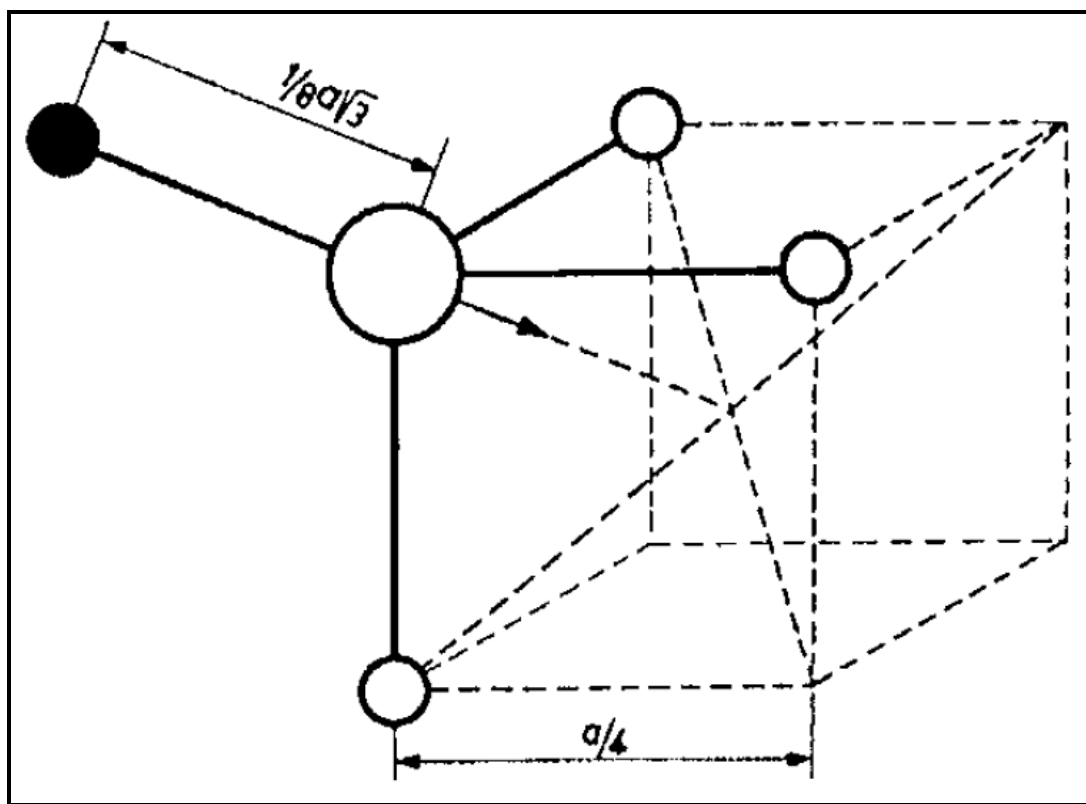


Figura 31. Cationes vecinos más cercanos al anión de oxígeno en sitios A y B que muestran un interacción de súper-intercambio AB [72].

2.2.8. La frustración magnética en óxidos ferrimagnéticos

Tal como se ha expuesto, las ferritas espinel son sistemas en los cuales el orden magnético trasciende en virtud de la interacción entre dos tipos de subredes, A y B. Las interacciones entre las subredes A y B dan lugar a un

acoplamiento antiferromagnético descompensado, mismo que es el origen de la respuesta de magnetización espontánea en el orden ferrimagnético. Sin embargo, ya que el intercambio indirecto entre los cationes metálicos asociados a un anión de oxígeno es el origen de su acoplamiento antiferromagnético, la efectiva alineación antiparalela entre ellos es altamente sensible a la estructura electrónica de los cationes y su arreglo en la estructura cristalina. En la mayoría de las ferritas ambos factores conllevan a la existencia de algún grado de frustración magnética intrínseca, en virtud de una competencia entre el acoplamiento antiferromagnético existente entre las subredes (inter-subred) y el observado al interior de una subred (intra-subred). Tal como se mostró en la Tabla V, la existencia de disparidad entre los valores de momento magnético calculado y medido en diversas ferritas espinela es un indicativo de fenómenos de frustración magnética.

Así mismo, la sustitución de iones magnéticos por vacancias o la presencia de enlaces rotos entre ambas subredes desestabilizan el arreglo co-lineal de los momentos magnéticos de los cationes metálicos, induciendo ángulos de desviación en la orientación del momento de los cationes (canting) en la subred con menor grado de sustitución. Este efecto es aun más notorio cuando los óxidos ferrimagnéticos se encuentran en forma de nanopartículas, ya que la reducción en sus dimensiones modifica sus características estructurales a la frontera de cada partícula, promoviendo la creación de vacancias, ruptura de enlaces, y en consecuencia, cambios en las interacciones de intercambio. Todas estas modificaciones inducen suficiente frustración magnética para desestabilizar el orden ferrimagnético en una capa superficial de las partículas, dando lugar a fases magnéticas cuya orden se desvía de la co-linealidad del orden ferrimagnético al interior de la partícula. Como se discutió en el capítulo anterior, la existencia de dichas fases magnéticas a la superficie de nanopartículas de óxidos ferrimagnéticos queda de manifiesto en la respuesta viscoelástica observada

en nanoestructuras de este tipo, aunado a la frustración magnética asociada a las interacciones entre partículas.

2.3. Desarrollo de sistemas de nanopartículas MFe_2O_4 (M = Co, Mn, Mg)

El desarrollo de sistemas de nanopartículas de ferritas espinela ha sido ampliamente abordado desde la pasada década, en virtud de la gran cantidad de potenciales aplicaciones en diversas áreas tecnológicas, tales como la medicina, electrónica y espintrónica, por mencionar algunas. Las propiedades que posicionan a estos sistemas magnéticos como idóneos para dichas aplicaciones se encuentran íntimamente relacionadas con el método de obtención y estabilización seleccionado, siendo ambos un importante indicativo de la aplicación específica a la cual el sistema de nanopartículas puede ser enfocado. En virtud de ello, a continuación se expondrán algunas de las metodologías que han sido reportadas para la elaboración de estos sistemas de nanopartículas, enfocándonos, claro, en las partículas de ferritas espinela de interés para el presente trabajo de tesis. Así mismo se abordarán los medios de estabilización propuestos, en cada de las rutas de síntesis reportadas, para el control del tamaño de partícula.

2.3.1. Síntesis de sistemas de nanopartículas MFe_2O_4 (M = Co, Mn, Mg)

La elaboración de nanopartículas de ferritas espinela ha sido llevada a cabo a través de diversas rutas de síntesis, que involucran tanto la transformación líquido-sólido, tales como microemulsión (micelas normal e inversa), sol-gel, co-precipitación, método del poliol y pirólisis, como la transformación sólido-sólido: mecano-síntesis y reacción en estado sólido. De entre estas metodologías, el presente apartado se enfocará a las que involucran transformaciones tipo líquido-sólido, tomando en consideración las rutas de síntesis reportadas en la literatura para la preparación de sistemas de nanopartículas MFe_2O_4 .

2.3.1.1. Síntesis en microemulsión

La síntesis por microemulsión está basada en la preparación de nanopartículas en el interior de micro o nano reactores [81], los cuales son pequeñas gotas de una fase orgánica suspendidas en una disolución acuosa, o viceversa. El agente surfactante está compuesto de moléculas con una sección hidrofóbica que interacciona con la fase orgánica y una sección hidrofílica que interactúa con la fase acuosa, promoviendo la formación de los micro o nanoreactores al ocurrir la emulsificación o compatibilización de las gotas de agua o de solvente orgánico en el medio disimilar; la emulsificación ocurre cuando la concentración de surfactante excede el límite conocido como concentración crítica de micela (CCM), por encima de la cual la formación de los reactores (micelas) es favorable.

Cuando las gotas emulsificadas son una fase orgánica en un medio acuoso continuo, la sección hidrofóbica de las moléculas del surfactante son dirigidas hacia el núcleo de la micela, mientras la sección hidrofílica es la que interacciona con el medio acuoso; este tipo de micelas son llamadas micelas inversas. Por el contrario, cuando las gotas compatibilizadas son de agua en un medio orgánico, las micelas formadas por la acción del surfactante se denominan micelas normales [81]. La Figura 32 muestra un esquemático de ambos tipos de micelas.

Es importante remarcar que si la concentración del surfactante se incrementa aún más allá de la CCM, la solubilidad de las gotas en el medio disimilar se incrementará, y en consecuencia las dimensiones de las gotas aumentarán más allá de la capa del surfactante. Por lo tanto, conforme la concentración del surfactante se incrementa, las micelas se deformarán; en virtud de que las gotas compatibilizadas es en donde la reacción de síntesis se lleva a cabo, su deformación y/o incremento de dimensiones conllevará a modificaciones en la morfología de las partículas sintetizadas en su interior.

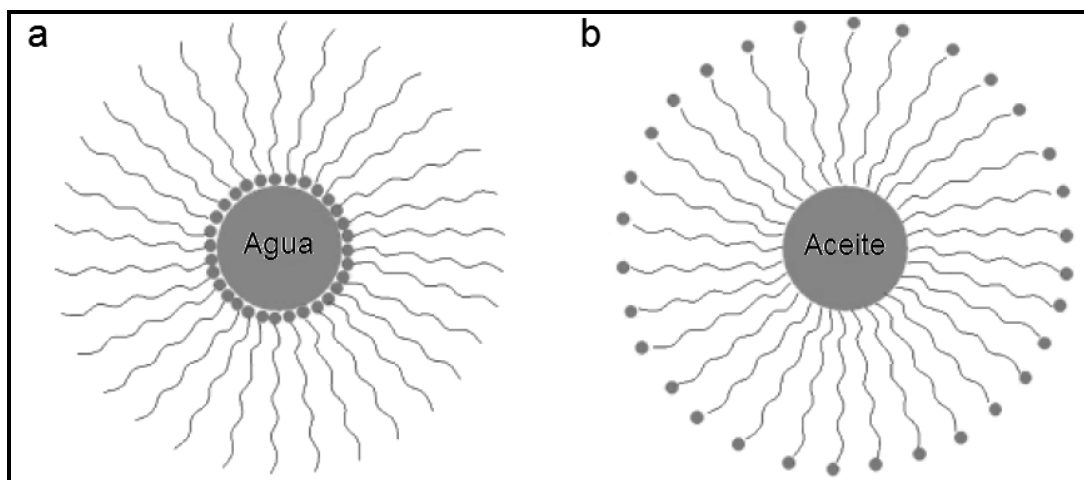


Figura 32. Esquemático que muestra las estructuras de (a) una micela inversa y (b) una micela normal [81].

Las estructuras de las micelas pueden ser determinadas por factores geométricos del surfactante a la interfase, tales como área de la cabeza de las moléculas del surfactante, α_0 , volumen de la cadena, V , y longitud máxima de la cadena, l_c [82]. La forma del empaquetamiento de las moléculas del surfactante en la superficie de las gotas gobierna la geometría de su agregación, y obedece las siguientes reglas:

- (a) micelas esféricas: $V / \alpha_0 l_c < 1/3$
- (b) micelas no-esféricas: $1/3 < V / \alpha_0 l_c < 1/2$
- (c) vesiculares o bicapa: $1/2 < V / \alpha_0 l_c < 1$
- (d) micelas invertidas: $1 < V / \alpha_0 l_c$

En adición, una vez que la reacción de síntesis da inicio, la rapidez de reacción al interior de la micela es determinada por la rapidez con que la gota en su núcleo se comunica con gotas vecinas. Así mismo, la rapidez de la reacción depende de la concentración del agente de reacción, así como de la rapidez con la que es agregado a la microemulsión. La rapidez de la nucleación y el crecimiento se encuentran determinadas por la probabilidad

de colisiones entre átomos, entre un átomo y un núcleo y entre dos o más núcleos. Una vez que un núcleo es formado con la mínima cantidad de átomos, el proceso de crecimiento da inicio, por lo cual, la formación de partículas monodispersas dependerá de que todos los núcleos se formen al mismo tiempo y de que éstos crezcan simultáneamente a la misma rapidez [81].

Las microemulsiones de micelas inversas son mezclas termodinámicamente estables que son comúnmente preparadas a partir de cuatro componentes: surfactante, co-surfactante, disolvente orgánico y agua. Los surfactantes usados para la preparación de sistemas de micelas inversas están constituidos por moléculas de álcalis con cadenas hidrocarbonadas largas como el sulfo-succinato de dietilo (DES), utilizándose también mezclas de surfactantes iónico/no-iónico con cadenas de oxietileno. Entre los surfactantes más utilizados en la preparación de estas emulsiones están: el dodecil sulfato de sodio (NaDS), $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3]\text{Na}$, el bis(2-etilhexil) sulfosuccinato (AOT), el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}$, el dodecilbencen sulfato de sodio (NaDBS), $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3]\text{Na}$, y el Triton-X. Los co-surfactantes son generalmente alcoholes alifáticos de entre 6 y 8 átomos de carbono. Por su parte, los disolventes orgánicos utilizados como medio de dispersión de las micelas son comúnmente alcanos o cicloalcanos, de cadenas hidrocarbonadas con longitudes de entre seis y ocho átomos de carbón [82].

De manera general, la síntesis de nanopartículas por el método de microemulsión en micelas inversas puede ser llevada a cabo de dos formas. La primera, tal como lo muestra la Figura 33 (Microemulsión I), consiste en la mezcla de dos microemulsiones, una con las sales precursoras y otra del agente de reacción (de precipitación), de tal suerte que la reacción de síntesis se produce por la coalescencia entre los núcleos de las micelas, en virtud de las colisiones entre los átomos de los reactivos al interior de las

gotas de agua. Una vez que la partícula al interior de la micela a crecido lo suficiente, las moléculas del surfactante se adhieren a su superficie, estabilizándola y previniendo la agregación de otras partículas en micelas vecinas [81].

Por su parte, el segundo caso consiste en la adición de una microemulsión de micelas inversas de las sales precursoras a una disolución acuosa del agente de reacción, o viceversa (Microemulsión II de la Figura 33). En este caso la reacción de síntesis ocurrirá vía la coalescencia o intercambio entre la fase acuosa de la micela inversa y el medio acuoso de la disolución. La síntesis por microemulsión en micelas inversas ha sido exitosamente utilizada para la elaboración de ferritas de cobalto [83-85], manganeso [86-90] y magnesio [91].

La síntesis de nanopartículas de ferrita de cobalto ha sido llevada a cabo utilizando como precursores sales metálicas tales como el sulfato de Fe(II) y el cloruro de Co(II), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, en disolución acuosa, y amonía, NH_4OH , como agente de reacción. En este caso la síntesis es lograda mediante la mezcla de dos microemulsiones, una de iones Fe(II) y Co(II) surfactados con AOT y dispersados en iso-octano, y otra formada por amonía compatibilizada en iso-octano con AOT [83]. De manera análoga, la síntesis de este sistema de nanopartículas ha sido realizada a partir de microemulsiones de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y CoSO_4 , en disolución acuosa, y amonía, utilizando CTAB como surfactante en disoluciones de n-octano y n-butanol [84]. Así mismo, se ha reportado la preparación de nanopartículas de ferrita de cobalto utilizando emulsiones tipo agua-en-aceite-en-agua (W/O/W) [85]. Los precursores de este caso son los cloruros de Fe(II) y Co(II) en disolución acuosa, misma que es agregada a una emulsión formada a partir de la mezcla de una disolución acuosa de ácido oxálico, como agente emulsificante, y una membrana orgánica formada por la mezcla de ácido Bis(2-etilhexil)fosfórico y sesquioleato de sorbitán, como

agente surfactante, en un medio de keroseno. Luego de la dispersión de los iones Fe(II) y Co(II) en la emulsión, son obtenidas partículas de oxalato de Fe-Co, las cuales son posteriormente oxidadas mediante su calcinación a 673 K.

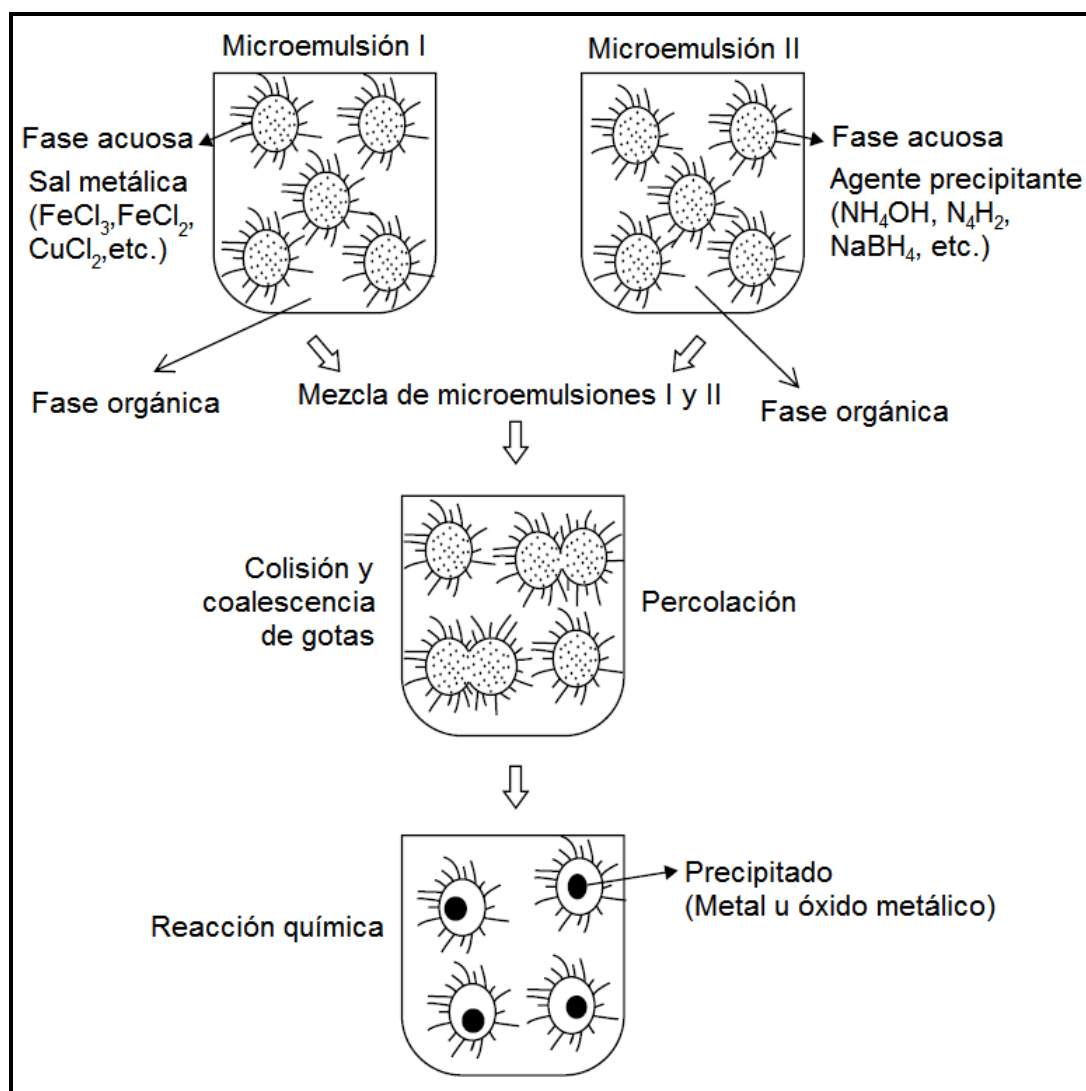
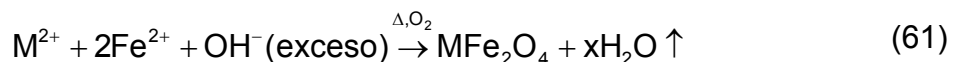


Figura 33. Mecanismo de formación de nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos por síntesis en microemulsión utilizando micelas inversas [81].

Por su parte, se ha reportado la síntesis de ferrita de manganeso partir de disoluciones acuosas de nitratos de Fe(III) y Mn(II), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, respectivamente, en tolueno, utilizando el NaDBS como agente surfactante. La formación de partículas coloidales es lograda luego de la adición de NaOH. La cristalización de la ferrita de manganeso ocurre a través de un tratamiento térmico a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por espacio de doce horas, en una atmosfera de helio [86-89]. Así mismo, se ha reportado la síntesis de sistemas de nanopartículas de ferritas mixtas de Mn-Zn, a partir de tres emulsiones de micelas inversas, utilizando una disolución de hexanol, como medio orgánico de dispersión, y bromuro de hexadeciltrimetilamonio, $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, como surfactante. Las tres diferentes emulsiones son preparadas a partir de tres disoluciones acuosas: una de sulfatos de Fe(II), Zn(II) y Mn(II), FeSO_4 , ZnSO_4 y MnSO_4 , respectivamente; otra de hidróxido de tetrametilamonio, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, utilizada como agente de reacción; y una de peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , como agente oxidante. La mezcla de cada una de las tres disoluciones acuosas con la disolución de hexanol-hexadeciltrimetilamonio, da lugar a las tres emulsiones: M1, M2 y M3, respectivamente. Posteriormente estas tres emulsiones son mezcladas a $50\text{ }^\circ\text{C}$, de la siguiente manera: primeramente M1 es agregada a M2, para la precipitación de hidróxidos de Fe(II), Mn(II) y Zn(II), y finalmente es agregada M3 para la oxidación del catión Fe(II) a Fe(III), y posterior formación de las partículas de la ferrita espinela mixta Mn-Zn [90]. Igualmente se ha reportado la síntesis de la ferrita de magnesio en tolueno, utilizando NaDBS y CTAB como agentes surfactantes [91].

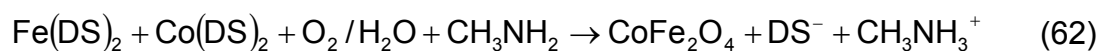
Tal como se puede ver, la síntesis de nanopartículas de óxidos ferrimagnéticos por el método de microemulsión en micelas inversas involucra básicamente la precipitación del óxido en el interior de un medio estabilizante, el cual es provisto por el núcleo de la micela. Esta reacción de precipitación puede ser descrita de la siguiente manera [78]:



donde M = Co, Mn y Mg. Esta metodología de síntesis ha dado como resultado nanopartículas de dimensiones en el orden de 10 a 20 nm [83-88].

En contraste, en la síntesis por microemulsión en micelas normales no existe el confinamiento de reactivos en el interior de las micelas. En este caso, las moléculas del surfactante, fase orgánica, son funcionalizadas con los cationes metálicos dispersos en el medio acuoso, para la formación de complejos de dichos cationes. Desde esta perspectiva, el surfactante actúa más bien como un polímero u oligómero, que localiza la nucleación de las partículas, controla su crecimiento y evita la agregación.

Se ha reportado el uso de microemulsiones en micelas normales para la síntesis de ferrita de cobalto utilizando: cloruro de Fe(II) y acetato de Co(II), FeCl₂ y Co(CH₃CO₂)₂, respectivamente [92]; cloruros de Fe(II) y Co(II), FeCl₂·4H₂O y CoCl₂·6H₂O, respectivamente [91, 93]; nitrato de Fe(II) y Co(II), Fe(NO₃)₂·H₂O y Co(NO₃)₂·6H₂O, respectivamente [94]; y docecil sulfato de sodio, [CH₃(CH₂)₁₀CH₂OSO₃]Na, (NaDS) como surfactante, para la obtención de micelas de Fe(DS)₂ y Co(DS)₂, en disolución acuosa [91-94]. La formación de las nanopartículas de ferrita de cobalto es lograda luego de la adición de una disolución acuosa de metilamina, CH₃NH₂, de acuerdo a la siguiente reacción [94]:



Como resultado es posible obtener nanopartículas cuyas dimensiones fluctúan entre 2 y 24 nm [91-94]. A su vez se han reportado modelos de para el control de tamaño de partícula, en función de variables tales como la cantidad de precursores para la síntesis de la ferrita de cobalto [Fe(DS)₂-

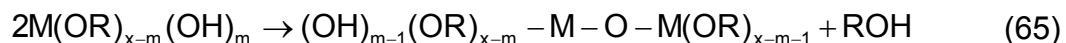
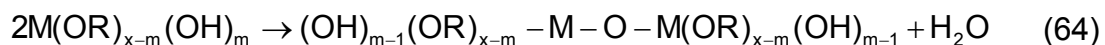
Co(DS)₂], agente surfactante (NaDS) y agente reductor (CH₃NH₂), así como la temperatura de la síntesis [94].

2.3.1.2. Sol-gel

El método sol-gel está basado en la reacción de polimerización de especies inorgánicas, y se compone de cuatro pasos: (1) hidrólisis, (2) policondensación, (3) secado y (4) descomposición térmica [79]. Este proceso es típicamente usado para la síntesis de óxidos metálicos, a través de la hidrólisis de los precursores metálicos correspondientes, usualmente alcóxidos metálicos en disoluciones alcohólicas, obteniendo el correspondiente hidróxido de acuerdo a la siguiente reacción [82]:

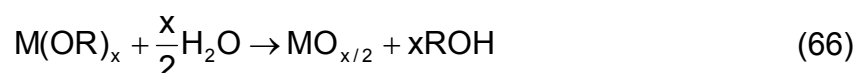


donde R representa un grupo alquilo y M un catión metálico. El mecanismo de esta reacción involucra la adición de un grupo OH⁻ al centro positivo del alcóxido (M⁺). Este proceso es seguido de la protonación de una porción del alcóxido, dando lugar a la formación de alcohol (ROH). La condensación ocurre cuando las moléculas del hidróxido se unen y como resultado liberan agua o alcohol [81, 82], de acuerdo a las siguientes reacciones:



La unión de las moléculas del hidróxido y la subsecuente condensación de agua o alcohol conlleva a la formación de una red de hidróxido metálico a través de la polimerización por condensación de la especie inorgánica, dado

como resultado un gel denso y poroso. La remoción de los solventes y un apropiado secado del gel es el constituye un paso muy importante del proceso, ya que éste resulta en la obtención de un fino polvo de hidróxido metálico. Finalmente, el tratamiento térmico de dicho polvo constituye el último paso de esta ruta sintética, y es a partir de éste que se obtiene un fino polvo de óxido metálico. La reacción de síntesis de óxidos metálicos por el método de sol-gel puede expresarse de la siguiente manera [82]:



Es importante mencionar que tanto la rapidez de la hidrólisis como la rapidez de la condensación afectan considerablemente las propiedades del producto final. Una hidrólisis lenta y controlada típicamente conlleva a tamaños de partícula pequeños; la rapidez de la hidrólisis y la rapidez de la condensación dependen de la electronegatividad del catión metálico, el grupo alcóxido, el solvente utilizado y la estructura molecular del alcóxido. En los metales con altas electronegatividades la hidrólisis transcurre más lentamente que en aquellos con baja electronegatividad [81]. Así mismo, la rapidez de la hidrólisis disminuye conforme el número de coordinación del centro metálico del alcóxido se incrementa. Por tanto, alcóxidos que tienden a formar oligómeros muestran una baja rapidez de hidrólisis y en consecuencia un eficiente control de la reacción.

En los casos en donde la rapidez de hidrólisis del alcóxido metálico es sumamente lenta es posible utilizar catalizadores ácidos o alcalinos. Los alcóxidos metálicos relativamente negativos son protonados por los catalizadores ácidos, promoviendo la liberación del grupo alcóxido para la formación de alcohol. Por su parte, los catalizadores alcalinos proveen grupos álcali (OH^-) facilitando la hidrólisis del alcóxido, sin embargo, la desprotonación del hidróxido metálico incrementa la rapidez de la condensación. Además, es importante observar especial cuidado en el

control de la atmosfera bajo la cual se llevara a acabo la reacción de hidrólisis, en orden de evitar que ésta se presente de manera rápida y descontrolada, ya que la mayoría de los alcóxidos metálicos son altamente reactivos en ambientes húmedos.

Mediante la síntesis por sol-gel ha sido posible la elaboración de compósitos de nanopartículas de ferrita de cobalto en matrices de sílica, partiendo de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en disolución de 2-metoxietanol y dietanolamina [95]. Así mismo, este tipo de compósitos han sido obtenidos por la formación *in situ* de nanopartículas de ferrita de cobalto en xerogeles, utilizando mezclas de disoluciones acuosas de nitratos de Fe(III) y Co(II), tetra-etil-orto-silicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, y HCl [96-98].

De manera análoga, se ha reportado la síntesis de compósitos de nanopartículas de ferritas espinela mixtas de $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ en matrices de sílica [99], partiendo de nitratos de Zn(II), Mn(II) y Fe(II), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, en disolución acuosa. Este proceso consta de la mezcla de dicha disolución y una disolución de TEOS, para después ser secada lentamente hasta formar un gel. Para la obtención de la fase $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, este gel es tratado térmicamente, primero por 8 horas a 550 °C, y luego a 1040 °C por 10 minutos.

2.3.1.3. Co-precipitación química

La co-precipitación química es un método convencional de preparación de nanopartículas de óxidos metálicos, el cual es llevado a cabo a partir de disoluciones de sales precursoras, normalmente cloruros y nitratos, en medios acuosos o ácidos. En términos generales, la co-precipitación de los iones metálicos en disolución es lograda a partir de la adición de disoluciones acuosas de álcalis tales como el hidróxido de sodio, NaOH, o hidróxido de amonio, NH_4OH . Posteriormente, el precipitado es lavado y filtrado para

eliminar trazas de sales e hidróxidos resultantes de la reacción, y en algunos casos, el precipitado es finalmente calcinado para la obtención del óxido de interés [81]. El método de co-precipitación química ha sido utilizado para la síntesis de ferritas de cobalto [100-112], magnesio [113-115] y manganeso [116-120].

La elaboración de nanopartículas de ferrita de cobalto ha sido llevada a cabo a partir de la precipitación y posterior oxidación de hidróxidos de Fe(II) y Co(II), desde disoluciones acuosas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, utilizando nitrato de potasio, KNO_3 , como agente oxidante del Fe(II), e hidróxido de potasio, KOH, como agente precipitante, ambos en disolución acuosa [100]. La síntesis de nanopartículas de este óxido también se ha logrado a partir de disoluciones ácidas de cloruros de Fe(III) y Co(II) en HCl [101], utilizando NaOH como agente precipitante, así como a partir de disoluciones acuosas de ambos cloruros, utilizando NH_4OH [102-105] e NaOH [106, 107] como precipitantes, y ácido oleico como estabilizante [104-107]. Mediante la posterior dispersión de las nanopartículas estabilizadas en ácido oleico se ha logrado la fabricación de ferrofluidos, utilizando medios orgánicos tales como el keroseno [104] y el Isopar M [105]. De manera análoga, se han utilizado disoluciones acuosas de nitratos de Fe(III) y Co(III), NH_4OH , como precipitante, y polietilenglicol, como agente surfactante, para la síntesis y estabilización de nanopartículas de ferrita de cobalto [108].

De manera adicional a los procesos de co-precipitación tradicional antes citados, se han propuesto técnicas de co-precipitación modificadas tales como la co-precipitación por roseado (spraying) [109] y la co-precipitación sonoquímica [102]. En el caso de la co-precipitación por roseado, disoluciones acuosas de nitrato de Fe(III) y cloruro de Co(II), y NH_4OH son introducidos al reactor mediante una corriente de nitrógeno gas comprimido (véase Figura 34). Por su parte, la técnica de co-precipitación sonoquímica consiste en realizar la reacción de precipitación de iones Fe(III) y Co(II) en un

reactor que se encuentra inmerso en un baño de ultrasonido, de manera que el precipitado resultante de ferrita de cobalto, logrado luego de la adición del álcali (NH_4OH), es dispersado inmediatamente después de su precipitación.

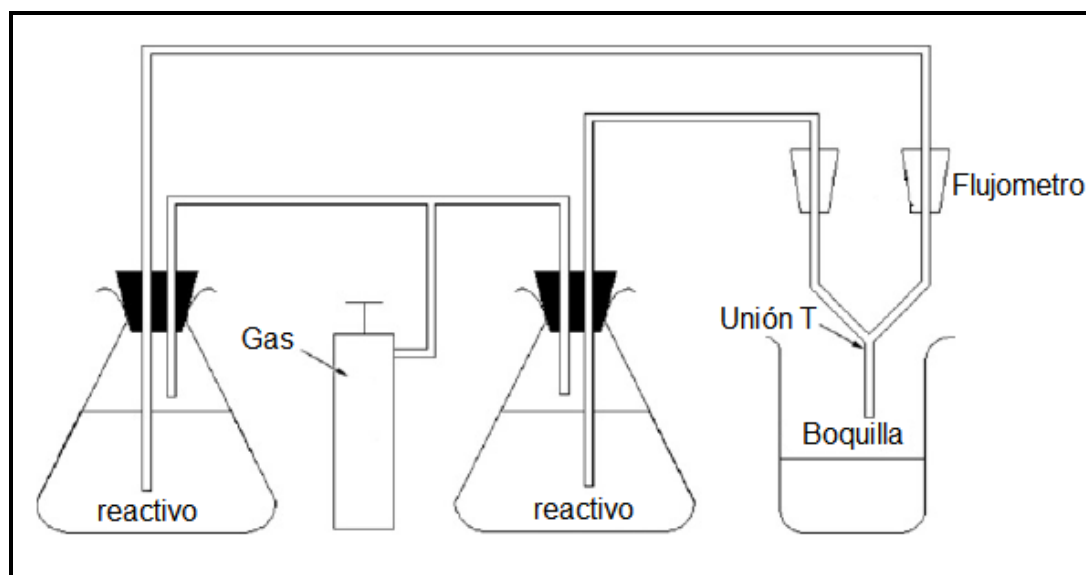


Figura 34. Esquema del sistema de co-precipitación por roseado (spraying) [109].

Por su parte, la síntesis de nanopartículas de ferrita de magnesio ha sido lograda a partir de disoluciones acuosas de cloruros de Fe(III) y Mg(II), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, utilizando NaOH como agente precipitante [113]. Así mismo, se ha reportado la precipitación de iones Fe(III) y Mg(II) asistida por microondas, bajo condiciones controladas de presión y temperatura [114]. En este caso, la síntesis de nanopartículas de ferrita de magnesio se ha llevado a cabo utilizando disoluciones acuosas de nitratos de Fe(III) y Mg(II), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, y KOH como agente para la precipitación. También ha sido lograda la obtención de estos sistemas de nanopartículas dentro de espumas que son formadas desde disoluciones de iones Fe(II) y Mg(II) y agentes estabilizantes, a las cuales les es inyectado, bajo presión de aire, un álcali para la precipitación de la fase espinela [115]. Esta síntesis es lograda a partir de disoluciones acuosas de sulfatos de Fe(II) y Mg(II), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, de NaSD y ácido

oleico, como agentes surfactantes, y NaOH como agente para la precipitación.

La técnica de co-precipitación también ha sido utilizada para la obtención de compósitos, a partir de la estabilización de las nanopartículas de ferritas espinela en matrices orgánicas [110, 111]. En este caso se ha reportado la síntesis *in situ* de partículas de ferrita de cobalto, desde una reacción de intercambio iónico entre una película sulfonatada del copolímero poli[estireno-*b*-(etilen-co-butilen)-*b*-estireno] y una disolución de cloruros de Fe(III) y Co(II) en dimetil acetamida. Posteriormente las películas de co-polímero dopadas con cloruros metálicos son lavadas con agua destilada y finalmente inmersas en una disolución de NaOH, para la precipitación *in situ* de partículas de ferrita de cobalto [110]. También se ha reportado la síntesis de compósitos de alcohol polivinílico (PVA) y ferrita de cobalto, a partir de la mezcla de disoluciones acuosas de PVA y nitratos de Fe(III) y Co(II). La disolución resultante de la mezcla de ambas disoluciones es colocada en moldes para la evaporación del disolvente, y posteriormente tratadas con una disolución de NaOH para la precipitación *in situ* de partículas de ferrita de cobalto [111].

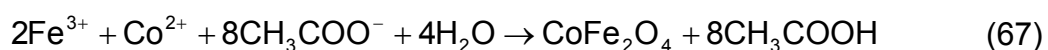
Así mismo, se ha reportado la obtención de compósitos de nanopartículas de ferrita de manganeso, donde las partículas son dispersadas tanto en matrices inorgánicas como orgánicas. En el primer caso, la síntesis ha sido lograda a través de un método denominado nano-moldeo, que consiste en la utilización de una matriz de sílica como plantilla para la precipitación de la ferrita de manganeso [117]. En este método, la plantilla de sílica es impregnada, durante varios ciclos, con una disolución acuosa de nitratos hidratados de Fe(II) y Mn(II). La plantilla impregnada es secada a 100 °C, y posteriormente tratada térmicamente bajo una atmosfera de nitrógeno a 800 °C por cuatro horas. Finalmente, la precipitación de las partículas de ferrita de manganeso es lograda lavando la plantilla de sílica con una disolución

acuosa de NaOH. De manera análoga, se ha reportado la obtención de compósitos a través de la síntesis nanopartículas de ferrita de manganeso al interior de esferas huecas de una mezcla de poli-estireno sulfonatopoli-hidrocloruro de allilamina, utilizando NaOH para la precipitación de Fe(III) y Mn(II) [118]. Además, se han fabricado compósitos de ferrita de manganeso en carbón negro, a partir de la precipitación de Fe(III) y Mn(II) desde disoluciones ácidas de FeCl_3 y MnSO_4 en HCl, utilizando una mezcla de disolución acuosa de NaOH y carbón en suspensión [119]. También ha sido reportada la obtención de ferrofluidos de ferritas espinela mixtas de Mn-Zn, a partir de disoluciones acuosas de sulfatos de Mn(II) y Zn(II), y cloruro de Fe(III), utilizando KOH como agente de precipitación, y ácido oleico como agente estabilizante. El sistema estabilizado es finalmente dispersado en Isopar M [120]. De manera análoga, se han sintetizado ferritas espinela mixtas de Co-Ni a partir de disoluciones acuosas de cloruros de Co(II) y Ni(II), y de nitrato de Fe(III), utilizando NaOH como agente de precipitación [121].

A su vez, se ha realizado la combinación de la co-precipitación química con métodos de síntesis tales como microemulsión y sol-gel, para la elaboración de ferrofluidos de ferritas espinela y nanopartículas con morfología núcleo-coraza. En el primer caso, se ha reportado la síntesis por microemulsión de liposomas de ferrita de manganeso, partiendo de nanopartículas de este óxido sintetizadas por co-precipitación química. Las nanopartículas de ferrita de magnesio son posteriormente estabilizadas en ácido láurico y dispersadas, por ultrasonido, dentro de una disolución de fosfatidil colina y colesterol en un medio de cloroformo/metanol [116]. Por su parte, la síntesis de nanopartículas con morfología núcleo-coraza de ferrita de cobalto-silica se ha logrado a través de la co-precipitación en medio acuoso de iones Fe(III) y Co(II), seguido de su dispersión en medios acuosos de 2-propanol, NH_4OH y TEOS, para la obtención, luego del proceso sol-gel, de la coraza de sílica [112].

2.3.1.4. Método del poliol

Como su nombre lo sugiere, este método de síntesis contempla la utilización de dioles o polioles, como medio de dispersión de sales orgánicas tales como acetyl-acetonatos (acac^-), $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_3^-$, y acetatos, CH_3COO^- , de metales divalentes y trivalentes. En términos generales, la síntesis consta en el calentamiento controlado, bajo atmosfera inerte y reflujo, de las disoluciones de las sales orgánicas dispersadas en los dioles, por periodos de tiempo determinados, lo cual da lugar a la precipitación de nanopartículas de ferritas espinela. Se ha reportado la síntesis de nanopartículas de ferrita de cobalto a partir de la dispersión de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ y $\text{Co}(\text{acac})_2$ en disoluciones de 1, 2-hexadecanodiol, oleilamina y ácido oleico como estabilizadores, en fenil-ether [122]; así como desde la disolución de acetato de Fe(III) y Co(II), $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ y $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, en disoluciones acuosas de dietilen-glicol [123]. El mecanismo de reacción propuesto para la formación de nanopartículas de ferrita de cobalto a partir de acetatos de Fe(III) y Co(II) es:



2.3.1.5. Pirólisis

La pirólisis es un proceso químico en el cual diversos precursores son descompuestos térmicamente para la obtención de un compuesto sólido de interés y productos gaseosos de desecho [82]. Generalmente, la síntesis por pirólisis da como resultado polvos con distribución de tamaño de partícula amplia, del orden de las micras, sin embargo a fin de obtener polvos de nanopartículas monodispersas es posible realizar algunas modificaciones al método convencional, tales como la reducción en la rapidez de la reacción o de la descomposición térmica de los precursores [82].

La síntesis por pirólisis ha sido utilizada exitosamente para la elaboración de nanopartículas de ferrita de cobalto [124]. En este caso la metodología de síntesis consta de dos pasos: 1) la obtención nanopartículas bimetálicas Fe-Co, a partir de la descomposición térmica de un complejo oleato metálico, y 2) su subsecuente oxidación, para la obtención de partículas de aproximadamente 6 nm. Esta síntesis es lograda a partir de la formación de una disolución del oleato metálico ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-CoFe}_2(\text{CO})_9$) en una mezcla de dioctil éter y ácido oleico; esta disolución es elaborada a temperatura ambiente bajo una atmosfera inerte de argón. Posteriormente esta disolución es calentada bajo reflujo, y mantenida por una hora a aproximadamente 300 °C. Luego de este proceso, la disolución café-oscura resultante es enfriada a temperatura ambiente, y le es adicionado *N*-óxido de trimetilamina deshidratado, $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$, como agente oxidante. Esta mezcla es calentada hasta 130 °C bajo atmosfera de argón y mantenida a esta temperatura por dos horas en reflujo, mismo que es mantenido solo durante una de las dos horas. Finalmente es obtenida una suspensión negrusca de partículas de ferrita de cobalto, la cual es enfriada hasta temperatura ambiente y centrifugada para la separación del precipitado de la suspensión. De manera complementaria, en esta metodología se ha realizado la adición, en primer paso de la síntesis, de ácido láurico, mismo que en conjunto con el ácido oleico, actúa como agente estabilizante.

Por otro lado, también se ha reportado la preparación de nanopartículas de ferrita manganeso a partir de la descomposición térmica de complejos órgano-metálicos tales como oleatos, acetil-acetonatos y poli-acrilatos de Fe y Mn [125-128]. De igual manera que en el caso de la síntesis de nanopartículas de ferrita de cobalto, la obtención de nanopartículas de ferrita de manganeso se ha realizado a partir de la formación y posterior descomposición y oxidación de oleatos de Fe-Mn. Por ejemplo, se ha reportado la formación del oleato Fe-Mn a partir de la dilución de los complejos órgano-metálicos pentacarbonilo de hierro y decacarbonilo de di-

manganeso, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, respectivamente, en disoluciones de octil eter y ácido oleico, bajo una atmosfera de argón a 130 °C. Posteriormente, dicha disolución es calentada a 300 °C para la formación de nanopartículas de Fe-Mn, mismas que son oxidadas, mediante la adición *N*-óxido de trimetilamina, $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$, a fin de obtener nanopartículas de la ferrita de manganeso [125]. Así mismo, se ha reportado la síntesis de nanopartículas de esta ferrita espinela a través de la pirólisis de poli-acrilatos de Mn y Fe, partiendo de una dilución de acetato de manganeso y nitrato de hierro, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, en una disolución acuosa de ácido acrílico. La reacción de polimerización para la formación de poli-acrilatos es iniciada mediante la adición persulfato de amonio acuoso, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Finalmente, la pirolisis de los poli-acrilatos de Fe-Mn es llevada acabo a 500 °C durante 2 horas, bajo atmosfera de aire [128].

2.3.2. Estabilización de nanopartículas MFe_2O_4 (M = Co, Mn, Mg)

2.3.2.1. Medios de estabilización de nanopartículas de ferritas espinela

Tal como se expuso en el anterior apartado, muchas de las rutas de síntesis propuestas para la elaboración de nanopartículas de ferritas espinela sugieren distintos modos de estabilizar el sistema sintetizado. En función del tipo de estabilizante usado es posible la obtención de ferrofluidos (al utilizar como medio de estabilización disolventes orgánicos), o materiales compósitos de nanopartículas dispersas en matrices inorgánicas u orgánicas. Métodos tales como la síntesis en microemulsión y la co-precipitación *in situ* contemplan como medio de estabilización el mismo medio en donde las partículas son sintetizadas. Lo anterior representa una gran ventaja, ya que en este caso no son necesarios los procesos de re-dispersión de partículas en medios de estabilización, mismos que son normalmente llevados a cabo por medio de ultrasonido. Sin embargo, una desventaja importante de la síntesis por microemulsión es que este método es sumamente sensible a la

concentración de sales precursoras y surfactantes, dado que la correcta estabilización de las partículas sintetizadas depende enteramente del tamaño y morfología del nano-reactor (véase sección 2.3.1.1). En contraste, mediante la selección de una matriz idónea para la elaboración de nanopartículas es posible la obtención de compósitos con altas concentraciones de nanopartículas [16, 129]. Bajo este contexto, se ha reportado la utilización de matrices orgánicas tales como poli-estireno, poliestireno sulfonado entrecruzado con divinil-benzeno, el co-polímero poli-(estireno-co-divinil-benzeno), poli-propileno, alcohol polivinílico, quitosán, CMPO y TBP, para la síntesis de nanopartículas de maghemita [130], magnetita [129, 131-137], ferrita de cobalto [110, 111], de manganeso [118], ferrihidrito [138] y goethita [139].

De entre estas matrices, el quitosán presenta cualidades únicas que lo convierten en el candidato idóneo para la obtención de compósitos de nanopartículas magnéticas de óxidos metálicos. Se ha reportado que el quitosán presenta gran afinidad para la formación de compuestos de coordinación (quelatos) entre los grupos amino de su molécula y cationes metálicos tales como: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Cd^{4+} [140-145]. En virtud de ello, se ha llevado a cabo de manera exitosa la síntesis de micropartículas de quitosán recubiertas por nanopartículas de magnetita, a partir de la dispersión de éstas últimas en disoluciones de quitosán en ácido acético [146-148]. Así mismo, se ha reportado la síntesis de este tipo de compósitos a través de la precipitación de cationes Fe^{2+} , Fe^{3+} y quitosán desde disoluciones de ácido acético [149, 150], y desde películas poliméricas de quelatos de cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} en quitosán [16].

Sin embargo, a pesar que en cada una de estas metodologías el quitosán ha sido utilizado como medio para la estabilización de nanopartículas, se ha reportado que los métodos en donde nanopartículas “pre-sintetizadas” de magnetita son dispersadas en disoluciones ácidas de quitosán, muestran una

distribución de tamaño de partícula sumamente amplia (15-150 nm) [146-148]. En cambio, para las metodologías en donde estas nanopartículas son sintetizadas *in situ* desde disoluciones ácidas, se reportan tamaños de partícula de entre 7 y 20 nm [149, 150]. Más aún, para metodologías de co-precipitación química de nanopartículas de magnetita desde películas poliméricas de quelatos de cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} en quitosán, se han reportado tamaños de partícula de entre 5 y 7 nm [16]. Cabe señalar que dicha distribución de tamaños ha sido lograda aun a concentraciones de nanopartículas en quitosán de un 75 % en peso de compuesto; aun y cuando se han sugerido metodologías de síntesis en donde se han utilizado concentraciones más altas de nanopartículas de magnetita en quitosán, no ha sido posible un buen control en los tamaños de las partículas (véase referencia 129).

2.3.2.2. Aspectos generales sobre el quitosán

Después de la celulosa, la quitina y su derivado el quitosán representan el segundo polímero más abundante en la naturaleza, siendo éste un recurso renovable que se encuentra en el exoesqueleto de artrópodos tales como insectos, arácnidos, crustáceos, entre otros, y en la pared celular de algunos hongos [151, 152]. La quitina fue aislada por primera vez por Braconnot en 1811, mediante extracciones con álcalis diluidos del hongo *Agricus volvaccus*, por lo que la llamó fungina, llegando a la conclusión de que, aunque tenía una estructura parecida a la celulosa, la fungina contenía mayor cantidad de nitrógeno. En 1823 Oider encontró esta sustancia en los élitros de los insectos y la llamó quitina. Sin embargo, Oider no encontró nitrógeno en su composición, lo que hizo que la discusión sobre las diferencias estructurales entre la quitina y la celulosa se mantuviera por más de 100 años. En 1843, Lasaigne demostró la presencia de nitrógeno en quitina proveniente del exoesqueleto de insectos, siendo hasta 1878 cuando Ledderhose determinó claramente que la quitina está compuesta por

unidades de glucosamida. Este descubrimiento fue confirmado por Glison en 1894. En 1859 Rouget descubrió el quitosán al desacetilizar la quitina en soluciones concentradas de hidróxido de potasio, llamándolo quitina modificada. No fue sino hasta 1894 que Hopper-Seyler la llamó quitosán.

En 1946 Purchase y Braun reportaron que la quitina era un polisacárido de glucosamina, y en 1948 aparece la primera patente que involucra la quitina en la producción de glucosamina a partir del exoesqueleto de cangrejos; dicha patente fue concedida a Matsushima. En los años 50 comenzaron a editarse libros sobre la quitina, contándose hasta 1996 con más de una docena de ellos, así como con monografías sobre los polímeros quitina y quitosán. Hoy en día está demostrado que la acetilglucosamina (2-amino-2-deoxi-D-glucosa) es la unidad estructural de la quitina, de la misma forma que la glucosa es la unidad estructural de la celulosa. Las estructuras de las moléculas de la quitina y el quitosán se muestran en la Figura 35 [154].

El quitosán (β -(1L4)-2-amino-2-deoxi-D-glucosamina) es un polisacárido que, como ya se mencionó, se obtiene por desacetilación de la quitina. El proceso de desacetilación de la quitina para la obtención del quitosán es normalmente logrado mediante el tratamiento de la quitina con disoluciones concentradas de NaOH (acuosas o alcohólicas), bajo una atmósfera libre de oxígeno, lo cual se puede lograr ya sea utilizando nitrógeno como gas de purga o agregando al proceso borohidruro de sodio, NaBH_4 , para evitar reacciones de despolimerización o la generación de especies reactivas [152]. Sin embargo, ya que el proceso de desacetilación es difícilmente llevado hasta el 100%, la forma comercial en la que los laboratorios lo ofrecen es como co-polímero de quitina-quitosán [151], mas solo aquellos co-polímeros de quitina-quitosán con un porcentaje de desacetilación superior al 60% pueden ser considerados como quitosán [153].

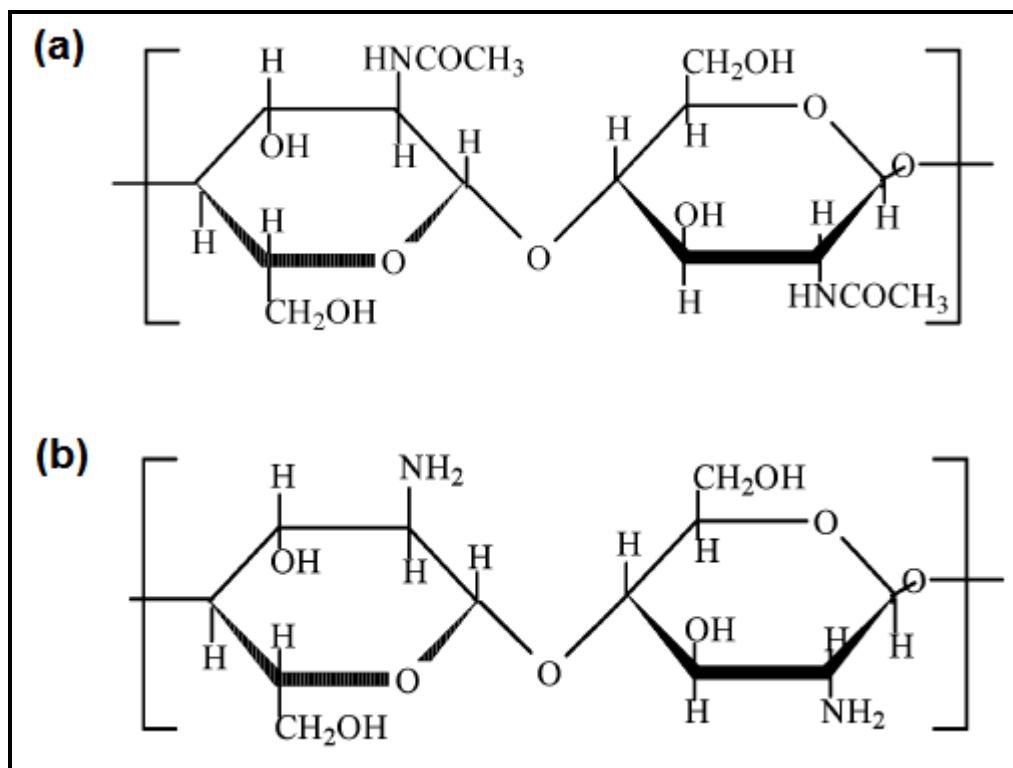


Figura 35. Unidades repetitivas de (a) la quitina y (b) el quitosán [154].

2.3.2.3. Estructura química del quitosán

Como lo muestran la Figura 35, la unidad repetitiva fundamental tanto de la quitina (CHT) como del quitosán (CHN) es la glucosamina con enlaces β -1,4-glucosídicos. La CHT tiene un grupo acetilo sustituyente en el nitrógeno formando una amina en el carbón 2, mientras que el CHN ha perdido este grupo acetilo quedando la amina como grupo funcional. La presencia de los grupos amino en la estructura química del quitosán permiten al polímero solubilizarse dando lugar a la formación de sales, tales como formatos, acetatos, lactatos, malatos, citratos, glioxilatos, piruvatos, glicolatos y ascorbatos [152, 153]. En virtud de ello, el CHN es un polisacárido peculiar dada su cationicidad y consecuente capacidad para la formación de complejos polielectrolíticos y derivados del nitrógeno, tales como O-acilados, O-sulfonados, N-alquilados, N-acilados, quelatos metálicos, entre otros. En

este último caso, dada la gran afinidad de los grupos amino de la molécula del quitosán para con diversos cationes metálicos, este polímero, y sus derivados, hayan sus mayores aplicaciones en la recuperación de iones de metales preciosos, pesados y tóxicos [153]. Por ejemplo, se ha reportado la preparación de quelatos de CHN-Co²⁺ a través de la inmersión de una película de dicho polímero en disoluciones acuosas de CoCl₂ [155]. De este estudio se concluye que la quelatación de cationes Co²⁺ es lograda mediante su interacción con átomos de nitrógeno y oxígeno de la cadena de quitosán, dando lugar a un quelato de CHN-Co²⁺, en donde cada catión Co²⁺ presenta una coordinación tetraédrica. Así mismo, se han realizado estudios acerca de la formación de quelatos de cationes metálicos tales como Cu²⁺, Fe²⁺, Cd²⁺ y Zn²⁺ en disoluciones de HNO₃ al 0.1 M, así como de Ca²⁺ y Mn²⁺ en HCl al 0.1 M [156], utilizando CHN al 75% de desacetilación y peso molecular de entre 800 y 2000 cps. En este estudio se reporta que la quelatación de casi todos los cationes metálicos ocurre preferentemente a razón de 1:1, con excepción de los iones Zn²⁺ y Cd²⁺, en donde la quelatación ocurre de manera cooperativa a razón de 2:1. Así mismo, se concluye que la quelatación de iones Cu²⁺ por parte del quitosán muestra una mayor reactividad que la asociada a los quelatos de los cationes restantes, siendo los quelatos de iones Cu²⁺, Fe²⁺, Cd²⁺ Zn²⁺ los más estables. En contraste, las interacciones observadas entre los iones Ca²⁺ o Mn²⁺ con el CHN son casi despreciables.

En consecuencia, la afinidad del CHN para la formación de quelatos de cationes metálicos lo convierte en un excelente candidato para la estabilización de nanoestructuras de óxidos magnéticos, lo cual aunado a sus características de biocompatibilidad y biodegradabilidad [151-153], le confieren potenciales aplicaciones en el desarrollo de vehículos de liberación controlada y localizada de medicamentos [149, 152, 153, 157, 158], sistemas para purificación de aguas duras [140-145], agentes para separación celular [134], agentes de contraste para resonancia magnética

nuclear (MRI) [146-148, 159] y sistemas de abrasión de tumores cancerígenos [129, 160, 161] entre otras.

2.4. Aplicaciones de los sistemas de nanopartículas MFe_2O_4 (M = Co, Mn, Mg, Ni)

2.4.1. Vehículos de entrega localizada de medicamento

Dadas las propiedades magnéticas de los sistemas de nanopartículas ferromagnéticas, tales como el superparamagnetismo, aunado a su relativamente baja toxicidad, se ha teorizado que dichos sistemas podrían ser utilizados como vehículos de entrega localizada y dosificación de medicamentos. En dicho caso, se ha reportado la incorporación de nanopartículas de ferritas espinela a polímeros biocompatibles capaces de adsorber moléculas de medicamento, ya sea en su interior (microcápsulas) o en su superficie (microesferas) [162-167]. Ambos tipos de vehículos de entrega de medicamento se esquematizan en la Figura 36, en donde se hace referencia a la razón de moléculas de medicamento que difunden desde la matriz hacia el torrente sanguíneo, en función del tiempo. La aplicación de este tipo de sistemas tiene como principal objetivo aminorar los efectos tóxicos de algunas drogas sobre órganos sanos, dado que de esta manera se pueden disminuir considerablemente las dosis de medicamento suministradas [167].

Una vez introducidas al cuerpo, vía el torrente sanguíneo, los vehículos de entrega pueden ser guiados mediante un campo magnético inocuo, tal como se esquematiza en la Figura 37. La entrega localizada se logra una vez que las microesferas o microcápsulas son detenidas en sitios específicos por un periodo determinado de tiempo para que las moléculas de medicamento transportadas sean liberadas [172]. La liberación de estas moléculas hacia el

torrente sanguíneo puede ocurrir mediante tres distintos mecanismos [162, 168]:

- Difusión: que sucede cuando las moléculas del medicamento difunden a través de polímero que las contiene, ya sea a nivel macroscópico, a través de poros de la matriz, o nivel molecular, entre las cadenas del polímero, hacia el torrente sanguíneo. La difusión puede ajustarse a través del ensanchamiento de la matriz polimérica, el cual puede ocurrir debido a cambios de pH y/o temperatura, a la aplicación de campos magnéticos y/o eléctricos, así como a variaciones en concentración iónica dentro del material.

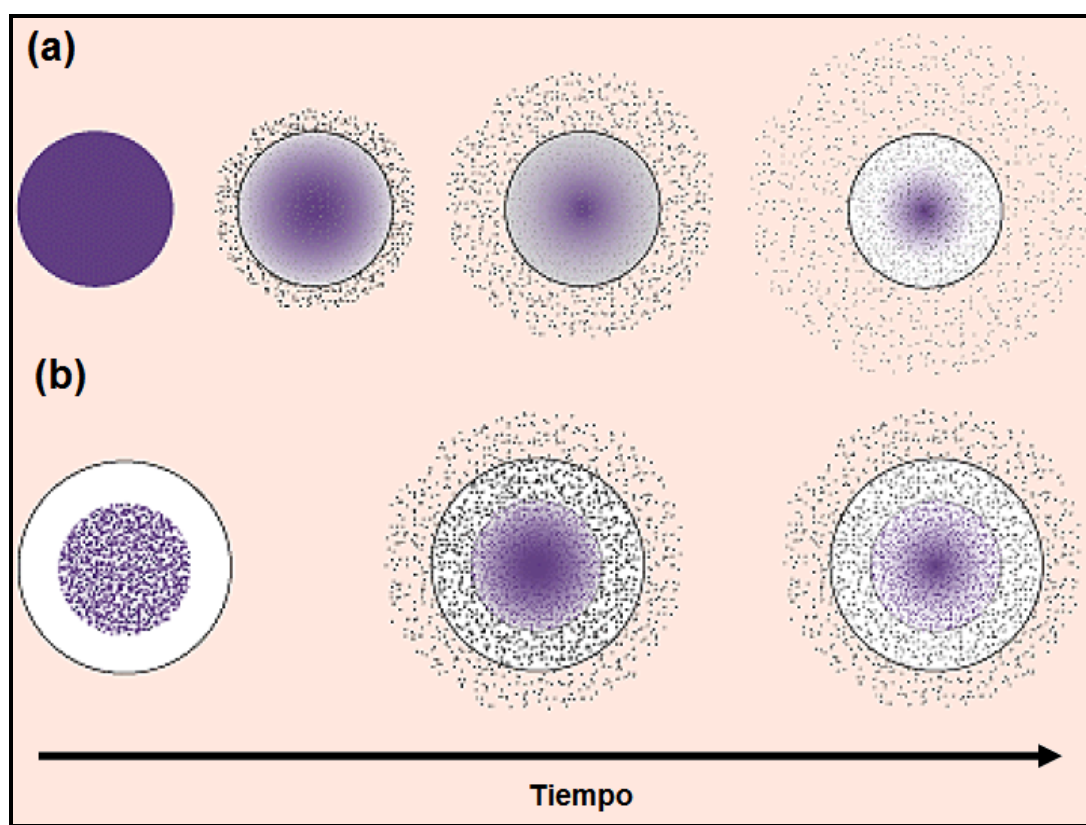


Figura 36. Esquema que muestra la entrega de medicamento. Las moléculas de medicamento difunden (a) desde la superficie de la matriz o (b) desde el interior de ella, hacia el torrente sanguíneo [168].

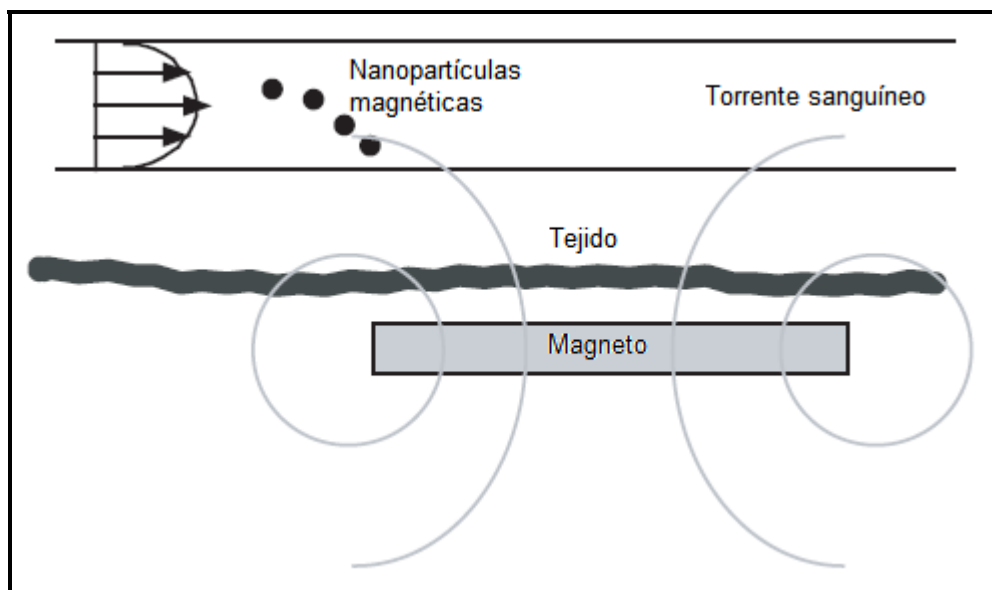


Figura 37. Representación esquemática de un sistema hipotético para la entrega localizada de medicamento. Los acarreadores son dirigidos por un campo magnético a través del torrente sanguíneo [167].

- **Degradación:** que sucede cuando una matriz polimérica se hidroliza dentro de especies de menor peso molecular, una vez implantada en el cuerpo humano, liberando las moléculas de medicamento atrapadas dentro o sobre de ellas. La degradación puede ocurrir a nivel superficial o desde el interior de la matriz. Este mecanismo de entrega es esquematizado en la Figura 38, en donde se ilustra tanto la degradación superficial, como al interior de la matriz.
- **Ensanchamiento de la matriz polimérica:** que sucede debido a la absorción de agua o de fluidos corporales, una vez implantada en el cuerpo humano, permitiendo que las moléculas de medicamento difundan desde la matriz ensanchada al torrente sanguíneo. Este mecanismo es esquematizado en la Figura 39, en donde se ejemplifica el ensanchamiento de la matriz polimérica y la subsecuente difusión de moléculas de medicamento.

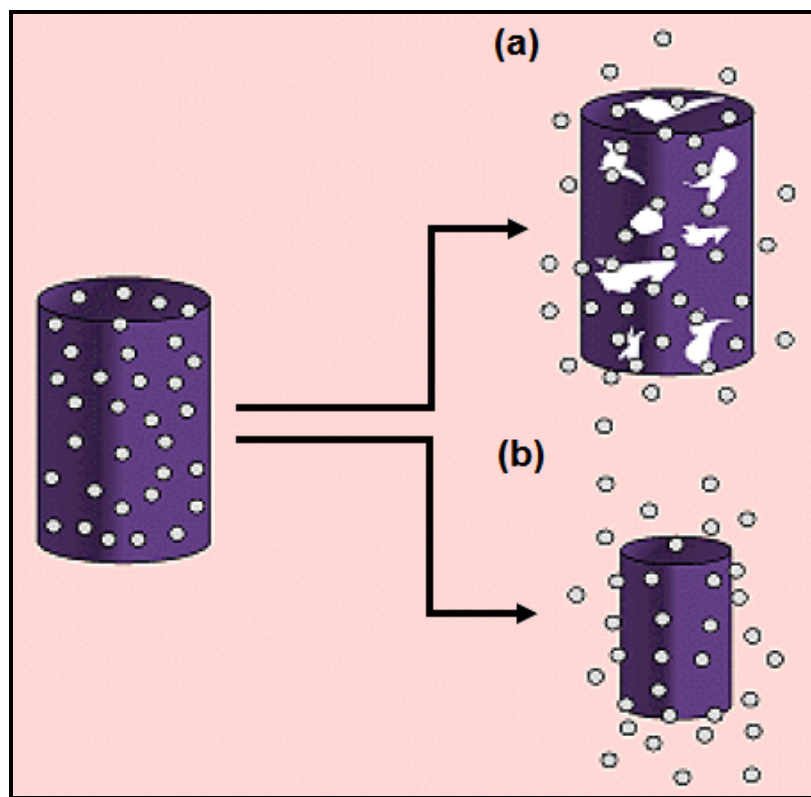


Figura 38. Esquema de la entrega de medicamento mediante el mecanismo de degradación. Dicha degradación puede ocurrir tanto: (a) desde el interior de la matriz, como (b) a nivel superficial [168].

Para el desarrollo de este tipo de vehículos han sido sugeridas matrices de polímeros biodegradables que incluyen poliésteres alifáticos tales como el poli-láctido, la poli-(ϵ -caprolactona), la poli-(p -dioxanona) y el poli-(butilen-succinato) [157, 168]; poli-(hidroxialcanoato)s tales como el poli-(β -hidroxibutirato) [157]; así como los poli-(alquil-cianoacrilatos), poli-glicólidos, poli-anhídridos y algunos de sus co-polímeros [163], como el poli-(láctido-co-glicólido) [168], el cual se muestra en forma de micropartículas en la Figura 40a. Así mismo, se ha sugerido la utilización de algunos polímeros naturales tales como la celulosa, la quitina, el quitosán y de algunos de sus derivados, como la carboximetil-celulosa y el carboximetil-quitosán [157, 160]; las figuras 40b y 40c muestran al quitosán y al *o*-carboximetil-quitosán como matriz para la estabilización de nanopartículas de magnetita. La liberación de

medicamento en el caso de los vehículos entrega elaborados a partir de matrices biodegradables ocurre a través del mecanismo de degradación.

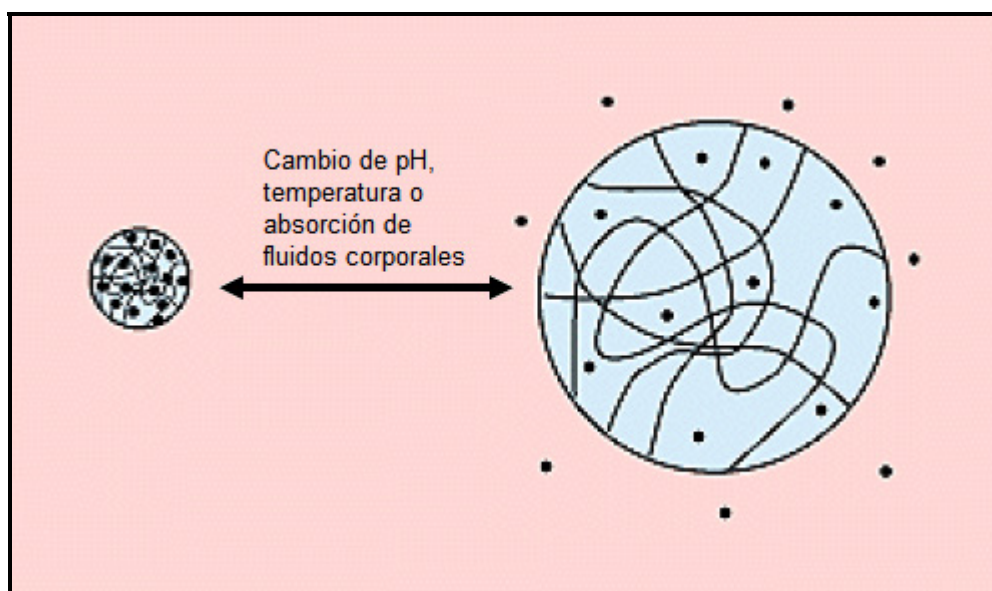


Figura 39. Esquema de la entrega de medicamento mediante el mecanismo de ensanchamiento. Una vez que la matriz es implantada en el cuerpo, ésta absorbe agua, permitiendo la difusión de moléculas de medicamento desde dicha matriz ahora ensanchada [168].

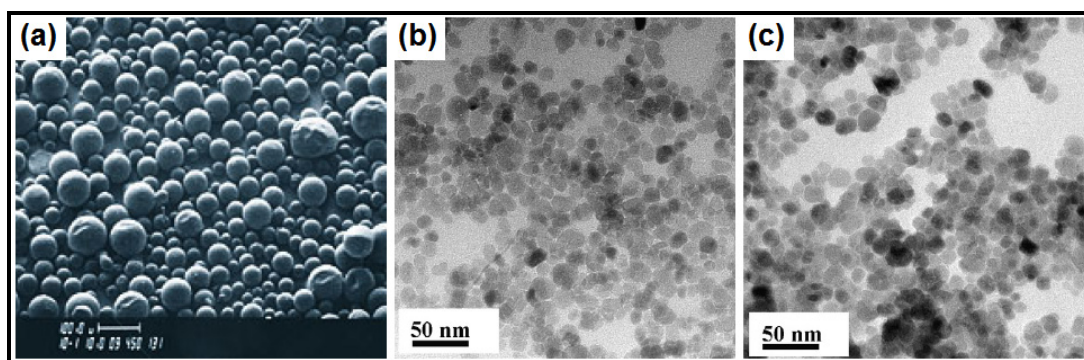


Figura 40. Micrografías que muestra en (a) micropartículas biodegradables de poli-(láctido-co-glicólido) a razones de láctido:glicólido de 60:40 (barra = 100 μm) [168], (b) nanopartículas de magnetita dispersadas en disolución ácida de quitosán y (c) nanopartículas de magnetita dispersadas en disolución acuosa de o-carboximetil-quitosán [160].

Por su parte, los polímeros no biodegradables sugeridos para el desarrollo de vehículos de entrega localizada de medicamentos son: poli-(2-hidroxil-etil-metacrilato), poli-(N-vinil-pirrolidona), poli-(metil-metacrilato), poli-(vinil-alcohol), poli-(acril-ácido), poli-acril-amida, poli-(etilen-glicol), poli-(metacrilato-ácido) y sus co-polímeros, como el poli-(etilen-co-vinil-acetato) [168]. En estos sistemas, la liberación de medicamento ocurre mediante el mecanismo de ensanchamiento.

Finalmente es importante indicar que la elaboración de los vehículos de entrega de medicamento puede ser lograda mediante la incorporación de las mencionadas matrices biocompatibles sobre la superficie funcionalizada de nanopartículas magnéticas, preferentemente de ferritas espinela, logrando una morfología tipo núcleo-coraza, en donde las micro o nanopartículas resultantes puede ser igualmente funcionalizadas en su superficie con grupos afines para la posterior adición de moléculas de medicamento [168]. La Figura 41 muestra un esquemático de una microesfera con morfología núcleo-coraza, en donde una nanopartícula de una ferrita espinela funge como un núcleo recubierto con un polímero biocompatible, y cuya superficie se encuentra funcionalizada para la adición de moléculas de medicamento. De manera análoga, la obtención de dichos acarreadores magnéticos de drogas puede lograrse mediante la formación *in situ* o la adición de las nanopartículas magnéticas previamente sintetizadas en disoluciones de las matrices poliméricas [168], tal como se ha sido sugerido en distintos trabajos de investigación [16, 146-150, 160].

2.4.2. Hipertermia local inducida

En virtud de sus características magnéticas viscoelásticas, la elaboración de materiales magnéticos nanoestructurados también ha sido enfocada a la fabricación de dispositivos de inducción artificial de hipertermia, con la finalidad de desarrollar nuevas técnicas para el tratamiento de tumores cancerígenos, vía la degradación de sus células debida a la adición de

energía calorífica. Esta técnica tiene como principal objetivo limitar la degradación a tejidos cancerígenos, dejando intactos los tejidos sanos [167].

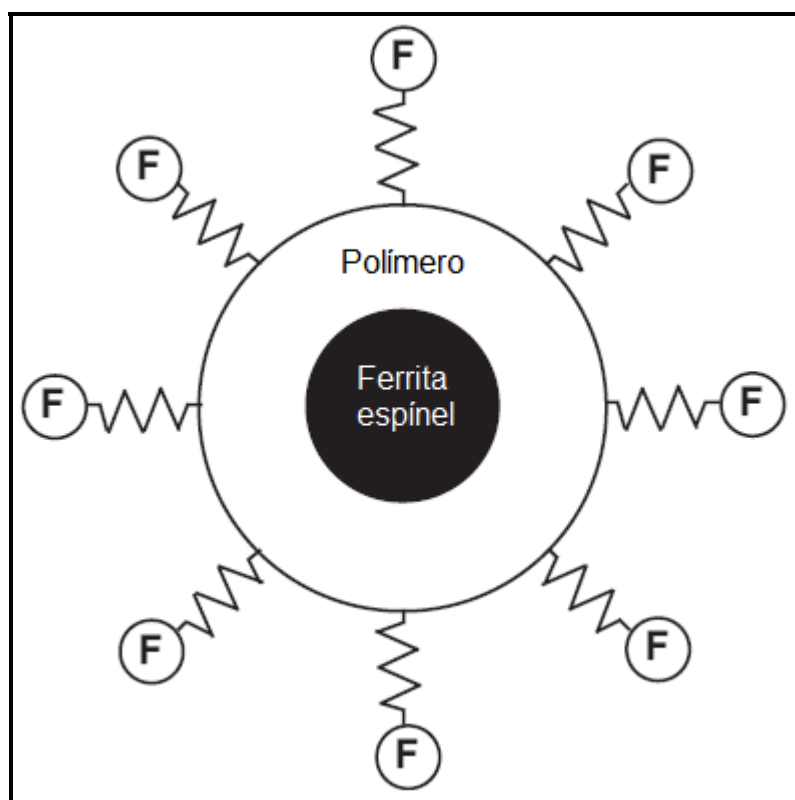


Figura 41. Diagrama esquemático de una microesfera compuesta por un núcleo de magnetita recubierto por un polímero biocompatible. La superficie se encuentra funcionalizada para la adsorción de moléculas de medicamento.

Las investigaciones pioneras acerca de la aplicación de las nanoestructuras magnéticas a la inducción de hipertermia fue llevada a cabo por Gilchrist en 1957, quien observó que las nanopartículas de tamaños de entre 20 y 100 nm de magnetita eran capaces de inducir un calentamiento localizado de muestras de tejido humano, al ser excitadas con un HAC de alta frecuencia (~ 1.2 MHz) [169]. Este estudio representó el punto de partida para un sinnúmero de trabajos de investigación relacionados al desarrollo de sistemas para la inducción local de hipertermia, sugiriendo diferentes esquemas de aplicación y utilizando diferentes tipos de materiales magnéticos, a distintas

intensidades de campo, frecuencias para la abrasión de tejido y diversos métodos de encapsulación para la entrega de las partículas en los sitios referidos como tumores [26, 30, 170-176].

En términos generales, el procedimiento de inducción de hipertermia a través de nanoestructuras magnéticas involucra: 1) la dispersión de partículas magnéticas en las cercanías del tumor cancerígeno y 2) la aplicación de un HAC de suficiente intensidad y frecuencia como para provocar un calentamiento local en la zona del tumor, de manera que el calentamiento inducido se conduce en las inmediaciones del tejido canceroso; teóricamente, si la temperatura en las inmediaciones del tumor es mantenida a 42 °C por lo menos durante 30 minutos, el tumor será destruido [167].

El calentamiento inducido se encuentra asociado a la disipación de energía del sistema de nanopartículas magnéticas, una vez que éste se relaja; tal como se fue mencionado en el capítulo 1, la relajación es un fenómeno relacionado a la respuesta de orientación del momento magnético de las partículas al campo magnético aplicado, y se refiere a la respuesta de orientación del momento magnético al campo aplicado. Cuando la frecuencia, ω , del HAC aplicado es igual o mayor a la frecuencia asociada al tiempo respuesta de momento magnético de las nanopartículas, el sistema será incapaz de responder a tiempo a la excitación del campo aplicado y comenzará a disipar la energía magnética almacenada (véase Figura 7). La manera en la que el sistema de nanopartículas disipa energía magnética se encuentra descrita por la componente imaginaria, χ'' , de la susceptibilidad magnética compleja. Cuando la frecuencia del HAC comienza a ser cercana a la frecuencia asociada a la respuesta de magnetización del sistema se dice que el sistema se relaja, y tal como lo se observa en la Figura 7, la curva descrita por χ'' comienza a incrementar su magnitud. La frecuencia a la cual dicha componente exhibe su máximo, ω_s , esta asociada al tiempo respuesta del sistema, τ , de manera que $\tau = 1/\omega_s$. De esta manera, cuando la frecuencia

del campo aplicado es igual a ω_s , el sistema exhibirá su máximo de energía disipada; la energía disipada por ciclo se encuentra expresada en la ecuación (40). Por lo tanto, es posible expresar la potencia disipada por ciclo multiplicando en ambos lados de la ecuación (40) por la frecuencia, $f = 2\pi/\omega$, de manera que [26]:

$$P = f\Delta U = \mu_0\pi\chi''fH_0^2 \quad (68)$$

A pesar de que esta técnica, en teoría, ofrece una forma segura para la abrasión de tumores cancerígenos, su aplicación es actualmente limitada a casos experimentales, debido a la ineficiencia de los sistemas desarrollados hasta ahora para lograr una confinación aceptable del calentamiento inducido, así como para operar adecuadamente a intensidades de campo y frecuencia seguros para un ser humano [167]. Para superar esta limitación, es necesario optimizar la capacidad de entrega de los inductores de hipertermia, y a su vez incrementar el control sobre las propiedades de las partículas magnéticas a fin de que estas sean capaces de generar suficiente calor bajo condiciones clínicamente aceptables. En consecuencia el diseño de los sistemas de nanopartículas es un aspecto sumamente importante en el desarrollo de esta importante vertiente tecnológica.

2.4.3. Identificación celular y separación magnética

En biomedicina es sumamente importante la separación de diferentes entidades biológicas desde su ambiente nativo para su posterior análisis. Una manera de lograr esto es mediante la aplicación de nanopartículas magnéticas biocompatibles [167]. En dicho caso, el proceso de separación consta de dos pasos: 1) identificar o marcar la entidad biológica deseada y 2) separarla desde su medio nativo a través de un dispositivo de separación magnética de fluidos. En primer lugar la identificación de la entidad biológica es lograda a partir de la modificación química de la superficie de las

nanopartículas magnéticas, usualmente recubriéndola con moléculas biocompatibles, tales como el dextran y polivinil alcohol, los cuales además ayudan a la estabilización de las nanopartículas. De esta manera moléculas de entidades biológicas tales como anticuerpos u otras macromoléculas, como hormonas y ácido fólico, pueden ser agregadas a sitios específicos de la superficie funcionalizada de las nanopartículas magnéticas. Por ejemplo, se ha reportado que el recubrimiento de partículas magnéticas con diversos agentes biológicos se ha adherido exitosamente a glóbulos rojos [177], células cancerígenas [178] y bacterias [179]. Este tipo de separadores magnéticos puede también ser elaborados a partir de la dispersión de varias nanopartículas en el interior de microesferas de polímeros biocompatibles, esto con el fin de marcar especies biológicas grandes, tales como células [167]. Una vez marcado el material biológico, éste puede ser extraído de la disolución nativa aplicando un campo magnético que inmoviliza las nanopartículas magnéticas. La separación magnética de las entidades biológicas marcadas es representada en la Figura 42, para el caso de la separación magnética del material biológico desde una disolución estática y una en flujo constante.

Adicionalmente, es posible la identificación de las entidades biológicas marcadas mediante el estudio de las propiedades magnéticas dinámicas de las nanopartículas, a las cuales dichas entidades se encuentran adheridas. En este caso las nanopartículas magnéticas son utilizadas como sensores biológicos, los cuales indican la especie adherida a ellas en virtud de la modificación en la magnitud de su tiempo respuesta [27, 180].

Más aún, el esquema propuesto para la separación de agentes biológicos en disolución es igualmente útil para la separación de iones de metales pesados en disolución en afluentes. En este caso el sistema de nanopartículas magnéticas es agregado a matrices polielectrolíticas [130-139], las que, debido a su naturaleza química, son capaces de acomplejar a las especies

tóxicas en aguas duras. Una vez que los iones de metales pesados son atrapados por la matriz, el material compuesto cargado de iones puede recuperarse a través de la aplicación de un campo magnético. Una de las técnicas reportadas para este fin es la denominada Separación Magnética de Alto Gradiente (HGMS) [132, 181].

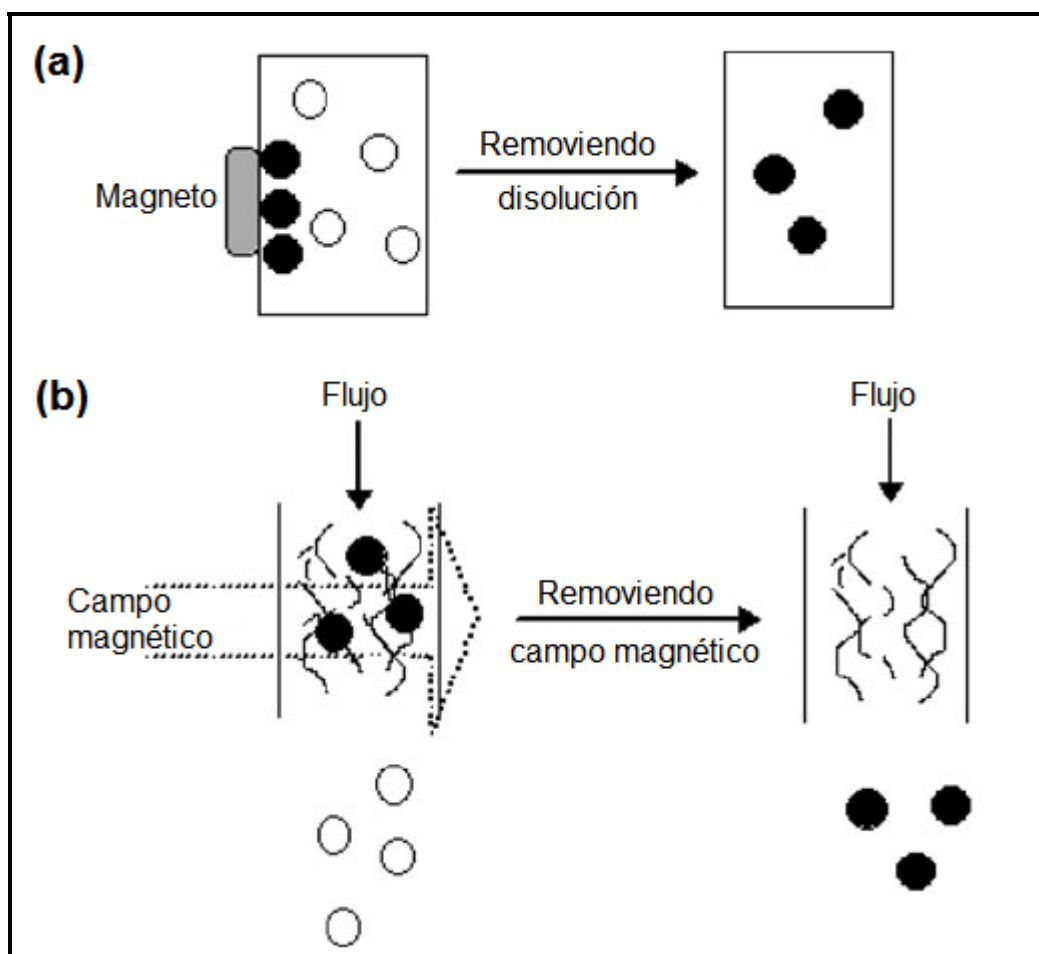


Figura 42. Esquemático de los métodos sugeridos para la separación magnética, en donde en (a) un magneto es asegurado a las paredes de un contenedor con una disolución de separadores magnéticos (círculos sólidos) y material biológico no deseado. En (b) una disolución, que contiene los separadores magnéticos (círculos sólidos) y las especies biológicas no deseadas (círculos huecos), se encuentra bajo flujo constante en presencia de un campo magnético [168].

2.5. Desarrollo de sistemas de nanopartículas MFe_2O_4 (M = Co, Mn, Mg) estabilizadas en quitosán

En virtud de los reportes citados en el presente capítulo, referentes a las características químicas del biopolímero quitosán, es posible indicar que es viable la síntesis de materiales compósitos de CHN/ MFe_2O_4 (M = Co, Mn o Mg), mediante la formación *in situ* de nanopartículas de dichas ferritas espinela. Considerando la afinidad del quitosán para con iones metálicos tales como Co^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} y Fe^{3+} , la ruta de síntesis sugerida para este propósito es la de la co-precipitación de estos cationes metálicos, una vez que se encuentran en forma de película de quelatos en quitosán.

Desde esta perspectiva, dado que la nucleación será favorable solo para sitios en donde la concentración de los precursores de las ferritas sea idónea, y su posterior crecimiento será restringido por las dimensiones de los sitios intermoleculares de las cadenas de quitosán (estabilización estérica), se sugiere la posibilidad de obtener nanopartículas magnéticas capaces de exhibir distribuciones de tamaño estrechas, con una media tentativa de 10 nm.

Así mismo, en virtud de los resultados previamente obtenidos por nuestro grupo de investigación en la síntesis de nanopartículas de magnetita, utilizando este biopolímero como medio de estabilización [16, 182], se presume que las características antes mencionadas de los sistemas de nanopartículas MFe_2O_4 se mantendrán aun para concentraciones de nanopartículas de ferrita espinel del 75% en peso total de los compósitos quitosán/ MFe_2O_4 . La Figura 43 muestra un esquemático de la ruta de síntesis propuesta para la obtención de los compósitos CHN/ MFe_2O_4 en el presente trabajo de tesis. Finalmente, la hipótesis sobre la cual se sustenta el presente trabajo de investigación puede ser enunciada como sigue: “Dada la afinidad del quitosán para la formación de quelatos de cationes metálicos de

diferentes estados de oxidación, es factible la síntesis de materiales compósitos entre dicho biopolímero y diferentes ferritas espinela, a través de la formación *in situ* de nanopartículas de estos óxidos mediante la metodología de co-precipitación química”.

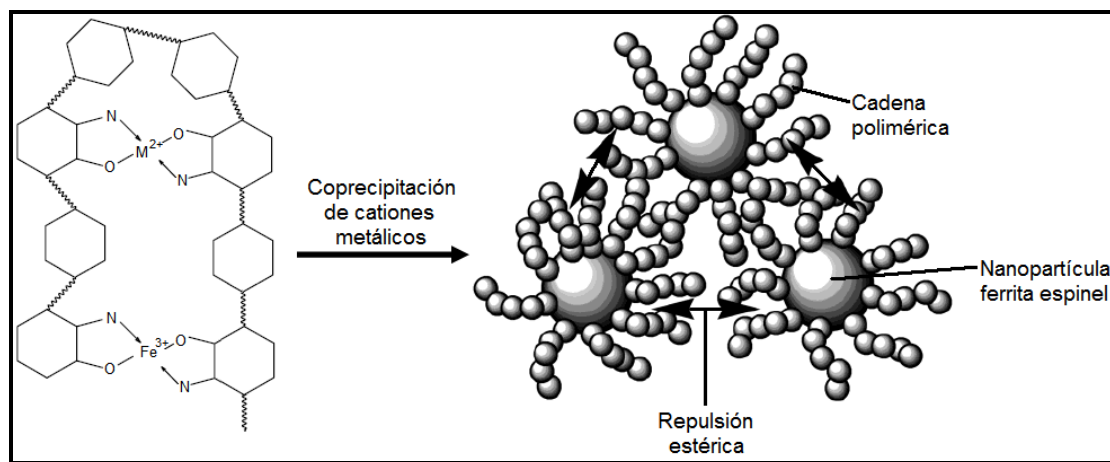


Figura 43. Esquemático en donde se ilustra la síntesis de los compósitos quitosán/ MFe_2O_4 , partiendo de disoluciones sólidas poliméricas de quelatos de cationes metálicos M^{2+} y Fe^{3+} en quitosán.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Introducción

Tal como se indicó en el capítulo anterior, en el presente trabajo de tesis se tomó como vía de síntesis de los compósitos CHN/MFe₂O₄ la ruta de co-precipitación *in situ* de los iones metálicos Co²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺ y Fe³⁺ partiendo de disoluciones sólidas poliméricas de quelatos de los mencionados cationes en una matriz de quitosán. En términos generales la metodología de síntesis constó de 2 pasos: 1) la formación de las películas poliméricas de quelatos metálicos y 2) la posterior precipitación de los cationes quelatados mediante la adición de un álcali a la película polimérica.

Para lograr la síntesis de las diversas ferritas estudiadas en este trabajo de investigación, primeramente fueron disueltos los precursores de cada ferrita en un medio ácido, para posteriormente ser adicionados a una disolución ácida de quitosán. La disolución resultante fue sometida a un proceso de secado bajo condiciones de vacío a temperatura ambiente. Una vez secas, las películas fueron lavadas con una disolución concentrada de álcali, lo cual fue seguido de un lavado con abundante agua destilada con la finalidad de eliminar cualquier traza del álcali. El lavado de cada película de compuesto fue repetido varias ocasiones, hasta que el agua de lavado tuviera un pH neutro.

Como se mencionó en el capítulo anterior, esta metodología se encuentra fundamentada en la premisa de que, en aras de obtener un buen control del tamaño de las nanopartículas, así como de su distribución, la localización de sitios de nucleación de partículas de ferrita espinela, logrado por la quelatación de los cationes metálicos, y la delimitación en su crecimiento

gracias a la repulsión estérica entre las cadenas poliméricas de la matriz, asegura, en teoría, la obtención de tamaños de partícula inferiores a 10 nm, así como una estrecha distribución del mismo, aun a concentraciones de nanopartículas del 75% en peso total del compuesto CHN/MFe₂O₄.

En el presente capítulo se expondrá a detalle la metodología experimental llevada a cabo para la obtención de los compósitos quitosán/MFe₂O₄ estudiados en esta tesis, así como los protocolos seguidos para el estudio de sus propiedades cristalinas, morfológicas y magnéticas, el cual fue logrado mediante las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, magnetometría y espectroscopía de infrarrojo.

3.2. Experimentación

3.2.1. Materiales utilizados

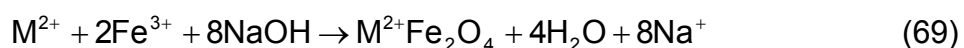
Para la síntesis de los compósitos quitosán/MFe₂O₄ desarrollados en este trabajo, se utilizó quitosán de peso molecular medio, proporcionado por Sigma-Aldrich, cuyo porcentaje de desacetilación es de 84.50 %. Así mismo las sales inorgánicas utilizadas como precursoras para la síntesis de partículas de las ferritas espinela fueron: cloruro de Co(II), CoCl₂·6H₂O, cloruro manganoso, MnCl₂·4H₂O, cloruro de magnesio, MgCl₂·6H₂O, y cloruro férrico, FeCl₃·6H₂O. El disolvente utilizado para la obtención de las disoluciones ácidas de las sales inorgánicas y del quitosán fue el ácido fórmico, HCOOH, al 88% en volumen. Como álcali para la precipitación de las nanopartículas de ferrita espinela fue utilizada una disolución acuosa concentrada de NaOH, preparada aproximadamente al 5 M, misma que fue estandarizada con biftalato de potasio (C₈H₅O₄K).

3.2.2. Composiciones desarrolladas

Se desarrollaron 3 composiciones variables en porcentaje en peso de cada compósito quitosán/MFe₂O₄, cuya concentración se encuentra expresada en la Tabla VI. Así mismo, en dicha tabla se encuentran nombradas cada una de las composiciones, de manera que, para posteriores discusiones, cada una de las muestras será llamada tal como se indica en la Tabla VI.

3.2.3. Precursores para síntesis de las ferritas espinela

Tal como se indicó anteriormente, la síntesis de cada composición de compósito CHN/MFe₂O₄ varía en porcentaje en peso de cada constituyente, por lo cual para la obtención de cada composición se requirieron cantidades distintas de cada precursor. El cálculo estequiométrico realizado para cada uno de los compósitos CHN/MFe₂O₄ es mostrado a continuación. Primeramente, la ecuación (69) muestra la reacción general para la formación de la ferrita espinela MFe₂O₄.



Ahora bien, con la finalidad de calcular la cantidad de sales precursoras necesarias para la elaboración de cada composición, se tomaron en cuenta los pesos moleculares de cada sal inorgánica utilizada, los cuales que se encuentran mostrados en la Tabla VII. Tomando en cuenta los pesos moleculares de cada sal inorgánica utilizada para la síntesis de cada compósito, se puede establecer que para el caso de la síntesis de CoFe₂O₄ se tiene:

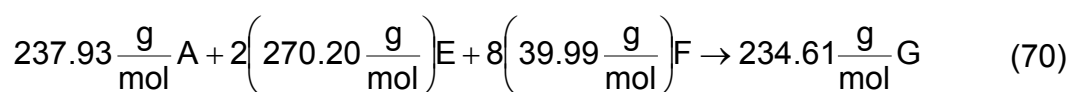


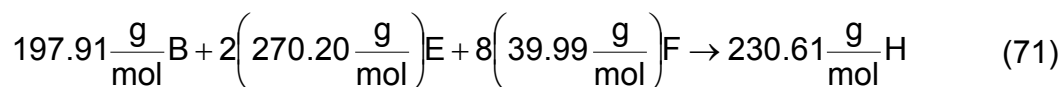
Tabla VI. Composiciones de materiales compósitos quitosán/MFe₂O₄ sintetizados.

Compósito	Composición	Contenido	Contenido
		CHN (%w/%w _T)	MFe ₂ O ₄ (%w/%w _T)
CHN/CoFe ₂ O ₄	0100CoF	0.00	1.00
	2575CoF	0.25	0.75
	5050CoF	0.50	0.50
CHN/MnFe ₂ O ₄	0100MnF	0.00	1.00
	2575MnF	0.25	0.75
	5050MnF	0.50	0.50
CHN/MgFe ₂ O ₄	0100MgF	0.00	1.00
	2575MgF	0.25	0.75
	5050MgF	0.50	0.50

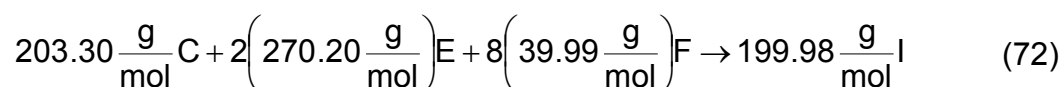
Tabla VII. Pesos moleculares de las sales precursoras utilizadas para la síntesis de las ferritas espinela.

Compuesto	Peso Molecular (g/mol)	Especie
CoCl ₂ -6H ₂ O	237.93	A
MnCl ₂ -4H ₂ O	197.91	B
MgCl ₂ -6H ₂ O	203.30	C
Ni(NO ₃) ₂ -6H ₂ O	290.81	D
FeCl ₃ -6H ₂ O	270.20	E
NaOH	39.99	F
CoFe ₂ O ₄	234.61	G
MnFe ₂ O ₄	230.61	H
MgFe ₂ O ₄	199.98	I

por lo tanto, en este caso, se requieren 1.01 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2.30 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 1.36 g de NaOH , para la síntesis de 1.00 g de CoFe_2O_4 . Por su parte, para la síntesis de MnFe_2O_4 se puede expresar que:



concluyéndose que se requieren 0.86 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 2.34 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 1.39 g de NaOH , para la síntesis de 1.00 g de MnFe_2O_4 . Finalmente, para el caso de la síntesis de MgFe_2O_4 se tiene que:



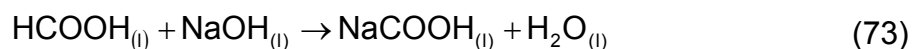
de donde se obtiene que se requieren 1.02 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2.70 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 1.60 g de NaOH , para la síntesis de 1.00 g de MgFe_2O_4 . La Tabla VIII muestra la cantidad en miligramos requerida para la síntesis de cada compuesto $\text{CHN}/\text{MFe}_2\text{O}_4$. Dado que cada muestra de compuesto fue sintetizada a un peso total de 100 mg, las cantidades expresada en dicha tabla corresponden a la porción de MFe_2O_4 requerida en cada caso.

3.2.4. Síntesis de las ferritas espinela en ausencia de quitosán

La composiciones 0100CoF, 0100MnF y 0100MgF fueron preparadas con la finalidad de comparar sus propiedades cristalinas y magnéticas con aquellas correspondientes a las composiciones de compuesto $\text{CHN}/\text{MFe}_2\text{O}_4$. Estas composiciones fueron sintetizadas en ausencia de quitosán a partir de disoluciones ácidas de las sales precursoras en HCCOH . Dicha síntesis se desarrolló, primeramente neutralizando el disolvente, mediante la adición de una disolución acuosa de NaOH , para posteriormente precipitar los cationes metálicos correspondientes para la obtención de cada ferrita espinela. A

continuación se propone el mecanismo de reacción para la síntesis de las ferritas espinel obtenidas en el medio de HCOOH en ausencia de quitosán:

1) Reacción de neutralización del medio ácido:



2) Formación de hidróxidos de M^{2+} y Fe^{3+} resultante de la subsecuente adición de hidróxido de sodio al medio en el que aún se encuentran disueltas las sales inorgánicas:

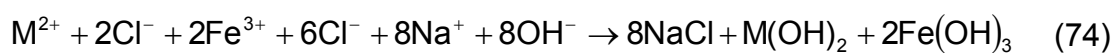
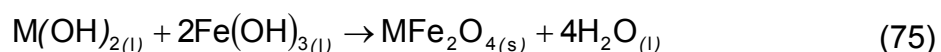


Tabla VIII. Cantidades requeridas de sales inorgánicas para la síntesis de cada compuesto CHN/MFe₂O₄.

Composición	Peso FeCl₃ (mg)	Peso CoCl₂ (mg)	Peso MnCl₂ (mg)	Peso MgCl₂ (mg)
0100CoF	230.30	101.40	-	-
2575CoF	172.70	76.10	-	-
5050CoF	115.20	50.70	-	-
0100MnF	234.30	-	85.80	-
2575MnF	175.70	-	64.40	-
5050MnF	117.20	-	42.90	-
0100MgF	270.20	-	-	101.70
2575MgF	202.70	-	-	76.20
5050MgF	135.10	-	-	50.80

- 3) Dilución de los hidróxidos de M^{2+} y Fe^{3+} en el medio acuso resultante, luego de la neutralización del medio ácido, lo cual promueve la formación del precipitado de ferrita espinela:



Una vez sintetizadas las ferritas espinel, cada composición fue separada de los productos de la reacción mediante decantación, lavada con agua destilada hasta que el agua de desecho tuviese un pH neutro, y secada en una estufa a 150 °C. Una vez secos, los grumos de polvo resultantes fueron dispersados por ultrasonido en un medio de acetona, secados al ambiente y finalmente molidos en un mortero de ágata. La Figura 44 muestra la apariencia de los diferentes polvos de ferrita espinela obtenidos.

3.2.5. Síntesis de compósitos CHN/MFe₂O₄

Para la síntesis de las composiciones de compósitos CHN/MFe₂O₄ se prepararon disoluciones de “stock” a partir de mezclas de sales precursoras de CoCl₂-6H₂O:FeCl₃-6H₂O, MnCl₂-4H₂O:FeCl₃-6H₂O y MgCl₂-6H₂O:FeCl₃-6H₂O a una razón molar de 1:2, para todos los casos, y una concentración de sólidos totales en HCOOH de 0.128 M, 0.13 M y 0.15 M, respectivamente. Así mismo se preparó una disolución “stock” de quitosán en HCOOH a una concentración de 0.01 g/mL. A partir de dichas disoluciones de “stock”, se realizaron mezclas en las proporciones necesarias para la síntesis de los diferentes compósitos CHN/MFe₂O₄.

La síntesis de cada compósito CHN/MFe₂O₄ fue realizada de acuerdo al siguiente protocolo de preparación:

- Las disoluciones “stock” de quitosán y sales inorgánicas en HCOOH fueron mezcladas en las proporciones necesarias para la obtención de

nuevas disoluciones quitosán/sales inorgánicas para la elaboración de cada composición de compuesto $\text{CHN}/\text{MFe}_2\text{O}_4$, según se indica en la Tabla VI.

- Una vez obtenida la disolución de quitosán/sales inorgánicas en HCOOH , ésta fue vertida en cajas petri, e introducida en una cámara de vacío para la evaporación del disolvente, bajo condiciones de temperatura ambiente.
- Una vez evaporado el disolvente, la película fue tratada con una disolución acuosa de NaOH al 5.0 M, la cual fue vertida directamente en la caja petri que contenía dicha película. El volumen agregado de disolución acuosa de NaOH fue, en todos los casos, de 10 mL.
- La película resultante fue lavada con agua destilada hasta que el agua de desecho en cada enjuague tuviera un pH igual a 7, lavada con acetona y finalmente secada a temperatura ambiente.
- Las películas de compuesto $\text{CHN}/\text{MFe}_2\text{O}_4$ ya secas, fueron molidas en un mortero de ágata para su posterior caracterización.

Este protocolo de preparación se encuentra esquematizado en la Figura 45.

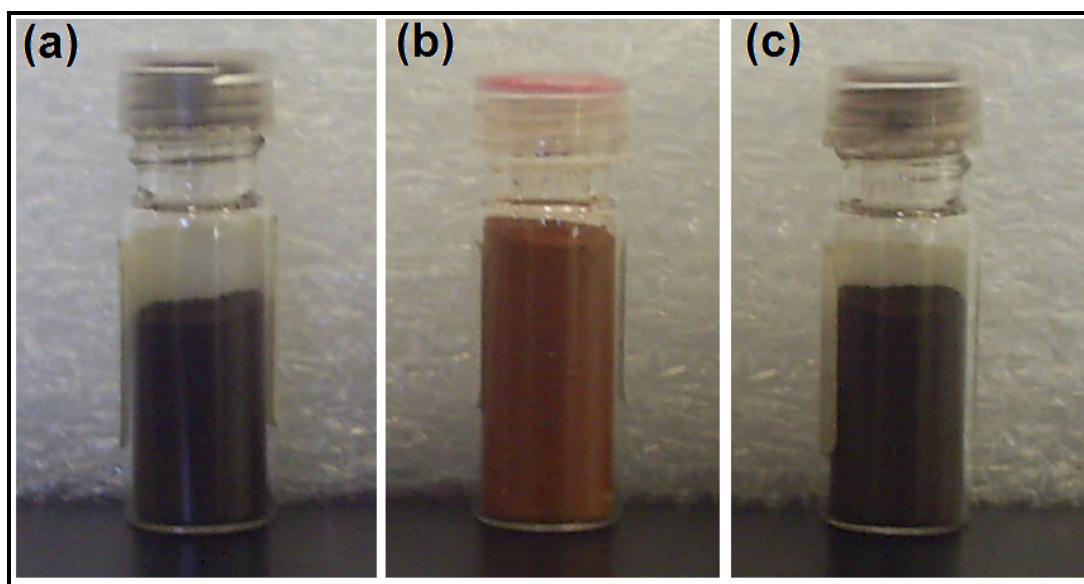


Figura 44. Ferritas espinela sintetizadas en ausencia de quitosán: (a) 0100Mn, (b) 0100MgF y (c) 0100CoF.

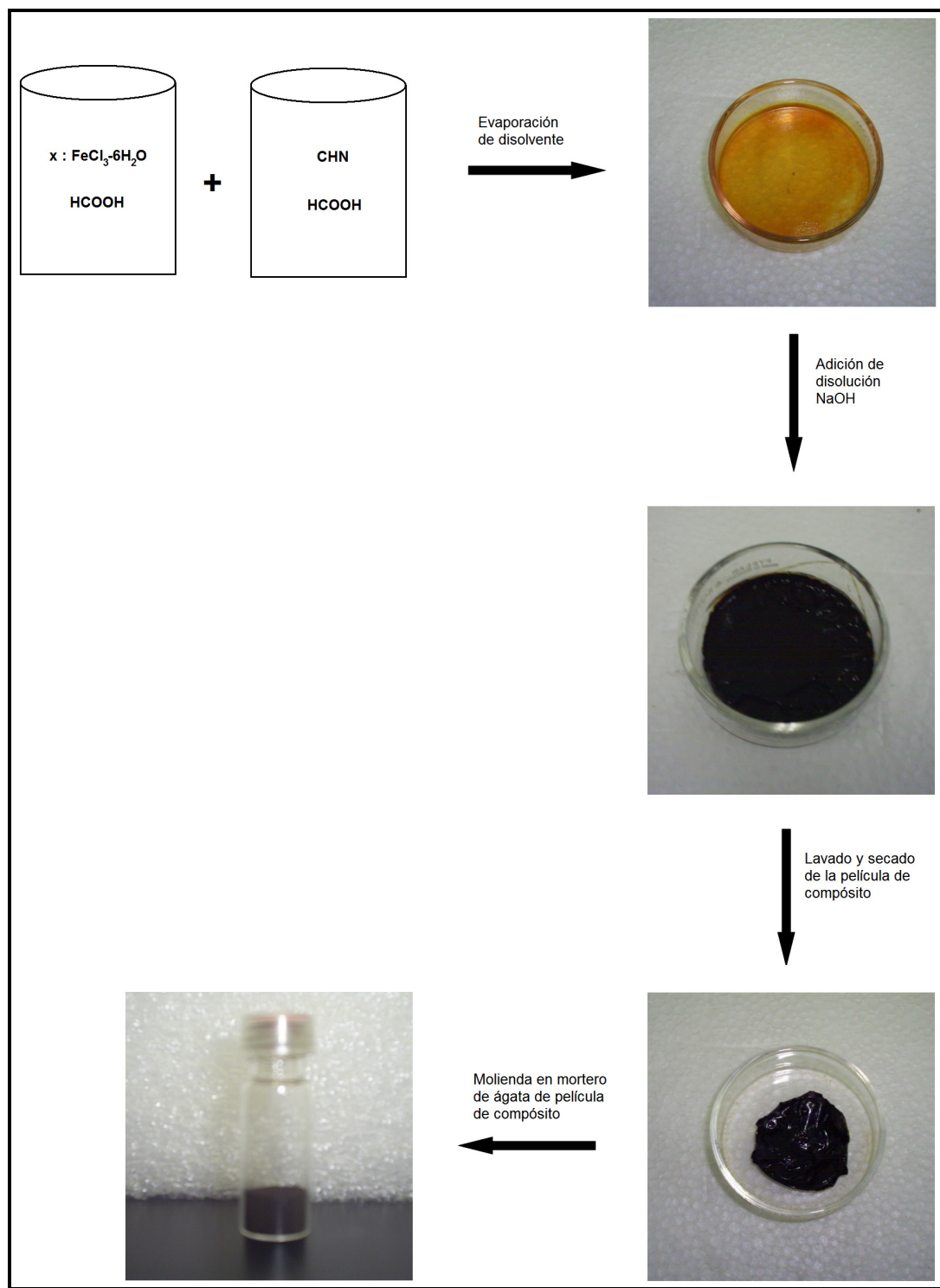


Figura 45. Esquemático que muestra el protocolo de síntesis para la preparación de las composiciones de compósitos CHN/M Fe_2O_4 . En este esquema x se refiere a las diferentes sales inorgánicas de Co, Mn o Mg, utilizadas para la obtención de cada compósito.

3.3. Caracterización de los compósitos CHN/MFe₂O₄

3.3.1. Técnicas de caracterización

Las diferentes composiciones de compósitos CHN/MFe₂O₄ fueron caracterizadas por las técnicas de difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, magnetometría y espectroscopía de infrarrojo. A continuación se detalla las condiciones en las que cada estudio fue realizado.

3.3.2. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X fue utilizada con la finalidad de comprobar la presencia de la fase espinela en cada una de las composiciones de compuesto CHN/MFe₂O₄, atribuibles a la fase cristalina sintetizada. Para este análisis las composiciones fueron molidas en un mortero de ágata. Los polvos obtenidos fueron analizados utilizando un difractómetro Bruker, Advance X-Ray Solutions, con una radiación CuK_α de $\lambda = 0.154$ nm.

3.3.3. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

El estudio por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución de los compósitos obtenidos fue realizado con la finalidad de observar la estructura cristalina y morfología de las partículas de ferrita espinela sintetizadas en cada caso. Las muestras utilizadas en este estudio fueron preparadas de la siguiente manera. Las composiciones pulverizadas fueron dispersadas por ultrasonido en un medio de acetona, para posteriormente tomar una alícuota de dicha dispersión y verterla en una rejilla de cobre recubierta con una película de carbón (lacey carbon grid). El estudio por microscopía fue realizado en un Jeol 2010-F de emisión en frío (field

emission), a un voltaje de aceleración de 200 kV. De manera complementaria, se llevó a cabo un estudio de la estructura cristalina de las partículas sintetizadas mediante la técnica de difracción de electrones. En este caso se utilizó un microscopio electrónico Jeol-2010 de termo-emisión (filamento LaB₆), a un voltaje de aceleración de 200 kV. Las muestras de compuesto estudiadas en este caso fueron preparadas de la manera antes descrita.

3.3.4. Espectroscopía de infrarrojo

La caracterización de los compósitos CHN/MFe₂O₄ mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo fue utilizada para la determinación de las posibles interacciones entre la macromoléculas de la matriz de CHN y la fase cristalina de MFe₂O₄. Este estudio fue realizado en un espectrómetro FTIR Perkin Elmer, Paragon 1000PC, en la modalidad de transmitancia. La preparación de las muestras para este estudio constó, primeramente, de un secado en una estufa a 60 °C por 24 horas, seguido de la preparación de comprimidos a partir de una mezcla de 1 mg de muestra y 100 mg de KBr. Finalmente, cada comprimido fue secado, previo al estudio, por una hora a 60 °C. Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en un intervalo de números de onda de entre 4000 y 400 cm⁻¹, realizado 500 barridos para cada espectro.

3.3.5. Magnetometría

El estudio de magnetometría fue llevado a cabo para la determinación de las propiedades magnéticas de los compósitos CHN/MFe₂O₄. Dicho estudio estuvo compuesto de la caracterización de las propiedades magnéticas tanto estáticas como dinámicas de las muestras pulverizadas. En el caso del estudio de las propiedades magnéticas estáticas de los compósitos CHN/MFe₂O₄, se utilizó un magnetómetro Quantum Design MPMS tipo

SQUID-VSM. El estudio de dichas propiedades estuvo compuesto de las siguientes mediciones experimentales:

- Curvas de histéresis magnética, $M(H)$, en un intervalo de entre 7 T y -7T, luego de un enfriamiento a un campo aplicado igual a cero (ZFC), para diferentes temperaturas en un intervalo de entre 1.8 y 300 K.
- Curvas $M(H)$ a 1.8 K en un intervalo de entre 7 T y -7T, luego de un enfriamiento en presencia de un campo constante (FC) de 7 T, partiendo desde una temperatura de 300 K.
- Curvas ZFC y FC de magnetización en función de la temperatura, $M(T)$, en un intervalo de temperaturas de entre 1.8 K y 300 K, obtenidas a diferentes campos aplicados.
- Curvas de magnetización isotérmica en función del tiempo $M(t)$.

Por su parte, el estudio de las propiedades magnéticas dinámicas de los compósitos $\text{CHN}/\text{MFe}_2\text{O}_4$ fue realizado en un equipo Quantum Design PPMS-9 en modalidad de susceptómetro. Las mediciones realizadas en este caso consistieron en curvas ZFC isócronas a un campo AC aplicado de 0.4 mT de amplitud y frecuencias de 10, 50, 100, 250, 500, 1000, 2500, 5000 y 10000 Hz, en un intervalo de temperaturas de entre 2 K y 300 K.

CAPÍTULO 4

MODELADO DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS

4.1. Introducción

Como se indicó en el capítulo 1, la poli-dispersidad de los de tamaños de partícula en los sistemas de nanopartículas magnéticas conlleva a la existencia de una distribución de tiempos respuesta. En este caso, modelos clásicos como el modelo de Debye, que son comúnmente utilizados para la descripción de las propiedades magnéticas dinámicas de los materiales, no son capaces de describir de manera adecuada el comportamiento de la susceptibilidad magnética compleja de sistemas de nanopartículas. Una alternativa para superar esta dificultad es la inclusión de un exponente a que sea capaz de describir de manera aproximada los efectos de una distribución en tiempos respuesta en el sistema. Esta aproximación se conoce como el modelo de Cole-Cole, en donde dicho exponente corresponde a una constante de ajuste geométrico del diagrama Cole-Cole, que está relacionada al ángulo de la proyección de dicha curva al eje de la componente real (véase sección 1.3.3).

No obstante, en virtud de la naturaleza viscoelástica de la respuesta de magnetización de los sistemas de nanopartículas, discutida en el capítulo 1, el exponente a pudiera asociarse al almacenamiento o disipación parcial de la energía magnética de un sistema de nanopartículas poli-dispersas. En consecuencia, es posible indicar que, más que una constante de ajuste geométrico del diagrama Cole-Cole, la cual puede ser asociada a la distribución de tiempos respuesta en un sistema magnético, el significado físico del exponente a pudiera ser entendido como una medida relativa de la

energía magnética almacenada por un sistema de nanopartículas dado, cuando un HAC es aplicado.

En consideración de estas premisas en el presente capítulo se propone el modelado de las propiedades magnéticas dinámicas de sistemas magnéticos de nanopartículas, utilizando un elemento capaz de describir un comportamiento afín a la disipación y almacenamiento parcial de energía. Para dicho propósito será utilizado como herramienta matemática el cálculo fraccional, mismo que ha sido exitosamente aplicado en otros trabajos de investigación para la descripción del comportamiento viscoelástico de dipolos eléctricos en polímeros [183, 184].

4.2. Presentación del modelo matemático

4.2.1. Fundamentos del calculo fraccional y el nuevo elemento fraccionario

El cálculo fraccional es una parte de las matemáticas que se fundamenta en la generalización de las integrales y derivadas cuyo orden puede tomar cualquier número real o inclusive complejo [185]. En virtud de ello, y con la finalidad de desarrollar un modelo matemático que describa de manera adecuada el comportamiento viscoelástico de los sistemas de nanopartículas, se propone el desarrollo de un nuevo elemento fraccionario capaz de denotar un comportamiento intermedio entre un inductor magnético y una resistencia eléctrica, el cual denominaremos FRI (fractional resistor-inductor). La ecuación constitutiva del FRI, mostrada en la ecuación (76), se encuentra basada en un operador diferencial de orden fraccionario, a , mismo que para este caso solamente toma valores entre 0 y 1 [186]. De esta manera, tal como lo muestra la Figura 46, es posible obtener un comportamiento puramente resistivo cuando el operador diferencial del FRI es evaluado en $a = 0$, y uno puramente inductivo cuando dicho operador es $a = 1$.

$$V(t) = R \left(\frac{L}{R} \right)^a \frac{d^a I(t)}{dt^a} = R \tau^a D_t^a I(t) \quad (76)$$

En la ecuación (76), $V(t)$ representa la caída de voltaje en el FRI, $I(t)$ su correspondiente corriente, R y L , representan la magnitud de la resistencia y la inductancia, respectivamente, y $\tau = L/R$ representa el tiempo respuesta del FRI, el cual es posible asociar al tiempo requerido para una completa reorientación del momento magnético de una partícula a un nuevo estado de equilibrio. Finalmente, $D_t^a I(t)$ representa la derivada fraccionaria de orden a de la corriente eléctrica en el FRI con respecto al tiempo [186], la cual puede ser definida por la derivada de Riemann-Liouville, de la siguiente manera [187]:

$$D_t^a I(t) = D \int_0^t \frac{1}{\Gamma(1-a)} \frac{I(y) dy}{(t-y)^a} \quad \text{con } a \in (0,1) \quad (77)$$

de donde Γ es la función gama, definida como:

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} (e^{-u} u^{x-1}) du \quad \text{con } x > 0 \quad (78)$$

y “ y ” es una variable matemática usada por la derivada de Riemann-Liouville. Es importante mencionar que la ecuación (77) es obtenida a partir de la integral de Riemann-Liouville, la cual se define como una integral fraccional con límites entre 0 y t [187]:

$$D_t^{-a} I(t) = D \int_0^t \frac{1}{\Gamma(a)} \frac{I(y) dy}{(t-y)^{1-a}} \quad \text{con } a \in (0, \infty) \quad (79)$$

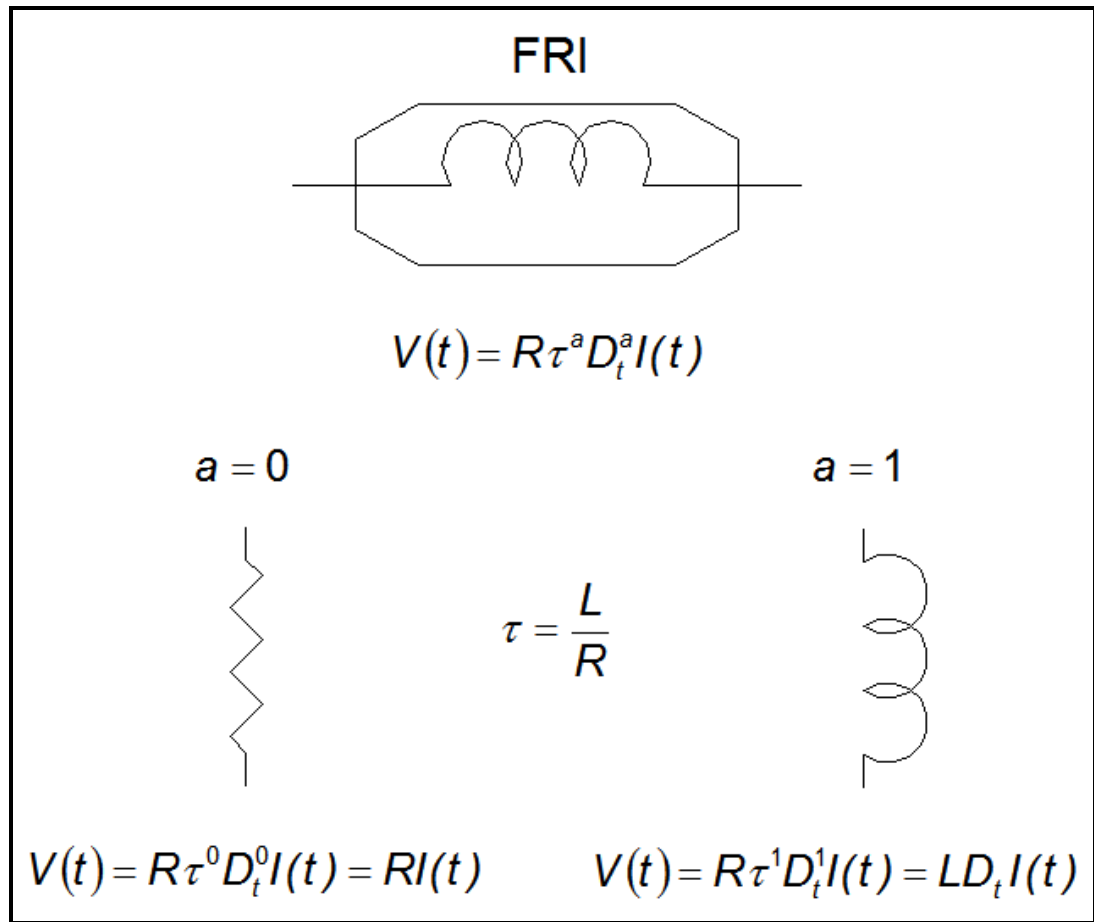


Figura 46. Esquemático que muestra el elemento fraccionario propuesto para la descripción del comportamiento de la susceptibilidad magnética compleja de sistemas de nanopartículas [186].

La derivada de orden fraccional mediante la cual se define el comportamiento del FRI puede interpretarse como una integral de convolución, en donde la función $I(t)$ es convolucionada con una función de impulso-respuesta de orden a . En consecuencia, las ecuaciones (76) y (79) describen el estado del sistema a un tiempo dado, considerando la influencia de todos los estados previamente alcanzados en tiempos anteriores a éste. Desde el punto de vista físico, el orden fraccionario de la integral fraccional puede ser considerado como una indicación de la energía remanente en el sistema, la cual es transferida, en este caso, por un campo magnético aplicado [186]. De manera análoga, el orden fraccionario de la derivada fraccional indica la

rapidez con la que una porción de la energía adquirida en el sistema es disipada [183, 184, 186, 187].

Es importante indicar que el FRI por si solo no es capaz de describir el comportamiento magnético viscoelástico de los sistemas de nanopartículas. En su lugar, es necesaria, además, la utilización de otros elementos eléctricos, mediante los cuales sea posible el desarrollo de un modelo magnético fraccionario capaz de describir de manera adecuada el comportamiento magnético de estos materiales nanoestructurados.

4.2.2. Desarrollo del modelo magnético fraccionario

A pesar de que se han publicado un gran número de trabajos en los que se utilizan modelos empíricos, tales como el de Debye, éstos se caracterizan por considerar un tiempo respuesta único, por lo cual sólo son capaces de interpretar resultados experimentales como una primera aproximación [188-190]. En virtud de ello, se propone una nueva aproximación a partir de la cual sea posible describir de manera adecuada el comportamiento de la susceptibilidad magnética compleja de sistema de nanopartículas. En esta aproximación se utilizará como herramienta el cálculo fraccionario, para el desarrollo de un modelo magnético fraccionario (FMM) en que sea posible considerar la existencia de una distribución de tiempos respuesta, la cual como es bien sabido, es una característica de los sistemas de nanopartículas reales. En dicho caso, el desarrollo del FMM será llevado a cabo mediante la introducción del FRI al FMM, con él que se pretende modelar la respuesta de la susceptibilidad magnética a una señal de HAC.

La Figura 47 muestra el circuito eléctrico que representa al FMM, así como la ecuación constitutiva de los elementos que conforman el circuito. De esta manera, la ecuación diferencial del FMM se puede definir de la siguiente manera [186]:

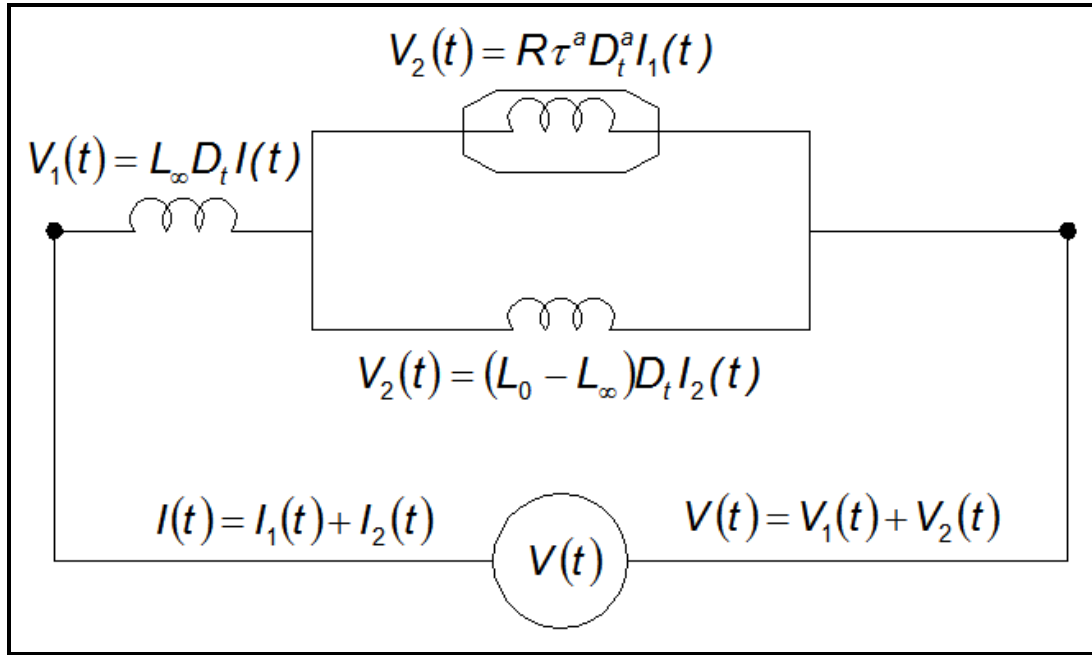


Figura 47. Circuito eléctrico que representa al FMM propuesto para descripción del comportamiento de la susceptibilidad magnética compleja de sistemas de nanopartículas [186].

$$D_t^a V(t) + \tau^{1-a} D_t^a V(t) - (L_0 - L_\infty) D_t^{a+1} I(t) - L_\infty D_t^{a+1} I(t) - L_\infty \tau^{a+1} D_t^2 I(t) = 0 \quad (80)$$

Asumiendo que el HAC tiene una forma sinusoidal, es posible trasladar a la ecuación (80) al espacio de la frecuencia, y obtener una expresión para L^* , aplicando la transformación de Fourier [186]:

$$L^* = L_\infty + \frac{(L_0 - L_\infty)(i\omega\tau)^a}{(i\omega\tau)^a + (i\omega\tau)} \quad (81)$$

A partir de la relación entre la inductancia y la susceptibilidad magnética, $L = k(1 + \chi)$, donde k es una constante que involucra variables geométricas asociadas a la inductancia, se obtiene la ecuación de la susceptibilidad compleja del FMM [186]:

$$\chi^* = \chi_\infty + \frac{(\chi_0 - \chi_\infty)(i\omega\tau)^a}{(i\omega\tau)^a + (i\omega\tau)} \quad (82)$$

donde χ_0 y χ_∞ representan la susceptibilidad a bajas y altas frecuencias, respectivamente. A partir de la separación de las componentes real e imaginaria de la susceptibilidad compleja, es posible obtener, de la ecuación (82), expresiones para χ' y χ'' ; la expresión matemática que se obtiene para χ' es:

$$\chi' = \chi_\infty + \frac{(\chi_0 - \chi_\infty) \left[(\omega\tau)^{2a} + (\omega\tau)^{1+a} \operatorname{sen}\left(\frac{a\pi}{2}\right) \right]}{(\omega\tau)^{2a} + 2(\omega\tau)^{1+a} \operatorname{sen}\left(\frac{a\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^2} \quad (83)$$

y para χ'' :

$$\chi'' = \frac{(\chi_0 - \chi_\infty)(\omega\tau)^{1+a} \cos\left(\frac{a\pi}{2}\right)}{(\omega\tau)^{2a} + 2(\omega\tau)^{1+a} \operatorname{sen}\left(\frac{a\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^2} \quad (84)$$

Las operaciones matemáticas llevadas a cabo para el desarrollo de las expresiones que definen al FMM se describen a detalle en el apéndice A. Así mismo, como se indicó en la sección 1.3, el estudio de las propiedades magnéticas dinámicas de nanoestructuras puede ser llevado a cabo experimentalmente bajo condiciones isotérmicas o bajo condiciones isócronas. En el primer caso, el tiempo respuesta del sistema es una constante que describe su relajación a una temperatura en particular, y la magnitud de las componentes real e imaginaria son función de la frecuencia. Por su parte, en el estudio de las propiedades magnéticas dinámicas bajo condiciones isócronas, la frecuencia del HAC aplicado es constante, y la magnitud de las componentes real e imaginaria dependen de la evolución del tiempo respuesta del sistema, el cual es función de la temperatura. En virtud de esto, a continuación se realizará la evaluación de la respuesta del FMM bajo condiciones isotérmicas e isócronas.

4.3. Evaluación del FMM bajo condiciones isotérmicas

4.3.1. Respuesta isotérmica del FMM

A fin de evaluar la respuesta isotérmica del FMM se procedió a variar sistemáticamente el orden fraccionario del exponente a en las ecuaciones (83) y (84), en un intervalo de $0 \leq a \leq 1$. Las figuras 48 y 49 muestran las predicciones del FMM a cerca del comportamiento de las componentes real e imaginaria de la susceptibilidad compleja, respectivamente, para los valores de a indicados, considerando arbitrariamente $\chi_0 = 1.0$ y $\chi_\infty = 0.1$. Como se muestra en estas figuras, en ambos casos la forma de las curvas obtenidas dependen del valor del exponente a . Para valores de $a < 1$, las curvas de la componente real muestran que a bajas y altas frecuencias χ' es independiente de la frecuencia; a bajas frecuencias y altas frecuencias $\chi' \approx \chi_0$ y $\chi' \approx \chi_\infty$, respectivamente. Sin embargo, a frecuencias intermedias χ' es dependiente de la frecuencia, y es notable un decremento de la componente real a medida que la frecuencia se incrementa. Este comportamiento corresponde al máximo mostrado por la componente imaginaria (véase Figura 49), y como se indicó en la sección 1.3.2, se encuentra relacionado a un fenómeno típico de relajación [186]. Así mismo, como se muestra en las figuras 48 y 49, cuando $a = 1$ el valor de χ' y χ'' es independiente de la frecuencia e igual a $(\chi_0 + \chi_\infty)/2$ para la componente real y cero para la imaginaria, mientras que para $a = 0$ se obtienen curvas análogas a las predichas por el modelo de Debye (véase Figura 8).

Para valores de $0 < a < 1$ pero cercanos a cero, el decremento mostrado por la curvas exhibe una caída tipo escalón, mientras que para valores de a en este mismo intervalo pero cercanos a 1, dicho escalón es menos pronunciado. Como consecuencia de este último comportamiento, la amplitud del pico de la componente imaginaria (véase Figura 49) muestra un

decremento considerable; es bien sabido que para sistemas viscoelásticos, dicho decremento se encuentra relacionado con la disminución de la energía disipada por el sistema. Por lo tanto, el hecho de que la magnitud del exponente a modifique la amplitud del pico de la componente imaginaria, indica que dicho exponente puede ser asociado a una medida relativa de la energía disipada por el sistema, la cual es máxima cuando $a = 0$ y mínima cuando $a = 1$. Más aún, el exponente a puede también ser asociado a una función de tiempos respuesta [183-187], de una manera análoga a la sugerida por Alcoutlabi y colaboradores, para el caso de la relajación mecánica mostrada por materiales viscoelásticos como los polímeros [191].

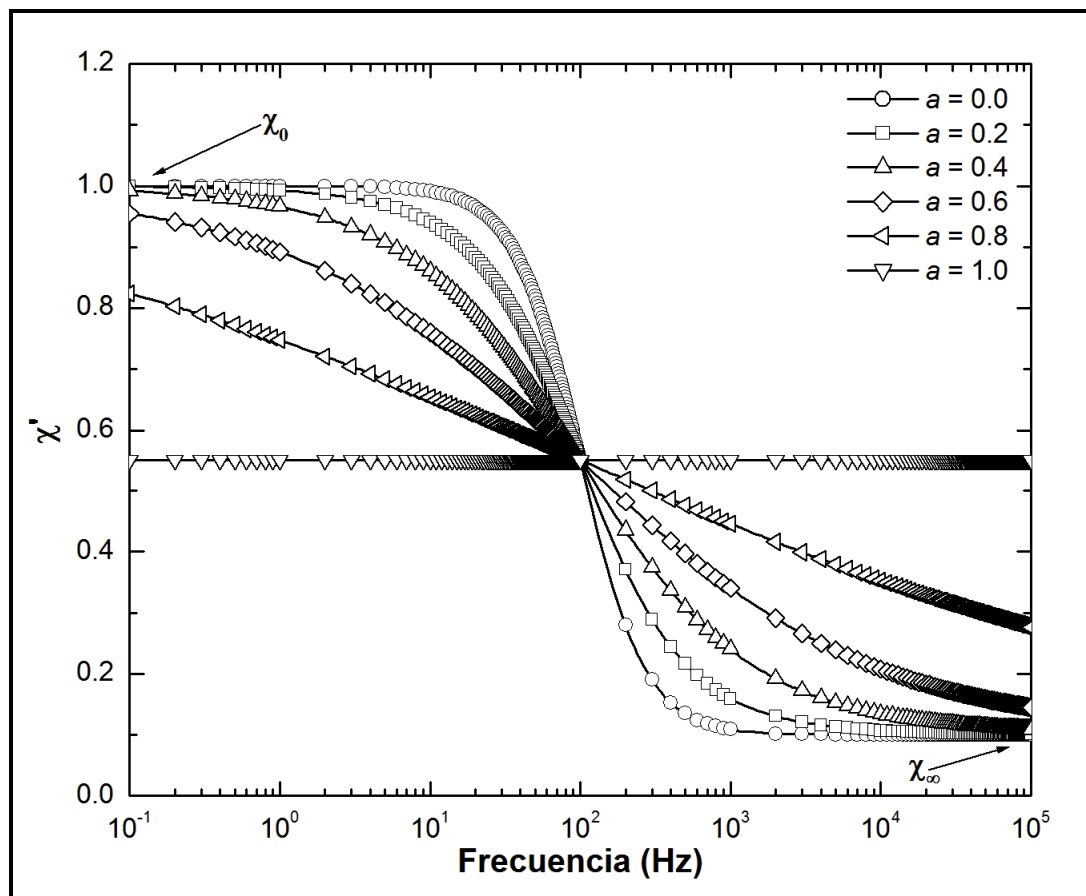


Figura 48. Comportamiento de la componente real en función de la frecuencia predicho por el FMM para los valores de a indicados [186].

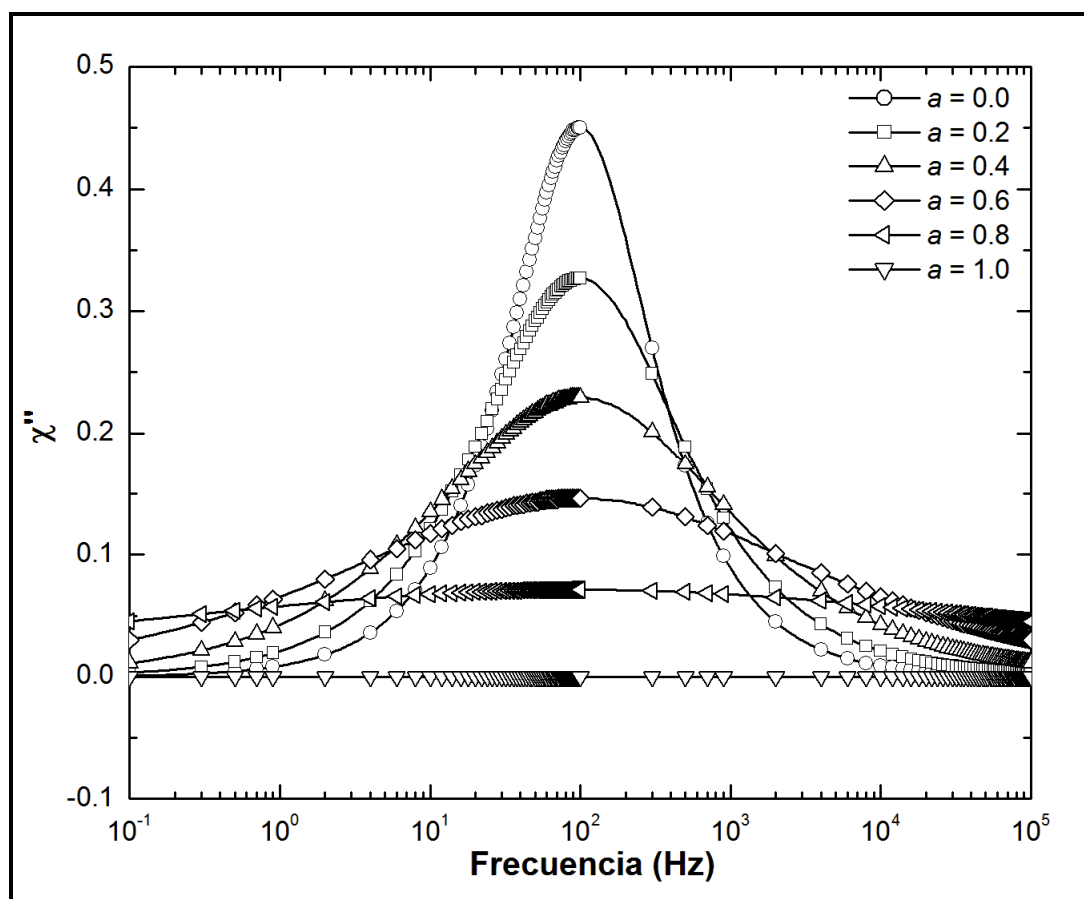


Figura 49. Comportamiento de la componente imaginaria en función de la frecuencia predicho por el FMM para los valores de a indicados [186].

Por otro lado, tal como se mencionó en la sección 1.3.3, el diagrama Cole-Cole es una importante herramienta para la estimación de la magnitud del exponente fraccionario a , a partir de resultados experimentales. Bajo este contexto, la Figura 50 muestra los diagramas Cole-Cole predichos por el FMM para los valores de a indicados. Como se muestra, la forma del diagrama es dependiente de la magnitud del exponente a , describiendo un semicírculo de radio $(\chi_0 - \chi_\infty)/2$ para $a = 0$. Considerando la perspectiva bajo la cual en la sección 1.3.3 se describió la desviación del diagrama Cole-Cole de una forma semicircular, los diagramas Cole-Cole predichos por el FMM confirman que este modelo puede describir de manera adecuada el

comportamiento de sistemas magnéticos con distribuciones de tiempos respuesta.

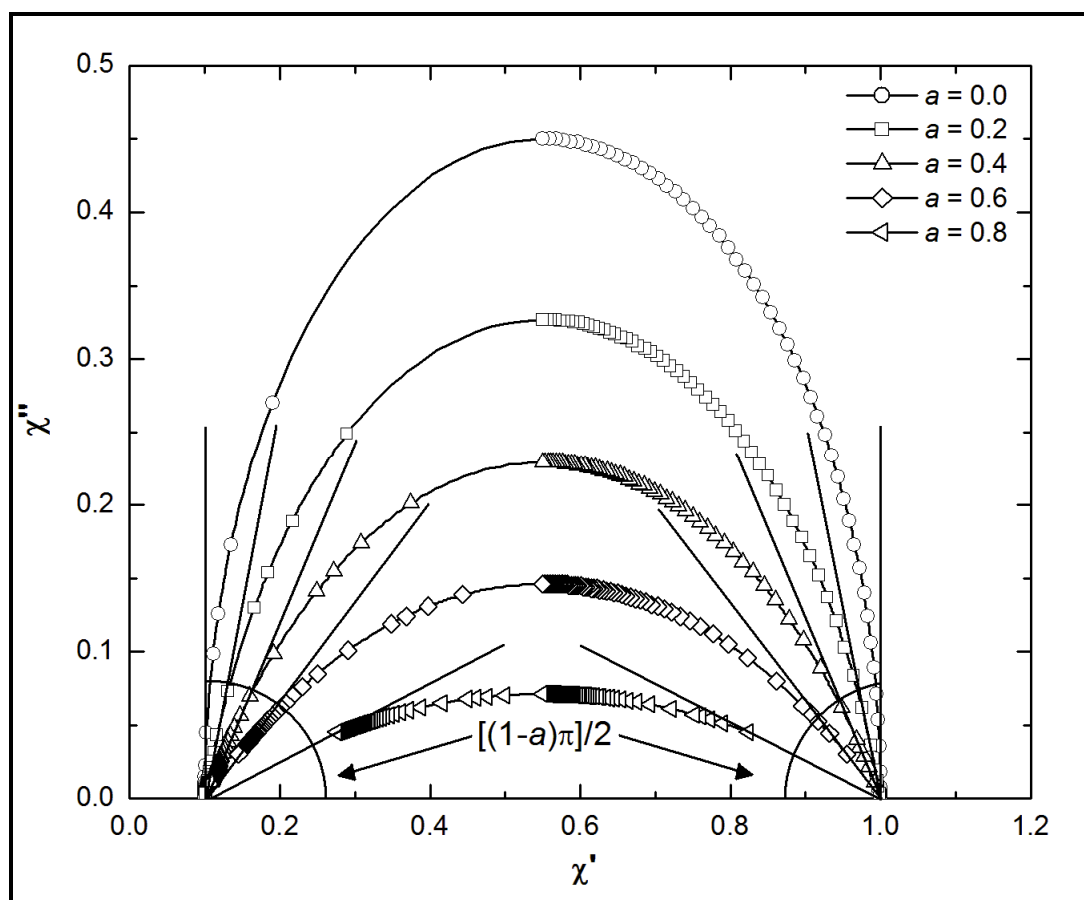


Figura 50. Diagramas Cole-Cole obtenidos del FMM para los valores de a indicados [186].

4.3.2. Descripción de resultados experimentales mediante el FMM

La Figura 51 muestra la comparación entre las curvas teóricas predichas por el FMM de las componentes real e imaginaria y las reportadas para un sistema de microesferas de un compuesto de nanopartículas de ferrita de cobalto embebidas en látex, dispersas en un medio acuoso [30]. Como se muestra en esta figura, el FMM es capaz de describir de manera correcta los resultados experimentales de las componentes real e imaginaria de esta dispersión coloidal.

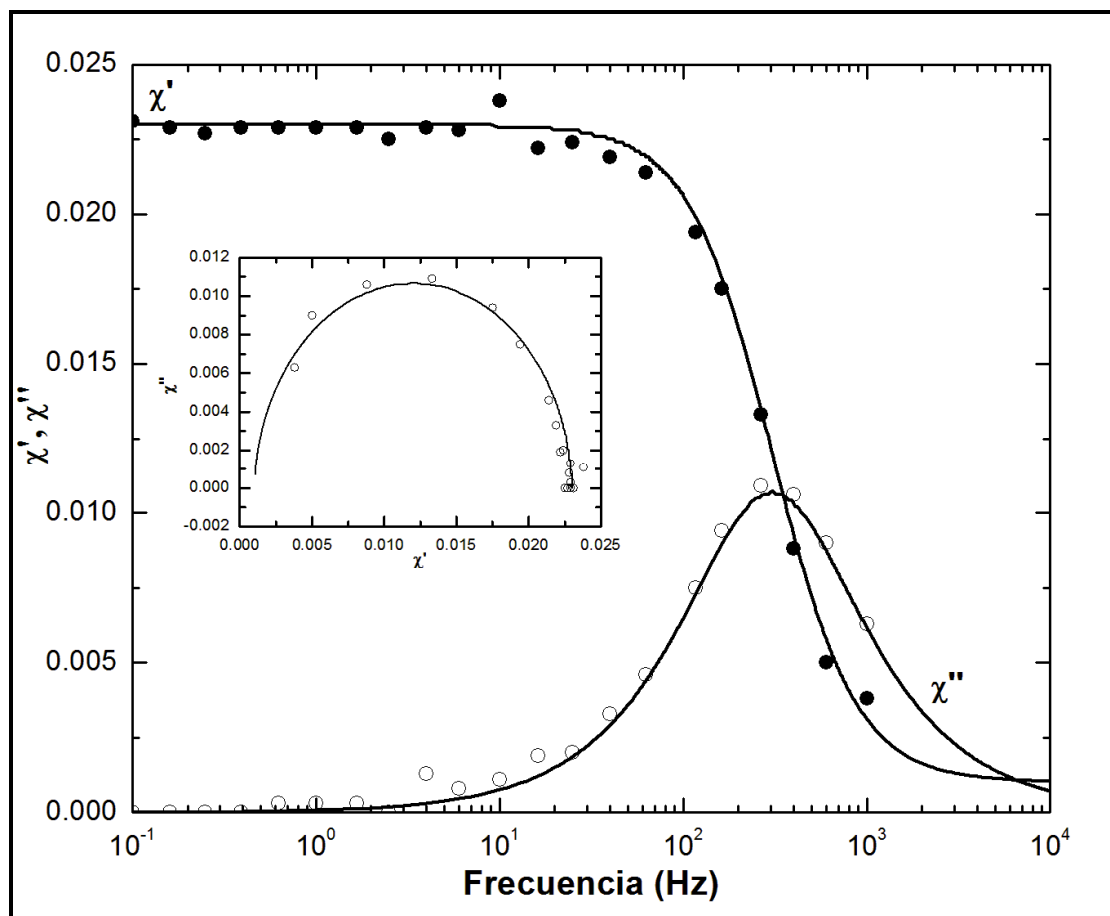


Figura 51. Comparación entre las curvas teóricas predichas por el FMM (línea sólida) y los datos experimentales de las componentes real (círculos sólidos) e imaginaria (círculos huecos) de la susceptibilidad compleja, reportados para una dispersión coloidal de microesferas de compuesto látex/ferrita de cobalto [30]. El inserto muestra la comparación entre el diagrama Cole-Cole predicho por el FMM (línea sólida) y los datos experimentales (círculos huecos) reportados para este sistema [186].

Así mismo, el inserto en la Figura 51 muestra el diagrama Cole-Cole construido a partir de los puntos extraídos de las curvas experimentales de χ' y χ'' . A partir de este diagrama se corrobora que los resultados predichos por el FMM se encuentran en concordancia con los datos experimentales. La Tabla IX muestra la magnitud de los parámetros introducidos al FMM para la descripción del comportamiento de este sistema.

La respuesta del FMM fue también comparada con la descrita por las componentes real e imaginaria reportadas para un ferrofluido de nanopartículas de magnetita dispersas en medio acuoso [29]. Como lo muestra la Figura 52, el FMM describe de manera adecuada los resultados experimentales de este sistema. Así mismo, el inserto en la Figura 52 muestra el diagrama Cole-Cole experimental de este sistema y el predicho por el FMM; igualmente, el FMM describe de manera precisa el diagrama Cole-Cole experimental, lo cual confirma que el exponente a fue estimado correctamente. La Tabla IX, muestra la magnitud de los parámetros introducidos al FMM para la descripción del comportamiento de este sistema.

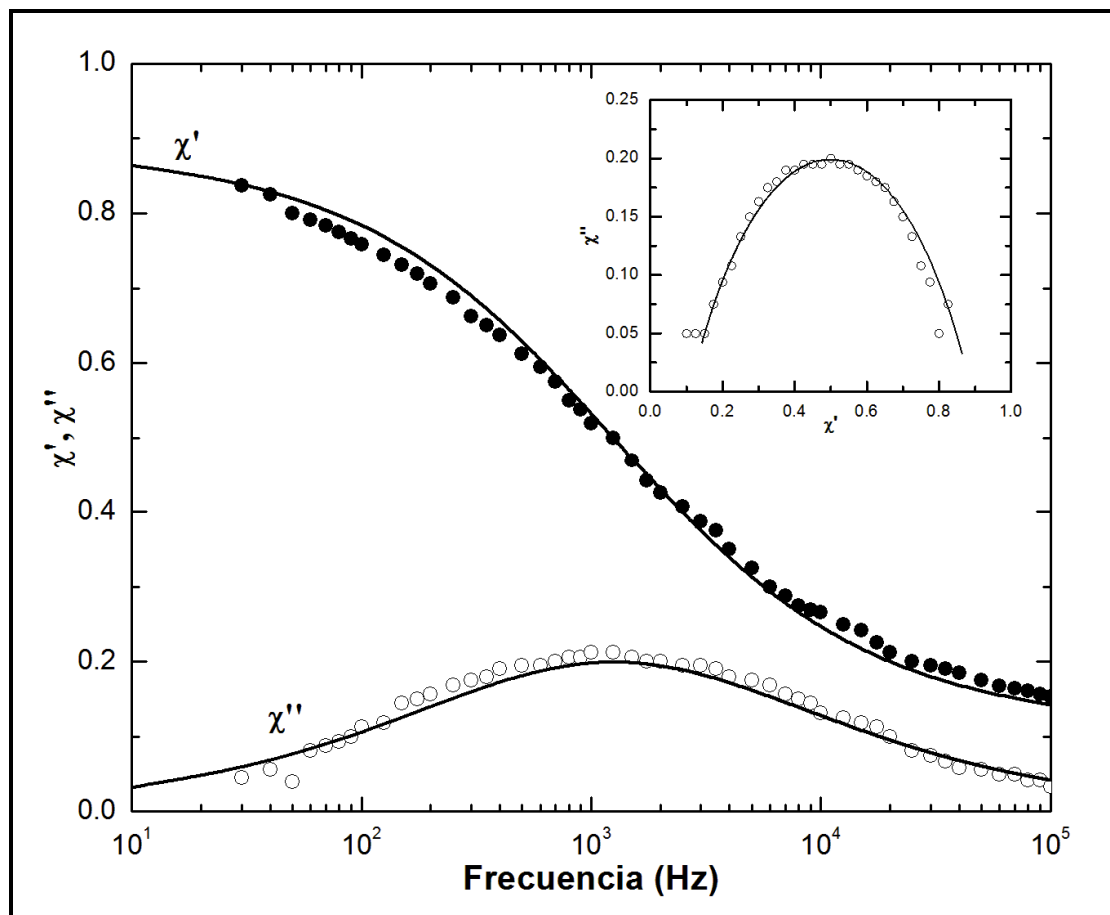


Figura 52. Comparación entre las curvas teóricas predichas por el FMM (línea sólida) y los datos experimentales de las componentes real (círculos sólidos) e imaginaria (círculos huecos), reportados para un ferrofluido de magnetita [29]. El inserto muestra la comparación entre el diagrama Cole-Cole predicho por el FMM (línea sólida) y el reportado (círculos huecos) para este sistema [186].

Tabla IX. Magnitud de los parámetros utilizados para la evaluación del FMM [186].

Parámetros	Compósito látex/ferrita de cobalto	Ferrofluido de magnetita
a	0.02	0.40
χ_0	2.30×10^{-2}	0.89
χ_∞	1.00×10^{-3}	0.11
τ	5.20×10^{-4} s	1.27×10^{-4} s

4.4. Evaluación del FMM bajo condiciones isócronas

4.4.1. Respuesta isócrona del FMM

Para la evaluación de la respuesta isócrona del FMM se procedió a variar sistemáticamente el orden fraccionario del exponente a en las ecuaciones (83) y (84), en un intervalo de $0 \leq a \leq 1$, considerando valores arbitrarios de frecuencia, f , barrera energética, E_A , y τ_0 , de la siguiente manera: $f = 10^5$ Hz, $E_A/k_B = 650$ K y $\tau_0 = 4 \times 10^{-9}$ s. Así mismo, se consideró que el tiempo respuesta, τ , evolucionaba en la temperatura de la manera descrita por la ecuación (6). Las figuras 53 y 54 muestran las predicciones del FMM a cerca del comportamiento de las componentes real e imaginaria de la susceptibilidad compleja, respectivamente, para $\chi_0 = 1.0$ y $\chi_\infty = 0.1$, en un intervalo de temperaturas de entre 2 K y 300 K.

Como se muestra en las figuras 53 y 54, la forma de las curvas obtenidas varia en función del valor del exponente a . Para valores de $a < 1$, las curvas de la componente real muestran a bajas temperaturas y a 300 K que χ' es independiente de la temperatura, siendo a bajas temperaturas igual a χ_∞ , y altas temperaturas igual a χ_0 ; este comportamiento es descrito a detalle en la sección 1.3.5.

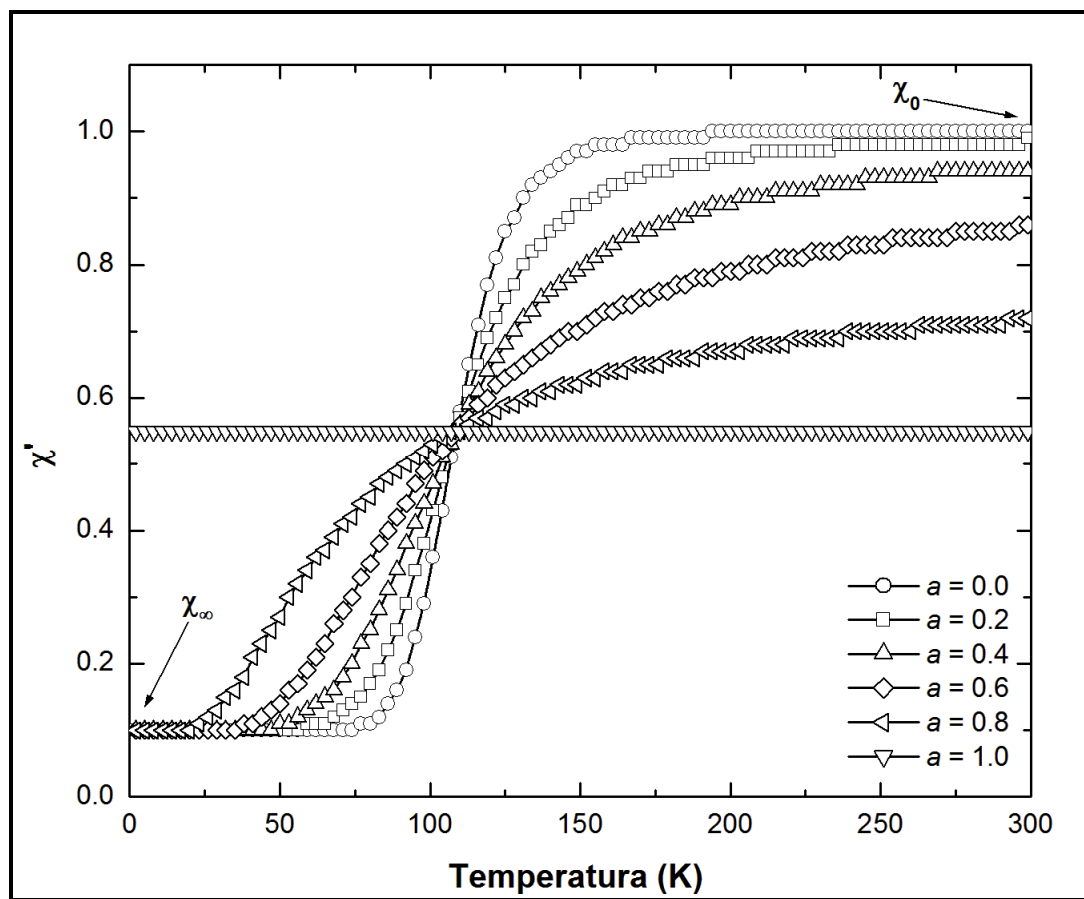


Figura 53. Comportamiento de la componente real de la susceptibilidad magnética compleja en función de la temperatura predicho por el FMM para los valores de a indicados.

Sin embargo, a temperaturas intermedias, la magnitud de χ' es función de la temperatura, y es evidente un incremento de la componente real a medida que la temperatura aumenta. Este comportamiento corresponde al máximo mostrado por la componente imaginaria (véase Figura 54); el máximo de la componente imaginaria se encuentra relacionado al fenómeno de relajación del sistema (véase sección 1.3.5).

Por otro lado, como lo muestra la Figura 53, cuando $a = 1$, la magnitud de la componente real es independiente de la temperatura, observado un valor constante igual a $(\chi_0 + \chi_\infty)/2$. Al igual que en la evaluación de la respuesta del FMM bajo condiciones isotérmicas, este comportamiento puede ser

asociado a la inexistencia de energía magnética disipada. Esto es corroborado por la curva de la componente imaginaria cuando $a = 1$, siendo la magnitud de dicha componente constante en la temperatura e igual a cero (véase Figura 54).

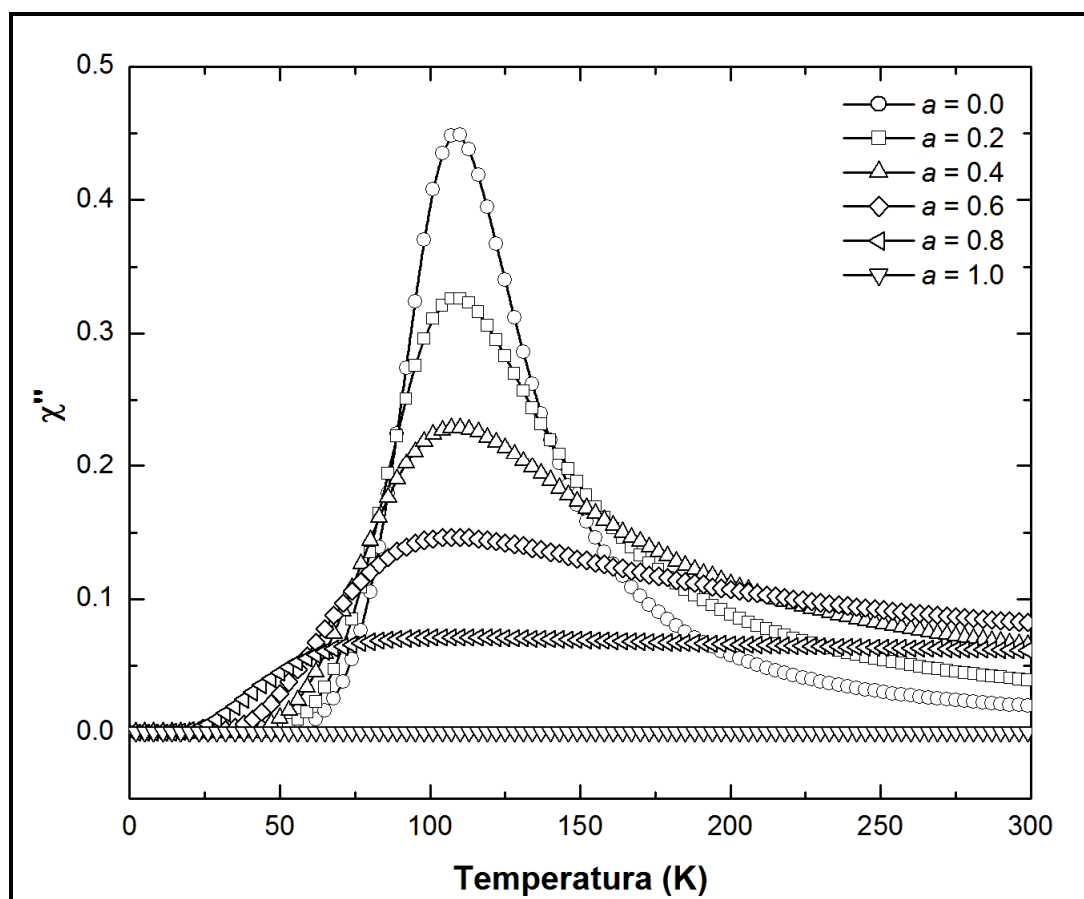


Figura 54. Comportamiento de la componente imaginaria de la susceptibilidad compleja en función de la temperatura, predicho por el FMM para los valores de a indicados.

Para valores de $0 < a < 1$ pero cercanos a cero, el incremento en la magnitud de la componente real descrito por las curvas mostradas en la Figura 53 exhibe una forma sigmoidea, mientras que para los valores de a en este mismo intervalo pero cercanos a 1, el sigmoideo es menos pronunciado. En consecuencia, la amplitud del pico de la componente imaginaria muestra un considerable decremento a medida que a tiende a 1. Este decremento puede

ser asociado a la disminución de la energía disipada por el sistema durante su relajación. Tal como se indicó anteriormente, este comportamiento es típico en los sistemas cuya relajación es de naturaleza viscoelástica.

4.4.2. Descripción de resultados experimentales mediante el FMM

Tomando en consideración las predicciones del FMM bajo condiciones isócronas, así como el comportamiento viscoelástico de los sistemas de nanopartículas magnéticas descrito en las secciones 1.3.4 y 1.3.5, en el capítulo 5 se procederá a evaluar la respuesta isócrona del FMM con los resultados experimentales de la susceptibilidad magnética compleja obtenidos para los compósitos CHN/MFe₂O₄ que fueron desarrollados en el presente trabajo de investigación.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Introducción

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de los compósitos CHN/MFe₂O₄ desarrollados en esta tesis. En primera instancia se abordará el análisis de la estructura cristalina y la morfología de las partículas en los compósitos CHN/MFe₂O₄, mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR), en la modalidad de campo claro, y difracción de electrones (DE).

Posteriormente se expondrán los resultados obtenidos mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo (IR) acerca de las interacciones entre la matriz de quitosán y las nanopartículas de MFe₂O₄. Finalmente, se mostrarán los resultados obtenidos de la medición de las propiedades magnéticas, estáticas y dinámicas, de los compósitos CHN/MFe₂O₄, y se procederá a la descripción de su comportamiento isócrono utilizando el FMM desarrollado en el capítulo 4.

5.2. Características cristalinas y morfológicas de los compósitos CHN/MFe₂O₄

5.2.1. Compósitos CHN/CoFe₂O₄

Los patrones de DRX obtenidos para los compósitos CHN/CoFe₂O₄ son mostrados en la Figura 55. Tal como se observa, las reflexiones de los compósitos son consistentes con las reportadas en la literatura para la fase espinela de la ferrita de cobalto [JCPDS 22-1086]. En la Tabla X se

muestran las distancias interplanares reportadas para los planos asociados a cada reflexión y las calculadas a partir de los patrones de DRX experimentales. Así mismo, en la Figura 55, no se aprecian trazas de cloruros férrico o de Co(II) en ninguno de los patrones de DRX de los compósitos CHN/CoFe₂O₄. Los patrones de DRX correspondientes a las sales y matriz de quitosán, utilizados para la síntesis de los compósitos reportados en esta tesis se encuentran ilustrados en la Figura 56. Estos patrones fueron indexados de acuerdo a las reflexiones reportadas para las sales: cloruro férrico, FeCl₃·6H₂O, [JCPDS 33-0645], cloruro de Co(II), CoCl₂·6H₂O, [JCPDS 13-0399], cloruro manganoso, MnCl₂·4H₂O, [JCPDS 22-0721] y cloruro de magnesio, MgCl₂·6H₂O, [JCPDS 25-0515].

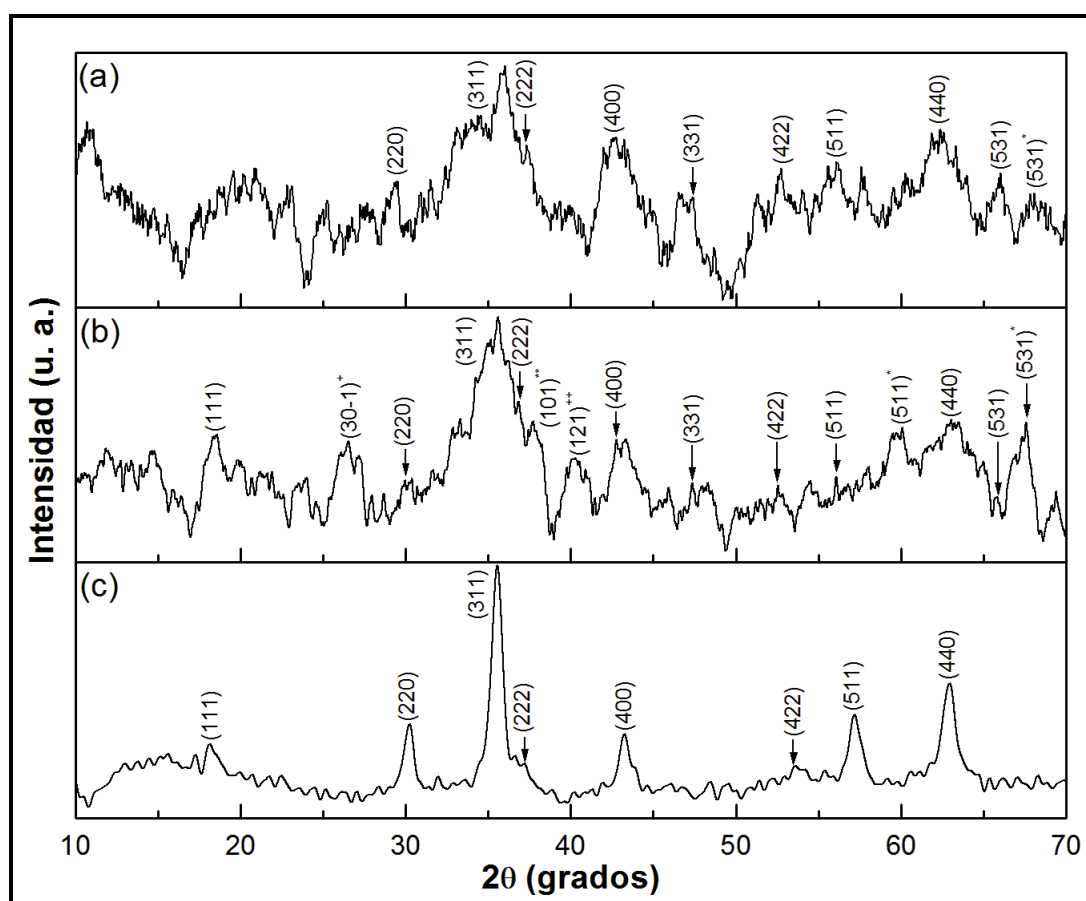


Figura 55. Patrones de DRX experimentales obtenidos para las distintas composiciones de los compósitos CHN/CoFe₂O₄: (a) 5050CoF, (b) 2575CoF y (c) 0100CoF.

Tabla X. Distancias interplanares obtenidas experimentalmente mediante las técnicas de DRX, METAR y DE, para las diferentes composiciones de los compósitos CHN/CoFe₂O₄.

d_{hkl}	Plano	Experimental						
		5050CoF			2575CoF			0100CoF
		d_{hkl}^a	d_{hkl}^b	d_{hkl}^c	d_{hkl}^a	d_{hkl}^b	d_{hkl}^c	d_{hkl}^a
4.85	(111)	-	-	-	4.79	4.94	-	4.89
3.35	(301) ⁺	-	-	-	3.36	-	-	-
2.97	(220)	3.03	2.91	-	2.98	2.90	2.85	2.95
2.53	(311)	2.49	2.53	-	2.52	2.50	2.52	2.52
2.42	(222)	2.41	-	-	2.44	-	2.34	2.42
2.39	(101) ^{**}	-	-	-	2.38	-	-	-
2.25	(121) ⁺⁺	-	-	-	2.24	-	-	-
2.10	(400)	2.11	-	-	2.11	-	-	2.09
1.93	(331)	1.92	-	-	1.92	-	-	-
1.71	(422)	1.71	-	1.77	1.74	-	1.73	1.71
1.62	(511)	1.64	-	1.63	1.64	-	1.59	1.61
1.56	(511) [*]	-	-	-	1.54	-	-	-
1.48	(440)	1.49	-	1.45	1.47	-	1.43	1.48
1.42	(531)	1.41	-	-	1.42	-	-	-
1.37	(531) [*]	1.39	-	-	1.39	-	-	-
1.28	(533)	-	-	1.24	-	-	1.28	-
1.09	(731)	-	-	-	-	-	1.08	-
1.05	(800)	-	-	1.05	-	-	1.04	-

Las dimensiones de d_{hkl} se encuentran reportadas en Å. ^aDistancia interplanar calculada a partir de patrones de DRX. ^bDistancia interplanar obtenida a partir de imágenes de METAR. ^cDistancia interplanar calculada a partir de patrones de DE.

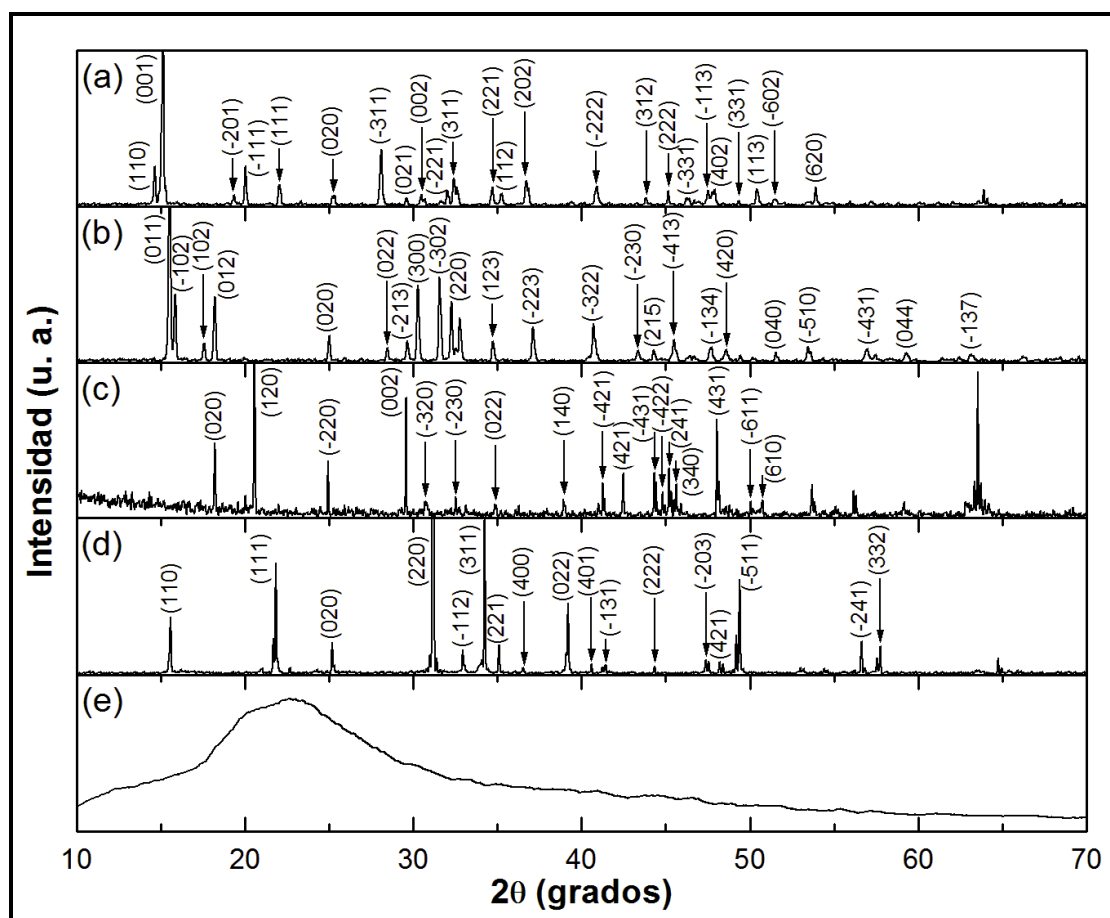


Figura 56. Patrones de DRX experimentales obtenidos para las sales inorgánicas: (a) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (c) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y (d) $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, así como para (e) la matriz de quitosán, utilizadas para la síntesis de las distintas composiciones de compósitos $\text{CHN}/\text{MFe}_2\text{O}_4$.

Cabe mencionar que, tanto en la Figura 55 como en la Tabla X se indican reflexiones que pueden ser asociadas a planos cristalinos correspondientes a las fases: óxido de cobalto (*), CoCo_2O_4 , [JCPDS 42-1467], hidróxido de cobalto (**), $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$, [JCPDS 45-0031] y de los oxihidróxidos de hierro en sus fases akaganeita (+), $\beta\text{-FeO}(\text{OH}, \text{Cl})$, [JCPDS 42-1315] y goethita (++), $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$, [JCPDS 29-0713]. Sin embargo, a pesar de que la presencia de dichas fases parece ser, en primera instancia viable, existen algunos factores importantes a considerar.

En primer lugar, según se ha reportado en otros trabajos de investigación, la obtención de la fase CoCo_2O_4 es solo posible a partir de la calcinación del óxido CoO (el cual puede ser preparado a partir de la precipitación de iones Co^{2+} desde disoluciones de sales inorgánicas) a temperaturas superiores a los $400\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósferas oxidantes [192, 193], o mediante la descomposición sales de Co(III) , tales como el hexanitrocobaltato de sodio, $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_3)_6$, a temperaturas de por lo menos $80\text{ }^\circ\text{C}$ [194].

Por otro lado, aun y cuando la obtención de las fases akaganeita y goethita es usualmente lograda a través de la hidrólisis de sales férricas o mediante la oxidación e hidrólisis de sales ferrosas, la metodología seguida para su elaboración involucra llevar a cabo dicha hidrólisis a temperaturas de entre 70 y $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante periodos de por lo menos 1 hr [139, 195, 196]. A su vez, se ha reportado la obtención de la fase goethita a través una metodología de síntesis similar a la reportada en el presente trabajo, en la cual se utiliza una plantilla polimérica para la preparación de nanopartículas del óxido maghemita [197]. La diferencia entre dicho procedimiento y el reportado en esta tesis es que la depositación de la fase cristalina en la plantilla polimérica se lleva a cabo a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de 4 horas, y además, la formación de la fase goethita ocurre hasta después de 3 ciclos de depositación. De manera análoga, la reacción de hidrólisis para la obtención de la fase $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ requiere de condiciones específicas de temperatura y tiempo [198, 199], mismas que distan de los parámetros de la síntesis llevada a cabo en el presente trabajo. En consecuencia, es poco probable que alguna de las fases discutidas anteriormente se encuentre presente en los compósitos, sin embargo, para descartar de manera formal su presencia, es necesario un estudio más detallado de las reflexiones asociadas a dichas fases, lo cual se encuentra fuera del alcance de este trabajo de tesis.

Tomado en cuenta lo anterior, la Tabla XI muestra los valores del parámetro de red calculado para las diferentes composiciones de los compósitos

CHN/CoFe₂O₄. Dichos valores fueron obtenidos a partir de las distancias interplanares estimadas experimentalmente de las reflexiones asociadas a la fase de la ferrita de cobalto (véase Tabla X). Tal como se reporta en la Tabla XI, los valores de parámetro de red obtenidos son cercanamente iguales al parámetro de red reportado en la literatura para la ferrita de cobalto, el cual es de 8.39 Å [JCPDS 22-1086]. Sin embargo, para el caso de los compósitos 5050CoF y 2575CoF es notable un incremento en su magnitud. Se ha reportado que el incremento en la magnitud del parámetro de red en nanopartículas de óxidos metálicos puede estar asociado al efecto de una presión negativa que actúa sobre sus cristales a medida que el tamaño de partícula disminuye [200-203].

El origen de la presión negativa sobre la red cristalina de las partículas de óxidos metálicos puede ser explicado como sigue. Como es bien sabido, el enlace en los óxidos metálicos es iónico y en promedio no presenta un carácter direccional. Sin embargo localmente, las interacciones entre los orbitales 3d del catión metálico y los 2p oxígeno son de naturaleza covalente [200]. Bajo esta perspectiva, si consideramos que la reducción en el tamaño de partícula origina un gran número de cationes en su superficie, cuya coordinación es inestable, es de esperarse que la orientación de electrones desapareados en sus orbitales 3d sea aproximadamente paralela entre sí y perpendicular a la superficie de la partícula [200]; en virtud de su carga, los electrones se repelerán, creando, cada uno, una presión hacia el exterior de la partícula (presión negativa), la cual incrementará el valor de equilibrio del parámetro de red [200]. Este fenómeno ha sido reportado para nanopartículas de diferentes óxidos de metálicos tales como: óxido de hierro en sus fases hematita, maghemita y magnetita [200, 203], óxido de cobre y de cesio [201], alúmina en sus fases α , δ y γ [200], y de titanato y zirconato de plomo [200-202].

Tabla XI. Parámetro de red y tamaño de cristal calculados para las distintas composiciones de compósitos CHN/CoFe₂O₄.

Compósito	Parámetro de red (Å)	Tamaño de cristal (nm)
5050CoF	8.42	3.79
2575CoF	8.41	4.64
0100CoF	8.38	10.43

Por otro lado, en la Figura 55 es visible que a medida que se incrementa el contenido en peso de la matriz de quitosán, los picos de difracción muestran un ensanchamiento, así como la presencia de un halo amorfo en un intervalo de entre 10° y 30°, el cual, como se muestra en el patrón (e) de la Figura 56, puede ser atribuido a la banda de reflexión de la matriz de quitosán. La anchura mostrada por las reflexiones en los patrones de difracción de los compósitos CHN/CoFe₂O₄ es indicativo de que el tamaño de los cristales que difractan los rayos X es comparable a su longitud de onda. Dicho fenómeno puede ser aprovechado para el cálculo del tamaño de cristal en términos del ancho de las reflexiones del patrón de DRX, utilizando para ello la ecuación de Scherrer [204]:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (85)$$

donde L es el tamaño de cristal correspondiente al volumen promedio ponderado por el peso, K el factor de Scherrer (tomado usualmente como 0.90), λ la longitud de la onda de los rayos X, β el ancho medio del pico de difracción en radianes, y θ el ángulo de Bragg en el cual encuentra el máximo del pico de difracción. El cálculo del tamaño de cristal, en este caso, fue realizado a partir del ancho medio de la reflexión asociada al plano (311). Los resultados de este cálculo son mostrados en la Tabla XI. Como se muestra en esta tabla, el tamaño de cristal disminuye sustancialmente a medida que

el contenido en peso de la matriz de quitosán aumenta. Así mismo, es notable que a medida que el tamaño de cristal disminuye, la magnitud del parámetro de red aumenta. Ambos fenómenos pudieran estar relacionados a la estabilización brindada por la matriz de quitosán, sin embargo, a fin de explicar su significado físico, se procedió al estudio de las características cristalinas y morfológicas de las partículas sintetizadas.

La morfología de las nanopartículas de ferrita de cobalto sintetizadas en el compuesto 5050CoF es mostrada en la Figura 57. En la Figura 57(a) es notable la presencia de un gran número de nanopartículas con morfología cuasi-esférica que, como se observa, se encuentran distribuidas en la matriz de quitosán. La Figura 57(b) muestra una imagen magnificada (1.6 veces aproximadamente) de la zona indicada en la Figura 57(a), en donde es apreciable la presencia de nanopartículas de tamaño uniforme, con dimensiones de entre 3 y 5 nm.

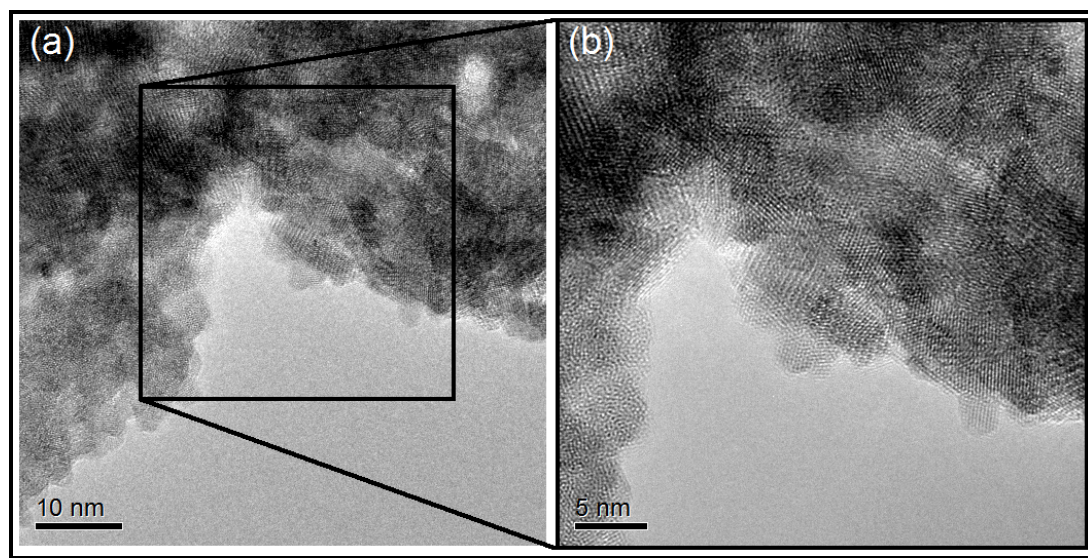


Figura 57. Imágenes de METAR del compuesto 5050CoF, obtenidas a: (a) 300 kX y (b) 500 kX de la zona indicada en (a).

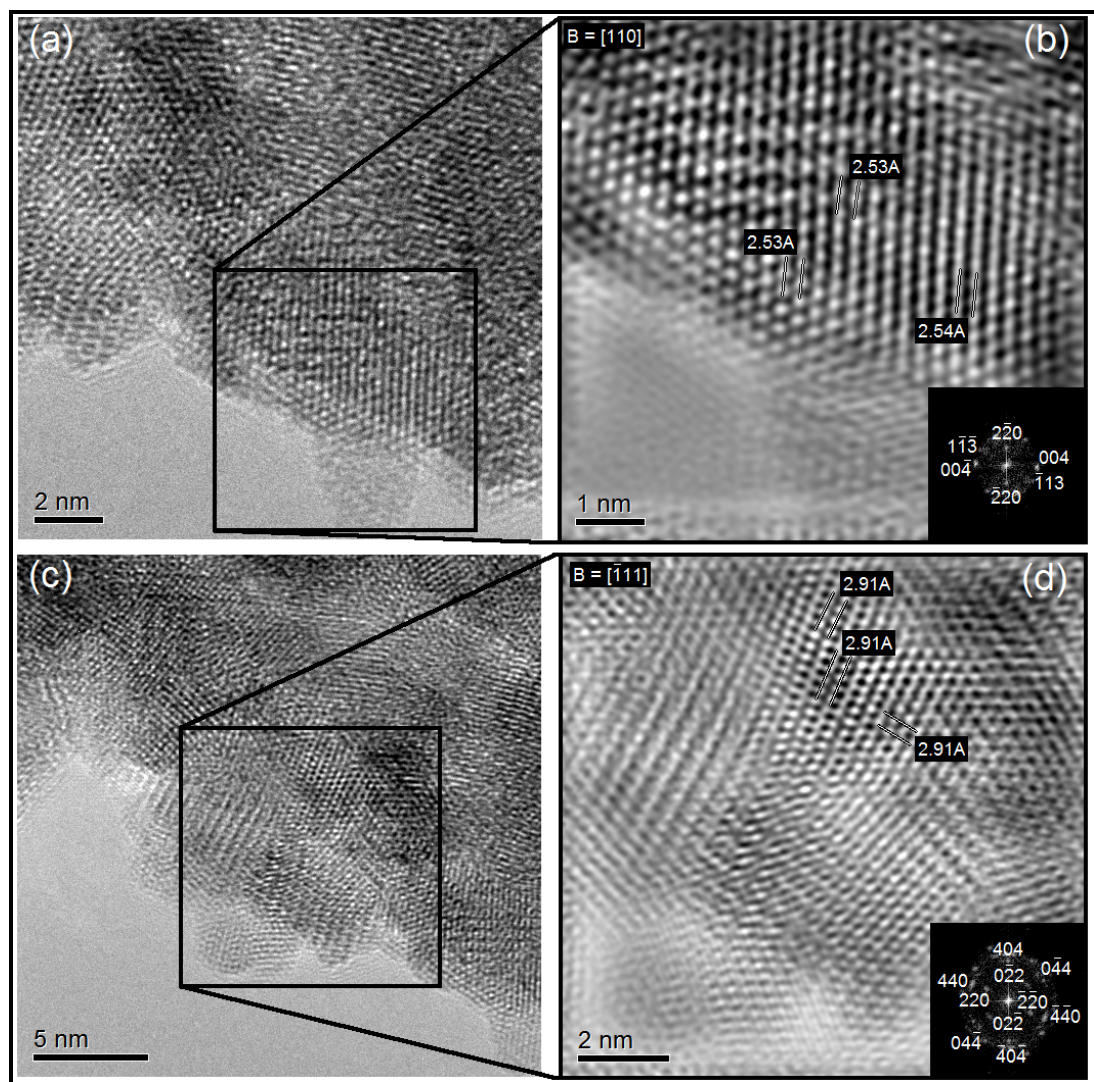


Figura 58. Imágenes de METAR obtenidas para el compuesto 5050CoF que muestran en (a) y (c) zonas seleccionadas de la Figura 58(b), que son observadas a 1200 kX y 800 kX, respectivamente. En (b) y (d) se muestran las imágenes de las zonas indicadas en (a) y (b), respectivamente, luego de ser filtradas utilizando un transformación de Fourier. Los insertos mostrados en figuras (b) y (d) corresponden, en ambos casos, a las imágenes de las zonas seleccionadas en (a) y (c), respectivamente, en el plano de Fourier. El vector B indica el eje de zona de la imagen.

Por su parte, la Figura 58 muestra imágenes a altas magnificaciones de partículas seleccionadas de la zona mostrada en la Figura 57(b). En la Figura 58(a) se muestra, a 1200 kX, la presencia de un arreglo regular de átomos siendo las esferas que lo componen, las posiciones que éstos ocupan en dicho arreglo. Este arreglo se observa de manera más clara en la

Figura 58(b), misma que corresponde a la imagen filtrada mediante una transformación de Fourier de la zona indicada en la Figura 58(a). Como se muestra, las distancias medidas entre los planos del arreglo tienen una longitud de aproximadamente 2.53 Å, por lo cual estos pueden ser asociados a planos de la familia {311} de la estructura espinela. El inserto mostrado en la Figura 58(b) corresponde a la imagen en el plano de Fourier de la zona seleccionada en la Figura 58(a). Así mismo, como lo sugieren los índices en este inserto, la dirección del haz de electrones a la cual el plano de la imagen mostrada en la Figura 58(b) es perpendicular (eje de zona), corresponde a la dirección cristalina $\mathbf{B} = [110]$ de la estructura espinela asociada a la ferrita de cobalto. De manera análoga, en la Figura 58(c) se muestra, a 800 kX, el arreglo cristalino de las partículas observadas en la Figura 57(b). En este caso, la medición de las distancias entre planos en la imagen filtrada, de la zona indicada en la Figura 58(c), corresponden a distancias interplanares de la familia de planos {220} [véase Figura 59(d)]. Así mismo, tal como lo indica el inserto en la Figura 59(d), el eje de zona de esta imagen es $\mathbf{B} = [-111]$.

De igual manera, la morfología de las partículas sintetizadas en el compuesto 2575CoF es mostrada en la Figura 59. Tal como se observa, la morfología observada en las partículas de este compuesto, al igual que para el caso del 5050CoF, es cuasi-esférica, lo cual indica que el aumento en la concentración de partículas de ferrita de cobalto no modifica su forma. La Figura 59(a) muestra un cúmulo de partículas adheridos a la matriz de quitosán, cuyo tamaño es de aproximadamente 5 nm. Así mismo, la imagen filtrada de la zona seleccionada en la Figura 59(a), mostrada en la Figura 59(b), muestra de manera clara un arreglo regular de sitios atómicos, con separación interplanar de aproximadamente 4.94 Å. Este espaciamiento entre planos se encuentra en concordancia con el reportado para la familia {111} (véase Tabla X). En este caso, el eje de zona de la imagen mostrada en la Figura 59(b), tal como lo sugiere los índices del inserto en esta figura, es el $\mathbf{B} = [001]$.

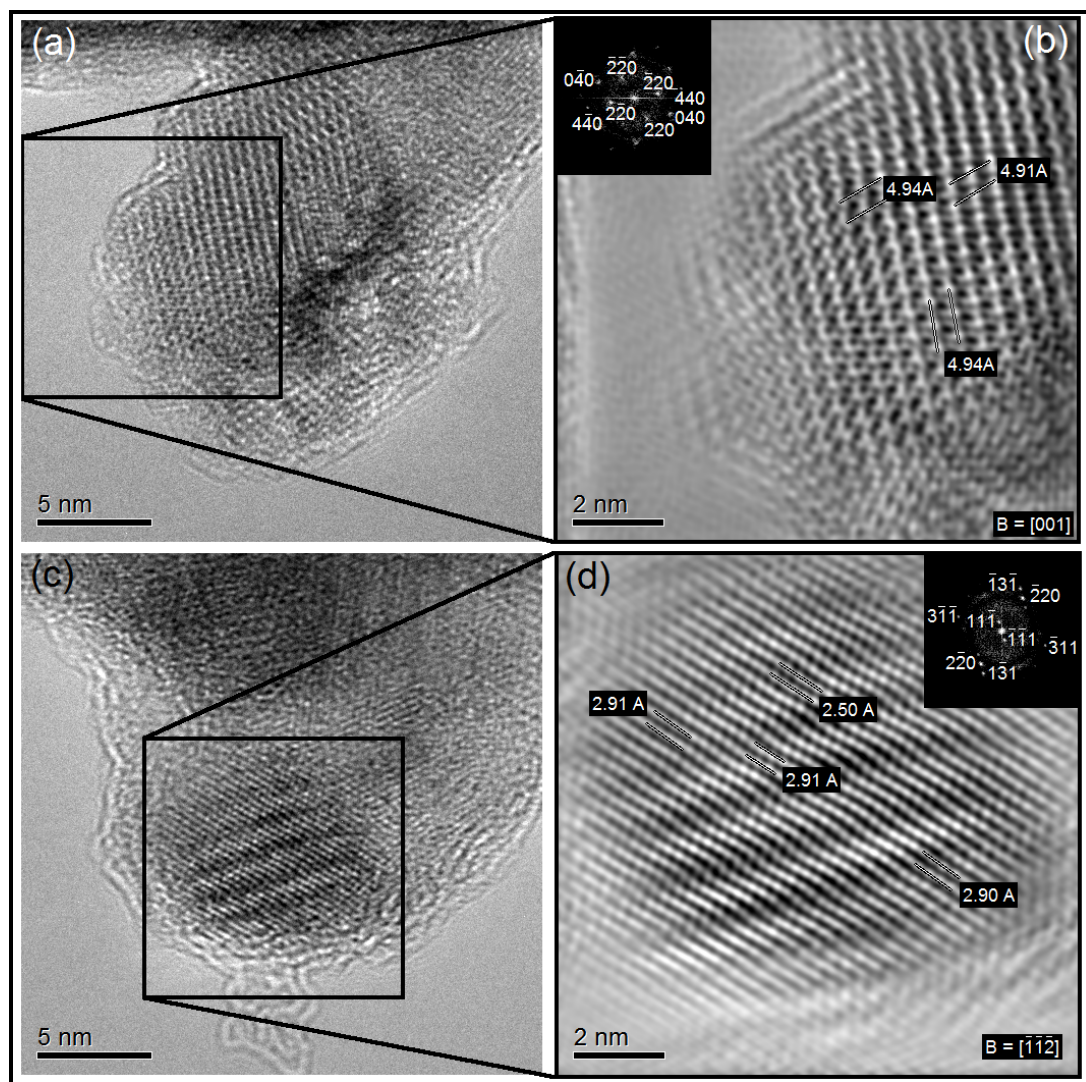


Figura 59. Imágenes de METAR que muestran en (a) y (c) nanopartículas en el compuesto 2575CoF, observadas a 800 kX. En (b) y (d) se muestran las imágenes de las zonas indicadas en (a) y (b), respectivamente, luego de ser filtradas utilizando una transformación de Fourier. Los insertos mostrados en figuras (b) y (d) corresponden, en ambos casos, a las imágenes de las zonas seleccionadas en (a) y (c), respectivamente, en el plano de Fourier. El vector B indicado es el eje de zona de la imagen.

Por su parte, la Figura 59(c) muestra una imagen, a 800 kX, de una nanopartícula de aproximadamente 9 nm. En este caso, las mediciones realizadas sobre la imagen filtrada de la zona indicada en esta figura, muestra el espaciamiento interplanar correspondiente a la familia de planos $\{220\}$ y $\{311\}$ [véase Figura 59(d)]. El eje de zona del plano de esta imagen

es el $\mathbf{B} = [-1-1-2]$. Las distancias interplanares medidas en las imágenes de la Figura 59 son comparadas con las reportadas en la Tabla X.

Como lo sugiere el estudio de las características cristalinas de las nanopartículas de ferrita de cobalto, realizado a los compósitos CHN/CoFe₂O₄, éstas presentan un arreglo regular de planos cristalinos, mismo que no muestra ninguna interrupción asociada a defectos cristalinos (ej. límites de grano). Por lo tanto, es posible asegurar que las nanopartículas sintetizadas son mono-cristalinas, y en consecuencia su tamaño es proporcional al tamaño de sus dominios cristalinos (tamaño de cristal). Desde esta perspectiva, tanto la variación observada del tamaño de cristal en función del contenido en peso de quitosán, así como el incremento del parámetro de red como función de la reducción del tamaño de cristal, pueden ser físicamente explicados.

Considerando la metodología de síntesis empleada en este trabajo de investigación, el tamaño de partícula es controlado principalmente por dos factores: 1) la concentración de reactivos y 2) el efecto estérico del medio de estabilización, brindado por los sitios intermoleculares usados para la nucleación de partículas. Por lo tanto, si la concentración de reactivos es controlada a fin de obtener compósitos con un determinado contenido en peso de nanopartículas de ferrita de cobalto, las dimensiones finales de dichas partículas serán restringidas al tamaño del sitio intermolecular en el que crecen [205].

En consecuencia, es posible indicar que la estabilización brindada por la matriz de quitosán controla considerablemente los tamaños de las partículas de ferrita de cobalto sintetizadas, lo cual es observado en la Tabla XI a manera de una disminución del tamaño de cristal en función al incremento del contenido en peso de dicha matriz. Así mismo, en virtud de la disminución del tamaño de partícula, el incremento en la magnitud del

parámetro de red (véase tabla XI), pudiera estar asociado al efecto de una presión negativa que actúa sobre la red cristalina de las partículas del óxido espinela CoFe_2O_4 , tal como se sugiere en los trabajos de investigación anteriormente citados.

Finalmente, la Figura 60 muestra los patrones de difracción obtenidos para los compósitos 2575CoF y 5050CoF. La Figura 60(a) muestra el patrón de DE de una zona del compósito 2575CoF, en donde es posible observar las reflexiones de planos correspondientes a las familias $\{220\}$, $\{311\}$, $\{511\}$ y $\{440\}$ de la estructura espinela de la ferrita de cobalto. Así mismo, la Figura 60(b) muestra el patrón de difracción obtenido para el compósito 5050CoF, en donde se observan las reflexiones asociadas a las familias de planos $\{422\}$, $\{511\}$ y $\{440\}$. La magnitud del espaciamiento interplanar estimado a partir de ambos patrones de DE, es mostrado y comparado con el espaciamiento reportado en la Tabla X.

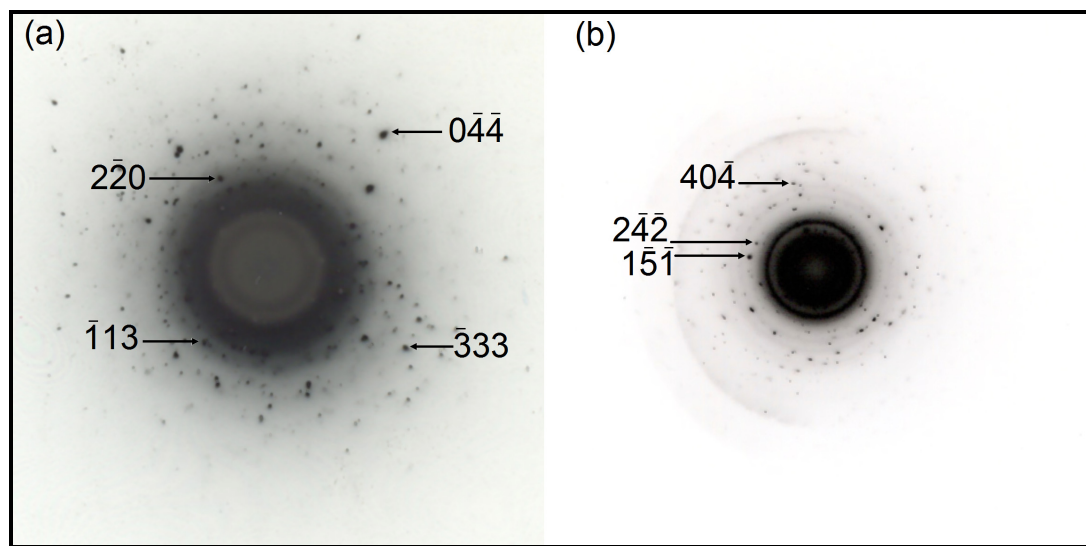


Figura 60. Patrones de DE de zonas seleccionadas de los compósitos: (a) 2575CoF y (b) 5050CoF.

Cabe señalar, que tal como lo muestran los resultados obtenidos por METAR, no existe evidencia de la presencia de otra fase diferente a la espinela correspondiente a la ferrita de cobalto, lo cual refuerza la idea de

que las nanopartículas obtenidas en los compósitos CHN/CoFe₂O₄ están compuestas de una fase pura de CoFe₂O₄.

5.2.2. Compósitos CHN/MnFe₂O₄

Los patrones de DRX obtenidos para los compósitos CHN/MnFe₂O₄ son mostrados en la Figura 61. Como se muestra en esta figura, las reflexiones observadas en cada compósito son consistentes con las asociadas a planos cristalinos de la estructura espinela de la ferrita de manganeso [JCPDS 10-0319]. La Tabla XII muestra las distancias interplanares calculadas a partir de estas reflexiones, las cuales, además, son comparadas con las reportadas para la fase MnFe₂O₄. Así mismo, tal como se indicó para el caso de los compósitos CHN/CoFe₂O₄, la Figura 61 no muestra traza alguna de cloruros férrico y manganeso (véase Figura 56).

No obstante, en cada uno de los patrones reportados en esta figura, existen reflexiones que pudieran ser asociadas a planos cristalinos de las fases de oxihidróxido de manganeso en su fase groutita (⁺), α -MnO(OH), [JCPDS 88-0648] y de hierro, en su fase goethita ([†]), α -FeO(OH), [JCPDS 29-0713]. Sin embargo, la existencia de la fase goethita, tal como se discutió para el caso de los compósitos CHN/CoFe₂O₄, es poco probable, dado que su obtención requiere de reacciones de hidrólisis bajo condiciones muy distintas a las utilizadas en el presente trabajo.

Por su parte, tal como se reporta en la literatura, la obtención de la fase groutita es normalmente lograda a partir de la hidratación de óxidos de manganeso, tales como la hausmanita, Mn₃O₄, y bixbyita, α -Mn₂O₃, a través de su tratamiento térmico a altas temperaturas en atmósferas húmedas [206, 207], o a partir de la oxidación de hidróxidos de manganeso, Mn(OH)₂, obtenidos mediante la hidrólisis de sales de Mn(II), como el nitrato manganeso, a pH controlados [208]. Sin embargo, aun y cuando las

condiciones en las que estas fases son obtenidas distan de las empleadas para la síntesis de los compósitos CHN/MnFe₂O₄, tal como se observa en la Figura 61, las reflexiones asociadas a sus planos cristalinos son evidentes en el patrón de DRX correspondiente a la composición 0100MnF. Por tanto, no es posible descartar de manera precisa la presencia de las fases goethita y groutita en los compósitos CHN/MnFe₂O₄, o cuando menos no, en el caso de la composición 0100MnF.

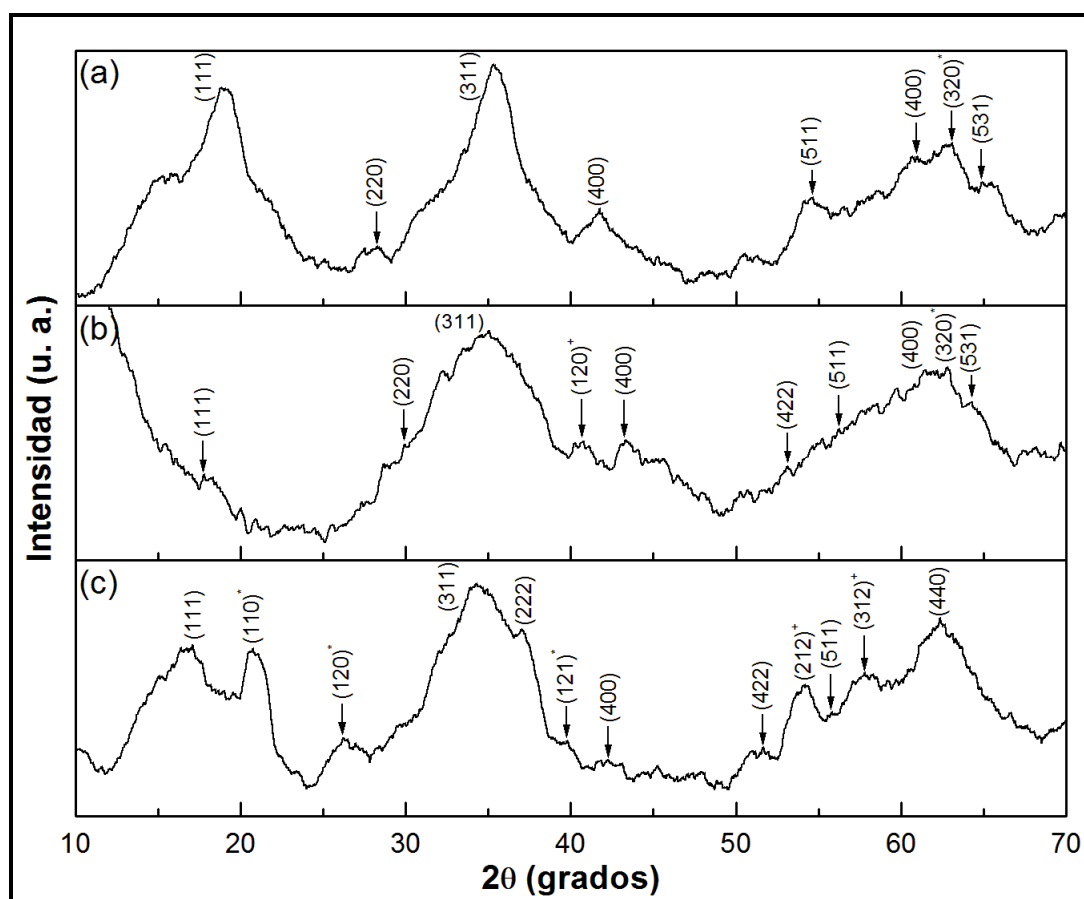


Figura 61. Patrones de DRX experimentales obtenidos para las distintas composiciones de los compósitos CHN/MnFe₂O₄: (a) 5050MnF, (b) 2575MnF y (c) 0100MnF.

La Tabla XIII muestra los valores del parámetro de red calculados para las diferentes composiciones de compósitos CHN/MnFe₂O₄; el parámetro de red reportado en esta tabla fue obtenidos a partir de las reflexiones asociadas a

la fase de ferrita de manganeso (véase Tabla XII). Tal como se observa en la Tabla XIII, los valores de parámetro de red obtenidos son cercanamente iguales al parámetro de red reportado en la literatura para la ferrita de manganeso, el cual es de 8.50 Å [JCPDS 10-0319]. Este resultado, al igual que en el caso de los compósitos CHN/CoFe₂O₄, podría estar relacionado a la disminución en el tamaño de las partícula. A fin de confirmar esta hipótesis, primeramente se procedió al calculo del tamaño de cristal, a partir de la evaluación de la ecuación (85), considerando las características mostradas por la reflexión asociada al plano (311) de la ferrita de manganeso.

Como se muestra en la Tabla XIII, la magnitud del parámetro de red aumenta en virtud de la disminución en el tamaño de cristal, lo cual pudiera estar relacionado al efecto de una presión negativa sobre la red cristalina de las partículas. Sin embargo, como se observa en la Tabla XIII, el incremento en el valor del parámetro de red no parece ser solamente función de la disminución del tamaño de cristal; en adición al efecto de la presión negativa sobre la red cristalina de las partículas, se debe considerar el efecto correspondiente a fallas en el empaquetamiento de los aniones de oxígeno en la red de la espinela.

Como se expuso en el apartado 2.2.4, los sitios tetraédricos son demasiado pequeños para el acomodo de cationes Fe³⁺, por lo cual los aniones de oxígeno deben moverse ligeramente para que éstos quepan. Esta deformación en el empaquetamiento de los aniones provoca que los sitios octaédricos, ocupados por cationes Mn²⁺ y Fe³⁺, se estrechen, idealmente en la misma medida en que los octaédricos se expanden. Sin embargo, si consideramos el efecto inherente a la reducción en el tamaño de cristal, que pudiera estar relacionado a la reducción en el tamaño de partícula, es posible elucidar que la contracción y expansión de los sitios intersticiales pudiera no

ser exactamente en la misma proporción, provocando un incremento en la magnitud promedio del parámetro de red de la espinela.

Tabla XII. Distancias interplanares obtenidas experimentalmente mediante las técnicas de DRX y METAR, para las diferentes composiciones de los compósitos CHN/MnFe₂O₄.

d_{hkl}	Plano	Experimental			
		5050MnF		2575MnF	0100MnF
		d_{hkl}^a	d_{hkl}^b	d_{hkl}^a	d_{hkl}^a
4.91	(111)	4.72	-	4.98	5.18
4.18	(110)*	-	-	-	4.28
3.38	(120)*	-	-	-	3.40
3.01	(220)	3.15	3.03	2.98	-
2.56	(311)	2.54	2.50	2.56	2.61
2.23	(102) ⁺	-	-	2.21	-
2.45	(222)	-	-	-	2.43
2.25	(121)*	-	-	-	2.26
2.12	(400)	2.16	-	2.10	2.14
1.73	(422)	-	-	1.72	1.77
1.64	(511)	1.68	-	1.66	1.65
1.69	(212) ⁺	-	-	-	1.69
1.60	(312) ⁺	-	-	-	1.59
1.50	(440)	1.52	-	1.51	1.50
1.47	(320)*	1.47	-	1.48	-
1.44	(531)	1.44	-	1.45	-

Las dimensiones de d_{hkl} se encuentran reportadas en Å. ^aDistancia interplanar calculada a partir de patrones de DRX. ^bDistancia interplanar obtenida a partir de imágenes de METAR.

Tabla XIII. Parámetro de red y tamaño de cristal calculados para las distintas composiciones de compósitos CHN/MnFe₂O₄.

Compósito	Parámetro de red (Å)	Tamaño de cristal (nm)
5050MnF	8.57	2.22
2575MnF	8.51	1.02
0100MnF	8.60	1.33

No obstante, a fin de asociar el efecto de la presión negativa y de la reducción del tamaño de los dominios cristalinos, a la disminución en el tamaño de partícula, es necesario corroborar que estas dos últimas cantidades son proporcionales. En virtud de ello, se procedió al estudio de las características cristalinas y morfológicas de los compósitos CHN/MnFe₂O₄.

La morfología de las nanopartículas de ferrita de manganeso es mostrada en la Figura 62. La Figura 62(a) muestra un gran número de nanopartículas del compósito 5050MnF que denotan una morfología cuasi-esféricas, cuyos tamaños oscilan entre 2 y 5 nm, y que se hallan dispuestas en la matriz de quitosán. Así mismo, en la Figura 62(b) se observa otra zona de este mismo compósito, en donde se aprecia con más claridad la disposición y morfología de las nanopartículas estabilizadas en la matriz, con tamaños de aproximadamente 4 nm.

La Figura 63(a) muestra una imagen a altas magnificación (1000 kX) de una zona seleccionada del compósito 5050MnF, en donde se observan 4 nanopartículas de aproximadamente 4 nm. Así mismo, en esta figura es distinguible un arreglo de puntos de red correspondiente a posiciones atómicas, el cual, como lo sugiere la imagen filtrada de la zona indicada en la Figura 63(a) [véase Figura 63(b)], corresponde a la estructura espinela de la ferrita de manganeso. La Figura 63(b), muestra las mediciones del

espaciamiento interatómico realizadas en las partículas, el cual corresponde a distancias entre planos asociados a las familias $\{220\}$ y $\{311\}$. Como lo sugiere la imagen en el plano de Fourier, mostrada por el inserto en la Figura 64(b), el eje de zona de esta imagen es $\mathbf{B} = [100]$. Las distancias interplanares medidas en la Figura 63(b) son comparadas con las reportadas en la Tabla XII.

Como lo muestran en las imágenes de METAR, el arreglo cristalino al interior de las partículas del compuesto 5050MnF es bastante regular y no muestra interrupciones en su periodicidad. En virtud de esta observación es posible indicar que las nanopartículas sintetizadas en este compuesto son monocristalinas, y en consecuencia el tamaño de sus dominios cristalinos es proporcional al tamaño de partícula. Más aún, siguiendo el mismo razonamiento empleado en la sección 5.2.1 acerca de la nucleación y crecimiento de las partículas, es posible extender la anterior observación a las partículas del compuesto 2575MnF.

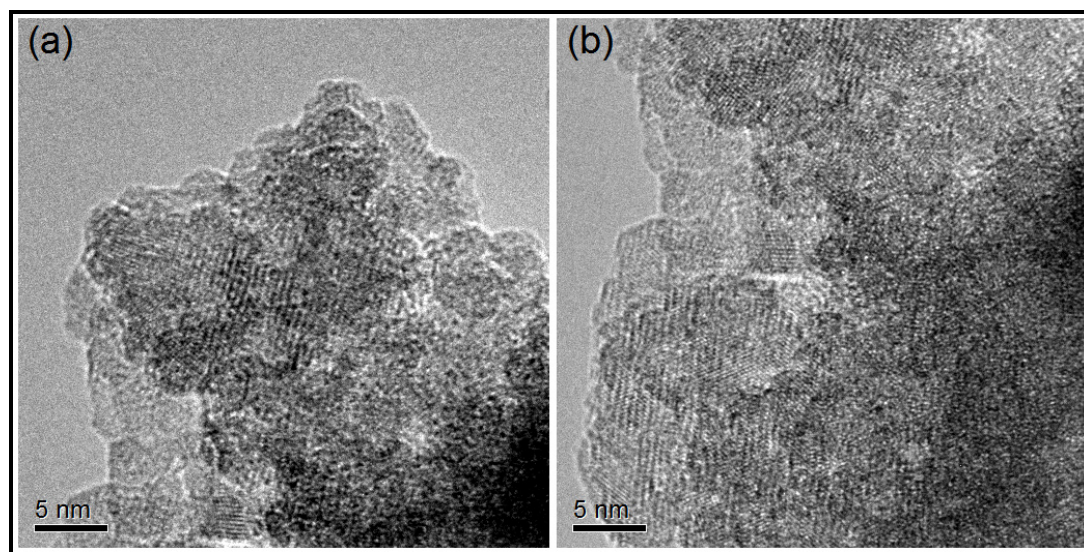


Figura 62. Imágenes de METAR obtenidas a 500 kX para el compuesto 5050MnF.

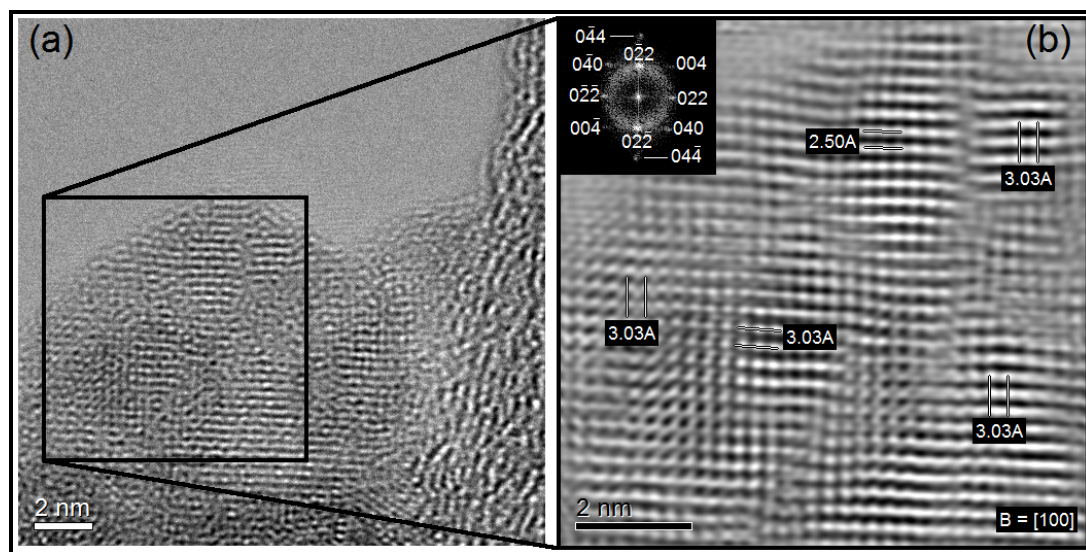


Figura 63. Imágenes de METAR que muestran en (a) nanopartículas del compuesto 5050MnF observadas a 1000 kX, y en (b) la imagen de la zona indicada en (a) luego de ser filtrada utilizando una transformación de Fourier. El inserto en (b) corresponde a la imagen de la zona seleccionada en (a) en el plano de Fourier. El vector B indica eje de zona de la imagen.

En virtud de estos resultados, es posible indicar que la variación del parámetro de red es el resultado de las contribuciones tanto de una presión negativa que actúa sobre la red cristalina de las partículas, así como de la distorsión de dicha red por la reducción del tamaño de cristal, asociados ambos a la disminución del tamaño de partícula.

5.2.3. Compósitos CHN/MgFe₂O₄

La Figura 64 muestra los patrones de DRX obtenidos para los compósitos CHN/MgFe₂O₄. Como se muestra, las reflexiones observadas en cada composición son consistentes con las reportadas para planos cristalinos de la ferrita magnesio [JCPDS 36-0398]. Además, como se observa en esta figura, los patrones de DRX obtenidos no muestran ninguna reflexión asociada a cristales de las sales utilizadas para la su síntesis (véase Figura 56).

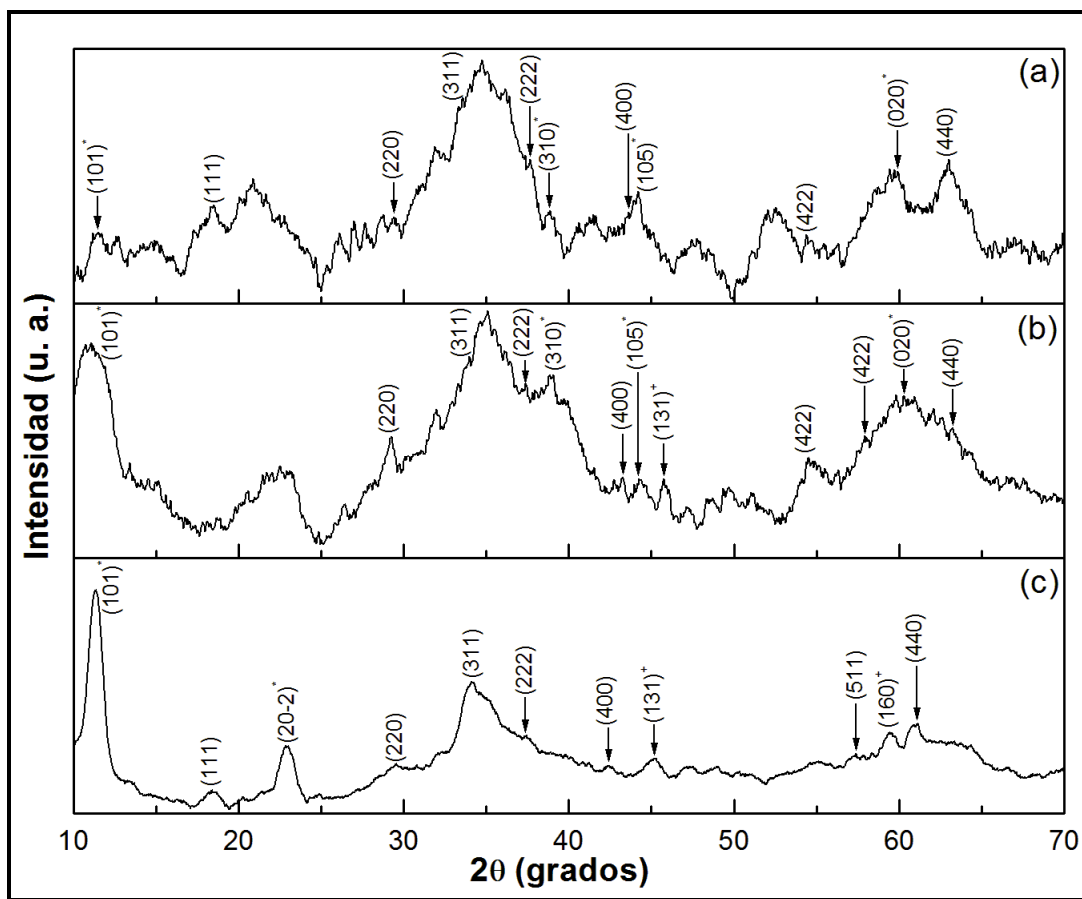


Figura 64. Patrones de DRX experimentales obtenidos para las distintas composiciones de los compósitos CHN/MgFe₂O₄: (a) 5050MgF, (b) 2575MgF y (c) 0100MgF.

La Tabla XIV muestra las distancias interplanares asociadas a las reflexiones de los patrones de DRX mostrados en la Figura 64; en esta tabla, las distancias interplanares calculadas son comparadas con las reportadas para los planos de la ferrita de magnesio. No obstante, como se muestra en la Figura 64, los patrones de DRX experimentales muestran reflexiones que pudieran ser asociadas a las fases de oxi-hidróxido de hierro akaganeita (*) [JCPDS 42-1315] y goethita (+) [JCPDS 29-0713]. Sin embargo, tal como se indicó en la sección 5.2.1, la existencia de dichas fases en los compósitos CHN/MgFe₂O₄ es poco probable, mas no puede ser del todo descartada en el caso de la composición 0100MgF, en cuyo patrón de DRX son notables las reflexiones asociadas a los planos (101) y (2-20) de la fase akaganeita.

Tabla XIV. Distancias interplanares obtenidas experimentalmente mediante las técnicas de XRD y METAR, para las diferentes composiciones de los compósitos CHN/MgFe₂O₄.

d_{hkl}	Plano	Experimental			
		5050MgF		2575MgF	0100MgF
		d_{hkl}^a	d_{hkl}^b	d_{hkl}^a	d_{hkl}^a
7.47	(101)*	7.69	-	7.97	7.78
3.74	(20 $\bar{2}$)*	-	-	-	3.86
4.85	(111)	4.79	-	-	-
2.97	(220)	3.04	-	3.05	3.02
2.53	(311)	2.58	2.53	2.56	2.63
2.42	(222)	2.39	2.42	2.41	2.40
2.30	(310)*	2.32	-	2.32	-
2.10	(400)	2.07	-	2.10	2.13
2.06	(105)*	2.05	-	2.05	-
2.01	(131) ⁺	-	-	1.98	2.01
1.71	(422)	1.69	-	1.68	-
1.61	(511)	-	-	1.59	1.61
1.56	(160) ⁺	-	-	-	1.55
1.52	(020)*	1.54	-	1.53	-
1.48	(440)	1.47	-	1.47	-

Las dimensiones de d_{hkl} se encuentran reportadas en Å. ^aDistancia interplanar calculada a partir de patrones de XRD. ^bDistancia interplanar obtenida a partir de imágenes de HRTEM.

Así mismo, en los patrones de XRD de los compósitos 2575MgF y 5050MgF, la presencia del halo amorfo correspondiente al quitosán, en un rango de entre 20° y 30° (véase Figura 57), dificulta la observación de la reflexión asociada al plano (20-2) de la fase akaganeita, mas no así para el caso de la reflexión del plano (101), la cual disminuye en intensidad a medida que la concentración de ferrita de magnesio disminuye.

Tabla XV. Parámetro de red y tamaño de cristal calculados para las distintas composiciones de compósitos CHN/MgFe₂O₄.

Compósito	Parámetro de red (Å)	Tamaño de cristal (nm)
5050MgF	8.37	1.34
2575MgF	8.37	1.11
0100MgF	8.48	2.68

La Tabla XV muestra el parámetro de red calculado para los compósitos CHN/MgFe₂O₄. Como se muestra, los valores de parámetro de red son, en todos los casos, cercanos al reportado para la ferrita de magnesio, el cual es de 8.38 Å [JCPDS 36-0398]. Sin embargo, para el caso de la composición 0100MgF, la magnitud del parámetro de red es mayor a la reportada. Tal como se ha indicado previamente, este fenómeno puede ser atribuido al efecto de una presión negativa que actúa sobre la red cristalina de las partículas, la cual es producto de la repulsión entre cationes en su superficie (véase sección 5.2.1.). No obstante, en virtud del tamaño de cristal obtenido para los compósitos CHN/MgFe₂O₄ (véase Tabla XV), no es posible elucidar una relación entre el incremento del parámetro de red y el tamaño de cristal, como en las secciones anteriores, ya que para tamaños de cristal tan pequeños como los estimados para los compósitos 5050MgF y 2575MgF, la magnitud del parámetro de red es prácticamente igual al reportado en la literatura. El tamaño de cristal fue calculado considerando el ancho medio de la reflexión correspondiente al plano (311) de la ferrita de magnesio.

La Figura 65 muestra la morfología de nanopartículas del compósito 5050MgF, con tamaños de entre 10 y 26 nm, la cual es cuasi-esférica. La Figura 65(a) muestra una nanopartícula de 19 nm observada a 800 kX; en esta figura es notable el ordenamiento atómico al interior de la nanopartícula, la cual, como se observa, se encuentra adherida a una zona que no presenta una cristalinidad de largo alcance. En virtud de esta característica, dicha

zona pudiera ser descrita como una porción de la matriz de quitosán en la que la nanopartícula se encuentra embebida. Las figuras 65(b) y 65(c) muestran de manera más clara la estabilización brindada por la matriz de quitosán, mostrando nanopartículas de entre 9 nm y 10 nm de diámetro, respectivamente, embebidas completamente en la matriz de quitosán.

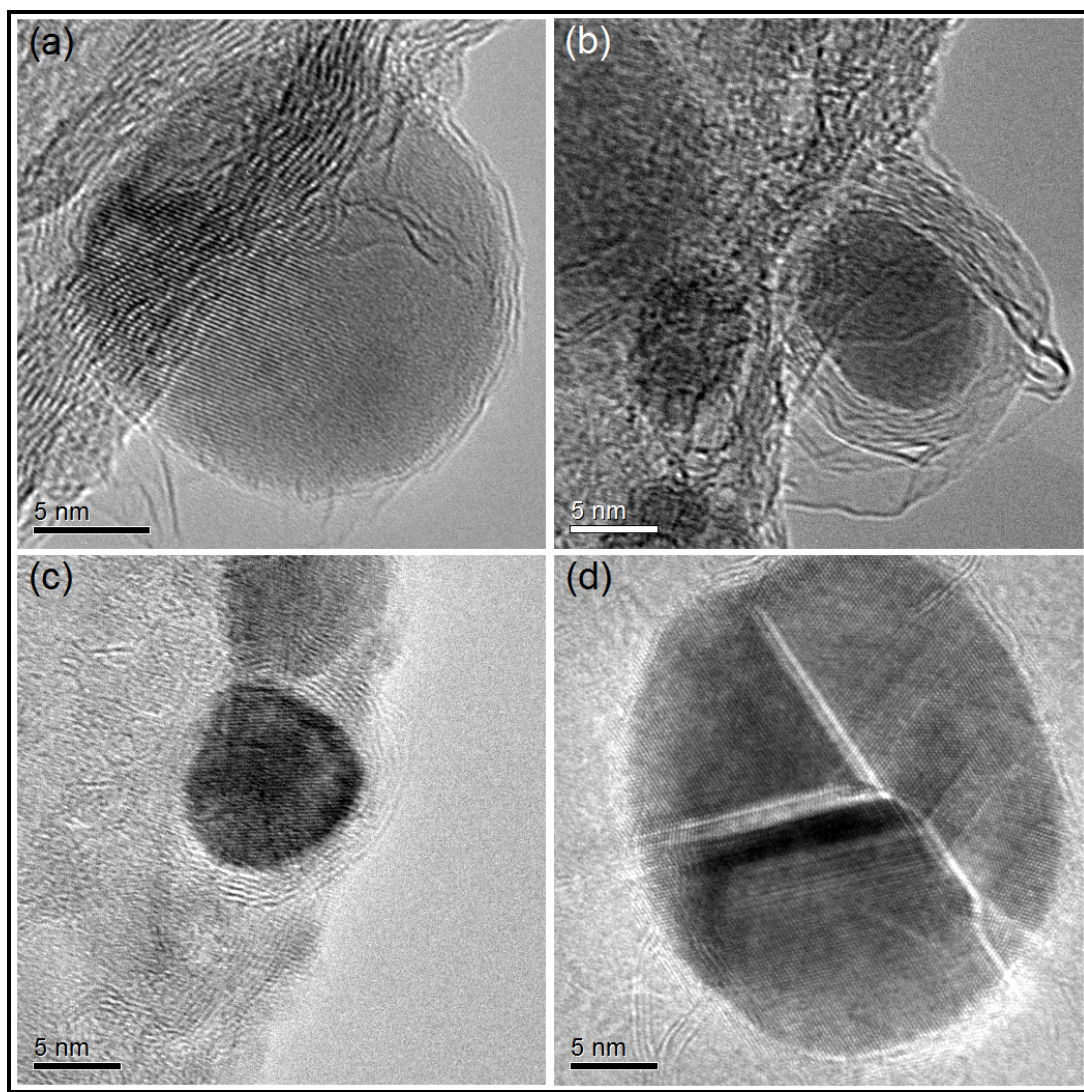


Figura 65. Imágenes de METAR que muestran diferentes nanopartículas del compuesto 5050MgF, observadas a: (a) 800 kX y (b), (c) y (d) a 600 kX.

Así mismo, la Figura 65(d) muestra una nanopartícula de 26 nm, en la cual es notable la presencia de una imperfección en su interior. A primera vista esta imperfección pareciera estar relacionada a defectos cristalinos tales como límites de grano o maclas. Sin embargo, considerando el tamaño de la partícula, así como el alcance de esta imperfección sobre el ordenamiento cristalino, difícilmente pudiera ser explicada como alguno de los defectos antes mencionado.

La Figura 66(a) muestra una imagen a 1200 kX de una zona hacia el centro de la nanopartícula mostrada en la Figura 65(d). En esta figura se aprecia de una manera clara que la imperfección antes citada no altera el orden a largo alcance del arreglo cristalino de la partícula. Más aún, como se muestra en la imagen filtrada de la zona indicada en la Figura 66(a), el orden cristalino no presenta ninguna interrupción, aun a través de esta imperfección [véase Figura 66(b)], en virtud de que, como lo sugieren las mediciones del espaciamiento entre planos atómicos, la magnitud medida corresponde a la distancia entre planos de la familia {311} de la estructura espinela de la ferrita de magnesio. Así mismo, como lo indica el inserto en la Figura 66(b) el eje de zona de esta imagen es el $\mathbf{B} = [1-1-2]$.

Sin embargo, las reflexiones dobles mostradas en la imagen de la transformada de Fourier de la zona seleccionada en la Figura 66(a) [véase el inserto en la Figura 66(b)], sugieren que el orden cristalino mostrado en la zona de la imperfección pertenece a un plano que se encuentra a una diferente altura con respecto al plano de la partícula, aun y cuando el orden atómico permanece constante a través de ella. Es por tanto que esta imperfección puede ser entendida como un defecto en la partícula, que pudiera estar relacionado a una deformación a lo largo del eje perpendicular al plano de la imagen (doblez). Las distancias interplanares medidas en la Figura 66(b) son comparadas con las reportadas para la estructura espinela de la ferrita de magnesio en la Tabla XIV.

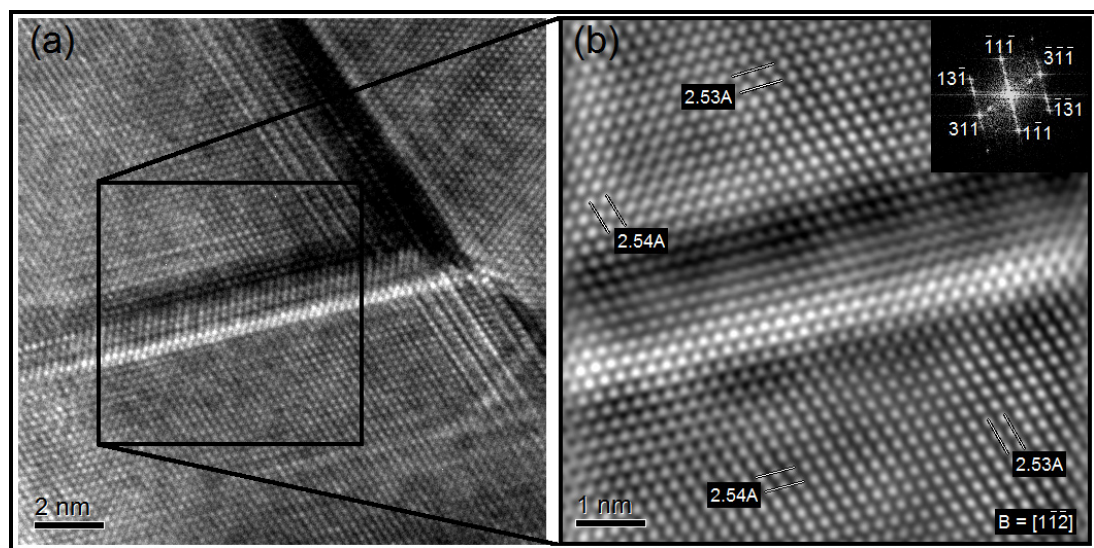


Figura 66. Imágenes de METAR que muestran en (a) una zona hacia el centro de la nanopartícula mostrada en la Figura 66(d), la cual es observada a 1200 kX, y en (b) la imagen de la zona seleccionada en (a) luego de ser filtrada utilizando una transformación de Fourier. El inserto en (b) corresponde a la imagen de la zona seleccionada en (a) en el plano de Fourier. El vector \mathbf{B} indica eje de zona de la imagen.

La Figura 67 muestra imágenes, a altas magnificaciones (800 kX), de nanopartículas del compuesto 5050MgF. La Figura 67(a) muestra una partícula de 15 nm, en cuyo interior es notable un arreglo atómico regular. A su vez, la Figura 67(b) muestra la imagen filtrada de la zona indicada en la Figura 67(a), en donde se aprecia que dicho arreglo corresponde a planos atómicos de la familia $\{222\}$, siendo las distancias entre planos, medidas y mostradas en esta figura, aproximadamente iguales a la reportada en la literatura (2.42 Å) [JCPDS 36-0398]. Tal como lo sugiere su correspondiente transformada de Fourier [véase el inserto en la Figura 67(a)], el eje de zona de esta imagen es el $\mathbf{B} = [101]$.

Por su parte, la Figura 67(c) muestra, a 800 kX, una nanopartícula de aproximadamente 12 nm, en la cual es también distinguible un orden cristalino regular. Dicho arreglo es mostrado de una manera más clara en la Figura 67(d), la cual corresponde a la imagen filtrada de la zona seleccionada en la Figura 67(c). De las mediciones realizadas al

espaciamiento entre planos atómicos, es posible atribuir el orden cristalino observado en esta figura a planos correspondientes a la familia $\{311\}$, ya que las distancias interplanares medidas son aproximadamente iguales a la reportada en la literatura (2.53 Å) [JCPDS 36-0398]. Así mismo, como lo sugiere el inserto de la Figura 66(c), el eje de zona de la imagen mostrada en la Figura 66(d) corresponde a la dirección cristalina $\mathbf{B} = [101]$.

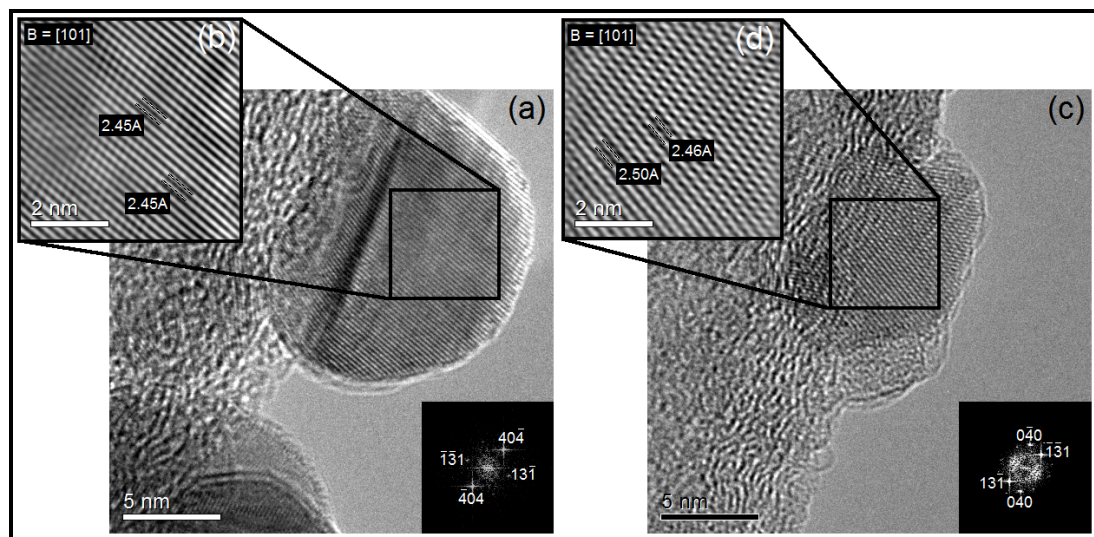


Figura 67. Imágenes de METAR que muestran en (a) y (b) nanopartículas del compuesto 5050MgF, y en (c) y (d) las imágenes filtradas, respectivamente, de las zonas seleccionada en cada caso. El inserto en (a) y (b) corresponde a la imagen en el plano de Fourier de la zona seleccionada en cada caso. El vector \mathbf{B} indica eje de zona de la imagen.

5.3. Interacciones CHN - MFe_2O_4

5.3.1. Compósitos CHN/ CoFe_2O_4

La Figura 68 muestra el espectro de IR correspondiente a la matriz de quitosán utilizada para la síntesis *in situ* de las nanopartículas de MFe_2O_4 en el presente trabajo de tesis. De acuerdo a la literatura consultada, las bandas que son señaladas en este espectro pueden ser atribuidas a los siguientes fenómenos [151, 154, 182, 209, 210]: la banda a 3439 cm^{-1} corresponde a

los estiramientos simétrico y asimétrico de los grupos funcionales hidroxilo (-OH) del CHN; las bandas que aparecen a 2920 cm^{-1} y 2865 cm^{-1} ocurren debido a los estiramientos simétrico y asimétrico del enlace C-H en CH y CH_2 ; la banda a 1631 cm^{-1} es atribuida al estiramiento de $-\text{NH}_2$ (amida primaria); la banda a 1381 cm^{-1} corresponde a la flexión simétrica de C-H en CHOH; las bandas a 1323 cm^{-1} y 769 cm^{-1} se encuentran relacionadas al estiramiento de C-N (amina ternaria); y finalmente, la banda a 1069 cm^{-1} corresponde al estiramiento de C-O en COC.

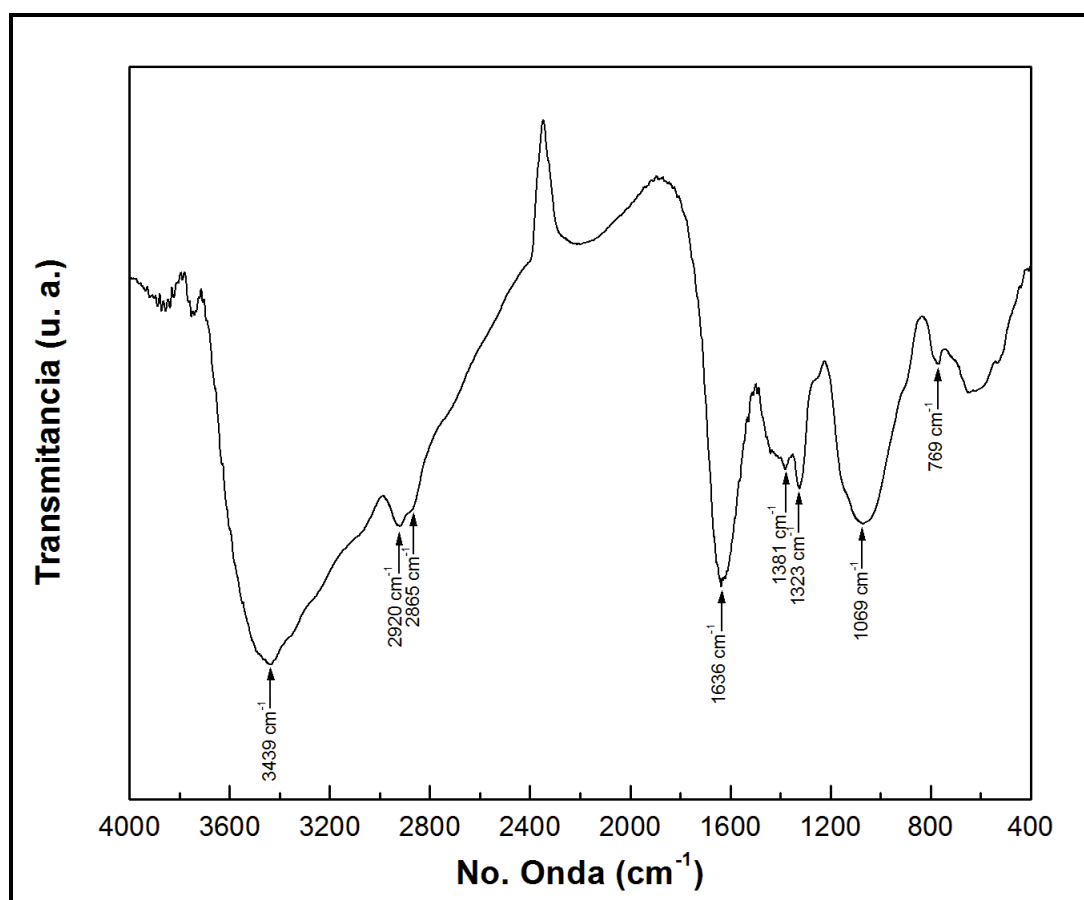


Figura 68. Espectro de IR de la matriz de CHN utilizada en este trabajo de investigación.

Los espectros obtenidos de los compósitos CHN/CoFe₂O₄ son mostrados en la Figura 69. En los espectros (a) y (b), correspondientes a los compósitos 5050CoF y 2575CoF, respectivamente, es notable la presencia de las bandas asociadas al CHN, así como la banda, a 600 cm⁻¹, relacionada a la deformación del enlace M-O (M = Fe, Co, Mn o Mg) en sitios octaédricos y tetraédricos [83, 129, 160]. Así mismo, se aprecia un marcado corrimiento de la banda correspondiente a la amida I, de 1636 cm⁻¹ a 1618 cm⁻¹, de la relacionada a la amida III, de 1323 cm⁻¹ a 1319 cm⁻¹, y de la asociada al estiramiento de grupos hidroxilo, de 3439 cm⁻¹ a 3414 cm⁻¹. Se ha reportado que estos corrimientos pueden estar relacionados a la adhesión de las cadenas de CHN a la superficie de las partículas MFe₂O₄ [83, 160].

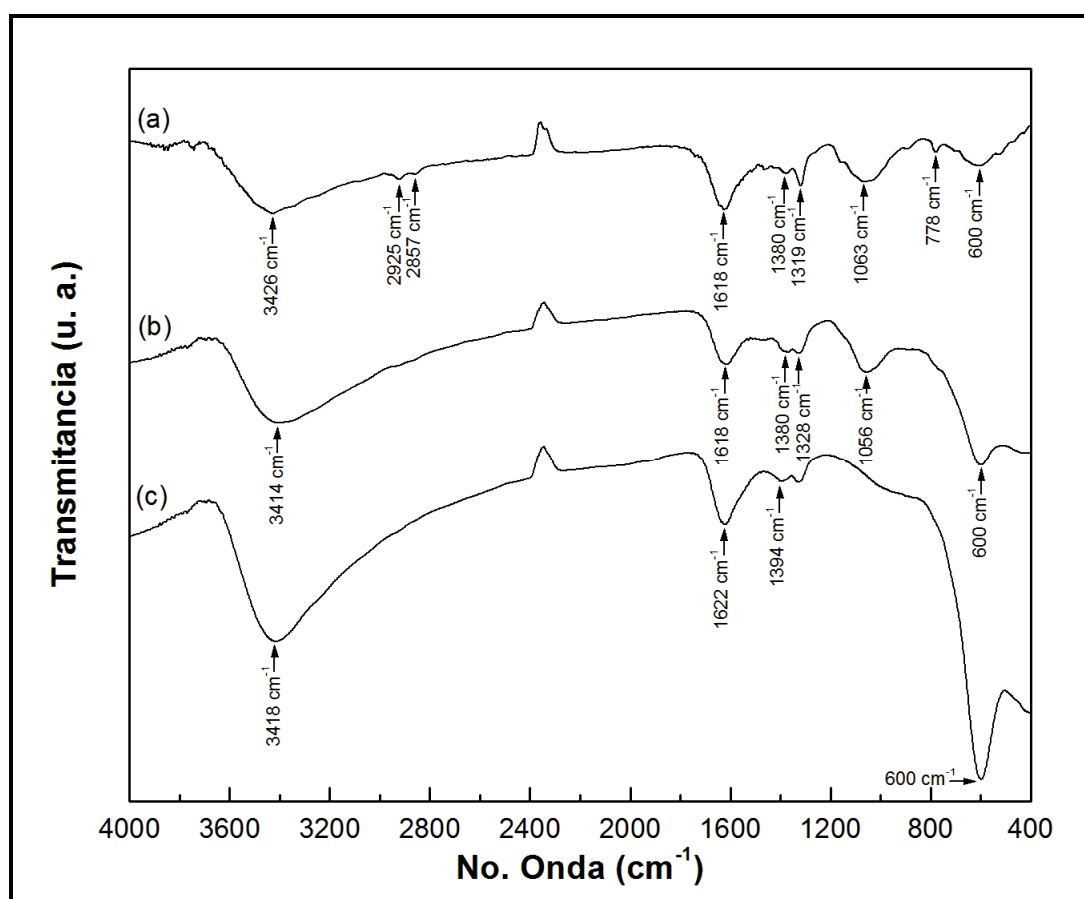


Figura 69. Espectros de IR de las diferentes composiciones de los compósitos CHN/CoFe₂O₄: (a) 5050CoF, (b) 2575CoF y (c) 0100CoF.

Ahora bien, considerando que los corrimientos más significativos asociados a las bandas del CHN, ocurren en las relacionadas al grupo amida I y al grupo hidroxilo, es posible indicar que la adhesión de las cadenas de CHN podría deberse a su interacción con cationes Co(II) y/o Fe(III); se ha reportado que los corrimientos de las bandas correspondientes al estiramiento del grupo amida I e hidroxilo hacia números de onda inferiores se encuentra asociado a la coordinación de cationes metálicos con dichos grupos funcionales [155]. En consecuencia, es posible asumir que los corrimientos observados en las bandas correspondientes a los estiramientos de los grupos amida I e hidroxilo corresponden su coordinación con cationes metálicos en la superficie de las partículas; como lo indicaron los resultados obtenidos de los patrones de XRD y de las imágenes de METAR, la presencia de cationes a la superficie de las partículas es viable y se encuentra asociada a la reducción en sus dimensiones. Así mismo, es importante hacer notar que lo anterior corrobora que la estabilización del tamaño de partícula ocurre de la manera sugerida en la sección 5.2.1, por lo cual es posible asegurar que la síntesis de las partículas MFe_2O_4 ocurre a partir de compuestos de coordinación (quelatos) entre las cadenas de CHN y los cationes metálicos agregados a ella.

Por otro lado, el espectro (c) en la Figura 69, correspondiente a la composición 0100CoF, describe la banda asociada al estiramiento simétrico y asimétrico del grupo hidroxilo, a 3418 cm^{-1} , lo cual puede ser atribuido a la adsorción de agua a la superficie de las partículas, además de exhibir una banda a 600 cm^{-1} , la cual como se dijo anteriormente, se encuentra relacionada a la deformación del enlace M-O en las partículas del óxido $CoFe_2O_4$ [83, 129, 160]. Así mismo es notable la presencia de bandas a 1622 cm^{-1} y 1394 cm^{-1} , las cuales pudieran ser atribuidas a vibraciones de grupos carboxilo (-COOH) provenientes del ácido fórmico utilizado en la síntesis, en virtud de que éstos, quizás, se encuentran adheridos a la superficie de las

partículas; estas bandas corresponden al estiramiento del enlace C=O y la deformación de CO-COH, respectivamente [211, 212]. La adsorción del grupo -COOH a la superficie de nanopartículas MFe_2O_4 ha sido reportada previamente en diversos trabajos de investigación, y es normalmente aprovechada para la estabilización del tamaño de partícula, vía su recubrimiento con surfactantes tales como el ácido oleico [87, 115, 122, 213, 214].

5.3.2. Compósitos CHN/ $MnFe_2O_4$

La Figura 70 muestra los espectros de IR obtenidos de los compósitos CHN/ $MnFe_2O_4$. Como lo ilustran los espectros correspondientes a los compósitos 5050MnF y 2575MnF, (a) y (b), respectivamente, las bandas asociadas a los estiramientos del grupo hidroxilo y de la amida I en la matriz de CHN, muestran un corrimiento de 3439 cm^{-1} a 3428 cm^{-1} y de 1636 cm^{-1} a 1620 cm^{-1} , respectivamente, lo cual, como se mencionó anteriormente, puede ser atribuido a la adsorción de las cadenas poliméricas a la superficie de las partículas, debido a la coordinación de grupos -OH y -NH₂ con cationes superficiales [83, 87, 155, 160]. Así mismo es notable la presencia de la banda asociada a la deformación del enlace M-O a 582 y 519 cm^{-1} [83, 129, 160].

El espectro (c), correspondiente a la composición 0100MnF, describe una banda que puede ser relacionada al estiramiento simétrico y asimétrico de grupos hidroxilo, lo cual sugiere la adsorción de agua a la superficie de las partículas $MnFe_2O_4$, o la presencia de grupos carboxilo adsorbidos sobre estas partículas. Bajo este contexto, es notable, además, la presencia de bandas que pudieran ser relacionadas al estiramiento del enlace C=O y la deformación de CO-COH, a 1600 cm^{-1} y 1314 cm^{-1} , respectivamente [211, 212]. Así mismo, las bandas observadas a 602 cm^{-1} y 480 cm^{-1} pueden ser

atribuidas, ambas, a la deformación característica del enlace M-O en ferritas espinela [83].

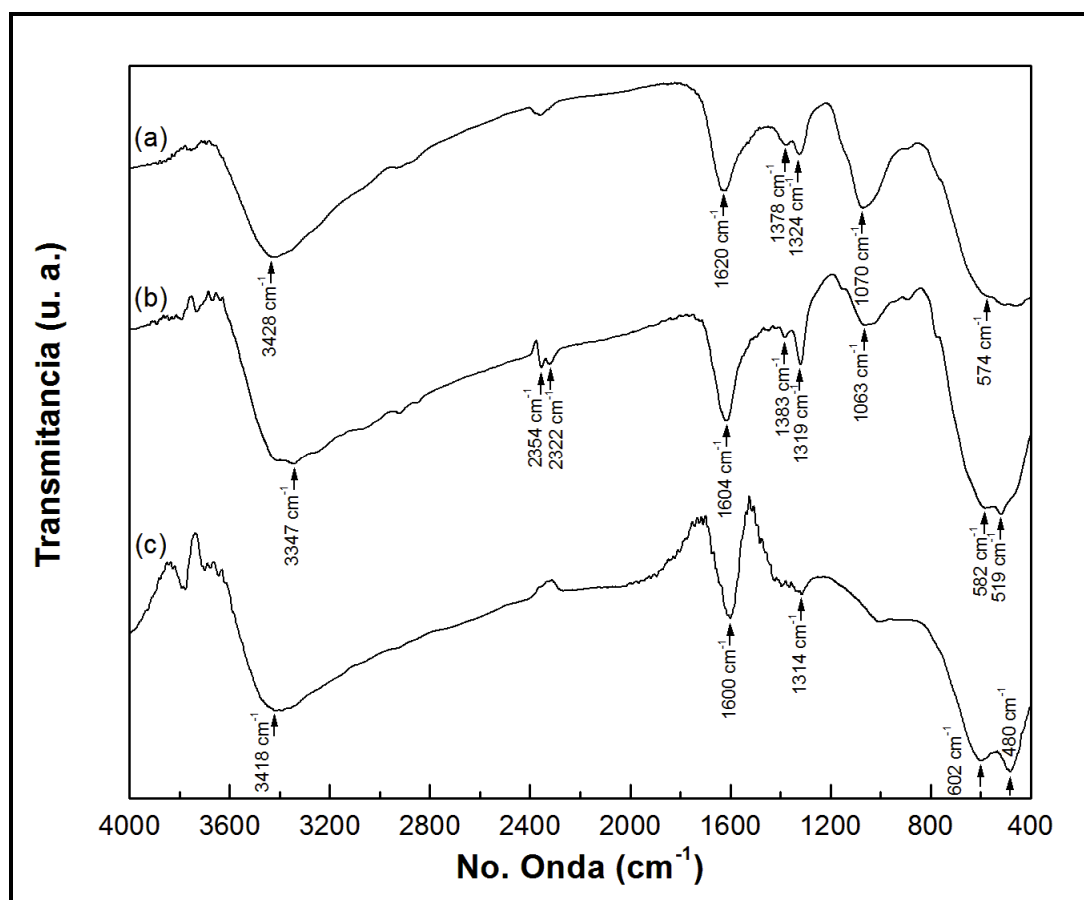


Figura 70. Espectros de IR de las diferentes composiciones de los compósitos CHN/MnFe₂O₄: (a) 5050MnF, (b) 2575MnF y (c) 0100MnF.

5.3.3. Compósitos CHN/MgFe₂O₄

La Figura 71 muestra los espectros de IR obtenidos de los compósitos CHN/MgFe₂O₄. En los espectros (a) y (b), correspondientes a los compósitos 5050MgF y 2575MgF, respectivamente, es notable la presencia de la banda relacionada a la deformación del enlace M-O [83], a 590 cm⁻¹, así como el corrimiento de las bandas atribuidas a estiramientos de los grupos hidroxilo, de 3439 cm⁻¹ a 3378 cm⁻¹, y a la deformación de amida II, de 1636 cm⁻¹ a

1600 cm^{-1} , lo cual, como se indicó anteriormente, puede deberse a la adsorción de las cadenas de CHN a la superficie de las partículas MFe_2O_4 , en virtud de la coordinación de estos grupos funcionales con cationes superficiales [83, 155, 160]. La coordinación de cationes Mg(II) con grupos amida I e hidroxilos del CHN se halla documentada en la literatura, y es atribuida a la interacción electrostática entre estos grupos y los cationes metálicos Mg y Fe [215]. Por lo tanto, es posible indicar que, al igual que en el caso de los compósitos $\text{CHN/CoFe}_2\text{O}_4$ y $\text{CHN/MnFe}_2\text{O}_4$, la estabilización del tamaño de partícula es de naturaleza estérica, y que la síntesis de los compósitos $\text{CHN/MgFe}_2\text{O}_4$ ocurre a partir de quelatos de cationes metálicos en CHN.

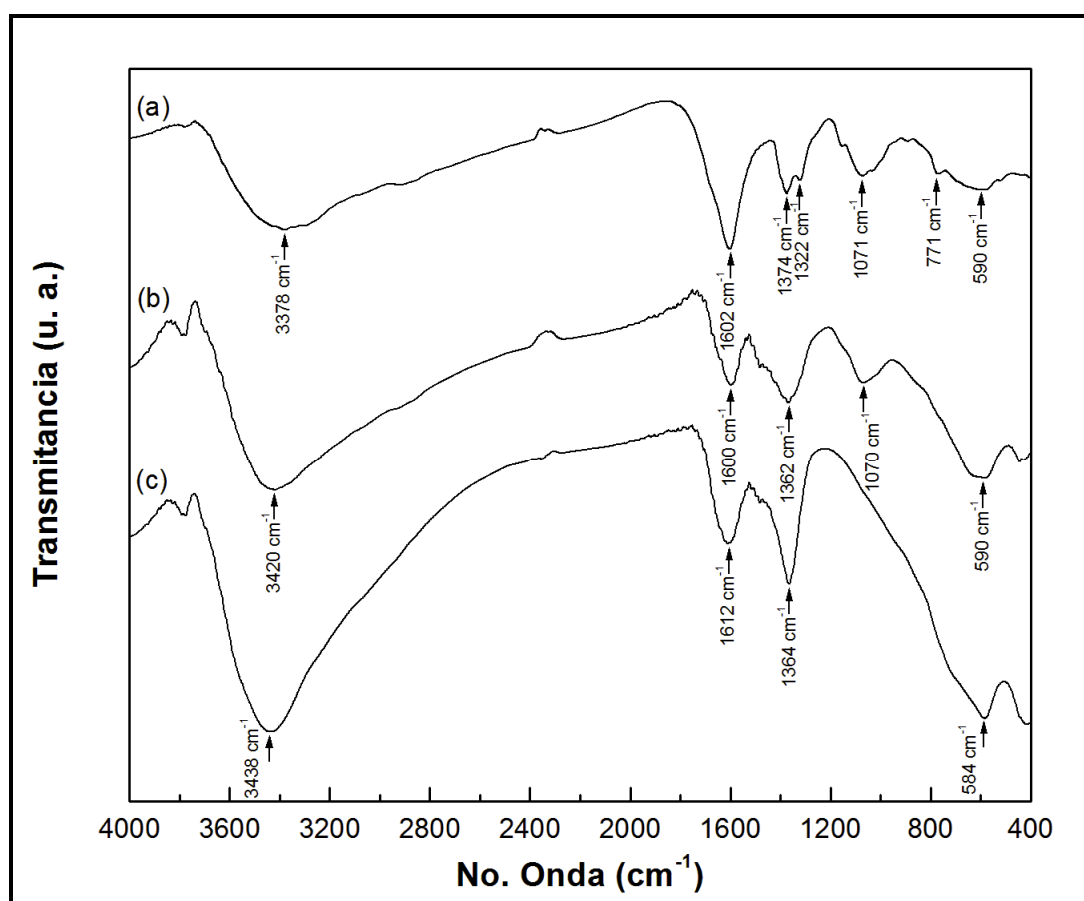


Figura 71. Espectros de IR de las diferentes composiciones de los compósitos $\text{CHN/MgFe}_2\text{O}_4$: (a) 5050MgF, (b) 2575MgF y (c) 0100MgF.

Por su parte, en el espectro correspondiente a la composición 0100MgF, mostrado por la curva (c) de la Figura 71, es notable la presencia de una banda a 3438 cm^{-1} , la cual puede estar relacionada a la adsorción de agua a la superficie de las partículas o, considerando la adhesión de grupos $-\text{COOH}$ a dicha superficie, a la vibración de hidroxilos del grupo carboxilo [115, 214]. Así mismo, se observa una banda a 584 cm^{-1} , la cual, como ya se dijo, puede ser atribuida a la deformación del enlace M-O en la estructura espinela. De igual manera, es apreciable la presencia de bandas a 1612 cm^{-1} y 1364 cm^{-1} , que pueden ser relacionadas al estiramiento del enlace C=O y la deformación de CO-COH, respectivamente. Tal como se indicó anteriormente, la presencia de estas bandas sugiere la adhesión de grupos carboxilo a la superficie, en este caso, de las partículas MgFe_2O_4 [87, 115, 122, 213, 214].

5.4. Propiedades magnéticas de los compósitos CHN/MFe₂O₄

5.4.1. Compósitos CHN/CoFe₂O₄

La Figura 72 muestra los lazos de histéresis magnética, $M(H)$, obtenidos del compósito 2575CoF a las temperaturas indicadas en el gráfico, luego de ser enfriado de 300 K a 1.8 K en presencia de un campo magnético constante igual a cero (ZFC). Como se ilustra en esta figura, a 1.8 K la curva $M(H)$ muestra un comportamiento ferromagnético típico, mostrando una coercitividad $\mu_0 H_C = 1.21\text{ T}$, una remanencia $\sigma_R = 18.45\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ y una saturación de $\sigma_S = 61.50\text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, que fue deducida a partir de la extrapolación a campo infinito de la curva de magnetización inicial (no mostrada). De estos resultados se puede deducir que, la razón de remanencia mostrada a 1.8 K, $\sigma_R/\sigma_S = 0.30$, es considerablemente pequeña en comparación a la reportada para sistemas de nanopartículas no interactuantes con anisotropía cúbica, como las ferritas espinela, $\sigma_R/\sigma_S = 0.8$, sugiriendo que en el compósito 2575CoF podrían existir fenómenos de

frustración magnética al interior de las partículas o inclusive relacionados a interacciones entre los dipolos magnéticos de este sistema [83,106, 216].

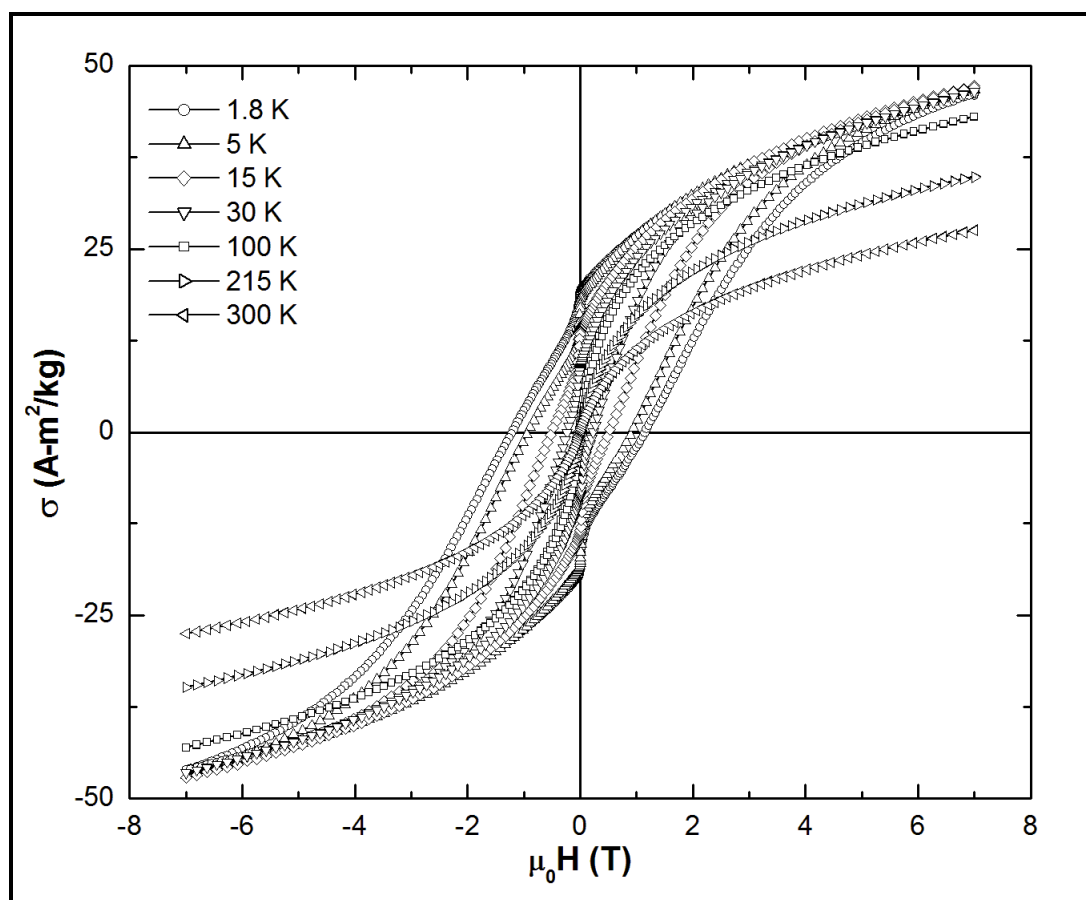


Figura 72. Lazos de histéresis ZFC obtenidos para el compuesto 2575CoF a las temperaturas indicadas en el gráfico [205].

Así mismo, en la Figura 72, es notable un decaimiento abrupto de la remanencia a campos magnéticos bajos. Este decaimiento podría estar relacionado a la interacción dipolar entre momentos magnéticos de partículas vecinas, la cual conduce a una respuesta magnética dominada por la frustración de su orientación una vez que el campo magnético aplicado cambia de dirección [83, 106]. Más aún, el valor de σ_S obtenido experimentalmente para el compuesto 2575CoF es considerablemente menor al reportado para la ferrita de cobalto en bulto ($\sigma_S = 94 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) [217]. Esta

reducción en el valor de σ_S puede ser relacionada a fenómenos de frustración magnética al interior de las partículas, los cuales probablemente ocurren debido al acoplamiento entre una fase magnética desordenada y una de orden ferrimagnético. Como se ha indicado y demostrado en este trabajo de tesis, la reducción en las dimensiones de las partículas de óxidos metálicos ocasiona que un gran número de cationes metálicos se encuentre en su superficie. Dichos cationes ocupan sitios cuya coordinación es incompleta, y por lo tanto, la orientación de su momento magnético es incapaz de ser colineal con la de los cationes que se encuentran hacia el núcleo de las partículas. Esta configuración de momentos origina una respuesta magnética frustrada del núcleo ferrimagnético de las partículas, vía su interacción con una fase magnética desordenada en su superficie [205, 217].

Bajo este contexto y a fin de corroborar lo anterior, se procedió a medir la histéresis magnética del compuesto 2575CoF a 1.8 K, luego de someterla a enfriamiento de 300 K a 1.8 K en presencia de un campo magnético constante (FC) de 7 T. La Figura 73 muestra la comparación entre los lazos de histéresis ZFC y FC obtenidos a 1.8 K. Como se observa, el lazo FC denota un notable corrimiento de sus características histeréticas, con respecto a las observadas en el ZFC. Este corrimiento puede ser interpretado como la respuesta de magnetización de una fase magnética desordenada que se acopla al núcleo ferrimagnético de las partículas a través de un campo de intercambio, H_E , que induce una orientación preferencial sobre su momento magnético [1, 44, 45, 51, 52]; cuando el campo magnético aplicado cambia de dirección, el núcleo de las partículas experimenta la acción de un campo generado por el momento magnético de los cationes superficiales, el cual se encuentra congelado en el sentido del campo magnético previamente aplicado, generando de esta manera un H_E [52]. Las magnitudes de H_E y H_C observadas en el lazo de histéresis FC son de $\mu_0 H_E = -\mu_0(H_{izq} - H_{der})/2 = 0.16$ T y $\mu_0 H_C = \mu_0 (H_{der} - H_{izq})/2 = 1.08$ T, donde

H_{izq} y H_{der} representan los puntos en donde la curva $M(H)$ corta del eje negativo y positivo del campo, respectivamente [218, 219].

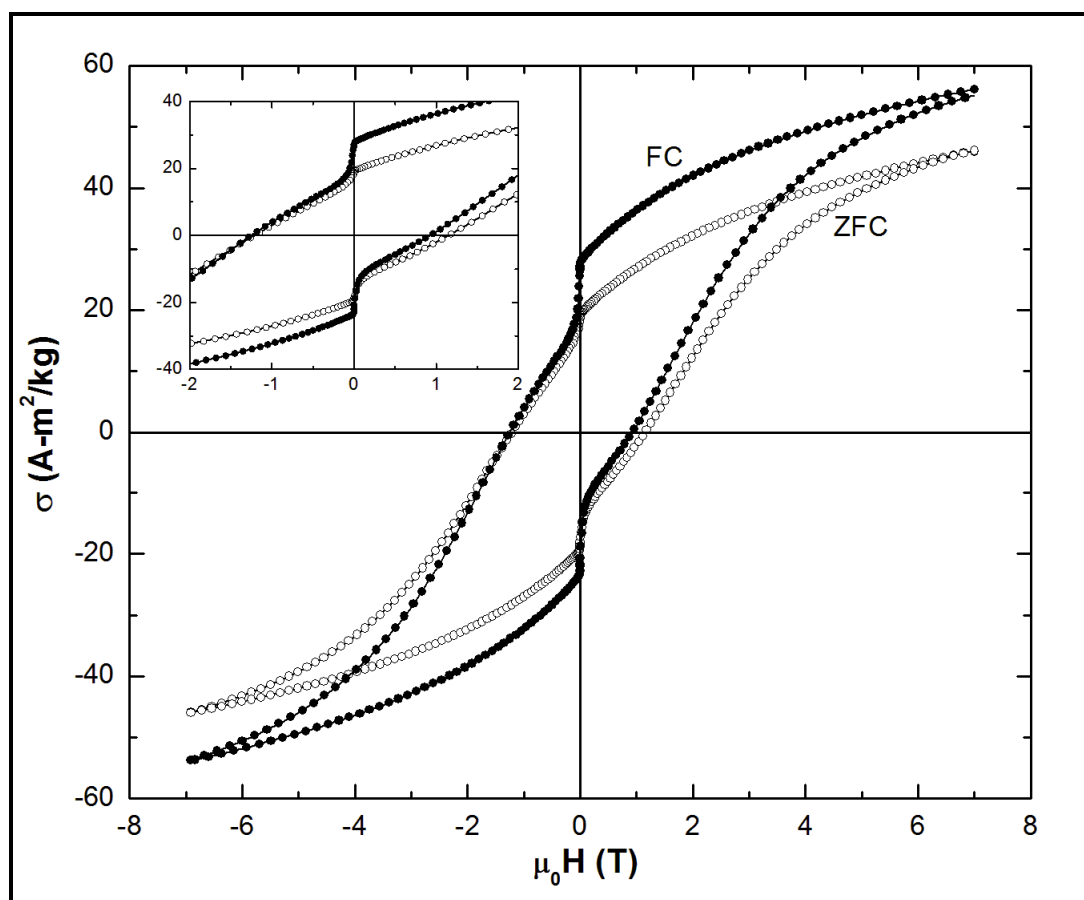


Figura 73. Comparativo entre los lazos de histéresis ZFC (círculos huecos) y FC a 7 T (círculos sólidos), obtenidos a 1.8 K para compuesto 2575CoF. El inserto muestra el comportamiento de ambos lazos en el intervalo de coordenada indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura [205].

Es importante hacer notar que, además del corrimiento observado, la coercitividad mostrada por el lazo FC difiere de la observada en el correspondiente al ZFC ($\mu_0 H_C = 1.21$ T). En la literatura consultada al respecto, se ha demostrado que a medida que la magnitud del campo con la que se realiza el FC se incrementa, el acoplamiento del momento magnético de los cationes superficiales con dicho campo (acoplamiento Zeeman) también lo hace, tendiendo a orientarlos en la dirección del FC [218, 222].

Este acoplamiento compite con las interacciones de intercambio al interior de las partículas, superando el efecto anisotrópico asociado al H_E . Por lo tanto, considerando que la magnitud de H_C es proporcional a la anisotropía del sistema magnético (véase sección 1.2.3), es posible aceptar que la superación de la contribución anisotrópica de intercambio impuesta por los cationes superficiales aminorará, en promedio, la magnitud de la coercitividad del sistema (consulte referencias 218, 219 y 220). El efecto de la orientación impuesta por el campo FC sobre los cationes superficiales es también observada a manera de un incremento de la remanencia [218, 219], lo cual, como lo muestra la Figura 73, es evidente en el lazo FC, siendo para este caso $\sigma_R = (\sigma_{arriba} - \sigma_{abajo})/2 = 24.46 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$.

La Figura 74 muestra el comportamiento de $\mu_0 H_C$ en función de la temperatura, $\mu_0 H_C(T)$, obtenido de los lazos de histéresis ZFC del compuesto 2575CoF. Como se muestra, la coercitividad denota un rápido decaimiento en su magnitud en un intervalo de entre 1.8 K y 47.5 K, mismo que se hace cada vez mas lento a medida que $\mu_0 H_C$ se aproxima a cero, en $T = 115 \text{ K}$. En este contexto, se ha reportado que la evolución de $\mu_0 H_C$ en la temperatura puede ser aproximada a través de la ecuación empírica [221, 222]:

$$\mu_0 H_C(T) = \mu_0 H_C(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^k \right] \quad (85)$$

en donde $\mu_0 H_C(0)$ es la coercitividad a 0 K y k es un exponente empírico, que para un sistema de partículas no interactuantes con momento magnético orientado en el sentido del campo se reporta como 0.5, y para un sistema de partículas no interactuantes con momento magnético orientado aleatoriamente tiene un valor de 0.77 [221, 222]. Así mismo, T_B es la temperatura de bloqueo, que como se indicó en el capítulo 1 puede ser definida como la temperatura a la cual, en promedio, un sistema de nanopartículas magnéticas comienza a exhibir características

superparamagnéticas, y que en esta aproximación se relaciona con el tiempo respuesta de sus momentos magnéticos, τ , de la siguiente manera [221]:

$$\tau_B = \frac{E_A}{k_B \ln(\tau/\tau_0)} \quad (86)$$

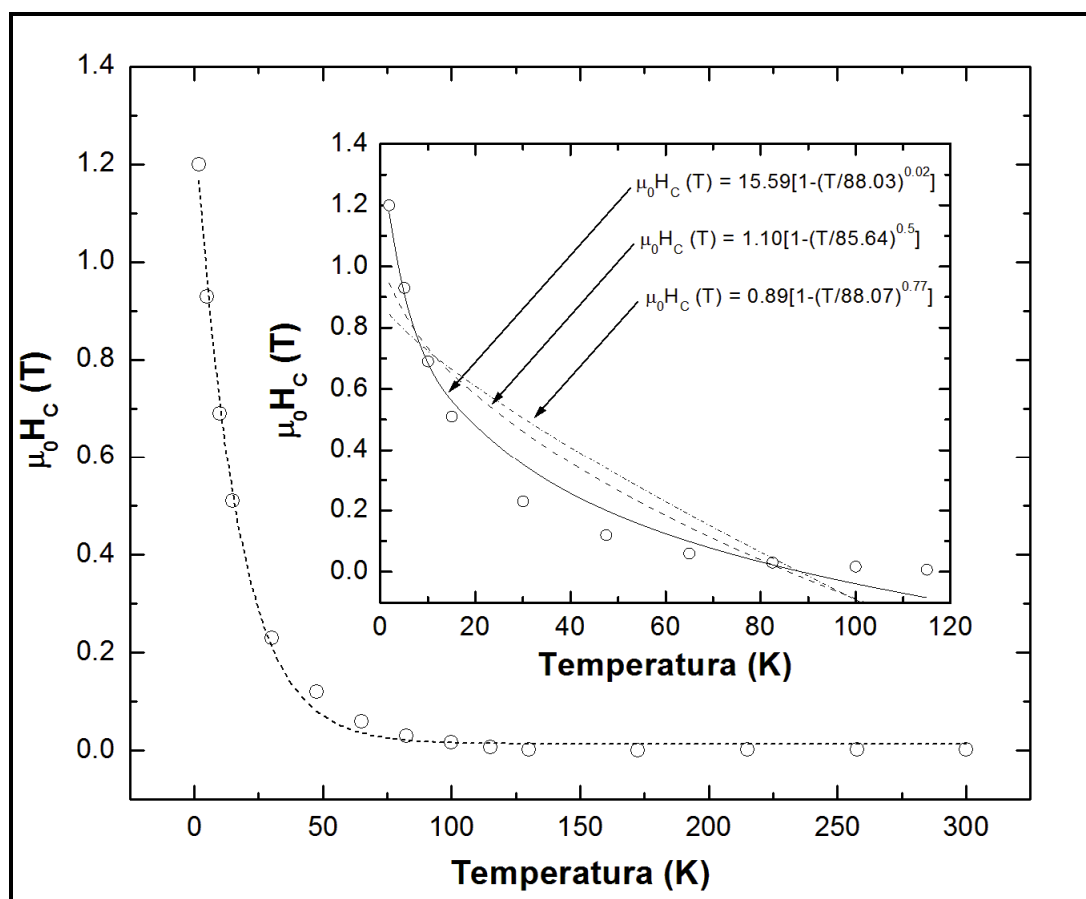


Figura 74. Comportamiento de la coercitividad en función de la temperatura, obtenido para el compuesto 2575CoF. La línea punteada solo es una guía visual del decaimiento de la coercitividad. En el inserto se muestra la comparación entre las curvas descritas por la ecuación (85), considerando $k = 0.5$, $k = 0.77$ y k como una variable de ajuste, y la curva experimental de la coercitividad en función de la temperatura.

No obstante, como lo muestra el inserto en la Figura 74, ninguno de los modelos sugeridos en la literatura, en los cuales el exponente k de la ecuación (85) toma valores de 0.5 y 0.77, describe de manera adecuada el

comportamiento de la curva experimental $\mu_0 H_C(T)$. Además, tal como lo muestra la curva sólida en este inserto, aun y cuando el exponente k es tomado como una variable, el mejor ajuste obtenido de la evaluación de la ecuación (85) es incapaz de describir el comportamiento de $\mu_0 H_C(T)$ de este compósito. La magnitud de los parámetros utilizados para la evaluación de la ecuación (85) son mostrados en este inserto.

Por lo tanto, si consideramos que, tal como se indicó en el capítulo 1, el fenómeno responsable del decaimiento de la coercitividad se encuentra relacionado a la transición del sistema al régimen superparamagnético, además de que en esta aproximación dicha transición se encuentra descrita por una ecuación de relajación tipo Arrhenius [véase ecuación (86)], el hecho de que la ecuación (85) no sea capaz de describir de manera adecuada el comportamiento de $\mu_0 H_C(T)$ del compósito 2575CoF, sugiere que su respuesta al campo aplicado es influenciada por interacciones dipolares entre los momentos magnéticos de las partículas de ferrita de cobalto [222].

La Figura 75 muestra las curvas ZFC y FC de la magnetización en función de la temperatura, $M(T)$, obtenidas para el compósito 2575CoF a un campo magnético constante de 10 mT. Como se observa, la curva ZFC muestra un incremento en la magnitud de la magnetización a medida que la temperatura aumenta hasta llegar a un máximo, luego del cual la curva ZFC comienza a decaer. Este comportamiento puede ser explicado de la siguiente manera. A bajas temperaturas el momento magnético de las nanopartículas se encuentra bloqueado en su dirección mas energéticamente favorable, misma que es impuesta por su anisotropía. Sin embargo, a medida que la temperatura aumenta, la energía térmica, $E_T = k_B T$, agregada al sistema comienza a ser equiparable a la energía de anisotropía que mantiene

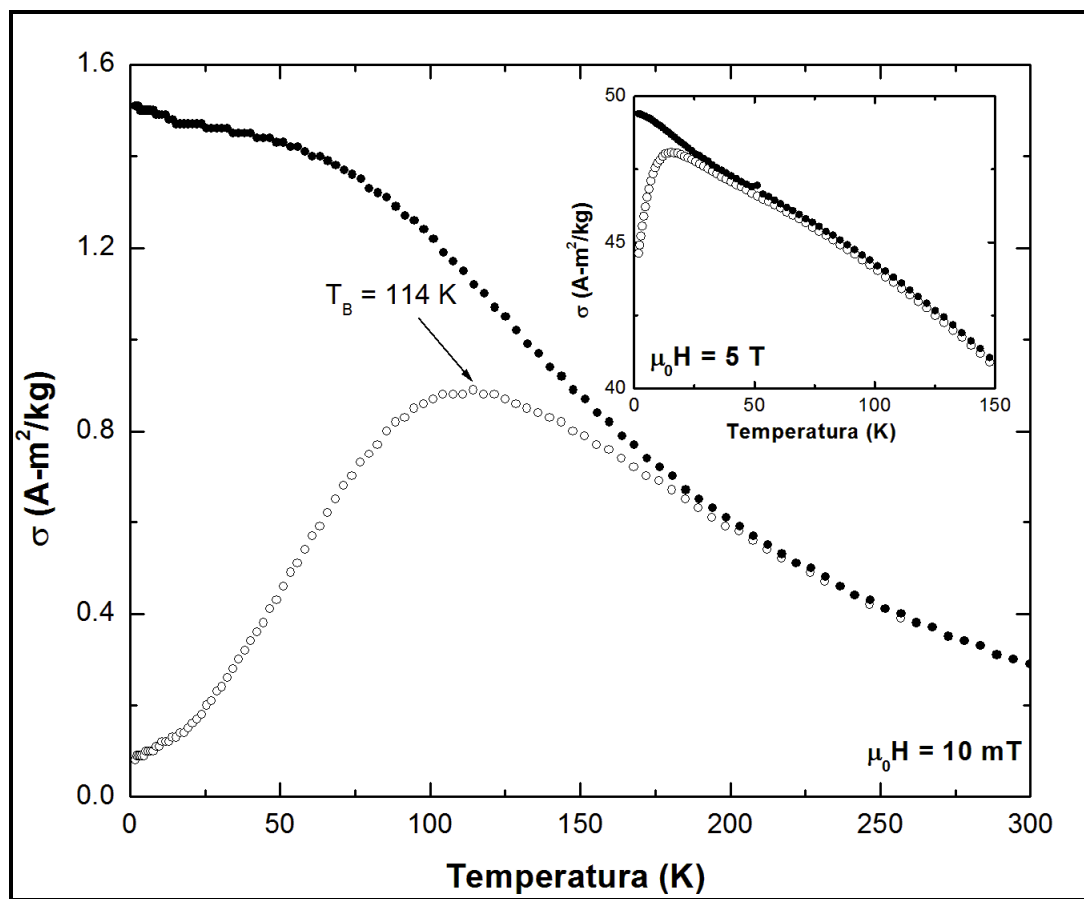


Figura 75. Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función a la temperatura, obtenida para el compuesto 2575CoF a un campo magnético constante de 10 mT. El inserto muestra las curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de este compuesto a un campo magnético constante de 5 T [205].

bloqueada la dirección del momento magnético sobre su eje preferencial. En consecuencia, a medida que la temperatura aumenta, la orientación del momento magnético de las partículas comienza a ser capaz de fluctuar lejos de su eje preferencial para alinearse en el sentido del campo aplicado. Por lo tanto, el incremento progresivo de la magnetización en la curva ZFC corresponde a la relajación del momento magnético de las partículas sobre su barrera energética, misma que, en promedio, es superada por todos los dipolos del sistema a la temperatura en que la curva ZFC muestra su máximo; como se indicó en el capítulo 1, la temperatura a la que ocurre el

máximo de la curva ZFC es atribuida a T_B . Como lo muestra la Figura 75, para este compuesto $T_B = 114$ K.

No obstante, a medida que la temperatura aumenta por encima de T_B , la energía térmica agregada al sistema induce una rápida fluctuación de la orientación sus dipolos magnéticos lejos de la impuesta por el campo aplicado. Esta fluctuación ocurre a tiempos mucho más cortos al tiempo que le toma al equipo adquirir la medición de la magnetización del sistema. En consecuencia, la magnetización comenzará a decaer, en virtud de que, en promedio, el momento magnético del sistema no se encuentra orientado de manera totalmente paralela al campo aplicado. Como se indicó en el capítulo 1, este comportamiento es conocido como superparamagnetismo.

Por otro lado, la Figura 75 muestra una notable irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC, en donde se observa un súbito incremento de la magnetización de la curva FC hacia valores por encima del máximo de la curva ZFC; la irreversibilidad en este caso comienza a partir de 185 K. Esta irreversibilidad puede ser explicada como una respuesta conjunta del momento magnético de las partículas de ferrita de cobalto, que se encuentra bloqueado en el sentido del campo, y la relacionada a la de una fase magnética desordenada, cuya reorientación se encuentra congelada a temperaturas por debajo a la que ocurre dicha irreversibilidad [45]. Bajo este contexto, la temperatura a la que la irreversibilidad tiene lugar, T_F , puede ser definida como la temperatura a la que, en promedio, comienza el proceso de congelamiento de la fase magnética desordenada en el sentido del campo aplicado durante el FC [40-42, 45]. Como se mencionó en la sección 1.4.2, se ha reportado que dicha temperatura puede exhibir un decremento en virtud de un aumento de la magnitud del campo aplicado en el FC, de manera que $\Delta T_F \propto H^{2/3}$ [45]. Esta dependencia corresponde a la denominada línea AT, la cual se encuentra definida por la ecuación (58). Por lo tanto, mediante la extrapolación de la línea AT a campo igual a cero, es posible la

determinación de la T_F teórica que es descrita por esta aproximación, si y solo si, realmente existe desorden magnético en el sistema.

La Figura 76 muestra el comportamiento de la irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC obtenido del compuesto 2575CoF a diferentes campos aplicados. Como se muestra, la línea AT describe de manera correcta el corrimiento de T_F , lo cual es evidencia de que, en los términos en que lo define esta aproximación, existe un proceso de congelamiento de una fase magnética desordenada en este sistema magnético. Bajo este contexto, y tal como lo sugirieron los resultados anteriormente discutidos respecto al comportamiento de las curvas $M(H)$, tales como la disminución de σ_S y la existencia de un H_E luego del FC, la fase magnética desordenada responsable de la irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC pudiera estar compuesta de cationes superficiales capaces de contribuir a la magnetización del sistema luego de que su momento es congelado por debajo de T_F en el sentido del campo aplicado en el FC.

Se ha reportado que el efecto del congelamiento en materiales magnéticos diluidos, tales como semiconductores dopados con iones magnéticos, en donde el desorden magnético se extiende en todo su volumen, la irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC puede ser eliminada a campo moderadamente altos, de magnitud aproximada a 1 T. Es importante hacer notar que la desaparición de la irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC puede ser entendida como una transición de fase magnética desordenada a una de orden paramagnético o inclusive ferromagnético o antiferromagnético, que es inducida por el congelamiento de los dipolos del sistema en el sentido del campo aplicado en el FC [40-46, 220]. Por lo tanto, el confinamiento de la fase magnética desordenada a una capa superficial sobre las partículas de ferrita de cobalto puede ser corroborado si la irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC prevalece aun a campos mayores a 1 T. Como lo muestra el inserto en la Figura 75, la irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC es

significativa aun a 5 T, corroborando que la fase magnética desordenada se encuentra confinada a una capa superficial sobre las partículas de ferrita de cobalto (véanse referencias 205, 217, 218 y 219).

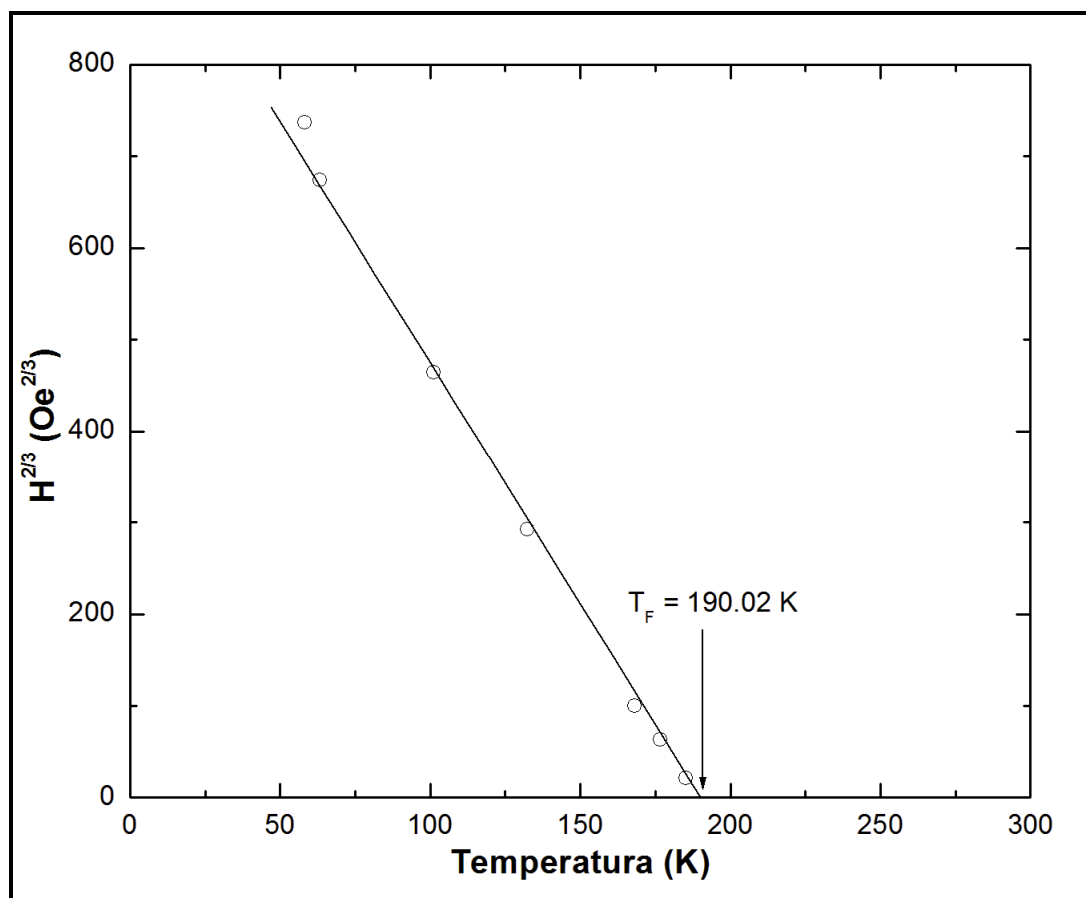


Figura 76. Grafico del comportamiento de T_F medido a diferentes campos para el compuesto 2575CoF (círculos huecos) y el descrito por la línea AT (línea sólida).

Ahora bien, en consideración a la explicación anteriormente dada acerca del comportamiento de la curva ZFC, es posible aceptar que el ancho descrito por dicha curva es una indicación cualitativa de la existencia de una distribución de barreras energéticas. Más aún, de los resultados hasta ahora mostrados acerca de la respuesta isotérmica observada en las curvas $M(H)$ y del comportamiento $M(T)$ de la curva FC, es razonable suponer que la distribución mostrada por la curva ZFC pudiera no estar relacionada solo a

una distribución de barreras energéticas intrínsecas de las partículas, sino estar compuesta de contribuciones relacionadas al acoplamiento entre dipolos magnéticos de partículas vecinas e inclusive al de la interacción superficie-núcleo al interior de ellas. En virtud de ello, es posible suponer que la relajación del momento magnético de las partículas del compuesto 2575CoF pudiera ocurrir de manera cooperativa, siendo su respuesta dependiente de las interacciones entre partículas y al interior de ellas.

Bajo este contexto, se ha reportado que el comportamiento de la derivada numérica de la diferencia de la magnetización de las curvas ZFC y FC en función de la temperatura, $-d(\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/dT(T)$, puede ser interpretado como una imagen cualitativa del como un sistema de nanopartículas magnéticas se relaja sobre su o sus barreras energéticas [218]. La Figura 77 muestra las curvas $-d(\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/dT(T)$ obtenidas a los campos magnéticos indicados en cada gráfico, para el compuesto 2575CoF. Como se observa, la curva $-d(\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/dT(T)$, obtenida de la medición a 10 mT, denota un pico a $T_1 = 11$ K, que pudiera estar relacionado a la respuesta individual de los momentos magnéticos al interior de las partículas en virtud de la superación de su barrera anisotrópica intrínseca. Lo anterior es corroborado a través del comportamiento observado en la Figura 78, en donde se muestra la magnetización isotérmica del sistema en función del tiempo, $M(t)$, a un campo aplicado de 10 mT, obtenida luego de someter al compuesto a un ZFC desde 300 K hasta la temperatura de análisis; como se muestra, la relajación del sistema es prácticamente nula a temperaturas por debajo de 11 K, denotando, a 1.8 K, una magnetización igual al 4 % de la magnetización inicial del compuesto. No obstante, el hecho de que la curva $M(t)$ obtenida a 1.8 K muestre un cambio de pendiente indica que una porción de los dipolos del sistema son capaces de responder al campo aplicado. Así mismo, en la Figura 77 es notable, a 10 mT, la presencia de una banda amplia, cuyo máximo se localiza aproximadamente a $T_2 = 58$ K, el

cual se corre a bajas temperaturas y se vuelve mas angosto a medida que el campo aplicado aumenta.

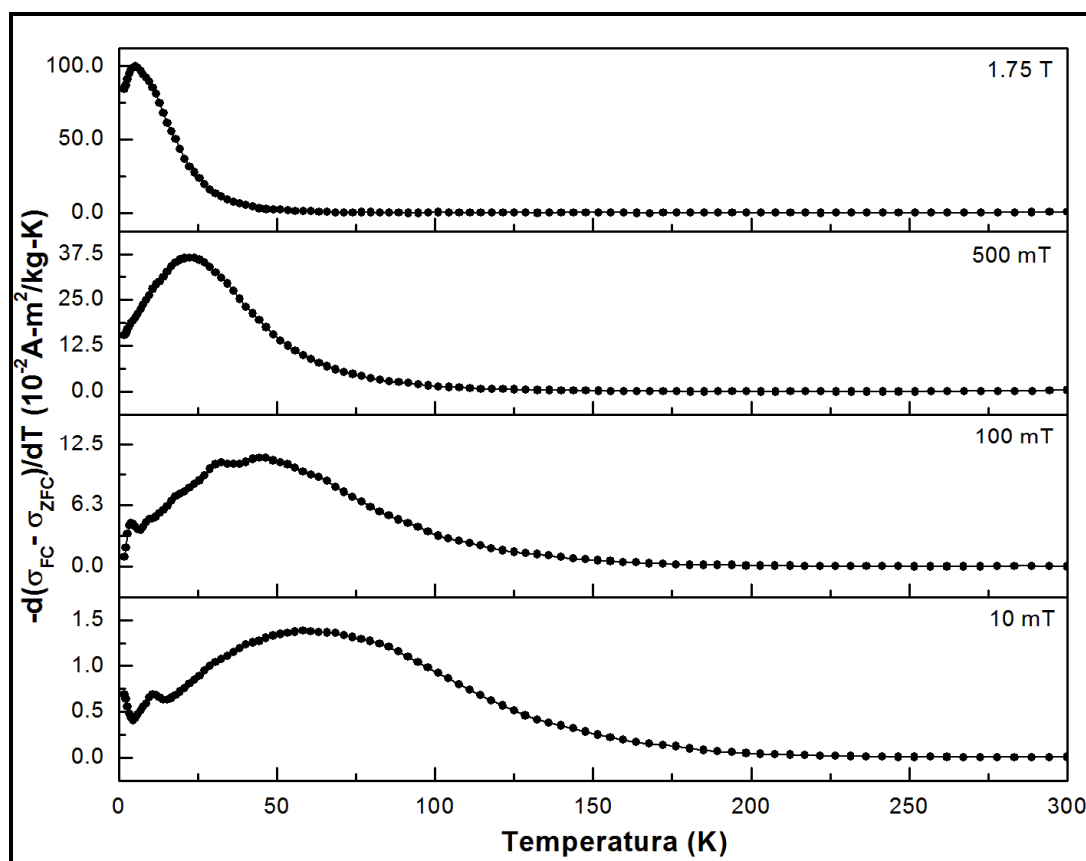


Figura 77. Curvas de la derivada numérica de la diferencia entre la magnetización ZFC y FC en función de la temperatura, obtenidas para el compuesto 2575CoF al campo indicado en cada gráfico.

El comportamiento del máximo en T_2 puede ser interpretado de la siguiente manera. Como se indicó anteriormente, a bajas temperaturas y bajos campos aplicados la mayor parte de los dipolos magnéticos del sistema se encuentran bloqueados para responder al campo aplicado, por lo cual su orientación es dirigida esencialmente por su anisotropía intrínseca, y, muy probablemente, por las interacciones de intercambio núcleo-superficie al interior de las partículas y por las interacciones dipolares entre ellas. A medida que la temperatura aumenta, la orientación del momento magnético de las partículas comienza a relajarse progresivamente sobre las barreras

impuestas por dichas contribuciones. El ancho mostrado por la banda de la curva obtenida a 10 mT es entonces una indicación cualitativa de que existe una distribución de barreras energéticas relacionadas a estas contribuciones [218]. Por lo tanto, por encima de T_2 , los dipolos magnéticos del sistema comienzan a ser capaces de fluctuar térmicamente y, en consecuencia, de responder al campo magnético aplicado.

Ahora bien, siguiendo el razonamiento antes descrito, el hecho de que el máximo observado en T_2 se corra a temperaturas menores y que la banda que lo describe se estreche a medida que el campo aplicado aumenta, pudiera ser entendido como una manifestación de la viscoelasticidad de la respuesta de magnetización del sistema. A bajos campos aplicados y temperaturas cercanas a T_2 es posible indicar que la relajación del momento magnético de las partículas se encuentra restringida esencialmente por la contribución energética asociada a las interacciones entre dipolos magnéticos. Por lo tanto, la evolución del máximo y estrechamiento de la banda en T_2 sugiere una disminución en la intensidad de estas interacciones. La explicación sugerida para este fenómeno es que, a campos altos, la energía magnética agregada al sistema es comparable a la asociada a la interacción entre los dipolos de las partículas, lo cual provoca que dicha contribución sea progresivamente superada a medida que el campo aplicado aumenta, de tal suerte que la distribución de barreras energéticas observada a 1.75 T (Figura 77), puede ser aproximada a la descrita por la energía de anisotropía intrínseca de las partículas del sistema (véase sección 1.4.3).

La Figura 79 muestra los lazos de histéresis magnética obtenidos para el compósito 5050CoF a las temperaturas indicadas en el gráfico, luego de someterlo a un ZFC de 300 K a 1.8 K. Como se observa en esta figura, y de manera análoga al comportamiento mostrado por el compósito 2575CoF, a 1.8 K el lazo de histéresis del compósito 5050CoF muestra un carácter atribuible al orden ferromagnético típico, mostrando características

histeréticas tales como: $\mu_0 H_C = 1.34$ T y $\sigma_R = 21.1$ A-m²/kg, así como una saturación $\sigma_S = 65.53$ A-m²/kg. De manera similar al caso del compuesto 2575CoF, σ_R/σ_S es inferior a la esperada para un sistema de nanopartículas no interactuantes con anisotropía cúbica, $\sigma_R/\sigma_S = 0.8$, siendo, en este caso, $\sigma_R/\sigma_S = 0.32$, lo cual sugiere la existencia de efectos anisotrópicos de intercambio al interior de las partículas y de contribuciones relacionadas a la interacción dipolar entre sus momentos magnéticos [106, 216].

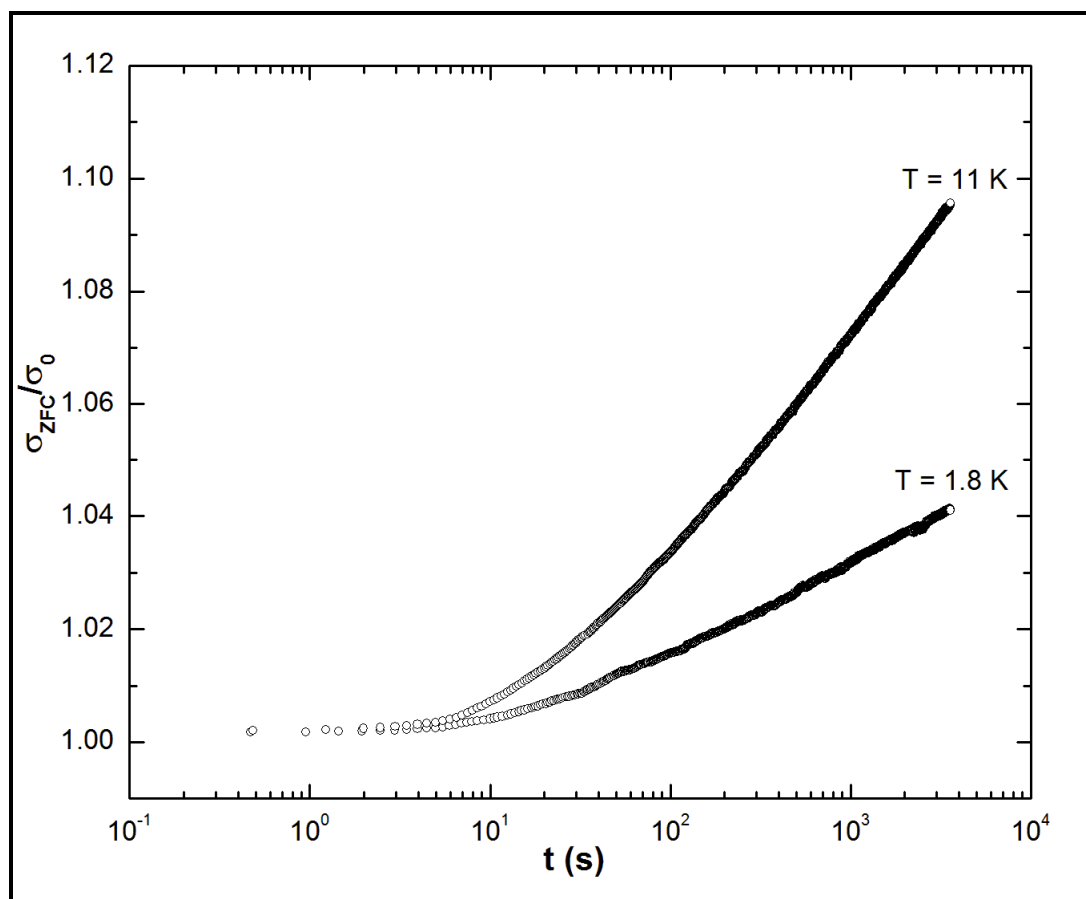


Figura 78. Gráfico de la magnetización isotérmica en función del tiempo, obtenido para el compuesto 2575CoF a un campo aplicado de 10 mT luego de un ZFC desde 300 K hasta la temperatura de análisis, indicada en cada curva.

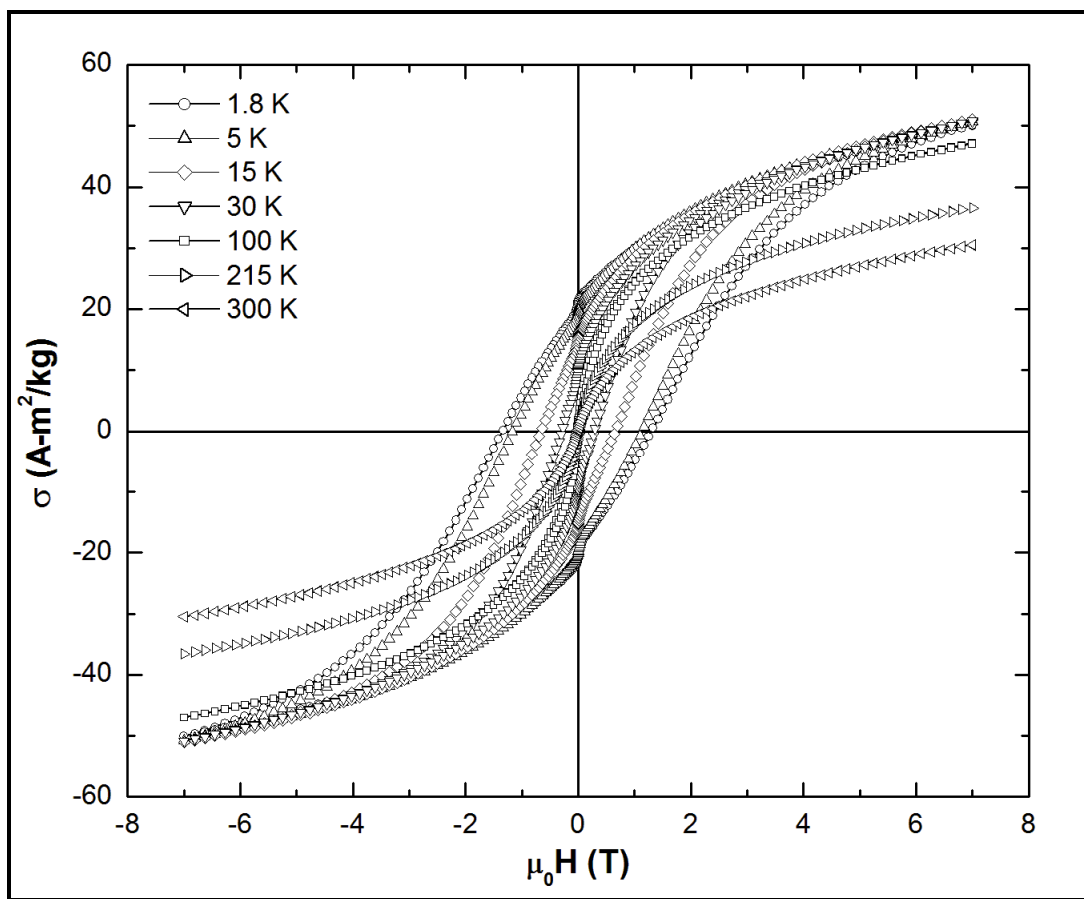


Figura 79. Lazos de histéresis ZFC obtenidos para el compuesto 5050CoF a las temperaturas indicadas en el gráfico [205].

De igual manera, el decaimiento abrupto de la remanencia a campos magnéticos bajos observado en la Figura 79, sugiere que la respuesta de magnetización es influenciada por la frustración de la orientación del momento magnético neto del sistema, la cual es inducida por la interacción dipolar cuando el campo magnético aplicado cambia de dirección [83, 106]. Así mismo, el reducido valor de σ_S obtenido a 1.8 K, sugiere la existencia de interacciones de intercambio núcleo-superficie al interior de las nanopartículas de ferrita de cobalto, las cuales muy seguramente ocurren de la manera antes descrita para el compuesto 2575CoF.

Considerando de estas premisas, la Figura 80 muestra la comparación entre los lazos de histéresis ZFC y FC a 7 T, obtenidos para el compuesto 5050CoF. Como se observa en esta figura, es evidente un corrimiento de la histéresis mostrada por el lazo FC con respecto al ZFC. Tal como se indicó anteriormente, este corrimiento puede ser atribuido a la contribución de una fase magnética desordenada localizada en la superficie de las partículas, que se acopla a su núcleo ferrimagnético a través de un H_E . La magnitud de H_E , H_C y σ_R observada en el lazo de histéresis FC para este compuesto es de $\mu_0 H_E = 0.16$ T, $\mu_0 H_C = 1.33$ T y $\sigma_R = 23.71$ A-m²/kg.

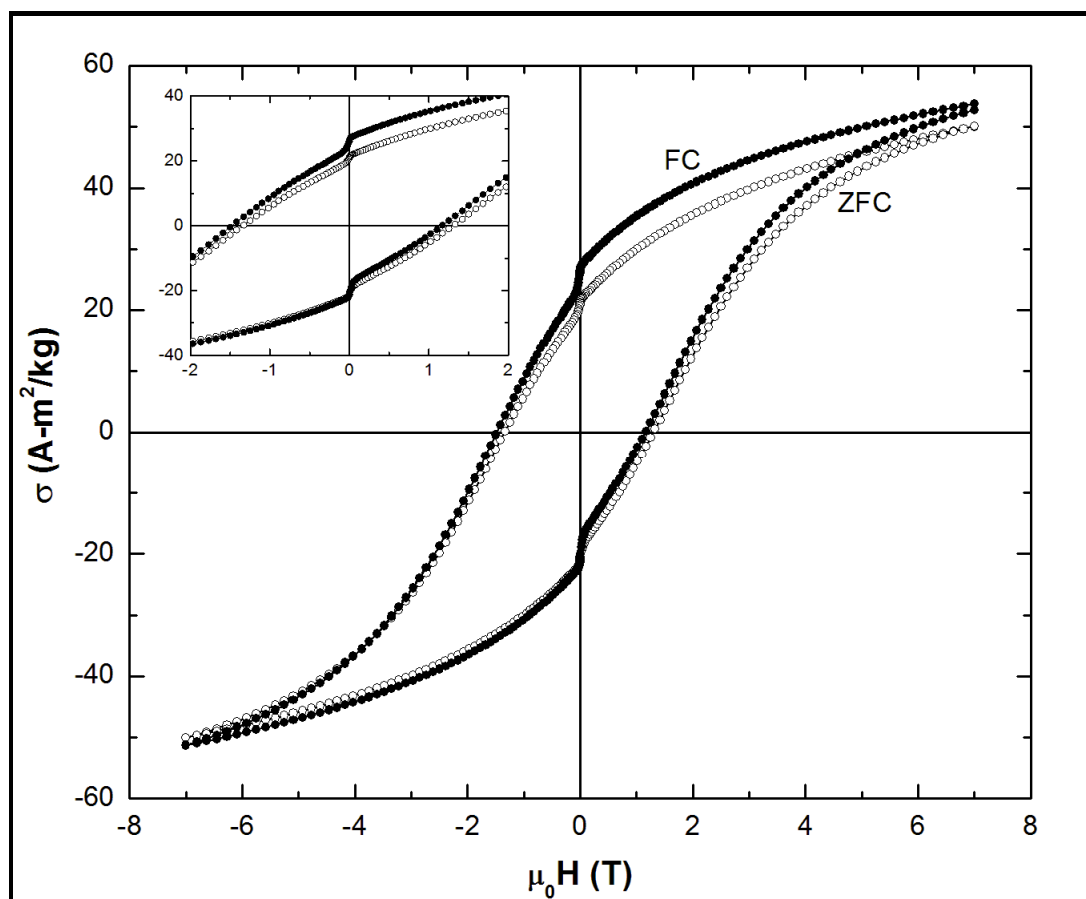


Figura 80. Lazos de histéresis obtenidos a 1.8 K luego de un ZFC (círculos huecos) y un FC a 7 T (círculos sólidos) para el compuesto 5050CoF. El inserto muestra el comportamiento de ambos lazos en el intervalo de coordenadas indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura [205].

La Figura 81 muestra el comportamiento de la curva $\mu_0 H_C(T)$, obtenido a partir de los lazos de histéresis ZFC del compuesto 5050CoF. Al igual que para en el compuesto 2575CoF, el comportamiento descrito por $\mu_0 H_C(T)$ muestra un decaimiento abrupto de $\mu_0 H_C$ a temperaturas de entre 1.8 K y 40 K, mismo que se hace más lento a medida que $\mu_0 H_C$ tiende a un valor de cero, lo cual ocurre aproximadamente a 115 K; esta temperatura puede ser asociada a la T_B de este sistema magnético.

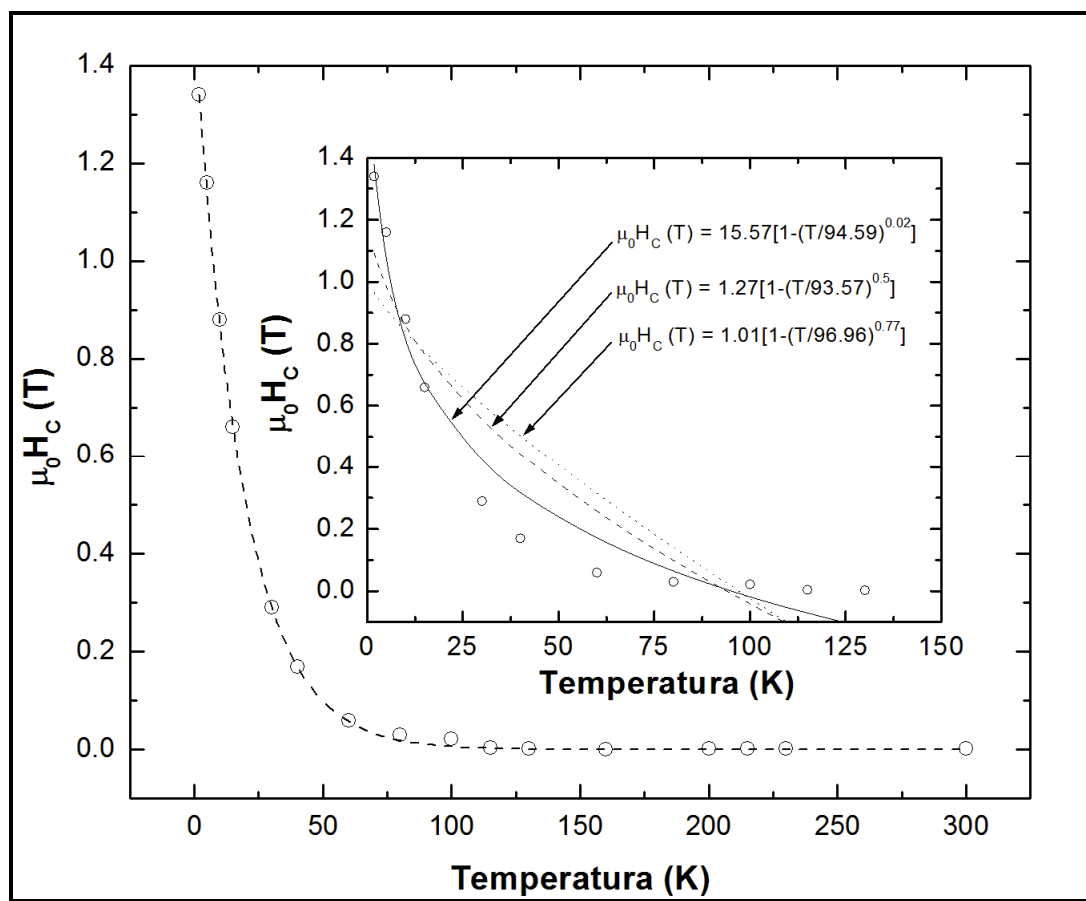


Figura 81. Comportamiento de la coercitividad en función de la temperatura, obtenido para el compuesto 5050CoF. La línea punteada solo es una guía visual del decaimiento de la coercitividad. En el inserto se muestra la comparación entre las curvas descritas por la ecuación (85), considerando $k = 0.5$, $k = 0.77$ y k como una variable de ajuste, y la curva experimental de la coercitividad en función de la temperatura.

Como lo muestra el inserto en la Figura 81, ninguno de los modelos relacionados a la ecuación (85) es capaz de describir el comportamiento de $\mu_0 H_C(T)$. Este resultado corrobora la existencia de interacciones entre los momentos magnéticos de las partículas del sistema, las cuales presentan un importante efecto sobre su respuesta de magnetización [222]. La magnitud de los parámetros utilizados para la evaluación de la ecuación (85) son mostrados en el inserto.

La Figura 82 muestra las curvas ZFC y FC de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas a 10 mT para el compuesto 5050CoF. Tal como lo sugirió el comportamiento de $\mu_0 H_C(T)$ de este compuesto, la curva ZFC muestra un máximo a 115 K, atribuible a T_B . Así mismo, es notable la irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC, misma que a 10 mT comienza a $T = 203$ K. Esta irreversibilidad puede ser atribuida a un proceso de congelamiento de una fase magnética desordenada, que como lo sugieren los resultados de las curvas $M(H)$, pudiera estar localizada a la superficie de las partículas de ferrita de cobalto. Como lo muestra la Figura 83, el comportamiento de la irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC, obtenido de medidas de $M(T)$ a diferentes campos, sigue el comportamiento predicho por la línea AT, lo cual corrobora la existencia de un proceso de congelamiento de una fase magnética desordenada, en el sentido del campo aplicado en el FC; como lo indica la extrapolación a campo igual a cero de la línea AT, este proceso da inicio a $T_F = 208.31$ K.

No obstante, a fin de corroborar que la presencia de la fase magnética desordenada se limita a una capa superficial de las partículas de este compuesto, es necesario observar si a altos campos magnéticos el comportamiento $M(T)$ observado en la Figura 82 no muestra alguna transición del orden magnético [40-46, 220]. Bajo este contexto, el inserto en la Figura 82 muestra como inclusive a 5 T la irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC continua presente. En virtud de que, como se mencionó

previamente en este apartado, en materiales SG puros en donde el desorden magnético se extiende a todo su volumen, dicha irreversibilidad puede ser eliminada a campos relativamente bajos, el hecho de la irreversibilidad de este compuesto siga presente a 5 T, corrobora que el desorden magnético solo se limita a una capa superficial de las partículas de ferrita de cobalto.

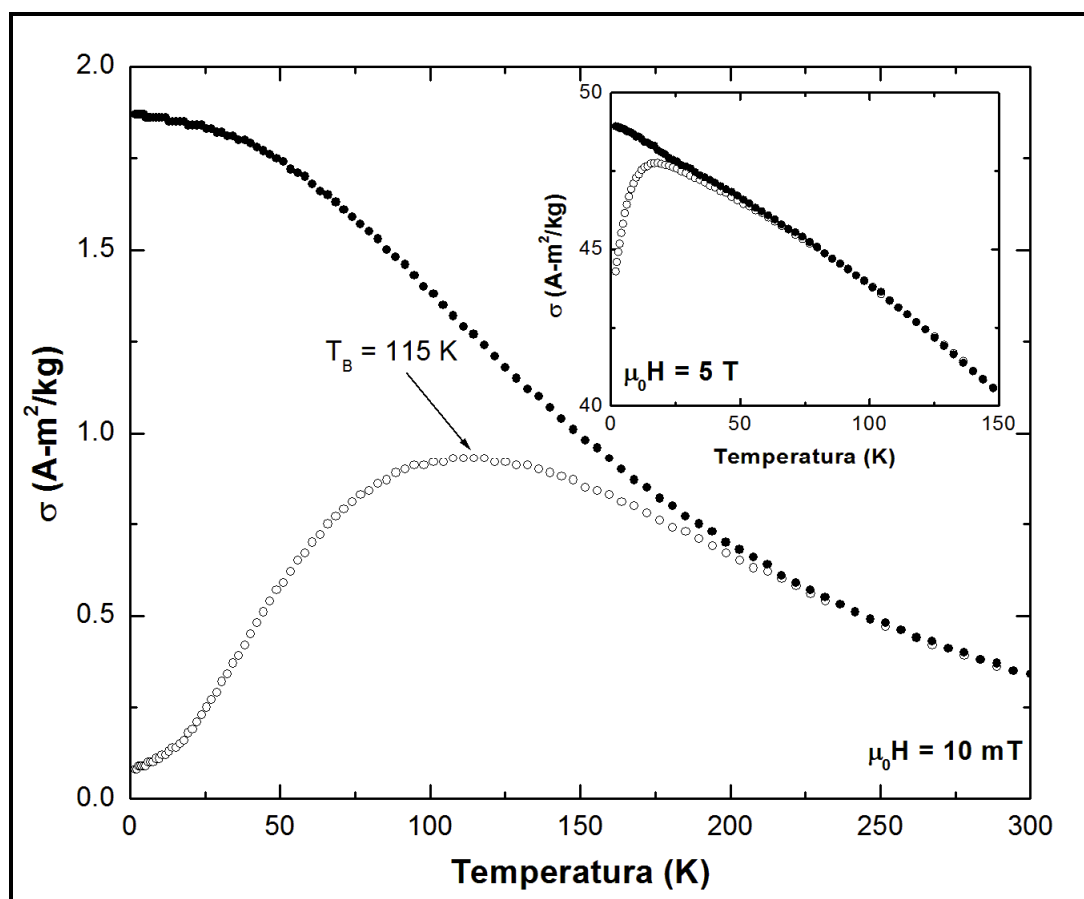


Figura 82. Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas para el compuesto 5050CoF a un campo magnético constante de 10 mT. El inserto muestra las curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de este compuesto, obtenidas a un campo constante de 5 T [205].

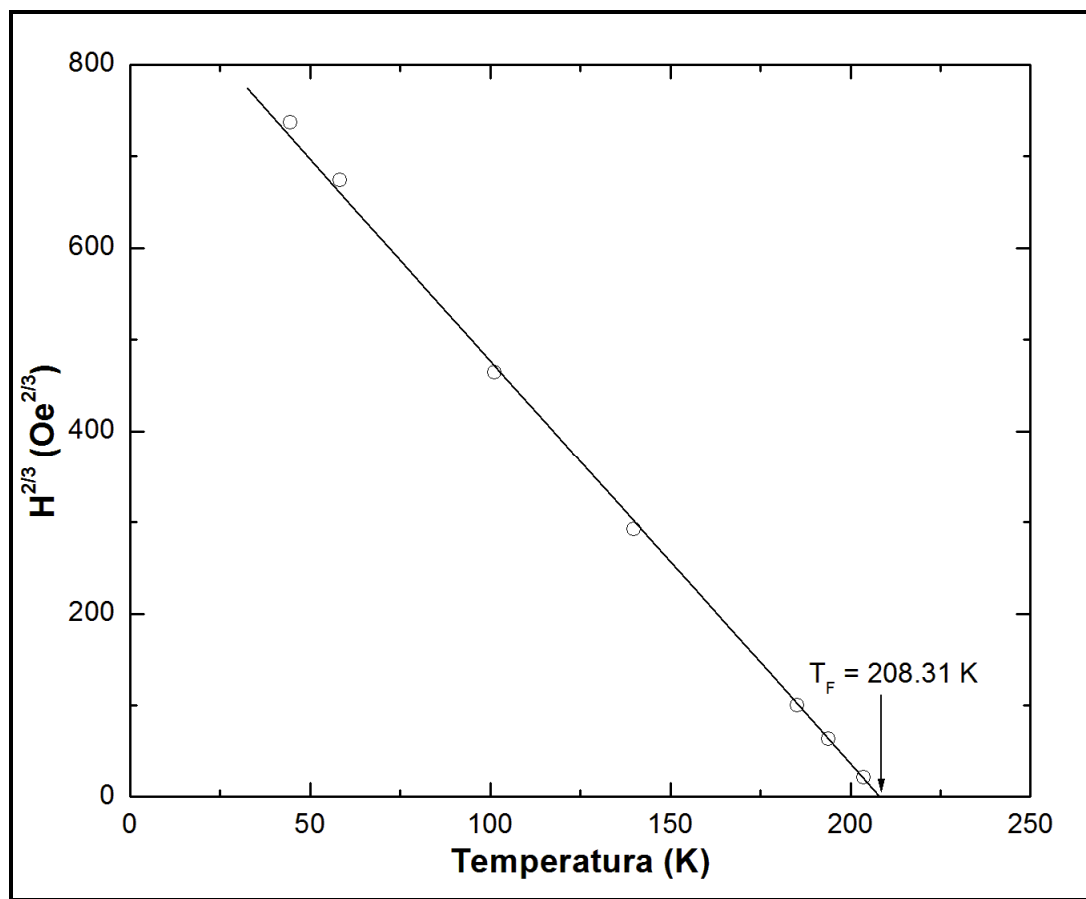


Figura 83. Gráfico del comportamiento de T_F medido a diferentes campos para el compuesto 5050CoF (círculos huecos) y el descrito por la línea AT (línea sólida).

En virtud de estos resultados, es posible indicar que, al igual que en el compuesto 2575CoF, la respuesta de magnetización de los dipolos en el compuesto 5050CoF se encuentra influenciada por contribuciones intrínsecas de las partículas, de intercambio núcleo-superficie y de interacción dipolar, y en consecuencia el ancho mostrado por la curva ZFC obtenida a 10 mT (véase Figura 82), es una imagen cualitativa de una distribución de barreras energéticas asociadas a dichas contribuciones. Lo anterior es corroborado experimentalmente mediante las curvas $-d(\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/dT(T)$ obtenidas a partir de las medidas $M(T)$ conducidas a diferentes campos aplicados (véase Figura 84).

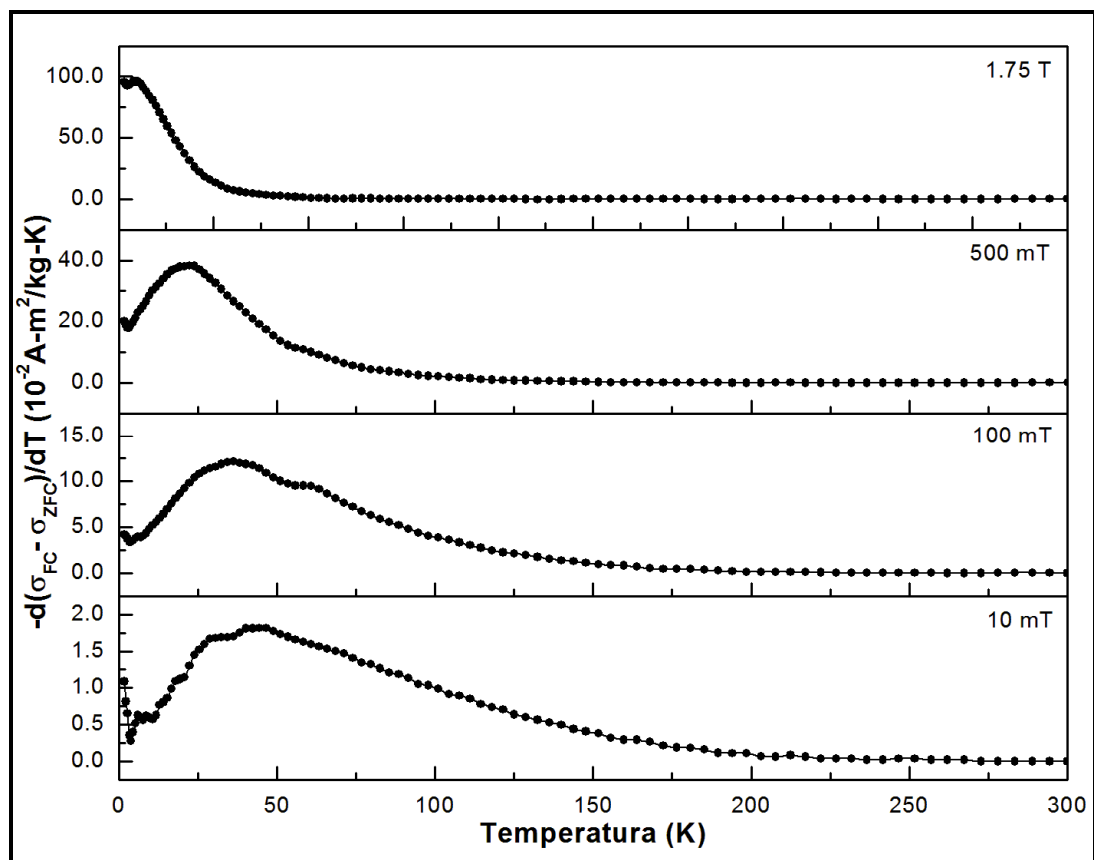


Figura 84. Gráfico de la derivada numérica de la diferencia entre la magnetización ZFC y FC en función de la temperatura obtenida para el compuesto 5050CoF a los campos indicados en las curvas.

Como lo muestra la Figura 84, a un campo de 10 mT, la curva de $-d(\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/dT(T)$ denota un pico en $T_1 = 6$ K, que puede ser atribuido al inicio de la relajación de los dipolos magnéticos sobre su barrera intrínseca. Así mismo, es notable la presencia de una banda amplia con máximo en $T_2 = 47$ K, que se corre a bajas temperaturas y se estrecha a medida que el campo aplicado aumenta. Este comportamiento es análogo al observado en las curvas $-d(\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/dT(T)$ obtenidas para el compuesto 2575CoF, por lo cual el fenómeno observado en la Figura 84 puede ser explicado en los mismos términos en los que previamente se discutió este comportamiento para el compuesto 2575CoF. A bajas temperaturas y bajos campos, la respuesta de magnetización del sistema se encuentra dominada por las contribuciones energéticas intrínsecas de las partículas, de intercambio al

interior de ellas y de interacción dipolar entre partículas. No obstante, a medida que la temperatura se acerca a T_2 , los dipolos del sistema comienzan a ser capaces de responder al campo aplicado, en virtud de la superación progresiva de las barreras impuestas por cada una de las contribuciones antes mencionada. Sin embargo, conforme el campo aplicado se incrementa, la contribución energética asociada a la interacción dipolar comienza a ser superada en virtud al trabajo magnético realizado sobre los dipolos, y en consecuencia la barrera energética sobre la cual el momento magnético se relaja puede ser aproximada como la correspondiente a la anisotropía intrínseca de las partículas.

A fin de elucidar la naturaleza de la respuesta de magnetización de los dipolos magnéticos de los compósitos CHN/CoFe₂O₄, se procedió a la medición isócrona de la susceptibilidad magnética compleja del compósito 5050CoF. La Figura 85 muestra las curvas de la componente real, obtenidas a las frecuencias indicadas en el gráfico. Como se observa, la magnitud del máximo de la componente real disminuye a medida que la frecuencia aumenta, además de que la temperatura a la cual este ocurre, T_M , se incrementa. Este comportamiento corrobora la naturaleza viscoelástica de la relajación del sistema de nanopartículas de ferrita de cobalto, ya que la magnitud del máximo de la componente real depende de la ventana de tiempo en la cual se mide su respuesta al HAC aplicado (véase sección 1.3.5). Así mismo, el hecho de que el máximo de la componente real se corra a temperaturas mayores a medida que la frecuencia aumenta, es indicativo de que el proceso de relajación del sistema magnético es uno térmicamente activado, en donde el tiempo respuesta, τ , de sus dipolos es inversamente proporcional a la temperatura. Es importante recordar que, tal como se indicó en el capítulo 1, la manera en la que τ evoluciona en la temperatura determina la naturaleza de la relajación del sistema sobre su barrera energética.

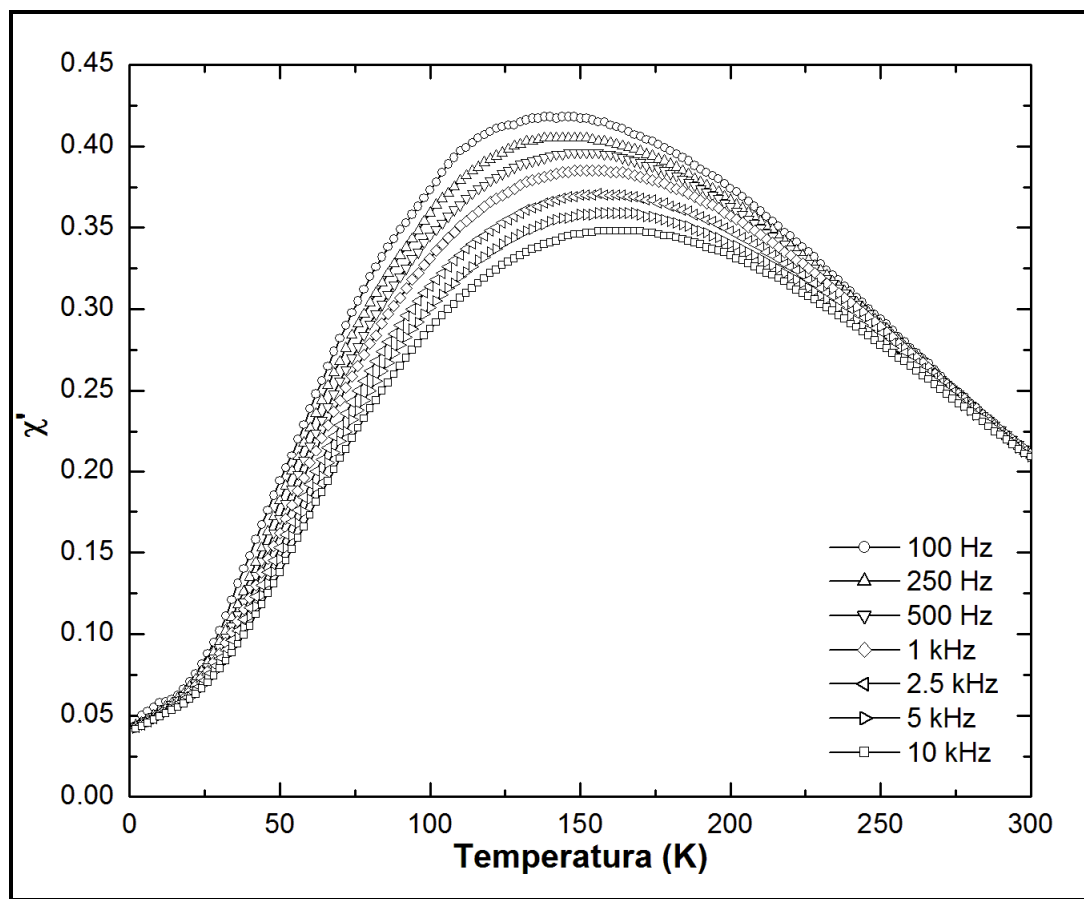


Figura 85. Curvas ZFC de la componente real obtenidas bajo condiciones isócronas a las frecuencias indicadas en el gráfico y un HAC con amplitud de 0.4 mT, para el compuesto 5050CoF.

Bajo este contexto, la Figura 86 muestra el comportamiento del máximo de la componente real en términos del $\ln(\tau)$ en función de T^{-1} . Como se observa, la evolución de $\ln(\tau)$ se encuentra descrita de manera correcta tanto por una ecuación de relajación tipo Arrhenius, descrita por ecuación, como por la de VFT, definida por ecuación (55). Sin embargo, un factor importante a considerar, es que la magnitud del factor pre-exponencial utilizado para la evaluación de la ecuación (6) es $\tau_0 = 1 \times 10^{-17}$ s, la cual es una magnitud que carece de significado físico (véase sección 1.3.5). En virtud de este resultado, es posible indicar que el proceso de relajación que tiene lugar en T_M es uno de naturaleza cooperativa que puede ser descrito por VFT, y en donde la respuesta de los dipolos magnéticos del sistema es dependiente de

la interacción entre ellos. Los parámetros utilizados para la evaluación de la ecuación (55) fueron: $E_A = 1.42 \times 10^{-20}$ J, $T_0 = 77.19$ K y $\tau_0 = 1 \times 10^{-10}$ s. Es importante hacer notar que este resultado se encuentra en concordancia con los obtenidos a partir de los mediciones estáticas de $M(H)$ y $M(T)$, realizadas a los compósitos CHN/CoFe₂O₄. Más aún, siguiendo el razonamiento utilizado para explicar el comportamiento de ZFC en las mediciones $M(T)$, es posible atribuir el proceso de relajación que tiene lugar en T_M al de bloqueo en T_B .

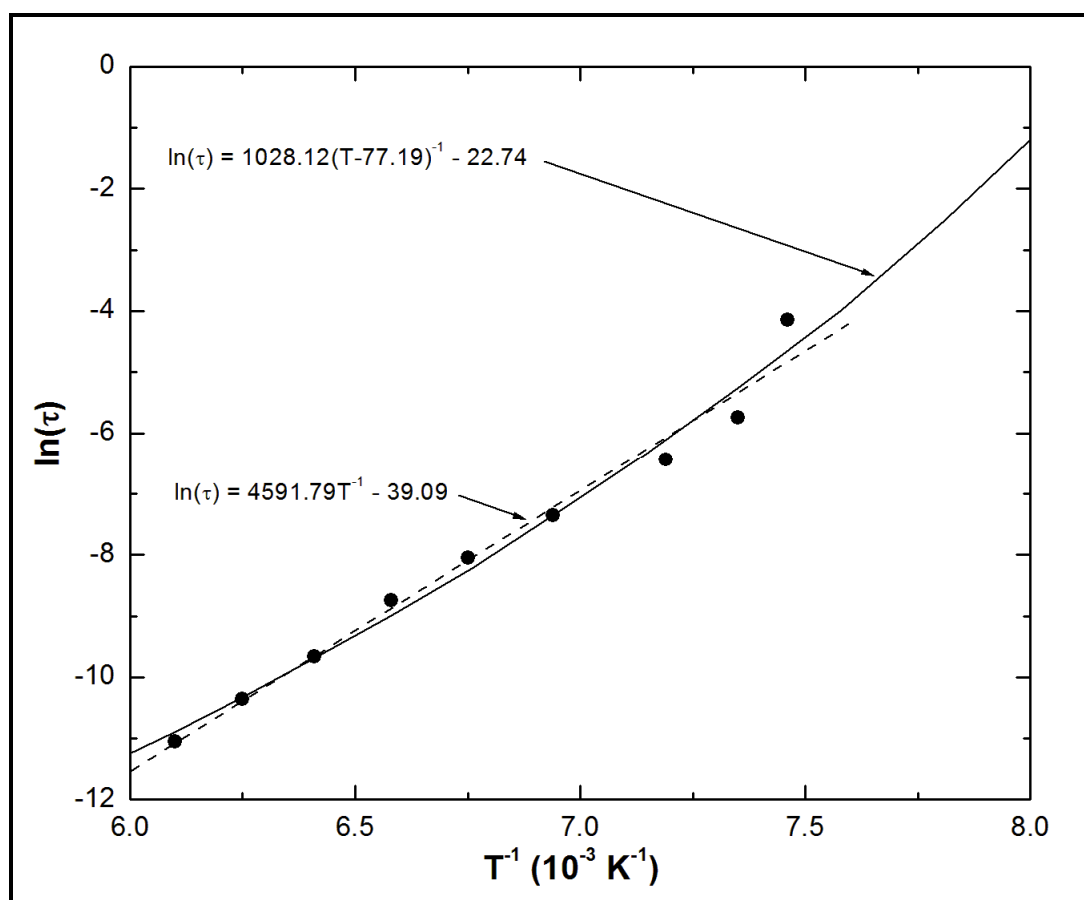


Figura 86. Comparativo del comportamiento del máximo de la componente real (círculos sólidos) obtenido para el compósito 5050CoF, en términos de $\ln(\tau)$ en función de T^{-1} , y del predicho por una relajación tipo Arrhenius (línea punteada) y por VFT (línea sólida).

La Figura 87 muestra las curvas de la componente imaginaria obtenidas para el compuesto 5050CoF. Como se muestra, la amplitud de la componente imaginaria describe un incremento a medida que la frecuencia aumenta. Este fenómeno se encuentra relacionado al decremento observado en la magnitud del máximo de la componente real (véase Figura 84), y como se indicó en el capítulo 1, puede ser explicado en términos de la disipación del trabajo magnético que el HAC realiza sobre los dipolos del sistema (véase sección 1.3.5). A medida que el momento magnético de las partículas superan su barrera energética, no toda la energía magnética introducida al sistema es almacenada. Sin embargo conforme la cantidad de dipolos que superan dicha barrera se incrementa, la magnitud de la componente imaginaria llega a su máximo y comienza a decaer. En consideración de esto, el hecho de que la amplitud de la componente imaginaria se incremente a medida que la frecuencia aumenta significa que la magnitud de la energía disipada aumenta en virtud de que la ventana de tiempo en la que se observa la respuesta del sistema es cada vez más cercana a su tiempo respuesta.

Por otro lado, la Figura 88 muestra los lazos de histéresis ZFC obtenidos para la composición 0100CoF, a las temperaturas indicadas en el gráfico, bajo las mismas condiciones de enfriamiento utilizadas en las medidas antes discutidas. Como se observa, el lazo de histéresis obtenido a 1.8 K denota características asociadas al orden ferromagnético, con $\mu_0 H_C = 0.86$ T y $\sigma_R = 37.1$ A-m²/kg, así como una saturación $\sigma_S = 63.15$ A-m²/kg. Sin embargo, a diferencia de los compósitos CHN/CoFe₂O₄, en este caso la razón de remanencia es $\sigma_R/\sigma_S = 0.58$, la cual es cercana a la reportada para partículas magnéticas no interactuantes de anisotrópica uniaxial ($\sigma_R/\sigma_S = 0.5$), aun y cuando es bien sabido que las ferritas espinela denota una anisotropía cúbica [7, 106, 216].

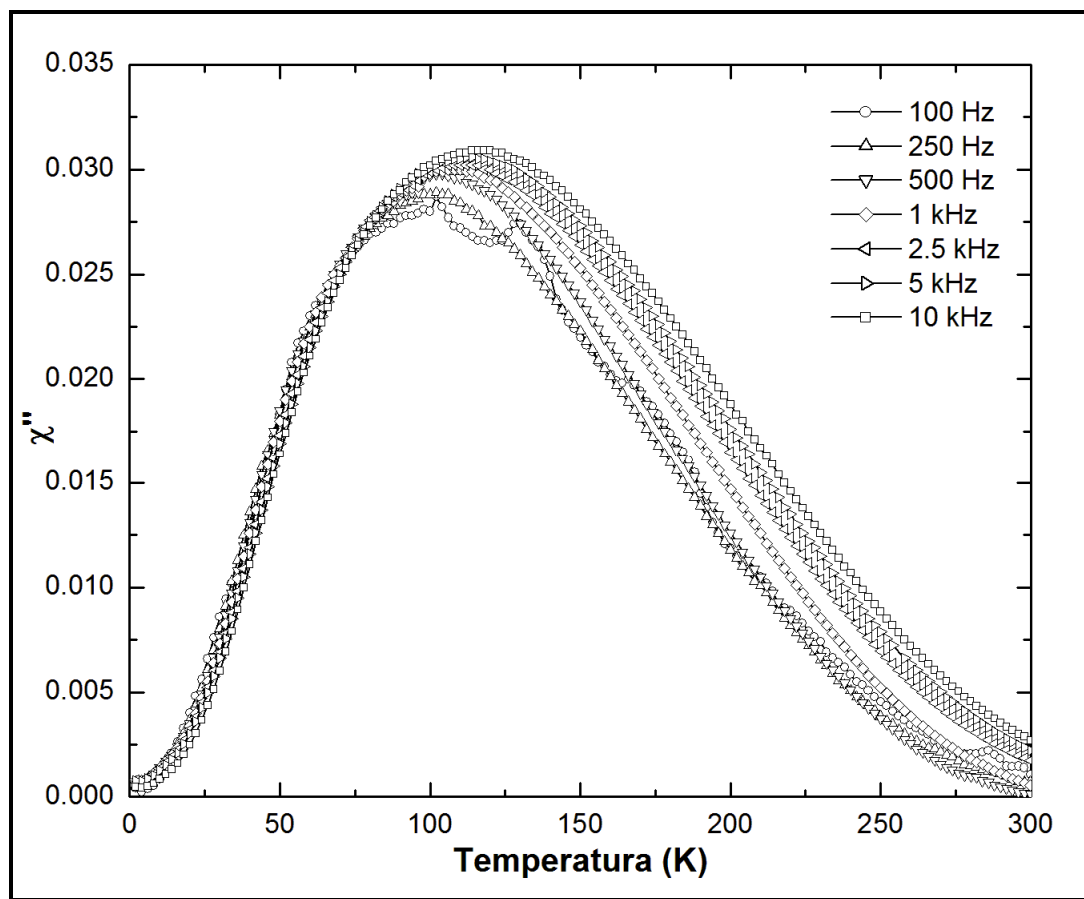


Figura 87. Curvas ZFC de la componente imaginaria obtenidas bajo condiciones isócronas a las frecuencias indicadas en el gráfico y a un HAC con amplitud de 0.4 mT, para el compuesto 5050CoF.

En consideración a esta premisa, se ha reportado que la existencia de anisotropía uniaxial en nanopartículas magnéticas en las ferritas espinela puede ser atribuida a efectos superficiales [106]; se argumenta que debido al desorden magnético en la superficie de nanopartículas de óxidos ferrimagnéticos, el entendimiento de un orden magnético a partir de dos subredes, A y B, que se acoplan de manera antiferromagnética (A-B) y ferromagnética (B-B), en la escala nano no es válido, siendo reemplazado por el criterio que asume la existencia de diversas subredes que se acoplan de manera no necesariamente co-lineal, creando frustración sobre la respuesta de las partículas al campo aplicado [8].

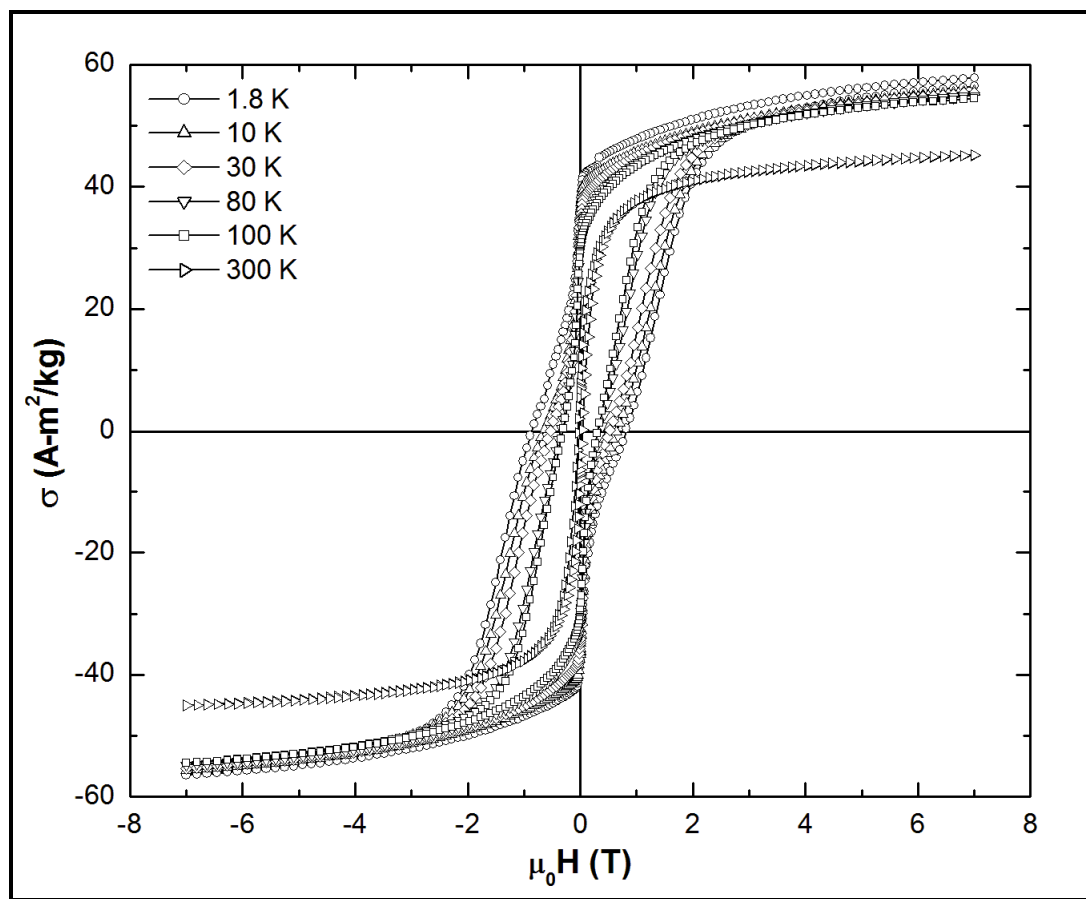


Figura 88. Lazos de histéresis ZFC obtenidos para la composición 0100CoF, a las temperaturas indicadas en el gráfico.

Por lo tanto, la reducción de σ_S con respecto a la de la ferrita de cobalto en bulto ($\sigma_S = 94 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$), puede ser entendida como una contribución del desorden magnético superficial sobre el núcleo ferrimagnético de las nanopartículas [217]. Así mismo, como se observa en las curvas $M(H)$, el decaimiento abrupto de la remanencia a campos bajos sugiere la existencia de una contribución de frustración magnética adicional, que puede ser asociada a la interacción dipolar entre los momentos magnéticos de las partículas [83, 106].

La Figura 89 muestra la contribución anisotrópica de intercambio, atribuida a la interacción entre momentos magnéticos de cationes superficiales y el

correspondiente al núcleo ferrimagnético las nanopartículas. Como se observa, además de existir un corrimiento de la histéresis en el lazo obtenido luego del FC de $\mu_0 H_E = 0.15$ T, existe una reducción considerable de la coercitividad, la cual en este caso es de $\mu_0 H_C = 0.28$ T. Este comportamiento puede ser explicado de la siguiente manera. Cuando el sistema de nanopartículas es sometido a un ZFC, el momento magnético de cada partícula se encuentra aleatoriamente orientado, y por tanto la interacción de intercambio entre su núcleo y su superficie se encuentra, en promedio, compensada; en dicho caso el lazo de histéresis resultante no muestra corrimiento alguno. Sin embargo, si el proceso de enfriamiento es llevado a cabo en presencia de un campo magnético (FC), el bloqueo de los momentos magnéticos en el sentido del FC ocasiona un incremento en la intensidad de las interacciones de intercambio a la interfaz del núcleo de la partícula y su superficie. Más aún, si la medición del lazo es llevada a cabo a temperaturas por debajo de la T_F asociada al congelamiento de los momentos de los cationes superficiales, la orientación del núcleo de las partículas se verá influenciada por la magnetización impuesta por los dipolos superficiales de las partículas. En consecuencia, el lazo de histéresis obtenido luego de un FC mostrará un corrimiento, que, como se ha indicado anteriormente en este apartado, se encuentra relacionado al campo de intercambio a través del cual núcleo y superficie se acoplan. No obstante, a medida que el campo aplicado en el FC se incrementa, el momento magnético de los cationes superficiales es capaz de alinearse de manera más efectiva con campo FC [218, 220], aminorando la contribución anisotrópica relativa al acoplamiento núcleo-superficie. El efecto de la orientación impuesta por el campo sobre los cationes superficiales, tal como lo muestra la Figura 89, se traduce en un incremento de la remanencia en el sistema, que en este caso es $\sigma_R = 45.10$ A·m²/kg (véase referencias 218, 219 y 220).

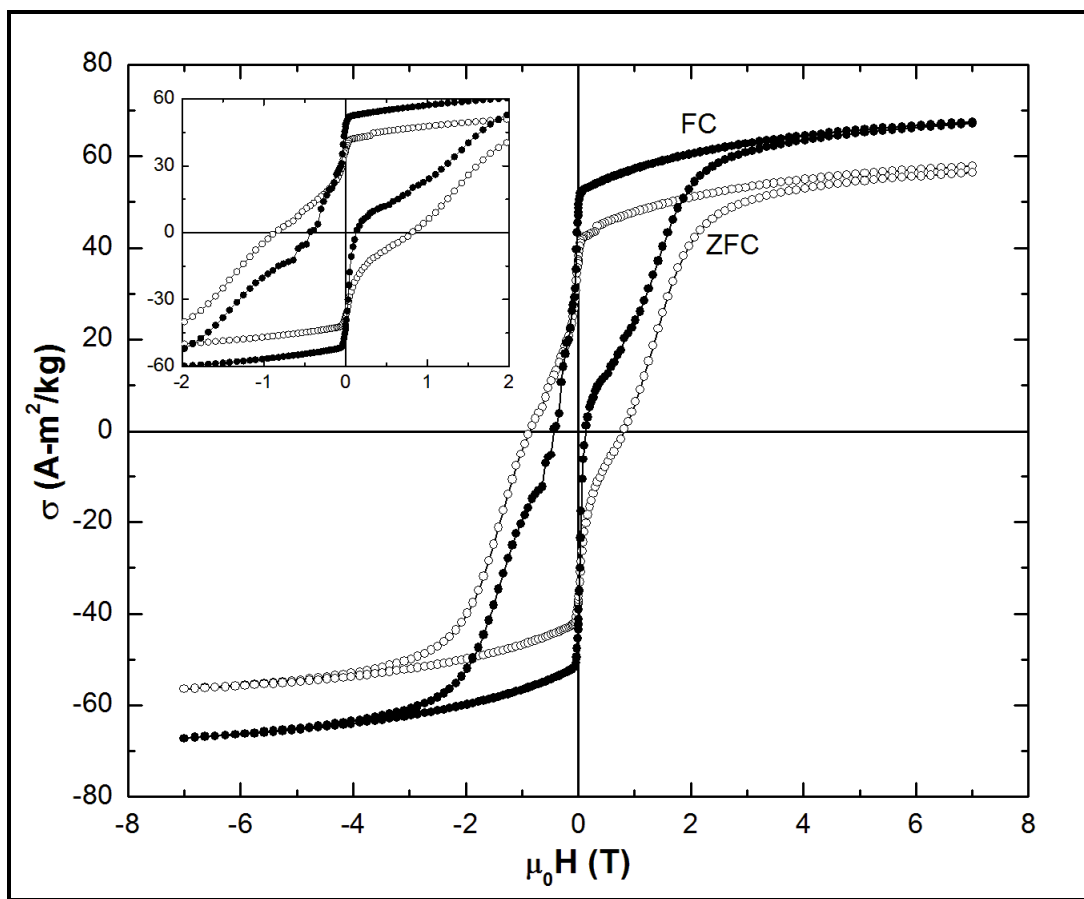


Figura 89. Lazos de histéresis obtenidos a 1.8 K luego de un ZFC (círculos huecos) y un FC a 7 T (círculos sólidos) para la composición 0100CoF. El inserto muestra el comportamiento de ambos lazos en el intervalo de coordenada indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura.

La Figura 90 muestra la curva $\mu_0 H_C(T)$ obtenida experimentalmente de los lazos de histéresis ZFC medidos de la composición 0100CoF. Como se observa, al igual que en los compósitos CHN/CoFe₂O₄, el comportamiento de $\mu_0 H_C(T)$ exhibe un decaimiento en virtud del aumento de la temperatura. No obstante, dicho decaimiento es menos pronunciado para la muestra 0100CoF. Más aún, como lo muestra el inserto en la Figura 90, a pesar de que los modelos en donde $k = 0.5$ y $k = 0.77$ no describen de manera satisfactoria la curva $\mu_0 H_C(T)$ de la composición 0100CoF, la ecuación (85) evaluada con $k = 0.23$ se ajusta de manera adecuada a la curva

experimental. Este comportamiento puede ser explicado si consideramos el significado del exponente k .

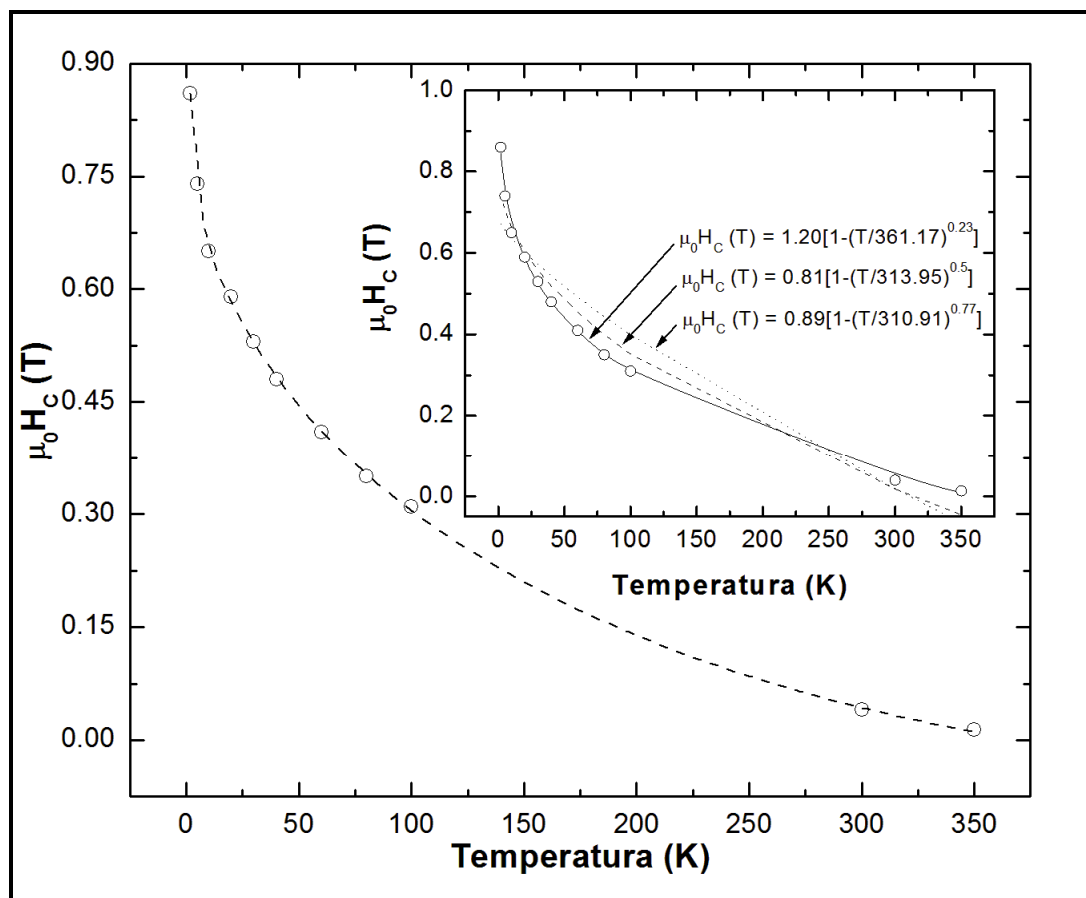


Figura 90. Comportamiento de la coercitividad en función de la temperatura obtenido para la composición 0100CoF. La línea punteada solo es una guía visual del decaimiento de la coercitividad. En el inserto se muestra la comparación entre las curvas descritas por la ecuación (85), considerando $k = 0.5$, $k = 0.77$ y k como una variable de ajuste, y la curva experimental de la coercitividad en función de la temperatura.

Como se mencionó anteriormente, el valor de k , y en consecuencia la manera en que la curva predicha por la ecuación (85) decae, depende, por definición, del arreglo de los momentos magnéticos del sistema con respecto al campo aplicado [223, 224]. Si dicho arreglo se extiende de una manera coherente a todo el ensamble de partículas del sistema y es paralelo al campo aplicado ($k = 0.5$), es de esperarse que la coercitividad disminuya más

rápidamente en la temperatura que en el caso en donde el arreglo esta compuesto por momentos magnéticos cuyas orientaciones se encuentran aleatoriamente distribuidas en el sistema ($k = 0.77$). No obstante, el hecho de que el decaimiento de la curva $\mu_0 H_C(T)$ de la muestra 0100CoF ocurra de manera más abrupta a la descrita por estos dos modelos, sugiere la existencia de fenómenos de frustración magnética que contribuyen a la superación de la remanencia a campos coercitivos cada vez menores, y que pudieran estar relacionados a la interacción dipolar entre las partículas del sistema (véase referencia 221). Lo anterior se encuentra en concordancia con el decaimiento de la remanencia a bajos campos coercitivos observado en la curvas $M(H)$ (véase Figura 88).

La contribución de las interacciones dipolares a la distribución de barreras energéticas sobre la cual se relajan los dipolos del sistema es observada en la Figura 91. Como se muestra en esta figura, la curva ZFC obtenida en un intervalo de entre 1.8 K y 350 K, no exhibe ningún máximo atribuible a T_B , lo cual es indicativo de que la energía térmica incluida al sistema no es capaz de superar, por si sola, la energía barrera del sistema. No obstante, como lo muestra el inserto de la Figura 91, a un campo de 1 T, el sistema magnético es capaz de superar dicha barrera, en virtud de la contribución de energía magnética incluida por el campo aplicado, denotando un máximo en la curva ZFC a 172 K.

En este contexto, la Figura 92 muestra las curvas $-d(\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/dT(T)$ obtenidas a los campos indicados en cada gráfico. Como se observa, a medida que el campo aplicado aumenta la curva $-d(\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/dT(T)$ muestra un máximo que se corre a bajas temperaturas, además de observar un estrechamiento de la banda que lo define; como se ha mencionado anteriormente, el ancho de la banda mostrada por las curvas $-d(\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/dT(T)$ puede ser asociado a la distribución de barreras energéticas del sistema. En consecuencia, el corrimiento del máximo de las

curvas $-d(\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/dT(T)$, así como el estrechamiento de su banda en virtud del campo aplicado, puede ser interpretado como la superación progresiva de la contribución de las interacciones dipolares a la distribución de barreras energéticas del sistema.

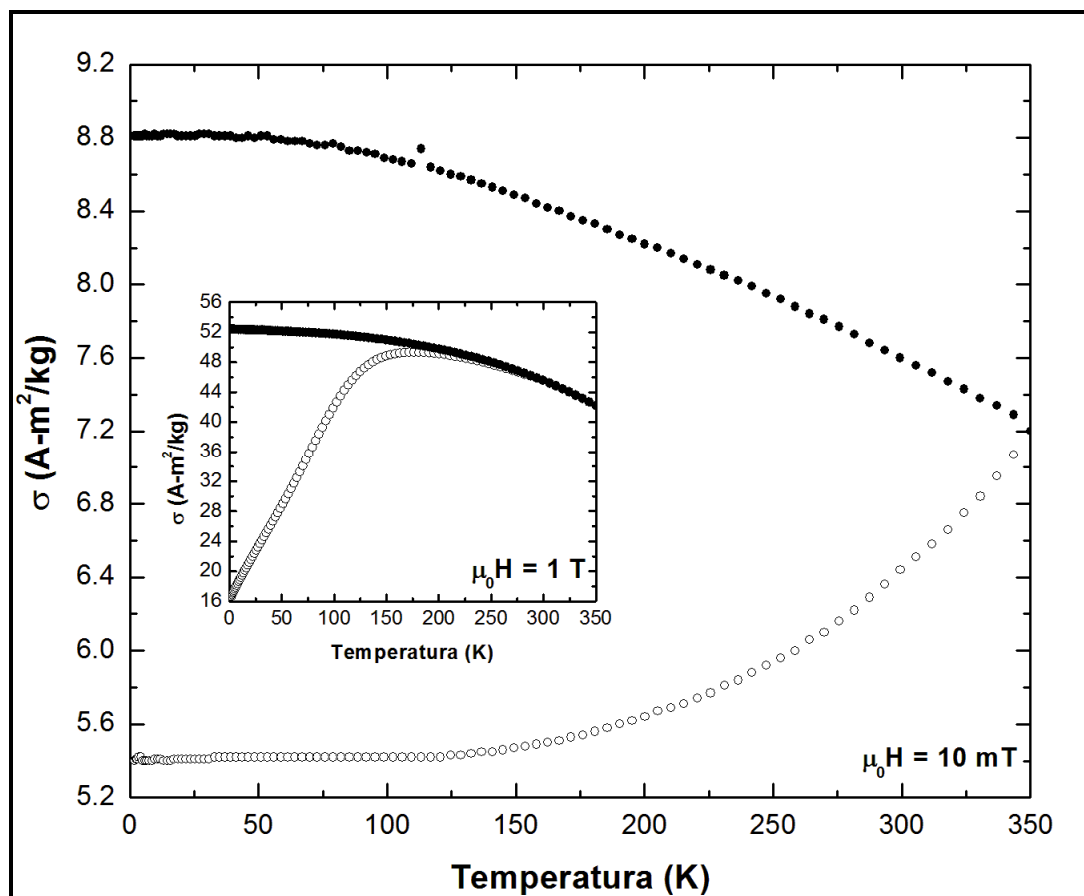


Figura 91. Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas para la composición 0100CoF a un campo magnético constante de 10 mT. El inserto muestra las curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) obtenidas a un campo magnético constante de 1 T.

Así mismo, como se observa en la Figura 91, existe una marcada irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC, lo cual es atribuido a la contribución anisotrópica de intercambio al interior de las partículas. Esto es corroborado por el inserto en esta figura, en donde se observa que inclusive a campo de 1 T, dicha irreversibilidad continua presente. Sin embargo, cabe

señalar que, aun y cuando la composición 0100CoF denota características magnéticas análogas a las de los compósitos CHN/CoFe₂O₄, los resultados obtenidos muestran, cualitativamente, que la contribución de interacción dipolar tiende a ser más significativa en la composición 0100CoF. Este fenómeno puede ser atribuido a la estabilización de las partículas de ferrita de cobalto en los compósitos CHN/CoFe₂O₄, la cual aparentemente aminora el efecto de la contribución de interacción dipolar sobre la respuesta de magnetización del sistema. No obstante, en virtud de que a $T \geq 300$ K, la composición 0100CoF denota ausencia de características histeréticas significativas, es posible indicar que este sistema magnético es capaz de exhibir superparamagnetismo (véanse figuras 88 y 90).

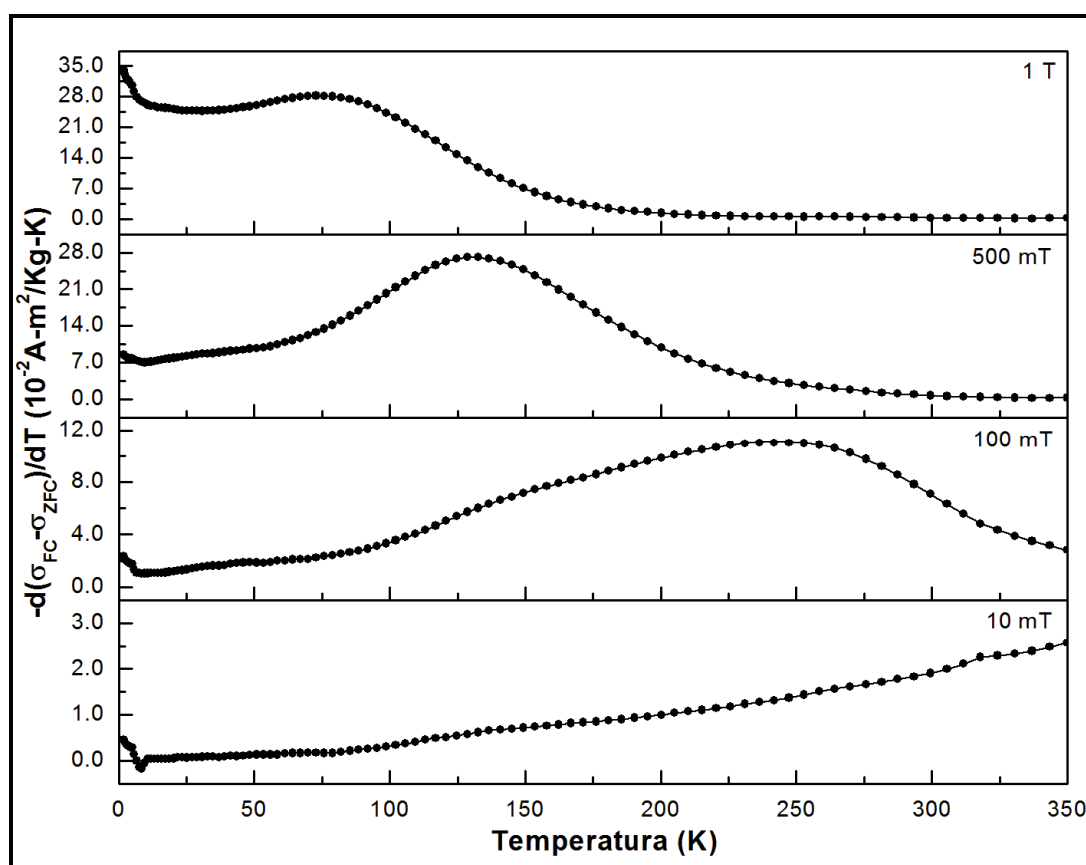


Figura 92. Gráfico de la derivada numérica de la diferencia entre la magnetización ZFC y FC en función de la temperatura, obtenida para la muestra 0100CoF a los campos indicados en las curvas.

Tabla XVI. Distribución de tamaño de partícula calculada a partir de datos de las curvas de magnetización inicial a 300 K para las diferentes composiciones de los compósitos CHN/CoFe₂O₄.

Compósito	\bar{d}_v (nm)	\bar{d}_a (nm)	σ_d (s/u)	d_m (nm)	\bar{d}_n (nm)	\bar{d}_{vv} (nm)
5050CoF	2.80	3.36	1.42	2.33	2.48	3.57
2575CoF	2.74	3.24	1.40	2.31	2.45	3.43
0100CoF	3.96	5.07	1.50	3.09	3.36	5.50

Finalmente, y como se indicó en la sección 1.2.6, es posible determinar la distribución de tamaño de partícula de un sistema de nanopartículas de un solo dominio magnético que se encuentra bajo el régimen superparamagnético. Esto es, asumiendo que la distribución del tamaño de partícula es de tipo logarítmica normal, así como que el comportamiento magnético del sistema de nanopartículas es descrito correctamente por la función de Langevin (véase referencias 25 y 74), es posible la estimación de parámetros geométricos relacionados a: el diámetro promedio ponderado por el volumen, \bar{d}_v ; El diámetro correspondiente al área superficial promedio de la partícula, \bar{d}_a ; el diámetro mediano d_m ; el diámetro promedio en número, \bar{d}_n ; el diámetro correspondiente al volumen promedio de cristal ponderado por el peso, \bar{d}_{vv} ; y la desviación estándar de la distribución, σ_d ; los cuales puede ser calculados a partir de evaluación de las ecuaciones (13) a (18).

Los cálculos fueron realizados a partir de la curvas de magnetización inicial, considerando los datos obtenidos en un intervalo de entre 6 y 7 T. Los resultados de estos cálculos son mostrados en la Tabla XVI. Como se observa en esta tabla, existe una cercana correspondencia con los tamaños de partícula obtenidos mediante las técnicas de DRX y METAR (véase sección 5.2.1). No obstante, cabe señalar que las desviaciones entre los tamaños de partícula obtenidos mediante las técnicas antes citadas y los de

esta aproximación, pueden ser atribuidas al efecto anisotrópico de intercambio relacionado al acoplamiento del momento magnético del núcleo de las partículas con el correspondiente a los cationes superficiales [205, 216]. Así mismo, es importante hacer notar que estos resultados indican que el tamaño de partícula es independiente de la concentración de nanopartículas en los compósitos CHN/CoFe₂O₄, incluso a concentraciones del 75% en peso de nanopartículas en el compósito, además de exhibir una distribución estrecha de tamaños de partícula.

5.4.2. Compósitos CHN/MnFe₂O₄

La Figura 93 muestra los lazos de histéresis ZFC obtenidos para el compósito 2575MnF, a las temperaturas indicadas en el gráfico. Como observa, el lazo de histéresis obtenido a 1.8 K muestra características histeréticas tales como coercitividad, $\mu_0 H_C = 0.33$ T, y remanencia, $\sigma_R = 4.51$ A-m²/kg, así como una saturación $\sigma_S = 30$ A-m²/kg, la cual fue estimada a partir de la extrapolación a campo infinito de la curva de magnetización inicial (no mostrada). De estos resultados es posible indicar que la razón de remanencia, $\sigma_R/\sigma_S = 0.15$, es considerablemente inferior a la asociada a sistemas de nanopartículas no interactuantes con anisotropía uniaxial, $\sigma_R/\sigma_S = 0.5$, y mucho más pequeña a la esperada para una ferrita espinela con anisotropía cúbica ($\sigma_R/\sigma_S = 0.8$) [7, 106]. Más aún, el valor de σ_S obtenido para este caso es sumamente inferior al reportado para la ferrita de manganeso en bulto ($\sigma_S = 80$ A-m²/kg) [225].

Tanto el reducido valor de σ_R/σ_S , como el de σ_S , en adición a la evidente falta de saturación en los lazos de histéresis mostrados en la Figura 93, sugieren la existencia cationes superficiales cuyo momento magnético se acopla de manera no co-lineal al núcleo ferrimagnético de las partículas en este compósito [226]. La evidencia experimental que corrobora la existencia de dicha fase magnética desordenada en la superficie de las partículas es

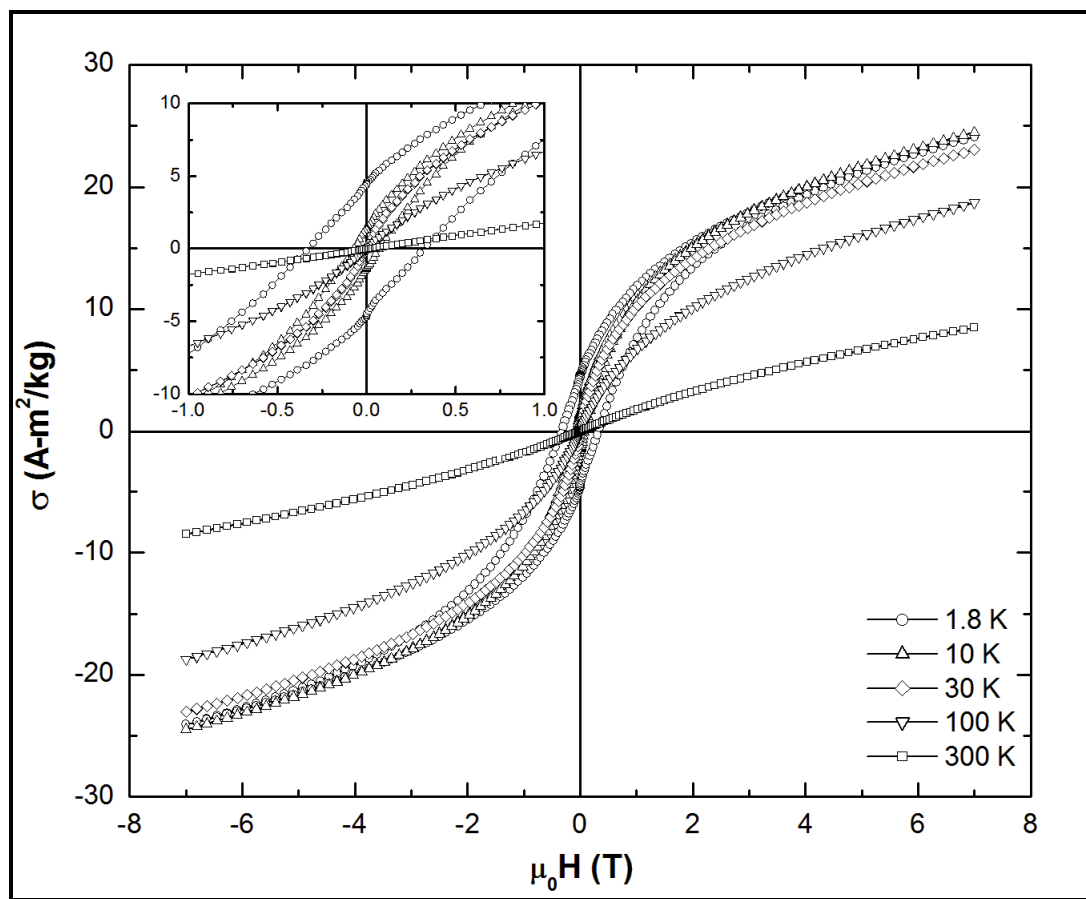


Figura 93. Lazos de histéresis ZFC obtenidos para el compuesto 2575MnF, a las temperaturas indicadas en el gráfico. El inserto muestra el comportamiento de lazos ZFC en el intervalo de coordenadas indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura.

mostrada en la Figura 94. En esta figura se muestra el comparativo entre los lazos de histéresis ZFC y FC a 7 T. Como se muestra, existe un corrimiento de la histéresis mostrada por el lazo FC con respecto al ZFC, lo cual puede ser asociado a la imposición de una orientación preferencial sobre las nanopartículas del compuesto 2575MnF. Como se explicó en la sección anterior, al enfriar la fase magnética en la superficie por debajo de su T_F , la dirección de su momento magnético se congela en el sentido del campo aplicado en el FC, induciendo una orientación preferencial sobre el núcleo ferrimagnético de las partículas. Como se ha indicado previamente en esta tesis, el acoplamiento entre la fase magnética en la superficie de las

partículas y su núcleo ferrimagnético ocurre a través de un H_E , mismo que en este caso es $\mu_0 H_E = 0.05$ T. Así mismo, es importante indicar que la coercitividad mostrada en este caso, $\mu_0 H_C = 0.36$ T, es mayor a la observada en el lazo ZFC; este fenómeno puede ser atribuido a la contribución anisotrópica de intercambio entre el núcleo de las partículas y su superficie [218, 222]. Es decir, a campos aplicados en el FC que no son suficientemente altos como para superar la frustración magnética al interior de las partículas, el acoplamiento de intercambio entre los cationes superficiales y su núcleo ferrimagnético contribuirá a la anisotropía del sistema, y en consecuencia su coercitividad se incrementará.

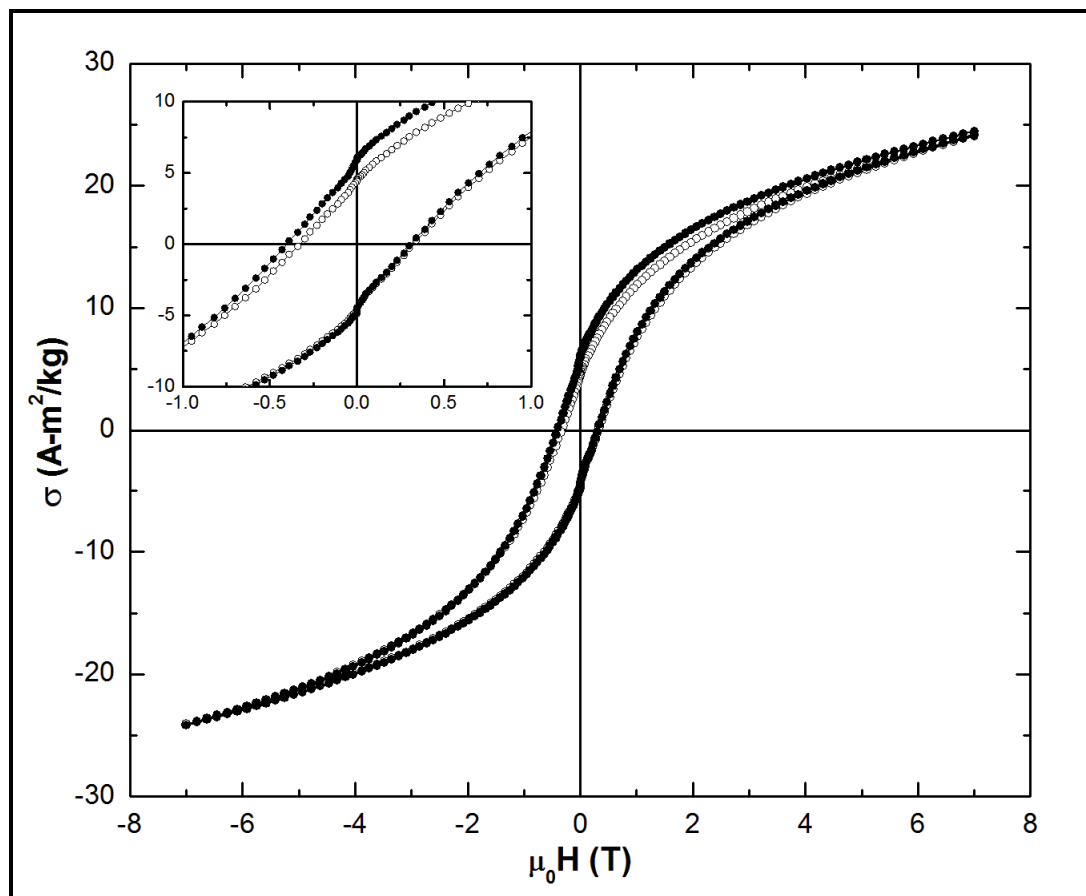


Figura 94. Lazos de histéresis obtenidos a 1.8 K luego de un ZFC (círculos huecos) y un FC a 7 T (círculos sólidos) para el compuesto 2575MnF. El inserto muestra el comportamiento de lazos ZFC y FC en el intervalo de coordenada indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura.

Más aún, tal como se indicó en la sección anterior, la superación del efecto anisotrópico de intercambio ocurre una vez que el momento magnético de cationes superficiales se polariza en el sentido del FC, lo cual conduce a un incremento considerable de la remanencia. Como se muestra el inserto en la Figura 94, la remanencia en el lazo FC es $\sigma_R = 5.36 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$, lo cual no refleja un diferencia significativa con respecto a la observada en el lazo ZFC ($\sigma_R = 4.51 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$).

La Figura 95 muestra la curva $\mu_0 H_C(T)$ obtenida experimentalmente de los lazos de histéresis ZFC del compuesto 2575MnF. Como se observa, existe un decaimiento pronunciado de $\mu_0 H_C$ a medida que la temperatura aumenta, lo cual sugiere la transición del sistema al régimen superparamagnético a temperaturas por encima de 30 K. Así mismo, como lo muestra el inserto en esta figura, los modelos sugeridos por la ecuación (85) no son capaces de describir de manera adecuada el comportamiento de $\mu_0 H_C(T)$ del compuesto 2575MnF. Este resultado sugiere la existencia de frustración magnética, que puede ser asociada a la interacción dipolar entre las partículas del compuesto. Otra evidencia de dicha contribución es mostrada por el inserto en la Figura 93, en donde se aprecia un decaimiento abrupto de la remanencia a bajos campos coercitivos [83, 106].

Por otro lado, la Figura 96 muestra las curvas ZFC y FC correspondientes al estudio $M(T)$ realizado al compuesto 2575MnF. Como se observa, la curva ZFC denota un máximo atribuible a T_B a 32.4 K, lo cual corrobora que el decaimiento de la coercitividad a $T > 30 \text{ K}$ se encuentra asociado a la transición del sistema al régimen superparamagnético. Así mismo, es apreciable la irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC, misma que, como lo muestra el inserto en esta figura, prevalece inclusive a un campo de 5 T. Como se ha indicado previamente, este resultado sugiere que el desorden magnético en el sistema, responsable de esta irreversibilidad, se encuentra confinado a una capa superficial sobre las partículas (véase sección 5.4.1).

Además, como lo muestra la Figura 97, la evolución de la irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC, obtenida a diferentes campos aplicados, sigue el comportamiento predicho por la línea AT, lo cual confirma que la frustración magnética asociada a efectos anisotrópicos de intercambio, observada a manera de irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC, así como en el corrimiento de la histéresis mostrado por la curva FC (véase Figura 94), es provocada por el congelamiento del momento magnético de cationes superficiales en el sentido del campo aplicado en el FC, mismo que da inicio, en promedio, a $T_F = 30.5$ K.

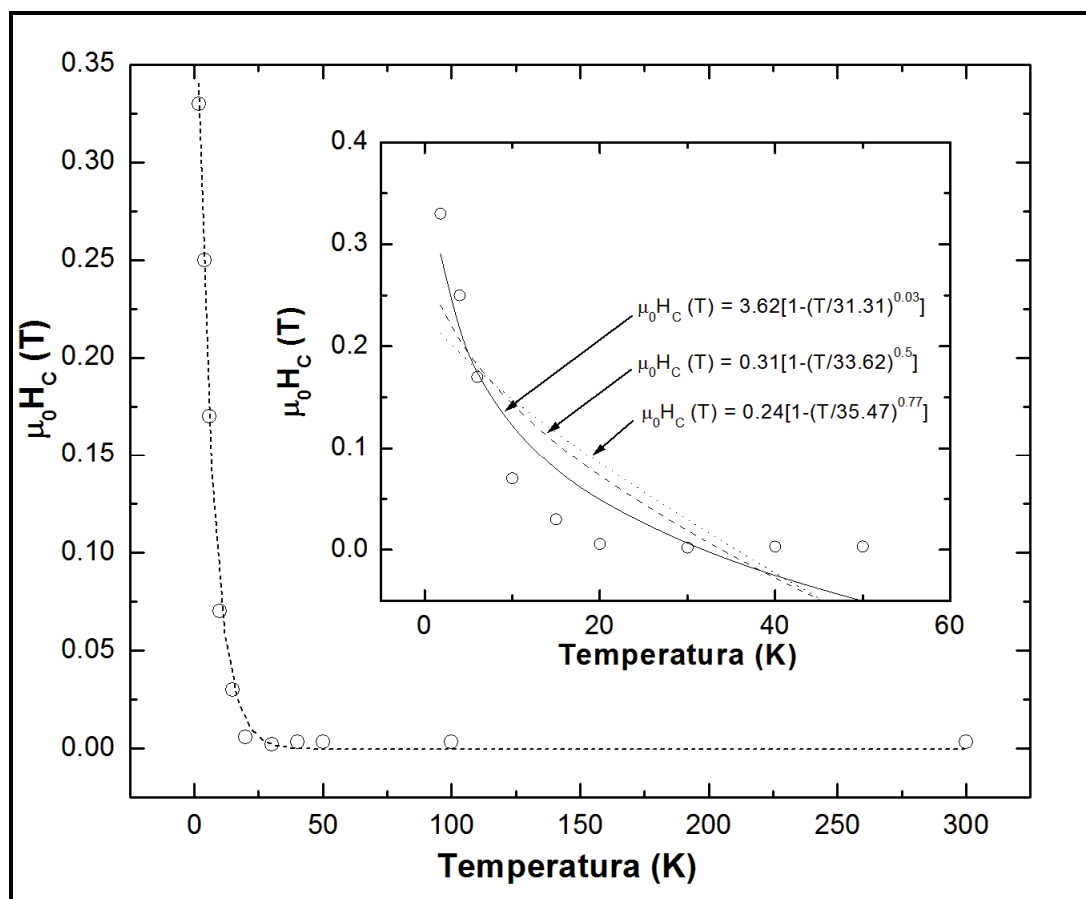


Figura 95. Comportamiento de la coercitividad en función de la temperatura obtenido para el compuesto 2575MnF. La línea punteada solo es una guía visual del decaimiento de la coercitividad. En el inserto se muestra la comparación entre las curvas descritas por la ecuación (85), considerando $k = 0.5$, $k = 0.77$ y k como una variable de ajuste, y la curva experimental de la coercitividad en función de la temperatura.

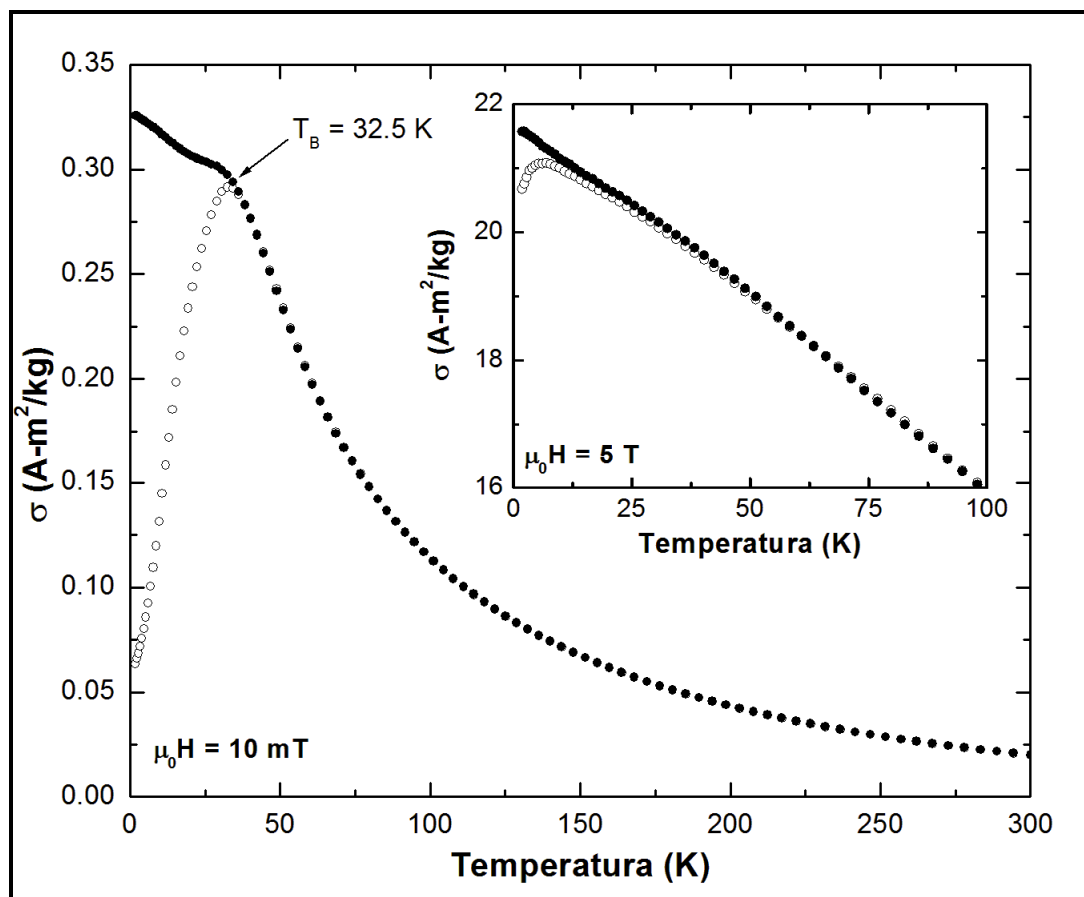


Figura 96. Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas para el compuesto 2575MnF a un campo magnético constante de 10 mT. El inserto muestra las curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) obtenidas para este compuesto a un campo magnético constante de 5 T.

Ahora bien, tal como se indicó en la sección anterior, el ancho mostrado por la curva ZFC puede ser considerado como indicativo de la existencia de una distribución de barreras energéticas, la cual puede ser atribuida a las contribuciones anisotrópicas intrínsecas de las partículas, así como a contribuciones anisotrópicas de intercambio núcleo-superficie y de interacción dipolar. En virtud de ello, la Figura 98 muestra las curvas $-d(\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/dT(T)$ obtenidas para el compuesto 2575MnF a los campos indicados en cada gráfico. Como se muestra, la curva $-d(\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/dT(T)$ obtenida del estudio $M(T)$ a 10 mT denota una banda cuyo máximo de

localiza a $T_1 = 10.75$ K, misma que puede ser atribuida al inicio de la relajación de los dipolos magnéticos del sistema.

Así mismo, es notable en la Figura 98 que a medida que el campo se incrementa, el máximo observado en T_1 se corre a temperaturas inferiores, así como que la banda que lo define se estrecha. Este fenómeno puede ser relacionado a la superación progresiva de las contribuciones antes mencionadas a la distribución de barreras energéticas, en virtud del trabajo magnético realizado sobre los dipolos del sistema por parte del campo aplicado.

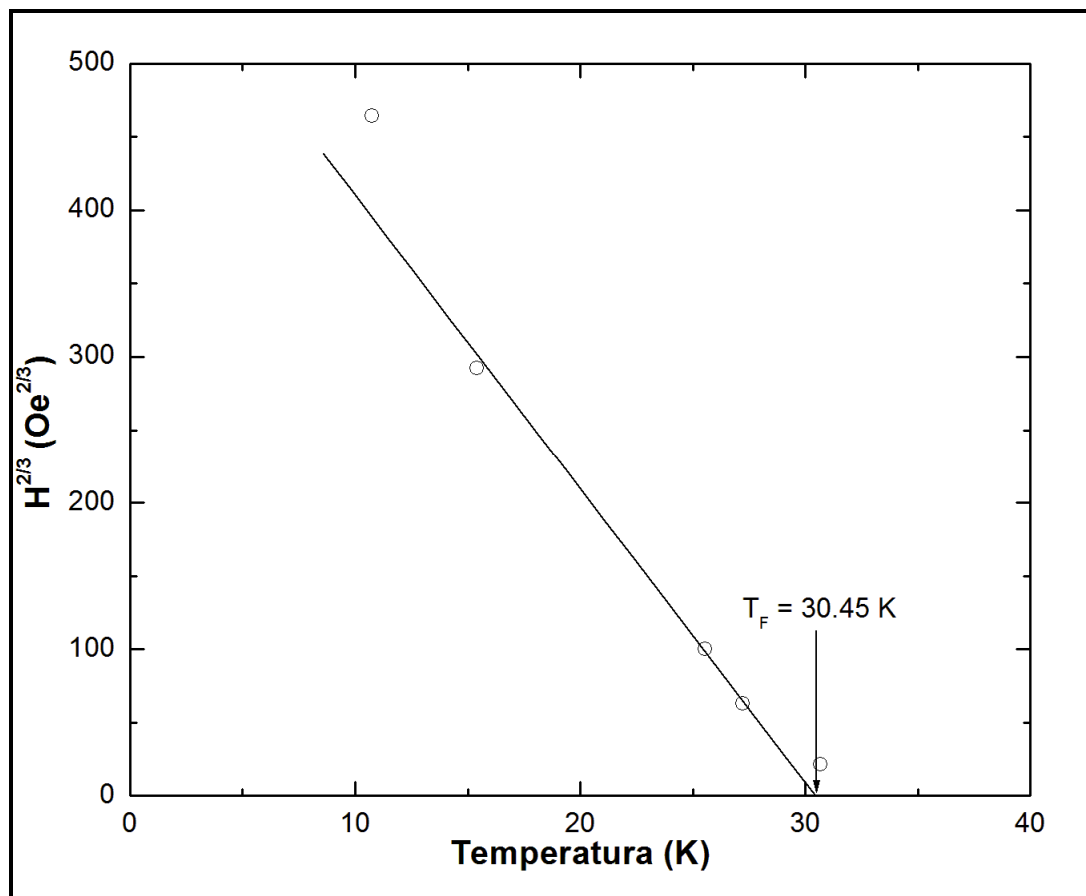


Figura 97. Gráfico del comportamiento de T_F medido a diferentes campos para el compuesto 2575MnF (círculos huecos) y el descrito por la línea AT (línea sólida).

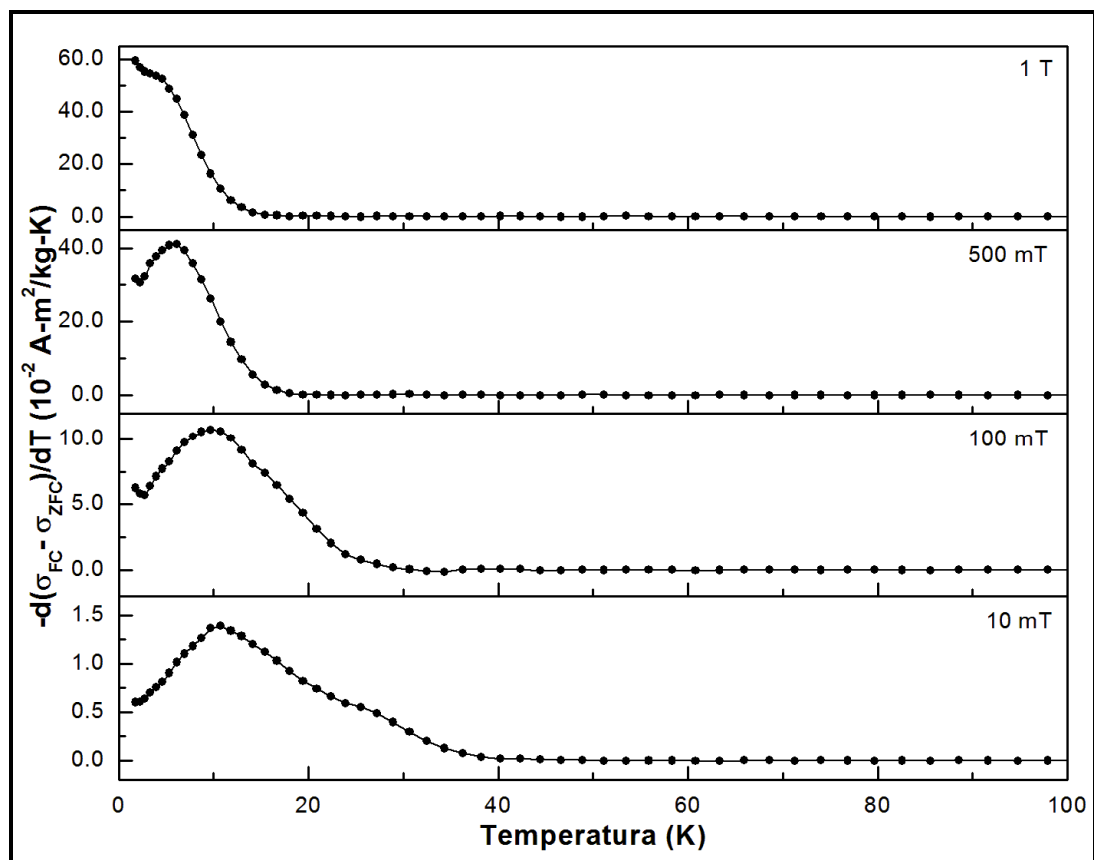


Figura 98. Gráfico de la derivada numérica de la diferencia entre la magnetización ZFC y FC en función de la temperatura obtenida para el compuesto 2575MnF, los campos indicados en las curvas.

Bajo esta perspectiva, es posible indicar que, a medida que el campo se incrementa, las contribuciones de interacción dipolar y anisotrópica de intercambio son progresivamente superadas por la energía magnética incluida al sistema, y eventualmente polarizadas en el sentido del campo aplicado, lo cual aumenta la magnetización del sistema (véase el inserto en la Figura 96). En consecuencia, a campos altos, la barrera energética sobre la cual se relajan los dipolos del sistema puede ser asociada a la de su anisotropía intrínseca. De estos resultados es posible suponer que la relajación del momento magnético de las partículas del compuesto 2575MnF ocurre de manera cooperativa, siendo su respuesta magnética dependiente de las interacciones entre partículas y al interior de ellas. Más aún, el hecho de que la banda mostrada en la Figura 98 se estreche a medida que el

campo aumenta, así como que su máximo se corra a bajas temperaturas es indicativo de una respuesta viscoelástica de magnetización del sistema (véanse secciones 1.4.3 y 5.4.1).

No obstante, a fin de corroborar esta hipótesis, se procedió a realizar un estudio magnético dinámico bajo condiciones isócronas al compósito 2575MnF. La Figura 99 muestra el comportamiento de la componente real de la susceptibilidad magnética compleja, a las frecuencias indicadas en el gráfico. Como se observa, la magnitud del máximo de la componente real disminuye a medida que la frecuencia aumenta, además de que la temperatura a la cual ocurre, T_M , se incrementa. Este fenómeno corrobora la naturaleza viscoelástica de la relajación de este sistema de nanopartículas, en virtud de que la magnitud del máximo de la componente real depende de la ventana de tiempo en la cual se observa la respuesta del compósito al HAC aplicado (véase sección 1.3.5). Bajo este mismo contexto, el hecho de que el máximo de la componente real se corra a temperaturas mayores en función a la frecuencia del HAC indica que el proceso de relajación del sistema es uno térmicamente activado, en donde el tiempo respuesta, τ , de sus dipolos magnéticos es inversamente proporcional a la temperatura. Es importante remarcar que de acuerdo a la manera que τ evolucione en la temperatura, es posible determinar la forma en que ocurre la relajación en el sistema.

Tomando en cuenta lo anterior, la Figura 100 muestra el comportamiento del máximo de la componente real en términos de $\ln(\tau)$ en función de T^{-1} . Como se observa, la evolución del $\ln(\tau)$ se encuentra descrita de manera adecuada tanto por el comportamiento predicho por una relajación tipo Arrhenius [ecuación (6)], como por el descrito por VFT [ecuación (55)]. No obstante, es importante indicar que, tal como se puede inferir de los parámetros utilizados para la evaluación de la ecuación (6), el factor pre-exponencial en este caso

es $\tau_0 = 9.19 \times 10^{-34}$ s, lo cual representa una magnitud que carece de significado físico (véase sección 1.3.5).

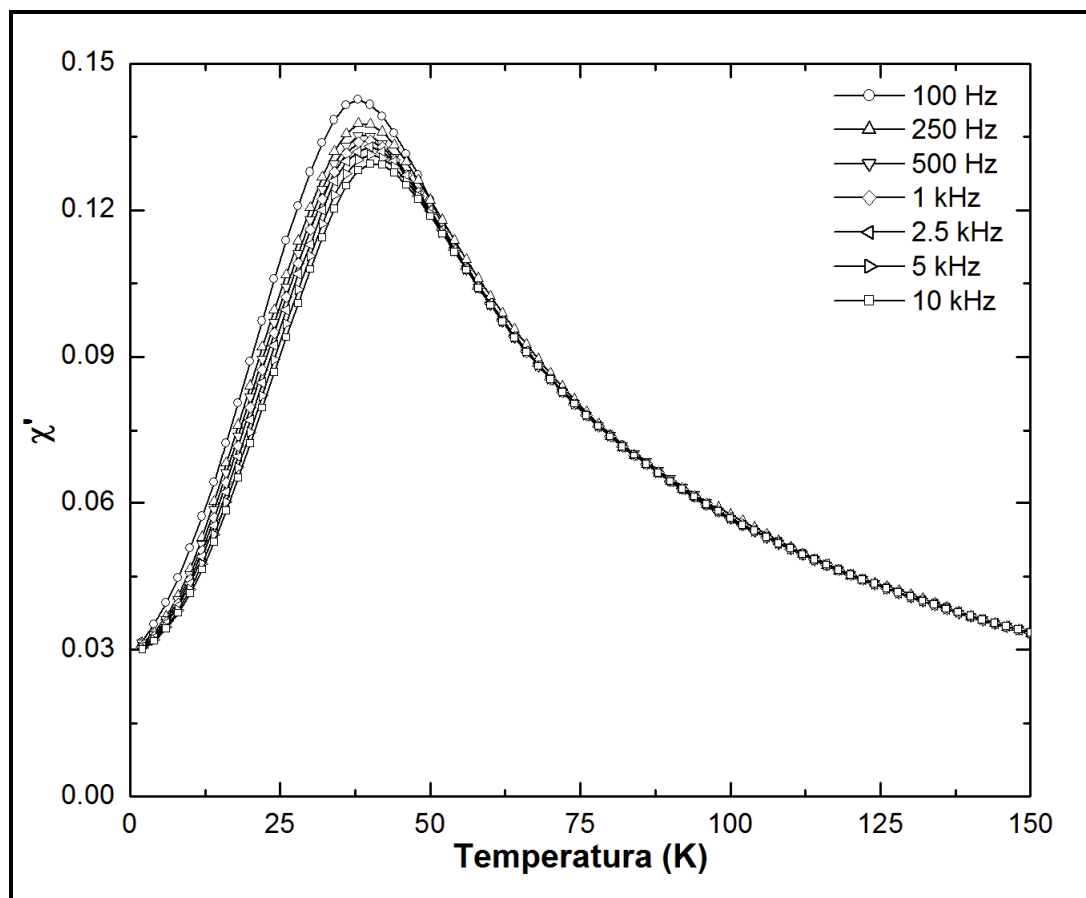


Figura 99. Curvas ZFC de la componente real obtenidas bajo condiciones isócronas a la frecuencias indicadas en el gráfico y un HAC con amplitud de 0.4 mT, para el compuesto 2575MnF.

En virtud de esto, es posible indicar que el proceso de relajación que tiene lugar en T_M es uno de tipo cooperativo que puede ser descrito por VFT, en donde la respuesta de los dipolos magnéticos del sistema es dependiente tanto de la interacción entre ellos, como del acoplamiento núcleo-superficie al interior de las partículas. Los parámetros utilizados para la evaluación de la ecuación (55) fueron: $E_A = 2.85 \times 10^{-21}$ J, $T_0 = 27.82$ K y $\tau_0 = 2.67 \times 10^{-12}$ s. Así mismo, es importante hacer notar que este resultado corrobora las explicaciones dadas anteriormente acerca del comportamiento observado en

las mediciones estáticas de $M(H)$ y $M(T)$ en este compuesto. Más aún, siguiendo el razonamiento utilizado para explicar el comportamiento de la curva ZFC obtenida de las mediciones $M(T)$, es posible asociar el proceso de relajación que tiene lugar en T_M al de bloqueo en T_B .

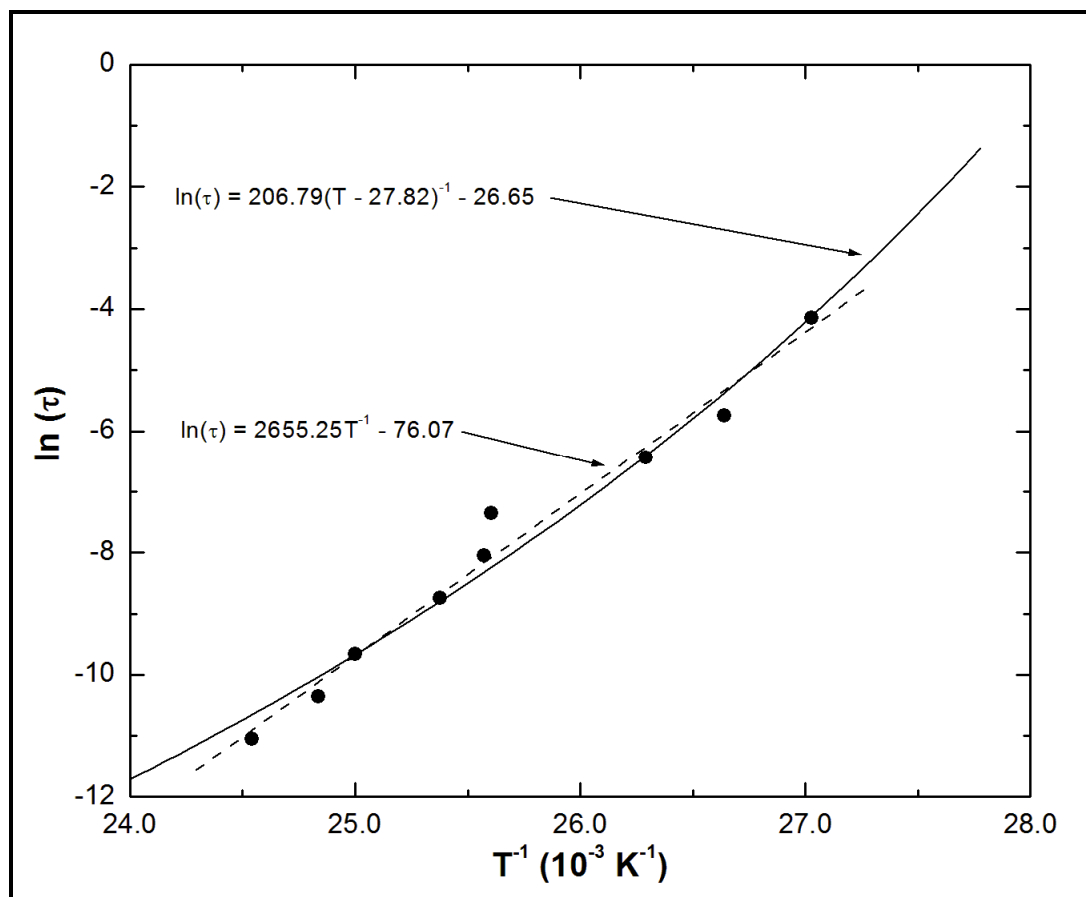


Figura 100. Comparativo del comportamiento del máximo de la componente real (círculos sólidos) obtenido para el compuesto 2575MnF, en términos de $\ln(\tau)$ en función de T^{-1} , y del predicho por una relajación tipo Arrhenius (línea punteada) y por VFT (línea sólida).

La Figura 101 muestra las curvas de la componente imaginaria obtenida para el compuesto 2575MnF. Como se observa, la amplitud de la componente imaginaria describe un incremento a medida que la frecuencia del HAC aumenta. Este comportamiento se encuentra relacionado al decremento del máximo de la componente real (véase Figura 100), y puede ser atribuido a un aumento de la energía magnética disipada por parte de los dipolos del

sistema; a medida que la frecuencia aumenta, la ventana de tiempo en la que se observa la respuesta del sistema se hace más estrecha, acercándose al tiempo respuesta de los dipolos del sistema, lo cual ocasiona que éstos no sean capaces de seguir de manera efectiva al HAC (véase sección 1.3.5).

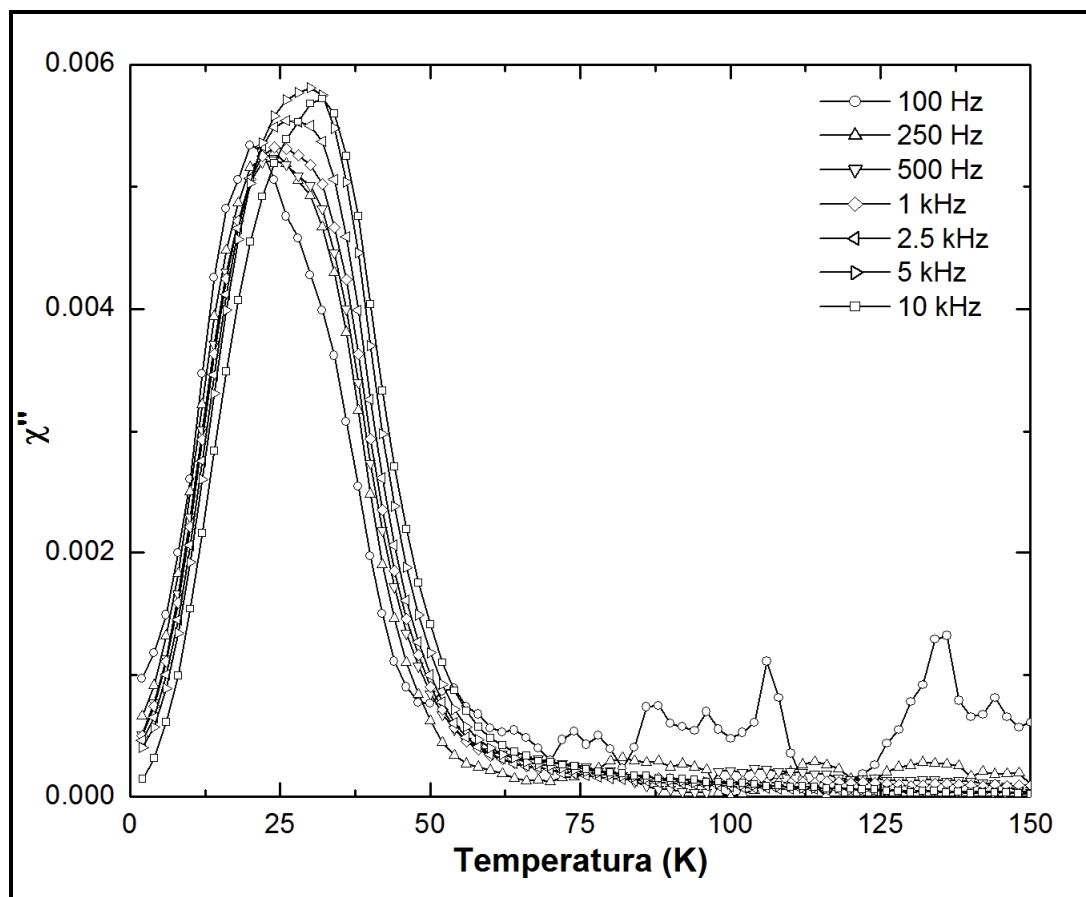


Figura 101. Curvas ZFC de la componente imaginaria obtenidas bajo condiciones isócronas a la frecuencias indicadas en el gráfico y un HAC con amplitud de 0.4 mT, para el compuesto 2575MnF.

Por otro lado, la Figura 102 muestra los lazos de histéresis ZFC obtenidos para el compuesto 5050MnF, a las temperaturas indicadas en el gráfico. Como se observa, a 1.8 K, el lazo de histéresis denota características histeréticas, tales como coercitividad, $\mu_0 H_C = 0.27$ T, y remanencia, $\sigma_R = 5.91$ A-m²/kg, así como una saturación $\sigma_S = 37.32$ A-m²/kg, la cual fue estimada a

partir de la extrapolación a campo infinito de la curva de magnetización inicial (no mostrada).

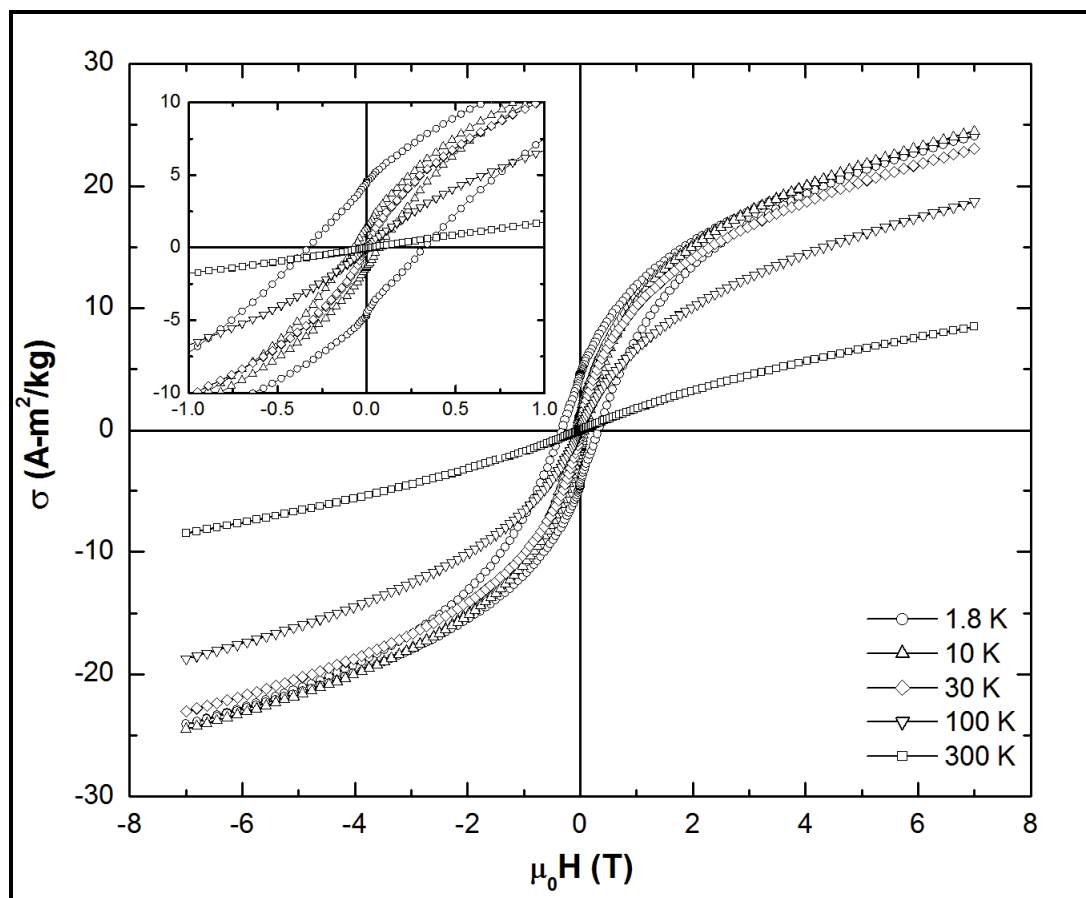


Figura 102. Lazos de histéresis ZFC obtenidos para el compuesto 5050MnF, a las temperaturas indicadas en el gráfico. El inserto muestra el comportamiento de lazos ZFC en el intervalo de coordenadas indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura.

Tal como se puede inferir de estos resultados, y al igual que para el caso del compuesto 2575MnF, el compuesto 5050MnF muestra una razón de remanencia $\sigma_R/\sigma_S = 0.16$, que es considerablemente inferior a la esperada para un sistema de nanopartículas con anisotropía cúbica, e inclusive para uno de nanopartículas con anisotropía uniaxial [106]. Así mismo, es notable que la saturación obtenida teóricamente es menor a la reportada para la ferrita de manganeso en bulto ($\sigma_S = 80 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) [225].

Ambos fenómenos, así como la inexistente saturación de las curvas $M(H)$, mostradas en la Figura 102, son evidencia de frustración magnética sobre la respuesta del momento magnético de las partículas al campo aplicado. Dicha frustración puede ser asociada al reducido tamaño de las partículas en este compósito, lo cual, como se ha indicado previamente en este capítulo, provoca gran cantidad de cationes con coordinación incompleta en su superficie [226].

Bajo este contexto, la Figura 103 muestra la comparación entre los lazos de histéresis ZFC y FC, obtenidos para el compósito 5050MnF. Tal como se observa, existe un corrimiento en la histéresis mostrada por el lazo FC con respecto a la del lazo ZFC, indicando la existencia de un H_E , cuya magnitud es de $\mu_0 H_E = 0.06$ T. Este resultado corrobora la existencia de interacciones de intercambio al interior de las partículas, las cuales muy seguramente ocurren entre su núcleo ferrimagnético y los momentos magnéticos de cationes en su superficie [218, 222]. No obstante, a diferencia del compósito 2575MnF, en este sistema no se observa una diferencia entre la coercitividad del lazo FC, $\mu_0 H_C = 0.27$, y la del lazo ZFC, lo cual puede ser atribuido a que el campo aplicado en el FC no es lo suficientemente intenso como para polarizar la orientación de los dipolos en la superficie de las partículas. Este fenómeno es visto a manera de un ligero incremento de la remanencia del lazo FC, $\sigma_R = 6.71$ A-m²/kg, con respecto la observada en el lazo ZFC, $\sigma_R = 5.91$ A-m²/kg.

La Figura 104 muestra la curva $\mu_0 H_C(T)$ obtenida de los lazos ZFC del compósito 5050MnF. Como se observa, la curva $\mu_0 H_C(T)$ denota un decaimiento sustancial de la coercitividad a medida que la temperatura aumenta, sugiriendo una transición del sistema magnético al régimen superparamagnético a $T > 20$ K. Así mismo, como lo muestra el inserto en esta figura, los modelos referidos a la ecuación (85) no son capaces de describir el comportamiento de experimental de la curva $\mu_0 H_C(T)$, apuntando

a la interacción dipolar entre partículas como posible contribución al pronunciado decaimiento de la coercitividad (véase sección 5.4.1). Otra evidencia que sugiere interacción dipolar entre partículas, es mostrada por el inserto en la Figura 102 a manera de un decaimiento abrupto de la remanencia a bajos campos coercitivos [83, 106].

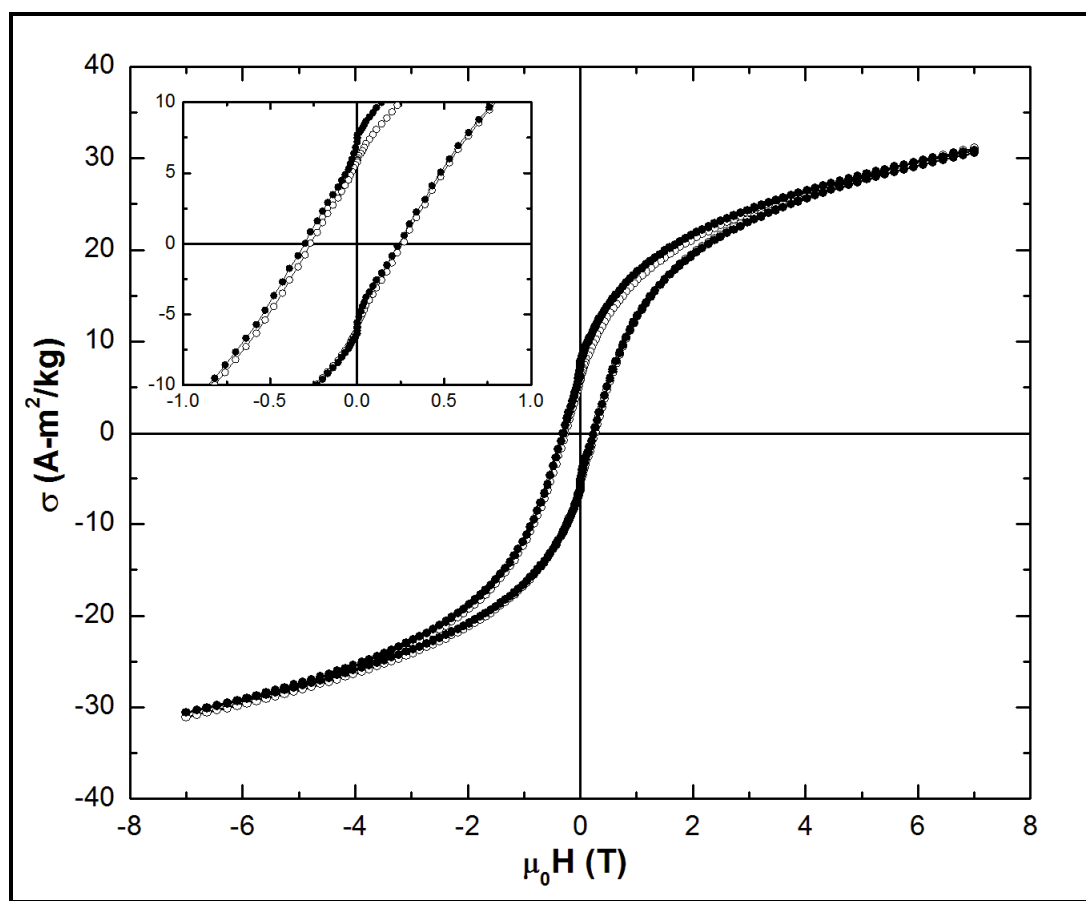


Figura 103. Lazos de histéresis obtenidos a 1.8 K luego de un ZFC (círculos huecos) y un FC a 7 T (círculos sólidos) para el compuesto 5050MnF. El inserto muestra el comportamiento de lazos ZFC y FC en el intervalo de coordenada indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura.

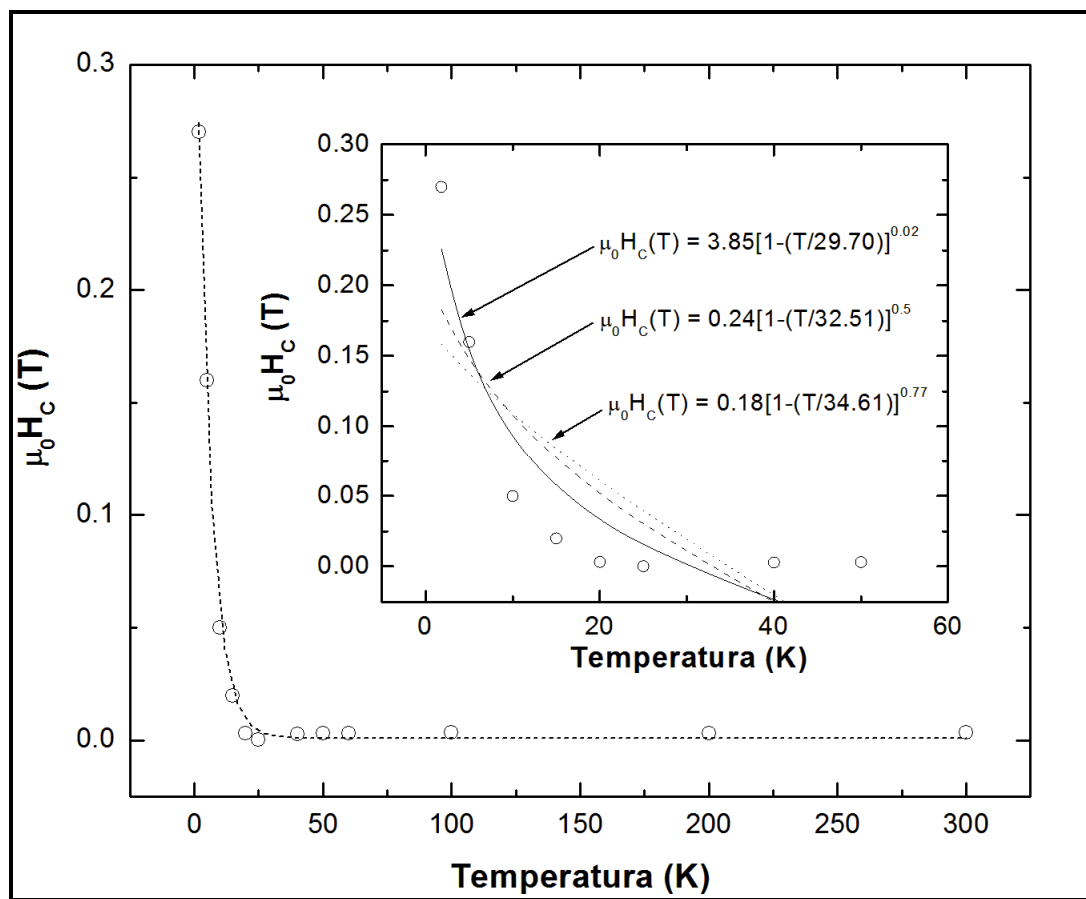


Figura 104. Comportamiento de la coercitividad en función de la temperatura obtenido para el compuesto 5050MnF. La línea punteada solo es una guía visual del decaimiento de la coercitividad. En el inserto se muestra la comparación entre las curvas descritas por la ecuación (85), considerando $k = 0.5$, $k = 0.77$ y k como una variable de ajuste, y la curva experimental de la coercitividad en función de la temperatura.

Por otro lado, la Figura 105 muestra las curvas ZFC y FC correspondientes al estudio $M(T)$ del compuesto 5050MnF. Como se observa, la curva ZFC denota un máximo a 25.54 K, que como lo sugiere la curva $\mu_0 H_C(T)$, puede ser atribuido al proceso de bloqueo en T_B . Así mismo, es notable una marcada irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC, la cual continúa presente aun a 1 T. Al igual que en para el caso del compuesto 2575MnF, dicha irreversibilidad puede ser atribuida a la contribución de dipolos superficiales a la magnetización del sistema. Más aún, como lo muestra la Figura 106, la evolución de la irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC, obtenida a

diferentes campos aplicados, sigue el comportamiento descrito por la línea AT, lo cual sugiere que esta contribución se encuentra asociada al congelamiento en la orientación del momento magnético de cationes superficiales en el sentido del campo aplicado en el FC, el cual ocurre, en este caso, a temperaturas por debajo de $T_F = 34.9$ K; como se indicó anteriormente, el congelamiento del momento magnético de los cationes a la superficie de las partículas impone un efecto anisotrópico de intercambio sobre su núcleo ferrimagnético, acoplándose con el a través del H_E (véase Figura 103).

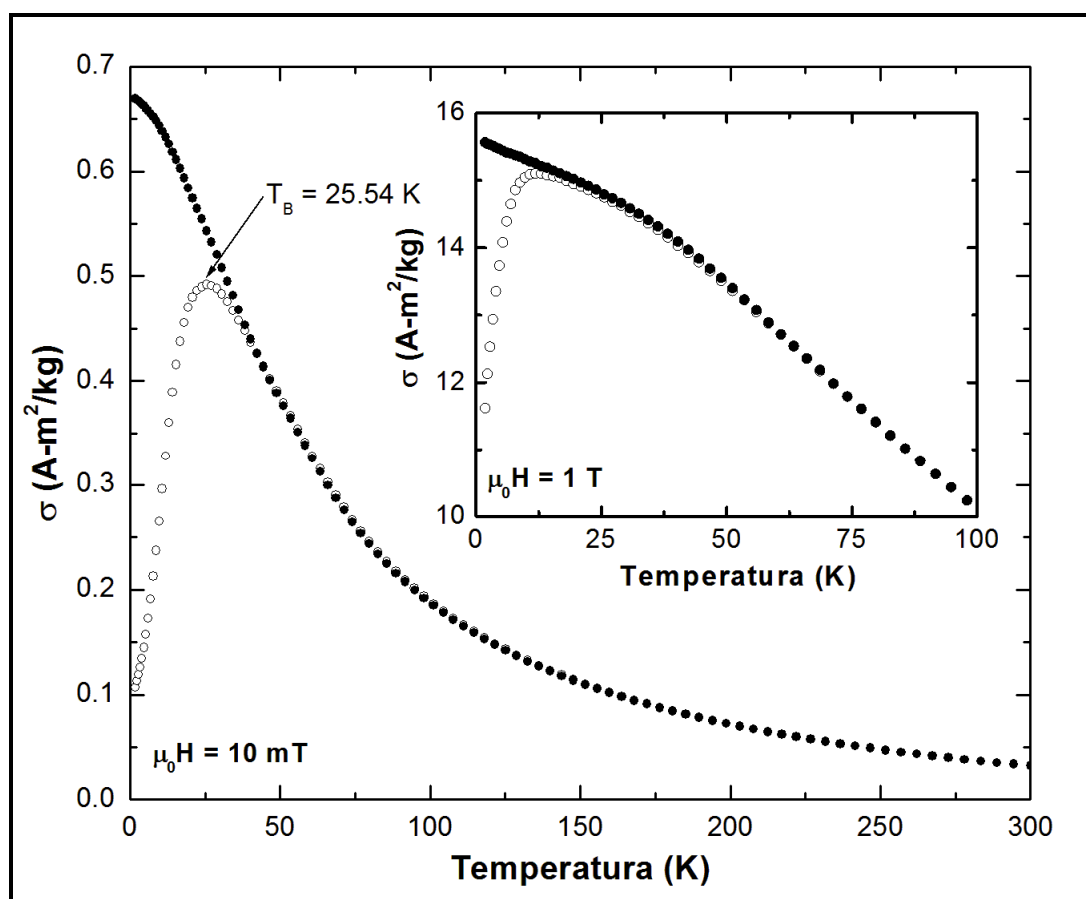


Figura 105. Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas para el compuesto 5050MnF a un campo magnético constante de 10 mT. El inserto muestra las curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de este compuesto a un campo constante de 1 T.

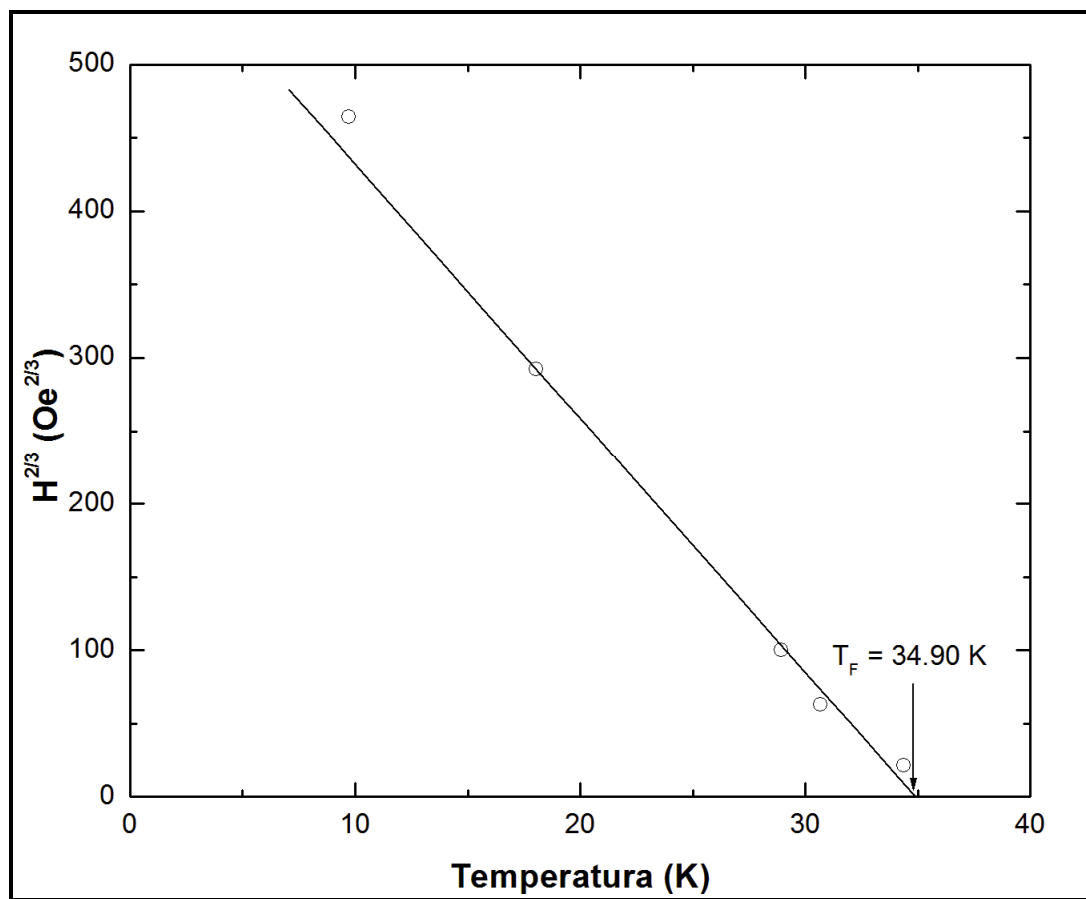


Figura 106. Gráfico del comportamiento de T_F medido a diferentes campos para el compuesto 5050MnF (círculos huecos) y el descrito por la línea AT (línea sólida).

La Figura 107 muestra las curvas $-d(\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/dT(T)$ obtenidas para el compuesto 5050MnF a los campos indicados en cada gráfico. Como se observa, la curva $-d(\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/dT(T)$ a 10 mT muestra una banda cuyo máximo se localiza en $T_1 = 10.75$ K, el cual puede ser atribuido al inicio de la relajación de los dipolos del sistema. Así mismo, en esta figura es notable que a medida que el campo se incrementa, dicha banda se estrecha y su máximo se corre a temperaturas más bajas. Este comportamiento puede ser explicado de la siguiente manera. A medida que el campo se incrementa, las contribuciones anisotrópicas de intercambio al interior de las partículas, así como las relacionadas a la interacción dipolar son progresivamente superadas, en virtud de la energía magnética introducida al sistema a

manera de trabajo sobre los dipolos, y en consecuencia, a altos campos aplicados, la barrera energética sobre la cual éstos se relajan puede ser asociada a la anisotropía intrínseca de las partículas (véanse secciones 1.4.3 y 5.4.1). Por lo tanto, y al igual que para el caso del compuesto 2575MnF, la respuesta de magnetización de las partículas en este compuesto puede ser descrita como una de tipo viscoelástica, en virtud de que la magnitud de la barrera energética sobre la cual sus momentos magnéticos se relajan depende de la magnitud del campo aplicado.

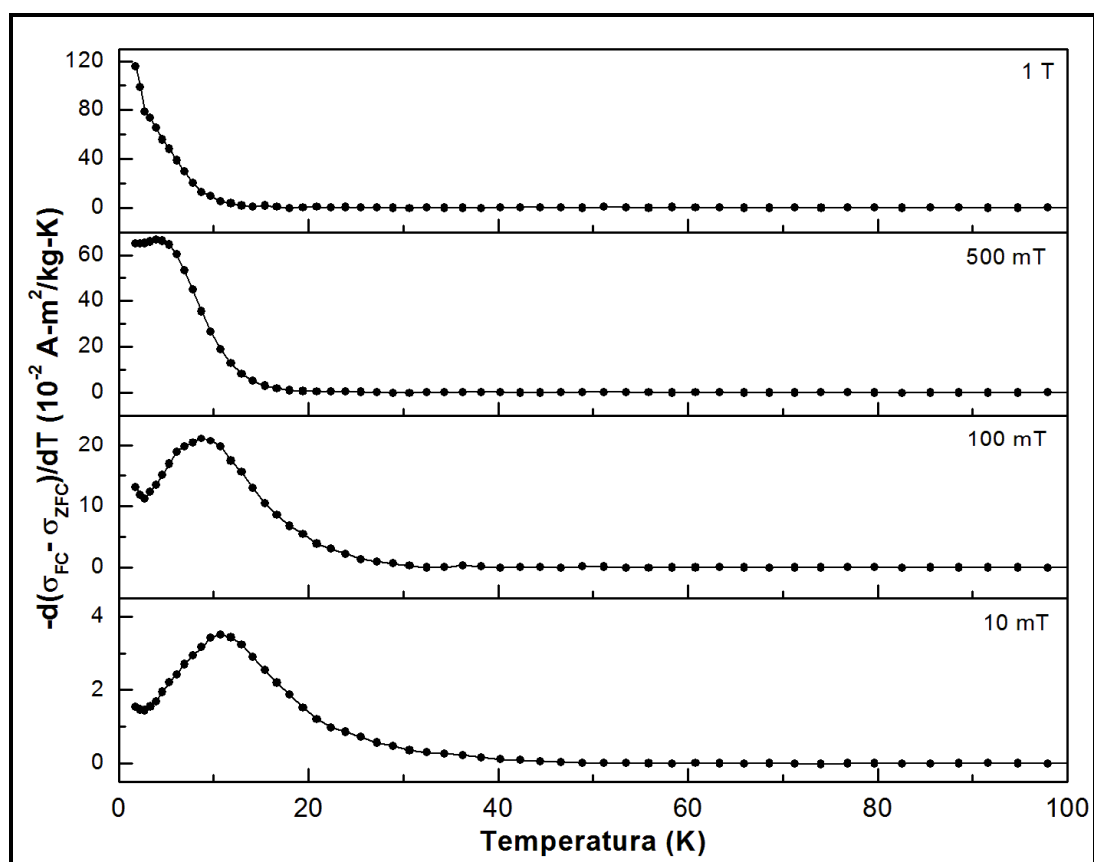


Figura 107. Gráfico de la derivada numérica de la diferencia entre la magnetización ZFC y FC en función de la temperatura obtenida para el compuesto 5050MnF, al campo indicado en cada curva.

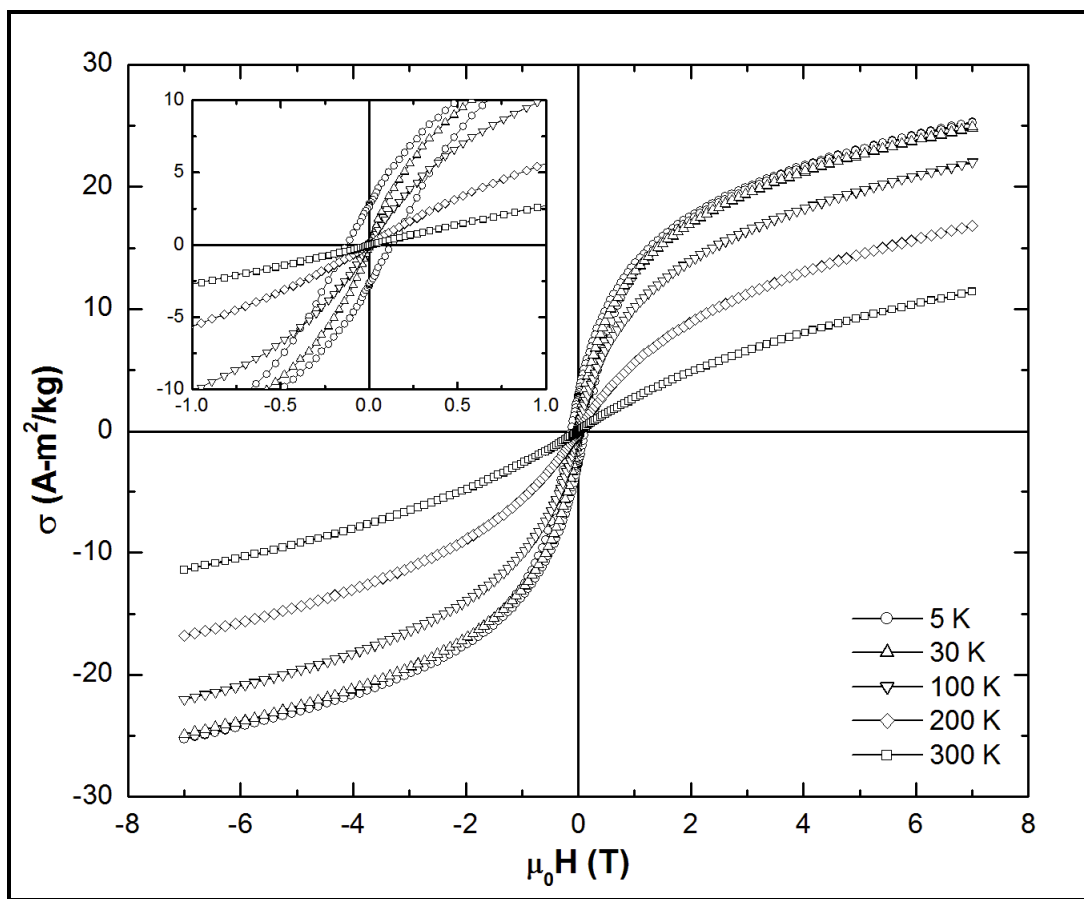


Figura 108. Lazos de histéresis ZFC obtenidos para la composición 0100MnF, a las temperaturas indicadas en el gráfico. El inserto muestra el comportamiento de lazos ZFC en el intervalo de coordenadas indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura.

Por otro lado, la Figura 108 muestra los lazos de histéresis ZFC obtenidos para la composición 0100MnF. Como se muestra, a 5 K, el comportamiento de la curva $M(H)$ denota características ferromagnéticas, tales como $\mu_0 H_C = 0.13$ T y $\sigma_R = 2.72$ A-m²/kg. Así mismo, es notable que aun a 7 T, los lazos de histéresis mostrados en esta figura no observan saturación, lo cual como se ha explicado anteriormente, sugiere la existencia de fenómenos de frustración magnética, que pueden ser asociados a efectos anisotrópicos de intercambio entre los momentos magnéticos de cationes superficiales y el núcleo ferrimagnético de las partículas. Así mismo, los lazos $M(H)$ denotan un notable decaimiento de las características histeréticas a medida que la

temperatura aumenta. Dicho de decaimiento es mostrado de una manera más clara en la curva $\mu_0 H_C(T)$, la cual es reportada en la Figura 109.

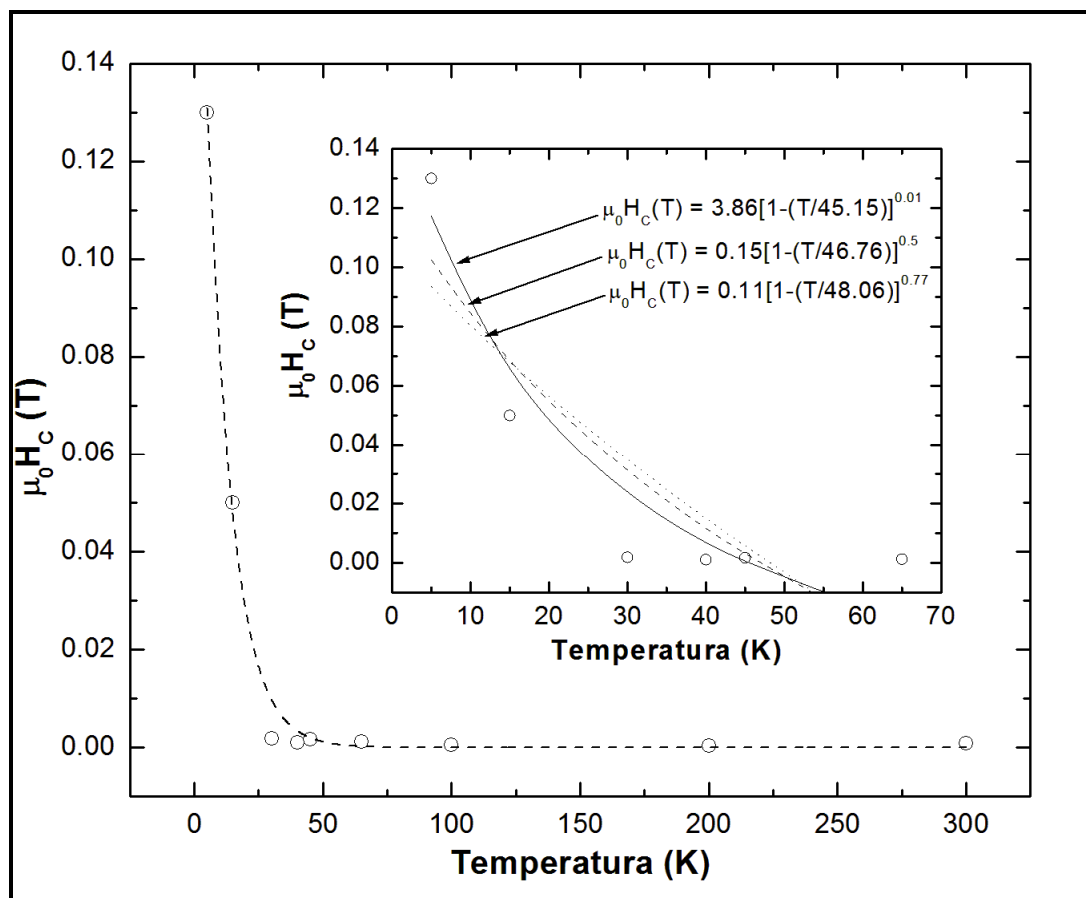


Figura 109. Comportamiento de la coercitividad en función de la temperatura obtenido para la muestra 0100MnF. La línea punteada solo es una guía visual del decaimiento de la coercitividad. En el inserto se muestra la comparación entre las curvas descritas por la ecuación (85), considerando $k = 0.5$, $k = 0.77$ y k como una variable de ajuste, y la curva experimental de la coercitividad en función de la temperatura.

Como se muestra en Figura 109, la curva $\mu_0 H_C(T)$ observa un notable decaimiento de la coercitividad a medida que la temperatura se incrementa por encima de 30 K, sugiriendo que dicha temperatura pudiera ser atribuida a la transición de este sistema al régimen superparamagnético. Más aún, como lo muestra el inserto en esta figura, ninguno de los modelos relacionados a la ecuación (85) es capaz de describir de manera adecuada el

comportamiento de experimental de la curva $\mu_0 H_C(T)$. Esto puede ser atribuido a la existencia de contribuciones de interacción dipolar entre los momentos magnéticos de las partículas, que incrementan la frustración magnética del sistema, provocando un decaimiento más pronunciado de la coercitividad en la temperatura.

La Figura 110 muestra las curvas ZFC y FC correspondientes al estudio $M(T)$ de la composición 0100MnF. Como se observa, la curva ZFC muestra un máximo a 44.46 K, que como lo sugieren los resultados obtenidos de la curva $\mu_0 H_C(T)$, puede ser interpretado como la temperatura de transición del sistema, de un régimen ferrimagnético a uno superparamagnético, en T_B . Así mismo, es notable una marcada irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC, la cual a 10 mT comienza aproximadamente a 212.46 K. Como se ha indicado previamente, dicha irreversibilidad puede ser atribuida a la contribución del momento magnético de cationes superficiales, que por debajo de T_F se encuentran congelados en el sentido del campo aplicado en el FC. Más aún, la curva FC muestra un máximo a una temperatura aproximadamente igual a T_B , además de describir un decaimiento de la magnetización a medida que la temperatura disminuye por debajo de T_B . Este comportamiento puede ser descrito como el resultado de un acoplamiento no co-lineal, o inclusive antiparalelo (antiferromagnético), entre los dipolos asociados a las partículas del sistema [40, 41, 227]. Es decir, a medida que la temperatura disminuye por debajo de T_B la energía térmica que inducía la rápida fluctuación del momento magnético de las partículas en el régimen superparamagnético, se ve superada por la barrera energética del sistema, misma que, como se ha demostrado anteriormente, observa contribuciones tanto de intercambio al interior de las partículas como de interacción dipolar. Bajo esta perspectiva, la orientación del momento magnético de las partículas será dirigida por dichas contribuciones que, como se ha dicho previamente, no pueden ser enteramente superadas por la energía magnética a bajos campos aplicados.

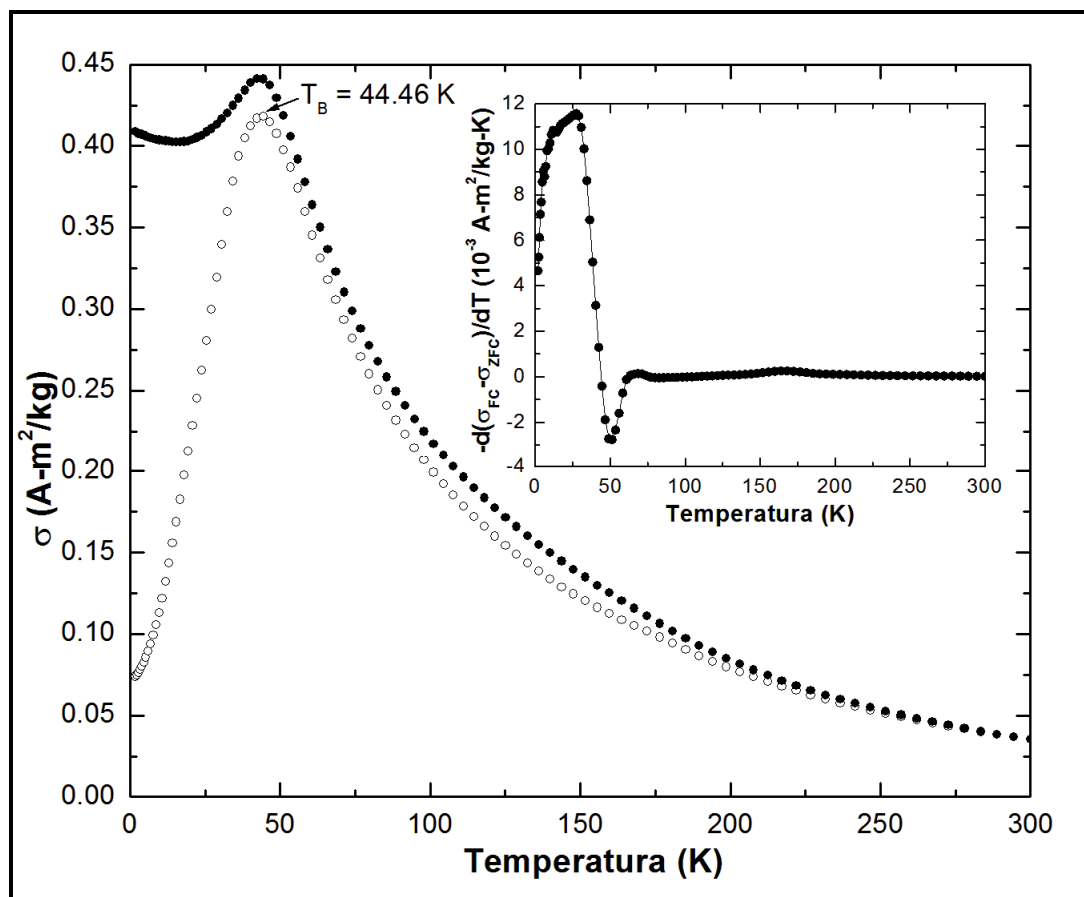


Figura 110. Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas para la muestra 0100MnF a un campo magnético constante de 10 mT. El inserto muestra la curva de la derivada numérica de la diferencia de la magnetización de las curvas ZFC y FC en función de la temperatura, obtenida de la medición $M(T)$ a 10 mT.

En consecuencia, el decaimiento observado en la curva FC puede ser visto como el efecto conjunto de las interacciones de intercambio al interior de las partículas y las de interacciones dipolares entre sus momentos magnéticos; el intercambio entre el momento magnético de los cationes superficiales y el núcleo ferrimagnético de las partículas, imposibilita que el acoplamiento entre el momento magnético entre partículas sea paralelo o inclusive co-lineal (véase inserto de la Figura 110), creando una reducción en la magnetización neta del sistema por debajo de T_B . Este comportamiento puede ser relacionado al conocido como “cluster glass” (CG), el cual puede ser definido como la manifestación viscoelástica de la magnetización en sistemas

magnéticos altamente concentrados, siendo ésta dirigida esencialmente por las interacciones dipolares entre aglomerados de cationes o partículas [222, 227].

Es importante hacer notar que el hecho de que este comportamiento no sea observado en los compósitos CHN/MnFe₂O₄ sugiere que el acoplamiento entre las partículas, vía su interacción, puede ser menos intenso que el caso de la composición 0100MnF, en virtud de la estabilización brindada por la matriz de quitosán (véanse figuras 96 y 105), como para denotar una respuesta magnética tipo CG. Por lo tanto, este resultado es una muestra cualitativa de que la dispersión de las partículas en los compósitos CHN/MnFe₂O₄ es ciertamente más homogénea que para el caso en donde el dipolo magnético asociado a cada partícula se encuentra “más libre” para interactuar con sus vecinos más próximos.

Finalmente, como se indicó en la sección anterior, es posible la estimación de la distribución de tamaños de partícula a partir de las medidas de magnetización inicial tomadas a temperaturas por encima de la T_B característica del sistema de nanopartículas. Por lo tanto, evaluando las ecuaciones (13) a (18) con los datos de estas curvas, obtenidas a 300 K, en un intervalo de entre 6 y 7 T, es posible el cálculo de la distribución de tamaño de partícula en los compósitos CHN/MnFe₂O₄. Los resultados de este cálculo son mostrados en la Tabla XVII. Como se muestra en esta tabla, los tamaños de partícula obtenidos mediante esta aproximación son cercanos a los estimados a partir de la técnica de DRX y los observados mediante METAR (véase sección 5.2.2). Al igual que en el caso de los compósitos CHN/CoFe₂O₄, las variaciones observadas pueden ser atribuidas a la existencia de cationes superficiales acoplados al núcleo de las partículas (véanse referencias 205 y 216). No obstante, es importante indicar que la distribución de tamaños de partícula obtenida para los compósitos CHN/MnFe₂O₄ es estrecha, inclusive a concentraciones de nanopartículas

del 75% en peso de compuesto, lo cual, en adición al comportamiento magnético observado, es indicativo de una estabilización efectiva de las nanopartículas de MnFe_2O_4 en la matriz de CHN.

5.4.3. Compósitos CHN/ MgFe_2O_4

La Figura 111 muestra los lazos de histéresis ZFC obtenidos para el compuesto 2575MgF. Como se observa, a 1.8 K, la curva $M(H)$ denota características histeréticas de coercitividad, $\mu_0 H_C = 0.06$ T, y remanencia, $\sigma_R = 4.06$. Así mismo, es notable que las curvas $M(H)$ mostradas en esta figura carecen de saturación aun a campos tan intensos como 7 T. Debido a ello, la saturación de este sistema fue obtenida a partir de la extrapolación a campo infinito de la curva de magnetización inicial; la saturación estimada para el sistema a 1.8 K fue de $\sigma_S = 57.75$ A-m²/kg, y a 300 K de $\sigma_S = 23.66$ A-m²/kg, siendo esta última menor a la reportada de $\sigma_S = 27$ A-m²/kg para la ferrita de magnesio en bulto [228-230]. De estos resultados es posible inferir que existen importantes efectos superficiales, mismos que generan frustración magnética sobre la respuesta de las partículas de este compuesto [229].

Tabla XVII. Distribución de tamaño de partícula calculada a partir de datos de las curvas de magnetización inicial a 300 K para las diferentes composiciones de los compósitos CHN/ MnFe_2O_4 .

Compósito	\bar{d}_v (nm)	\bar{d}_a (nm)	σ_d (s/u)	d_m (nm)	\bar{d}_n (nm)	\bar{d}_{vw} (nm)
5050MnF	3.24	3.35	1.16	3.13	3.16	3.39
2575MnF	3.52	3.55	1.08	3.50	3.51	3.56
0100MnF	3.40	3.48	1.14	3.31	3.34	3.51

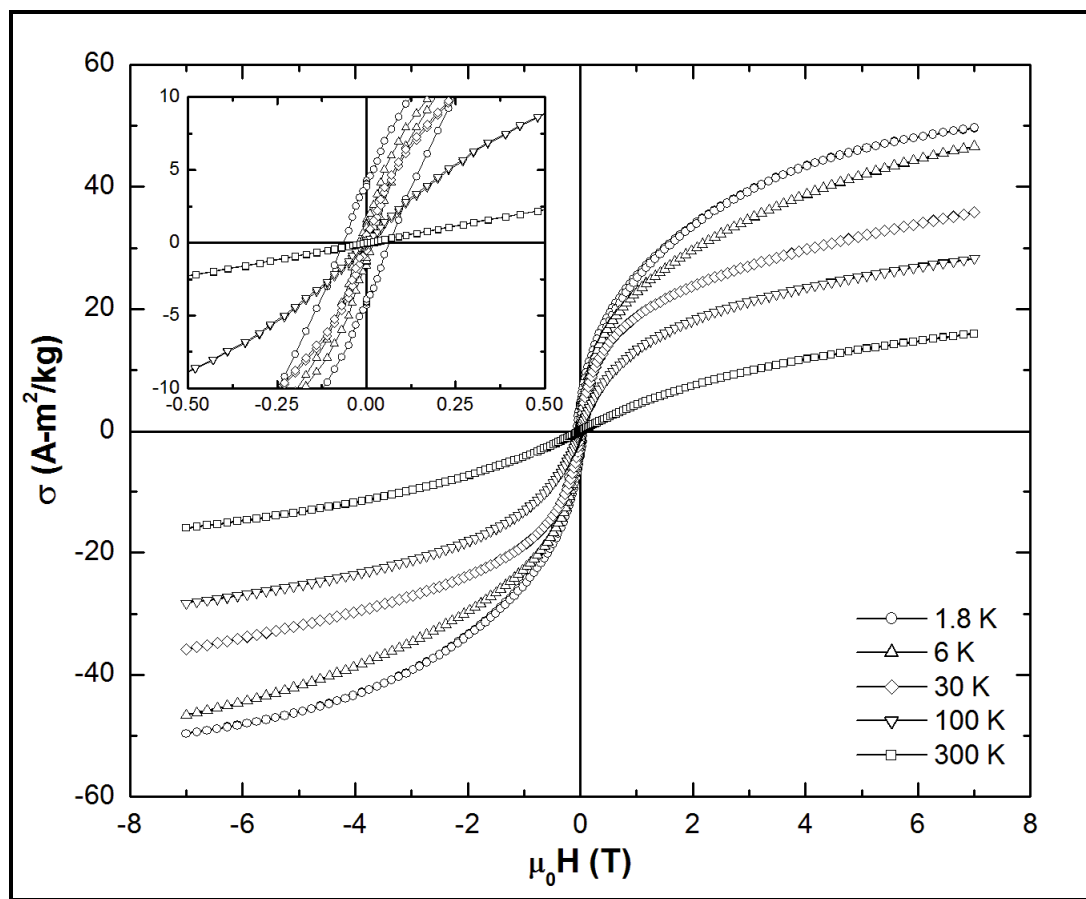


Figura 111. Lazos de histéresis ZFC obtenidos para el compuesto 2575MgF, a las temperaturas indicadas en el gráfico. El inserto muestra el comportamiento de lazos ZFC en el intervalo de coordenadas indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura.

Así mismo, como lo muestra el inserto de la Figura 111, las curvas $M(H)$ exhiben un decaimiento de la histéresis a medida que la temperatura aumenta. La manera en la que ocurre dicho decaimiento es mostrada en la Figura 112, en donde se reporta la curva $\mu_0 H_C(T)$ obtenida para este compuesto. Como se observa, esta curva denota un marcado decaimiento de la coercitividad, llegando a una magnitud prácticamente igual a cero a medida que la temperatura aumenta por encima de 10 K. Este comportamiento sugiere la transición del sistema al régimen superparamagnético a $T > 10$ K. Más aún, como lo muestra el inserto en esta figura, ninguno de los modelos descritos por la ecuación (85) es capaz de

describir de manera adecuada el comportamiento de la curva $\mu_0 H_C(T)$. Esto es ser atribuido a la existencia de contribuciones de frustración magnética, que pudieran estar asociadas a la interacción dipolar entre los momentos magnéticos de las partículas, las cuales, en adición a la relacionada a efectos de frustración al interior de las partículas, provocan un decaimiento más pronunciado de la coercitividad que el descrito por la ecuación (85). El efecto del acoplamiento entre dipolos magnéticos vecinos puede ser observado en el inserto de la Figura 111, en donde se muestra un considerable decaimiento de la remanencia a bajos campos coercitivos [83].

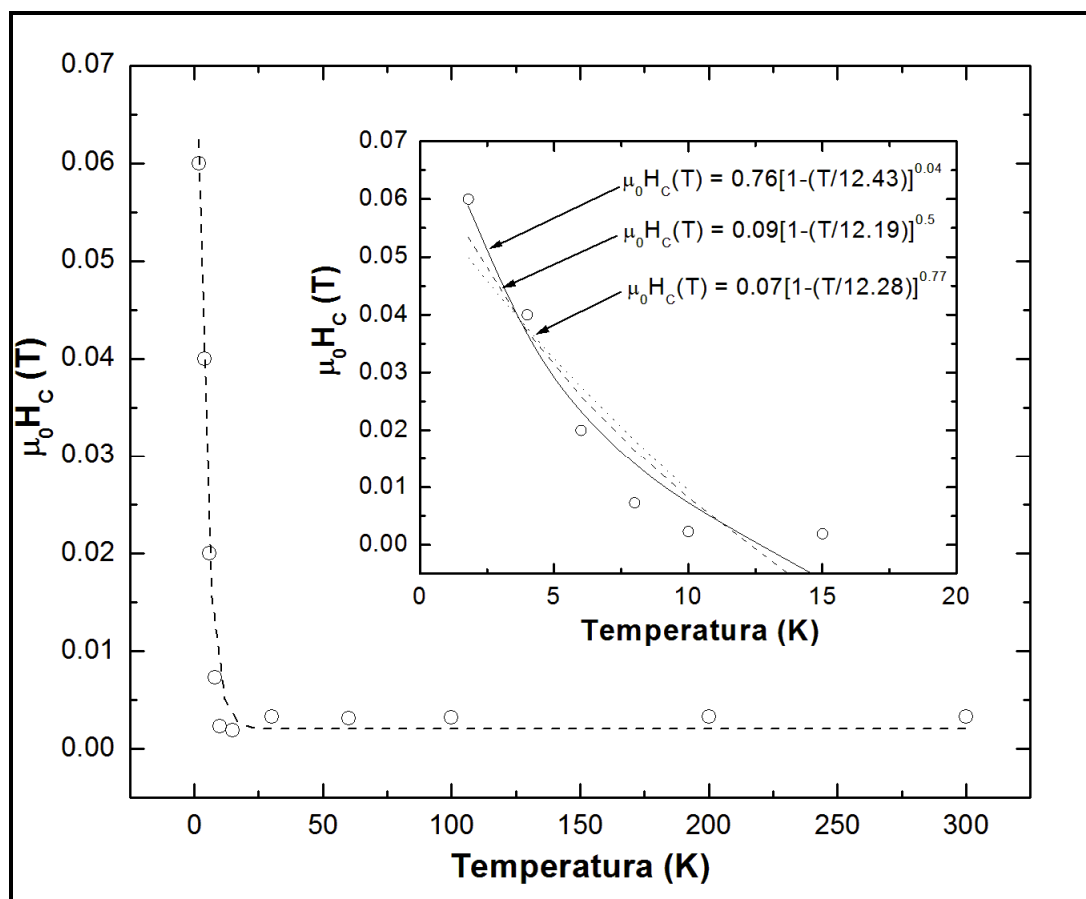


Figura 112. Comportamiento de la coercitividad en función de la temperatura obtenido para el compuesto 2575MgF. La línea punteada solo es una guía visual del decaimiento de la coercitividad. En el inserto se muestra la comparación entre las curvas descritas por la ecuación (85), considerando $k = 0.5$, $k = 0.77$ y k como una variable de ajuste, y la curva experimental de la coercitividad en función de la temperatura.

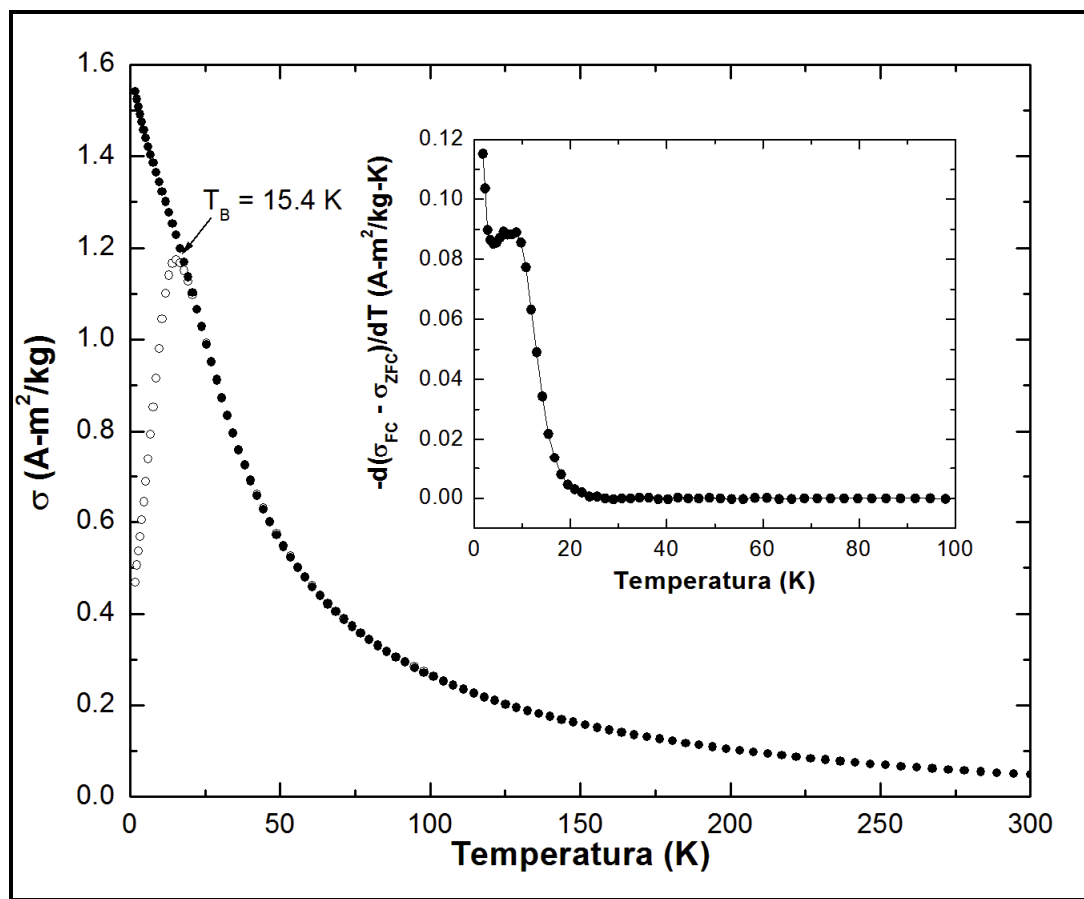


Figura 113. Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas para el compuesto 2575MgF a un campo magnético de 10 mT. El inserto muestra la curva de la derivada numérica de la diferencia de la magnetización de las curvas ZFC y FC en función de la temperatura, obtenida de la medida $M(T)$ a 10 mT.

La Figura 113 muestra las curvas ZFC y FC obtenidas del estudio $M(T)$ realizado al compuesto 2575MgF a un campo aplicado de 10 mT. Como se observa, la curva ZFC exhibe un máximo a 15.4 K, lo cual corrobora que el decaimiento de la coercitividad a temperatura por encima de 10 K se encuentra asociado a la transición al régimen superparamagnética de este sistema magnético. Así mismo, es notable una marcada irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC, la cual ocurre aproximadamente en T_B . Este comportamiento puede ser asociado a la respuesta de magnetización de cationes superficiales, cuya orientación del momento magnético se encuentra congelada en el sentido del campo aplicado en el FC. Más aún, a

temperaturas por debajo a la cual ocurre la irreversibilidad, la magnetización de la curva FC describe un incremento monótono, sugiriendo que las interacciones dipolares son menos intensas que la frustración magnética al interior de las partículas [1, 69, 115]; se ha reportado que en sistemas altamente interactuantes, el acoplamiento entre el momento magnético de las partículas frena dicha incremento en virtud de sus interacciones, las cuales pueden ser de tipo ferromagnético, antiferromagnético o inclusive no colineales (véanse secciones 5.4.1 y 5.4.2).

Este fenómeno es visto de una manera más clara en el inserto de la Figura 113, en donde se muestra la curva $-d(\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/dT(T)$ obtenida del estudio $M(T)$ a 10 mT. Como se observa, la curva $-d(\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/dT(T)$ muestra un decaimiento asociado a la irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC a temperaturas por debajo de T_B . En dicho caso, este comportamiento puede ser interpretado como una respuesta de magnetización inducida por los cationes a la superficie de las partículas, cuyo momento magnético comienza a ser libre para fluctuar térmicamente a medida que la temperatura se acerca a T_B . Así mismo, es notable que la curva $-d(\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/dT(T)$ describe una banda cuyo máximo se localiza a $T_1 = 6$ K. Este máximo puede ser interpretado como el inicio de la relajación del sistema sobre su barrera energética. No obstante es importante indicar que, como los resultados obtenidos de las curvas $M(H)$ lo sugieren, muy seguramente dicha barrera energética observa contribuciones tanto de intercambio al interior de las partículas, como de interacción dipolar entre ellas, en adición al efecto de su anisotropía intrínseca.

Por otro lado, la Figura 114 muestra los lazos de histéresis ZFC obtenidos para el compósito 5050MgF. Al igual que en el caso del compósito 2575MgF, estas curvas denotan un decaimiento en sus características histeréticas a medida que la temperatura se incrementa (véase inserto en la Figura 114), mostrando a 1.8 K una coercitividad $\mu_0 H_C = 0.08$ T y una remanencia

$\sigma_R = 4.45 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$. Así mismo, es apreciable que ninguna de las curvas $M(H)$ muestran saturación aun a 7 T, lo cual es indicativo de la presencia de efectos anisotrópicos de intercambio, producto de la frustración magnética que posiblemente se encuentra relacionada al acoplamiento entre momentos magnéticos de cationes superficiales y el núcleo de ferrimagnético de las partículas [229]. Otra evidencia de sugiere este acoplamiento, es el reducido valor de la saturación estimada a través de la extrapolación a campo infinito de la curva de magnetización inicial, la cual a 300 K es $\sigma_S = 21 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ (véanse referencias 228, 229 y 230).

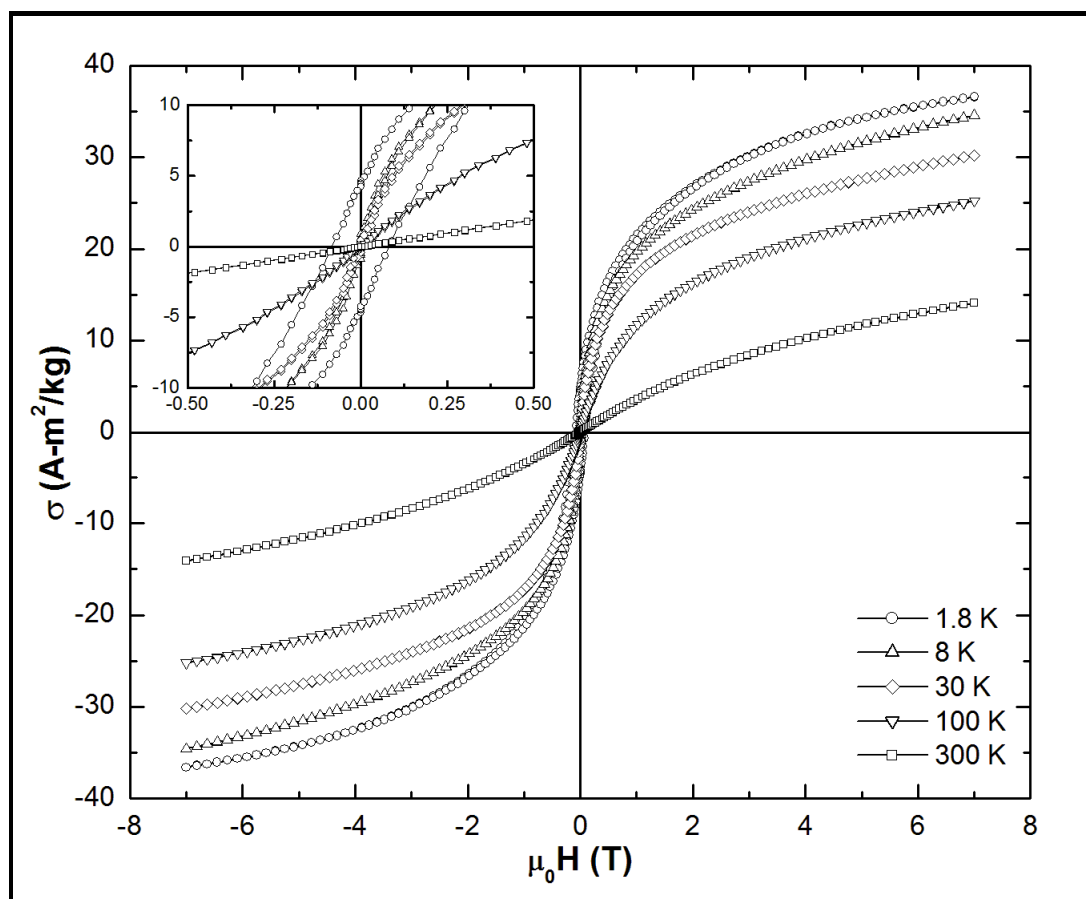


Figura 114. Lazos de histéresis ZFC obtenidos para el compuesto 5050MgF, a las temperaturas indicadas en el gráfico. El inserto muestra el comportamiento de lazos ZFC en el intervalo de coordenadas indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura.

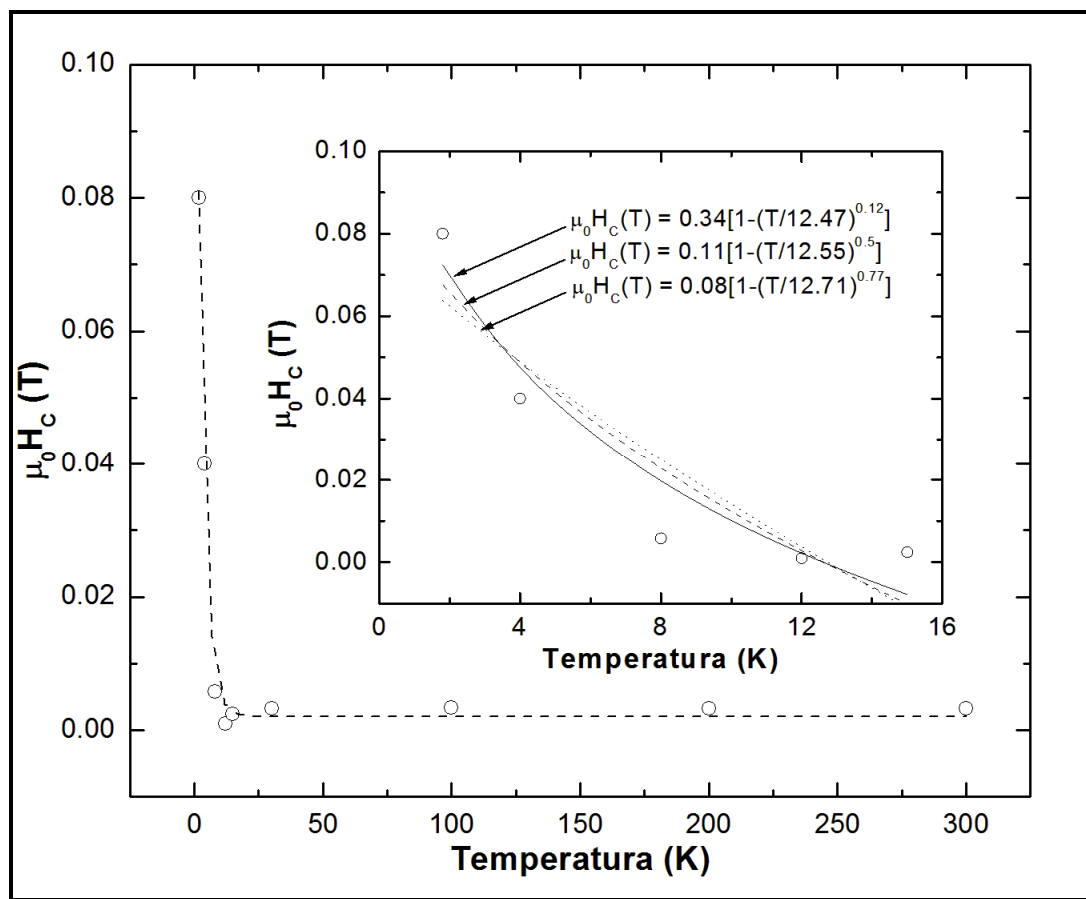


Figura 115. Comportamiento de la coercitividad en función de la temperatura obtenido para el compuesto 5050MgF. La línea punteada solo es una guía visual del decaimiento de la coercitividad. En el inserto se muestra la comparación entre las curvas descritas por la ecuación (85), considerando $k = 0.5$, $k = 0.77$ y k como una variable de ajuste, y la curva experimental de la coercitividad en función de la temperatura.

La Figura 115 muestra el comportamiento de la curva $\mu_0 H_C(T)$ obtenida de los lazos ZFC del compuesto 5050MgF. Esta curva muestra un rápido decaimiento de la coercitividad desde la magnitud anteriormente indicada a 1.8 K, a una igual a cero aproximadamente a 12 K. Este decaimiento puede ser asociado a la transición superparamagnética del sistema. Más aún, como lo muestra el inserto en esta figura, ninguno de los modelos relacionados a la ecuación (85) es capaz de describir el comportamiento de la curva $\mu_0 H_C(T)$, por la cual es posible sugerir que las interacciones dipolares presentan una contribución sobre la respuesta magnética del sistema.

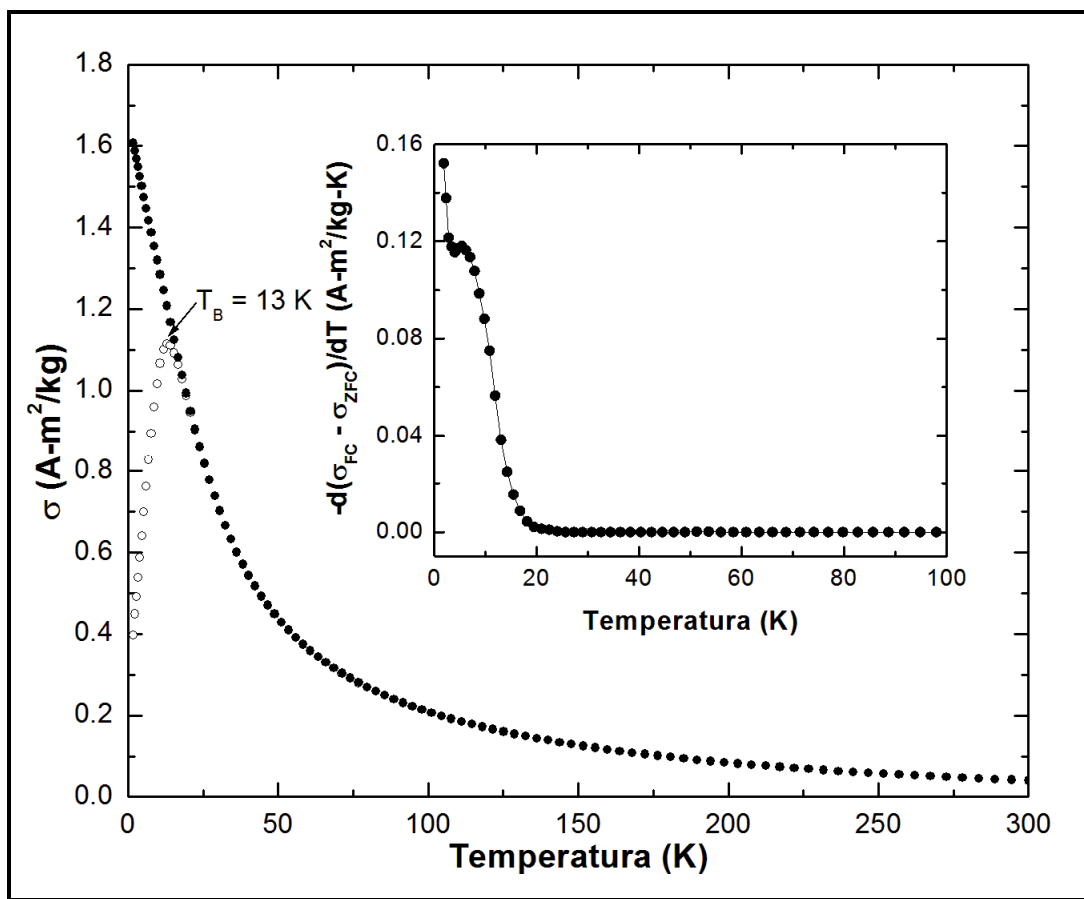


Figura 116. Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas para el compuesto 5050MgF a un campo magnético de 10 mT. El inserto muestra la curva de la derivada numérica de la diferencia de la magnetización de las curvas ZFC y FC en función de la temperatura, obtenida de la medida $M(T)$ a 10 mT.

La Figura 116 muestra las curvas ZFC y FC obtenidas de la medición $M(T)$ del compuesto 5050MgF, a un campo constante de 10 mT. Como se observa, la curva ZFC muestra un máximo a 13 K, que como lo sugiere la curva $\mu_0 H_C(T)$, puede ser atribuido a la transición del sistema al régimen superparamagnético. Así mismo, es notable la irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC, la cual ocurre aproximadamente a una temperatura igual a T_B , y a partir de la cual la curva FC denota un incremento monótono de la magnetización. Como fue indicado previamente para compuesto 2575MgF, dicho comportamiento sugiere que, a 10 mT, la respuesta al campo aplicado

en el FC, de los dipolos a la superficie de las partículas supera el efecto de la interacción dipolar entre las partículas (véase inserto de la Figura 116).

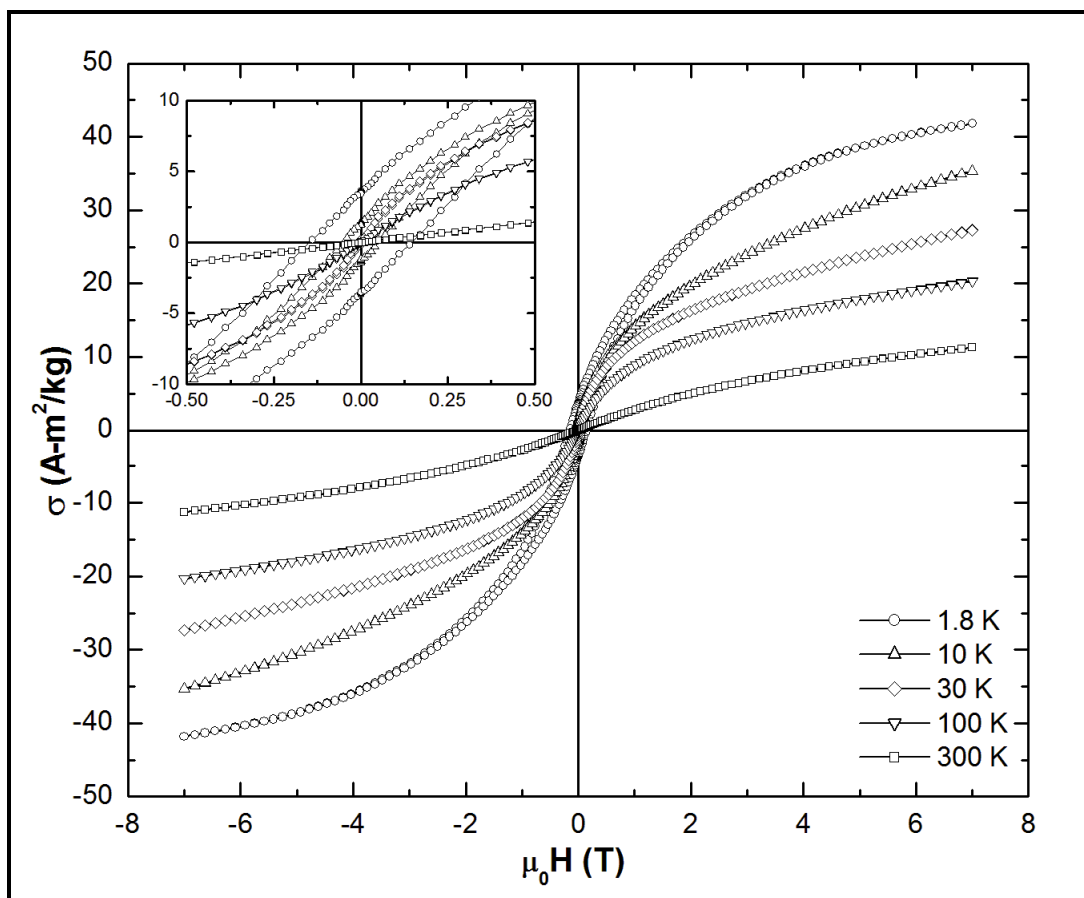


Figura 117. Lazos de histéresis ZFC obtenidos para la composición 0100MgF, a las temperaturas indicadas en el gráfico. El inserto muestra el comportamiento de lazos ZFC en el intervalo de coordenadas indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura.

Por otro lado, la Figura 117 muestra los lazos de histéresis ZFC obtenidos para la composición 0100MgF. Al igual que para los compósitos CHN/MgFe₂O₄, el comportamiento de las curvas M(H) de esta composición describe un decaimiento de la coercitividad y remanencia en función al incremento de la temperatura (véase inserto en la Figura 117), mismas que 1.8 K son $\mu_0 H_C = 0.15$ T y $\sigma_R = 3.52$ A-m²/kg, respectivamente. Así mismo, la ausencia de saturación es evidente en todos los lazos mostrados en esta

figura, lo cual, como se ha indicado anteriormente, sugiere la existencia de frustración en la respuesta de magnetización del sistema, que pudiera ser debida a efectos superficiales. Más aún, la saturación, estimada a partir de la extrapolación a campo infinito de la curva de magnetización inicial es, a 300 K ($\sigma_S = 17 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$), inferior a la reportada para la ferrita de magnesio en bulto ($\sigma_S = 27 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$) [228-230], lo cual reafirma la idea de interacciones de intercambio al interior de las partículas de este sistema.

El comportamiento de la curva $\mu_0 H_C(T)$ obtenido para la composición 0100MgF es mostrado en la Figura 118. Como se observa, dicha curva muestra un pronunciado decaimiento de la coercitividad a medida que la temperatura aumenta, y muestra un valor de $\mu_0 H_C = 0$ a una temperatura de 30 K. Al igual que en los casos anteriores, el decaimiento de la coercitividad a cero es atribuido a la transición superparamagnética del sistema en T_B . Así mismo, es importante hacer notar que, tal como lo muestra el inserto en esta figura, los modelos definidos por la ecuación (85) no describen de manera adecuada el decaimiento de la curva $\mu_0 H_C(T)$, lo cual sugiere la existencia de fenómenos de interacción dipolar entre partículas que contribuyen a la respuesta magnética del sistema.

Bajo este contexto, la Figura 119 muestra las curvas ZFC y FC obtenidas de la medición $M(T)$ de la composición 0100MgF, a un campo aplicado de 10 mT. Como se observa, la curva ZFC denota un máximo a una temperatura de 34.35 K, que puede ser relacionado al fenómeno de la transición superparamagnética del sistema. Así mismo, y de manera análoga al comportamiento observado en los compósitos CHN/MgFe₂O₄, es notable la irreversibilidad entre las curvas ZFC y FC, misma que se inicia aproximadamente en T_B y se distingue por un incremento de la magnetización mostrada por la curva FC por encima del máximo de la curva ZFC; como se ha indicado previamente este comportamiento puede ser interpretado como la contribución del momento magnético de cationes

superficiales, cuya orientación es congelada en el sentido del campo aplicado en el FC.

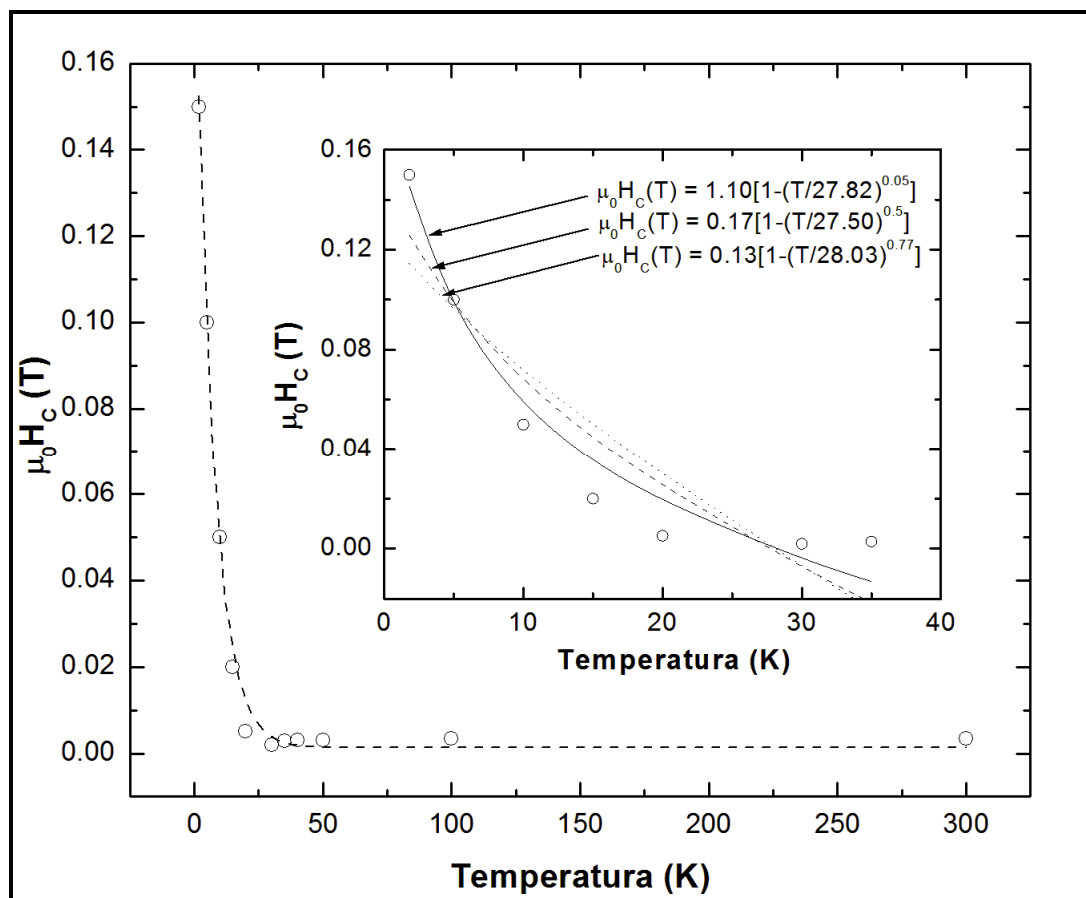


Figura 118. Comportamiento de la coercitividad en función de la temperatura obtenido para la composición 0100MgF. La línea punteada solo es una guía visual del decaimiento de la coercitividad. En el inserto se muestra la comparación entre las curvas descritas por la ecuación (85), considerando $k = 0.5$, $k = 0.77$ y k como una variable de ajuste, y la curva experimental de la coercitividad en función de la temperatura.

No obstante, a diferencia del incremento monótono de la curva FC visto en los compósitos CHN/MgFe₂O₄, el incremento de la magnetización mostrado por la composición 0100MgF denota cambios en la pendiente de la curva FC. Como se muestra, la manera en la que la curva FC departe de la ZFC, a temperaturas cercanas a T_B , observa un incremento menos pronunciado que a temperaturas inferiores T_B . Este comportamiento puede ser interpretado de

dos maneras: 1) como el congelamiento progresivo del momento magnético de cationes superficiales en el sentido del campo FC, o 2) como una contribución asociada a las interacciones dipolares, a través de las cuales ocurre el acoplamiento entre los momentos magnéticos de las partículas del sistema.

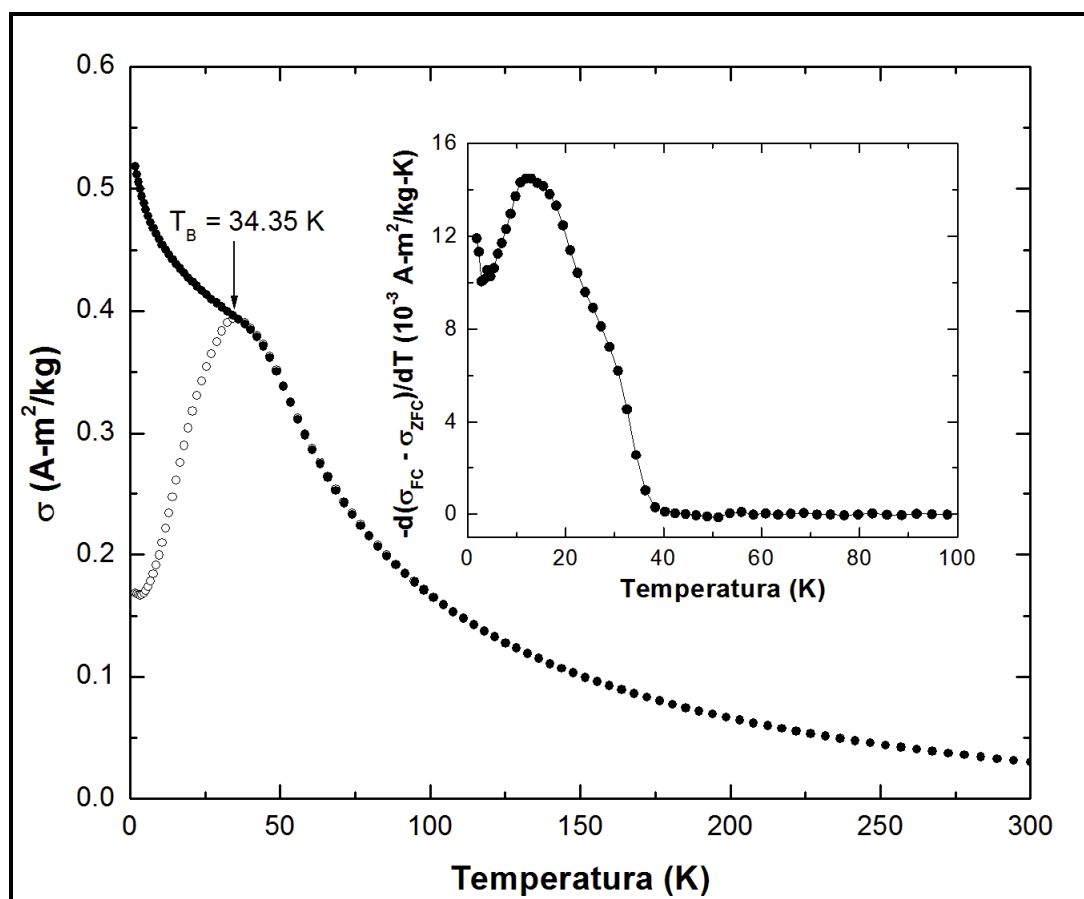


Figura 119. Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas para la composición 0100MgF a un campo magnético de 10 mT. El inserto muestra la curva de la derivada numérica de la diferencia de la magnetización de las curvas ZFC y FC en función de la temperatura, obtenida de la medida $M(T)$ a 10 mT.

Sin embargo, considerando el comportamiento observado en los sistemas estudiados en esta tesis, ambas interpretaciones pueden ser igualmente válidas, por lo cual se puede decir que en la composición 0100MgF existe una marcada competencia entre ambas contribuciones, siendo, la

relacionada al congelamiento de cationes superficiales la que impone un efecto más significativo sobre la respuesta del sistema, en virtud de que la irreversibilidad descrita por la curva FC finalmente denota un incremento monótono de la magnetización. No obstante, un hecho importante a remarcar es que tanto la magnitud de T_B , como la temperatura a la que curva $-d(\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/dT(T)$ muestra un máximo (véase inserto de la Figura 119), son mayores a las obtenidas para los compósitos CHN/MgFe₂O₄. Esto sugiere que, dada la ausencia de la matriz de quitosán, la magnitud de la barrera energética sobre la cual los dipolos de este sistema se relajan es comparativamente mayor a la observada en los compósitos CHN/MgFe₂O₄, lo que muy seguramente está relacionado a la contribución de interacción dipolar entre partículas, o inclusive a la magnitud de la energía de anisotropía intrínseca de éstas; como se han indicado previamente, dicha energía depende tanto de la forma como de las dimensiones de las partículas.

Finalmente, la Tabla XVIII muestra la distribución de tamaño de partícula obtenidas para los compósitos CHN/MgFe₂O₄, a partir de la evaluación de las ecuaciones (13) a (18) con los datos obtenidos de sus curvas de magnetización inicial a 300 K. Como se observa en esta tabla, los tamaños de partícula calculados de esta aproximación son cercanos a los obtenidos de mediante las técnicas de DRX y METAR (véase sección 5.2.3). Más aún, la distribución observada en estos compósitos es bastante estrecha inclusive a concentraciones de nanopartículas del 75% en peso de compósito, lo cual, en adición al comportamiento magnético observado en los compósitos CHN/MgFe₂O₄, es indicativo de una estabilización efectiva de las partículas de MgFe₂O₄ por parte del CHN.

Tabla XVIII. Distribución de tamaño de partícula calculada a partir de datos de las curvas de magnetización inicial a 300 K para las diferentes composiciones de los compósitos CHN/MgFe₂O₄.

Compósito	\bar{d}_v (nm)	\bar{d}_a (nm)	σ_d (s/u)	d_m (nm)	\bar{d}_n (nm)	\bar{d}_{vv} (nm)
5050MgF	3.28	3.37	1.14	3.20	3.23	3.40
2575MgF	3.20	3.32	1.17	3.09	3.13	3.36
0100MgF	3.51	3.59	1.13	3.43	3.45	3.62

5.5. Descripción de las propiedades magnética de los compósitos CHN/MFe₂O₄ a través del FMM

Como se ha indicado en este capítulo, las propiedades magnéticas de las nanopartículas de los compósitos sintetizados se encuentran, en adición a sus características intrínsecas, determinadas por contribuciones de intercambio al interior de ellas e interacciones dipolares entre sus momentos magnéticos. Debido a estas contribuciones, la respuesta de estos sistemas magnéticos puede ser descrita como una de tipo viscoelástico, en la cual la medición de sus propiedades es dependiente de la magnitud del estímulo aplicado y de la ventana de tiempo utilizada para observar su comportamiento. En virtud de ello, su comportamiento pudiera ser descrito a través del modelo magnético fraccionario (FMM) desarrollado en el capítulo 4. A fin de corroborar esta hipótesis, a continuación se procederá a la descripción del comportamiento magnético dinámico del compósito 5050CoF utilizando el FMM.

5.5.1. Descripción del comportamiento de la componente real

Considerando que las propiedades magnéticas del compósito 5050CoF se encuentran determinadas por las contribuciones antes mencionadas, la descripción del comportamiento dinámico isócrono de sus componentes real

e imaginaria fue evaluado a partir de un circuito eléctrico compuesto de tres FMM conectados en serie, siendo el comportamiento de este modelo magnético fraccionario híbrido (HFMM) igual a la suma de cada FMM. Las contribuciones de cada circuito FMM son nombradas y asignadas de la siguiente manera: (a) contribución anisotrópica intrínseca de las partículas; (b) contribución anisotrópica de intercambio relacionada a la interacción núcleo-superficie al interior de las partículas; y (c) contribución de interacción dipolar entre los momentos magnéticos de las partículas del sistema.

La Figura 120 muestra la curva experimental de la componente real obtenida a 250 Hz, las curvas teóricas de cada contribución y el comportamiento descrito por el HFMM; los parámetros utilizados para la evaluación del HFMM son mostrados en la Tabla XIX. Como se observa en esta figura, la curva teórica del HFMM describe de manera adecuada, en una primera aproximación, el comportamiento de la componente real del compuesto 5050CoF.

Bajo esta perspectiva, el comportamiento dinámico de la componente real de compuesto 5050CoF puede ser explicado de la siguiente manera. A bajas temperaturas, la barrera energética impuesta por las contribuciones (a), (b) y (c), mantiene al momento magnético de las partículas orientado en la dirección de su eje preferencia, razón por la cual su respuesta al HAC se encuentra conducida enteramente por su anisotropía intrínseca; como se observa, la magnitud de la componente real a bajas temperaturas es diferente de cero, indicando que parte del trabajo magnético es almacenado al interior de las partículas, debido a que, quizás, la orientación de los dipolos del sistema se encuentra aleatoriamente distribuida (distribución aleatoria de ejes preferenciales). Este comportamiento es descrito por la curva (a).

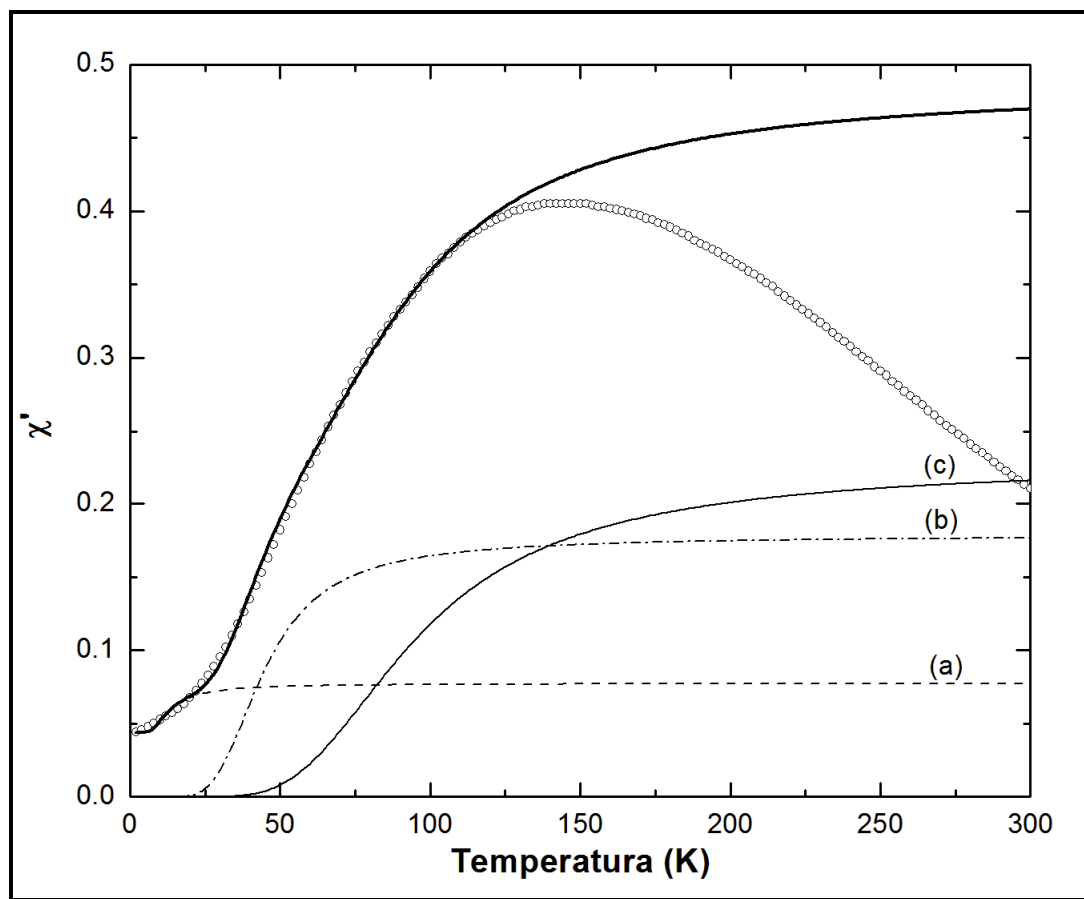


Figura 120. Comparativo entre la curva de la componente real de la susceptibilidad magnética compleja (círculos huecos), obtenida para el compuesto 5050CoF bajo condiciones isócronas a 250 Hz, y la teórica descrita por el HFMM (línea sólida). Las curvas (a), (b) y (c) representan las distintas contribuciones consideradas para la descripción del comportamiento magnético dinámico de este compuesto.

Tabla XIX. Parámetros utilizados para la evaluación del HFMM.

Parámetro	Contribución		
	(a)	(b)	(c)
χ_{∞}	0.04	0.00	0.00
χ_0	0.08	0.18	0.24
E_A/k_B (K)	300	930	1350
τ_0 (s)	1×10^{-12}	1×10^{-12}	1×10^{-9}
a	0.87	0.80	0.76

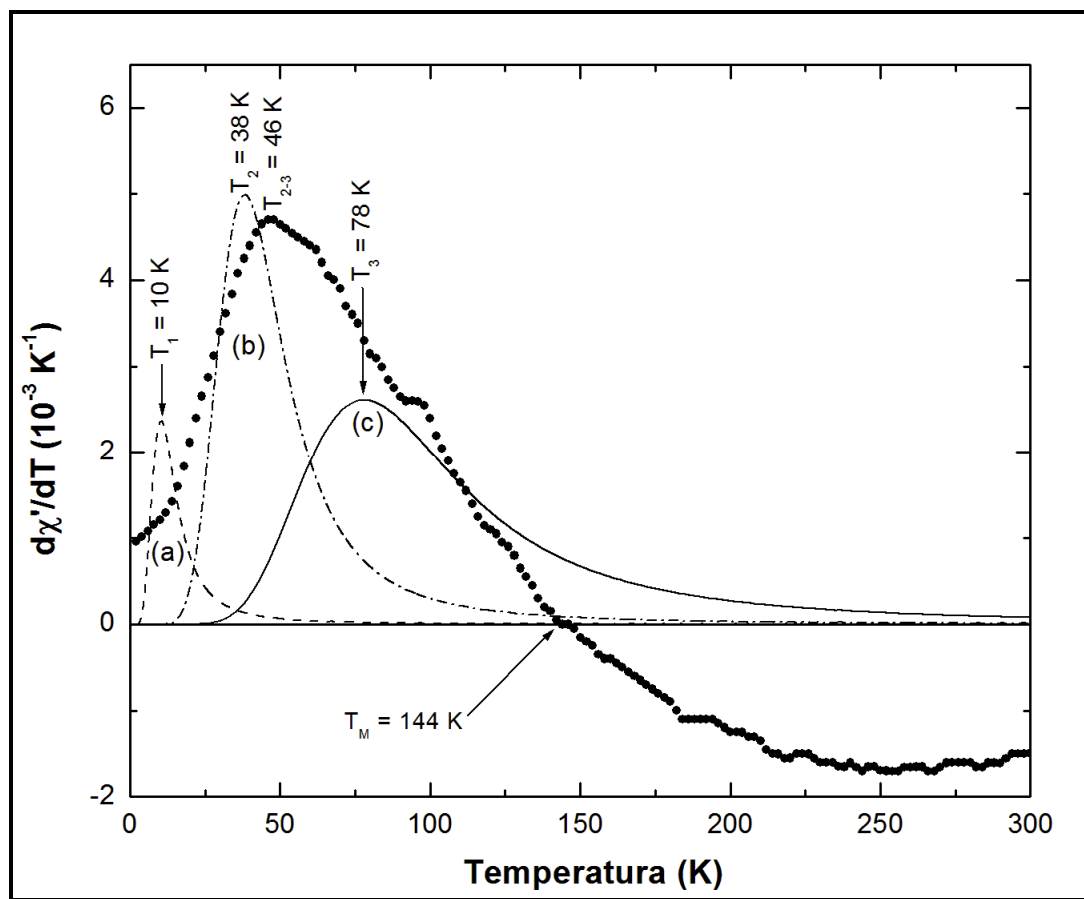


Figura 121. Comportamiento de la derivada numérica de la componente real de la susceptibilidad magnética compleja (círculos sólidos) y de cada una de las contribuciones (a), (b) y (c), consideradas en el HFMM, en función de la temperatura.

No obstante, a medida que la temperatura aumenta, la componente real describe una inflexión a $T_1 = 10$ K [véase curva (a) en la Figura 121], que puede ser atribuida al inicio de la relajación individual del momento magnético al interior de las partículas. Este fenómeno es también observado en la Figura 84 en donde la curva $-d(\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/dT(T)$ denota un pico en $T_1 = 6$ K (véase sección 5.4.1). Así mismo, como lo muestra la Figura 120, luego de esta inflexión, la curva de la componente real describe un incremento más pronunciado en su magnitud, el cual es descrito por la curva (b). Este comportamiento es atribuido a que, en virtud de las fluctuaciones térmicas inducidas al sistema, el momento magnético al interior de las

partículas es cada vez más libre para fluctuar lejos de su eje preferencial y alinearse en la dirección impuesta por el HAC. No obstante, un ingrediente extra que contribuye a que este comportamiento sea descrito por la curva (b), es el relacionado al intercambio núcleo-superficie al interior de las partículas. Como se indicó en la sección 5.1.4, este acoplamiento crea frustración magnética sobre la respuesta del núcleo ferrimagnético de las partículas, por lo cual es de esperarse que su efecto incremente la magnitud de la energía disipada; como se observa en la Tabla XIX, la magnitud del exponente a utilizado para describir esta contribución es menor al relacionado a la curva (a), indicando que la energía disipada durante el proceso descrito por (b) es mayor a la relacionada al proceso que ocurre a bajas temperaturas (véase capítulo 4). Como lo muestra la Figura 121, el máximo cambio de pendiente de la curva (b) ocurre a $T_2 = 38$ K, que es aproximadamente igual a la que la curva $-d(\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/dT(T)$, mostrada en la Figura 84, exhibe el máximo, y que previamente fue atribuido al inicio de la relajación del sistema magnético.

Sin embargo, tal como lo muestra la Figura 120, no es hasta que la barrera energética asociada a la interacción dipolar comienza a ser superada, que la curva de la componente real exhibe su máximo cambio de pendiente, mismo que puede ser entendido como el umbral de la relajación colectiva de los dipolos magnéticos del compuesto en respuesta al HAC. Como lo muestra la Figura 121, este máximo se ubica en $T_{2-3} = 46$ K, y ocurre gracias a la contribución tanto de la curva (b), como de la curva (c). Es importante hacer notar que, tal como lo muestra la curva (c), el máximo cambio de pendiente puede ser asociado a la superación de la contribución de interacción dipolar ($T_3 = 78$ K), y pudiera ser relacionado al parámetro T_0 de la ecuación VFT. Como se indicó en la sección 1.3.4, T_0 se define como la temperatura por encima de la cual los dipolos que están restringidos a una relajación cooperativa comienzan a ser capaces de relajarse de manera independiente, en virtud de que la energía de interacción decae de manera análoga a la descrita en la Figura 13. Este resultado se encuentra en concordancia con el

obtenido en la sección 5.1.4, en donde se indicó que el fenómeno de relajación en T_M podía ser descrito por VFT, siendo éste uno de naturaleza cooperativa, con parámetro T_0 igual a 77.19 K. Más aún, el hecho de que la relajación del sistema ocurra gracias a las contribuciones (b) y (c), como lo sugiere el HFMM, está en acuerdo con los fenómenos a los cuales fue atribuido el ancho de banda observada en la curva $-d(\sigma_{FC} - \sigma_{ZFC})/dT(T)$ de este compósito (véase sección 5.4.1).

No obstante, como lo se observa en la Figura 120, a temperaturas por encima de T_M , el comportamiento de la curva teórica descrita por el HFMM difiere del observado en la curva de la componente real. Esta discrepancia puede ser explicada de la siguiente manera. Como se discutió en la sección 5.4.1, T_M representa la temperatura a la cual se presenta el máximo de la curva de la componente real ($d\chi'/dT = 0$), y en virtud de ello, puede ser descrita como la temperatura en donde, en promedio, da inicio la transición del sistema al régimen superparamagnético. Como se explicó en la sección 1.3.4, por encima de dicha temperatura, un sistema de nanopartículas magnéticas es incapaz de mantener una orientación estable de su momento magnético, en virtud de que la energía magnética incluida al sistema se ve superada por las fluctuaciones térmicas inducidas por la temperatura. Bajo estas condiciones, la dirección del momento magnético fluctuará rápidamente lejos de la orientación inducida por el HAC cada ciclo, ocasionando que, en promedio, el trabajo magnético realizado sobre los dipolos sea disipado. Tal como lo muestra la Figura 120, este comportamiento es visto como un decaimiento en la magnitud de la componente real a $T > T_M$. Este decaimiento, puede entonces ser entendido como la destrucción progresiva del orden magnético al interior del sistema, y en virtud de que dicho orden es el que define la manera en la que ocurre la relajación del sistema, es lógico pensar que en ausencia de ese orden su respuesta no puede ser descrita por el HFMM, o cuando menos no en términos de la fenomenología observada a temperaturas por debajo de T_M .

5.5.2. Descripción del comportamiento de la componente imaginaria

La Figura 122 muestra la curva de la componente imaginaria obtenida del compósito 5050CoF, así como la descrita por el HFMM. Como se observa, a bajas temperaturas, la componente imaginaria observa un incremento gradual en su magnitud a medida que, tal como se indicó anteriormente, los dipolos del sistema comienzan a responder al HAC. No obstante, a medida que la temperatura aumenta, la componente imaginaria denota un rápido incremento en su magnitud. Este comportamiento es descrito por la contribución (b), y se encuentra relacionado al incremento de la energía magnética disipada por los dipolos, en virtud de que son cada vez más capaces de fluctuar y alinearse en el sentido del HAC, en adición al efecto desmagnetizante inducido por el acoplamiento núcleo-superficie al interior de las partículas. Así mismo, como lo muestra esta figura, el incremento de la componente imaginaria continúa, y puede ser descrito en términos de la contribución (c); esto es, conforme la barrera energética asociada a la interacción dipolar comienza a ser superada, la cantidad de dipolos magnéticos que se relajan de manera cooperativa decae progresivamente, sin embargo durante dicho proceso parte del trabajo magnético almacenado se disipa.

Finalmente, tal como lo muestra la Figura 122, a temperaturas cercanas a la del inicio del régimen superparamagnética, el comportamiento descrito por el HFMM difiere del observado en la curva de la componente imaginaria. Lo anterior puede ser explicado a partir del superparamagnetismo mostrado por sistema. A medida que el sistema se acerca al régimen superparamagnético es posible que gran parte del trabajo magnético realizado sobre los dipolos se disipe, ya que como se indicó anteriormente, las fluctuaciones térmicas inducidas sobre ellos ocasionan que su dirección fluctúe rápidamente, perdiendo sincronía con el HAC. Bajo esta perspectiva, el ancho mostrado por la curva de la componente imaginaria muestra una contribución de

perdida energética asociada al comportamiento superparamagnético del sistema, en adición a la descrita por la relajación del momento magnético de las partículas sobre su barrera de interacción dipolar (véase sección 1.3.5). Como se discutió en la sección anterior, el comportamiento del sistema bajo el régimen superparamagnético no puede ser descrito por el HFMM, y por tanto su curva teórica muestra una discrepancia con respecto al comportamiento observado en la curva experimental de la componente imaginaria.

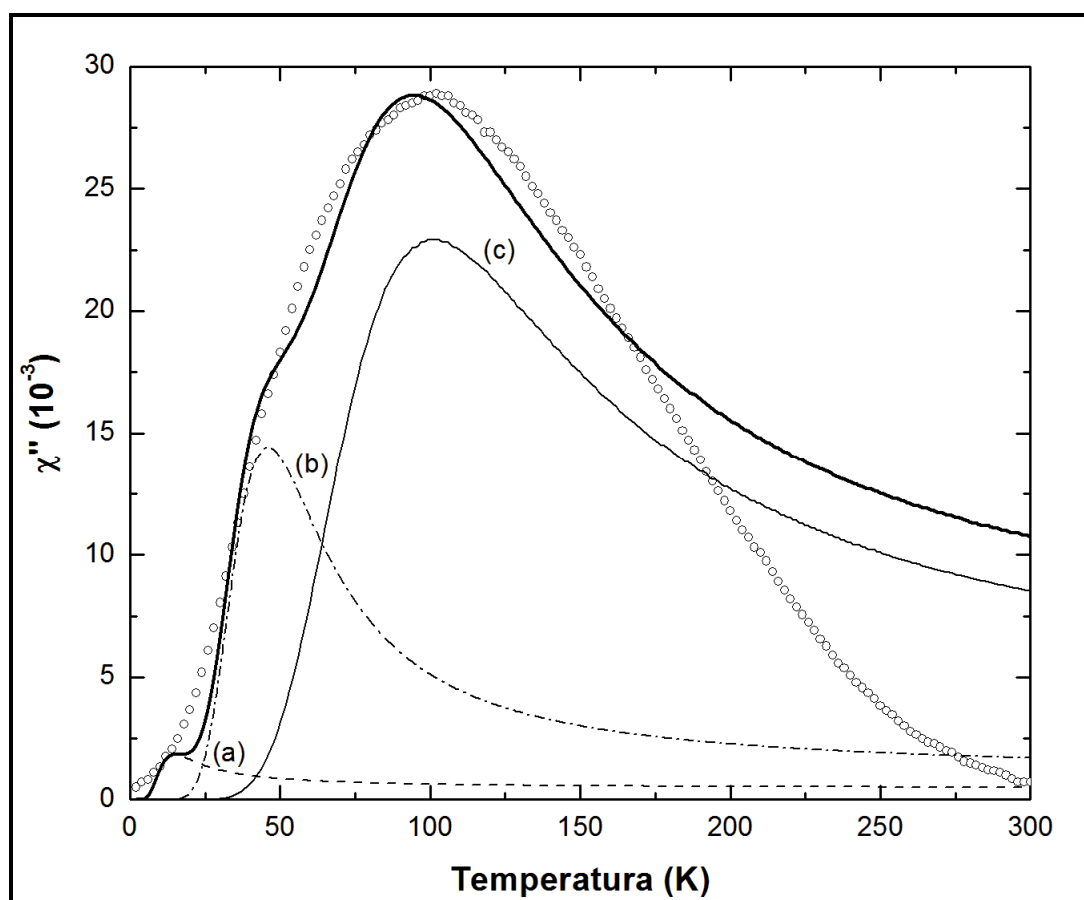


Figura 122. Comparativo entre la curva de la componente imaginaria de la susceptibilidad magnética compleja (círculos huecos), obtenida para el compuesto 5050CoF bajo condiciones isócronas a 250 Hz, y la teórica descrita por el HFMM (línea sólida). Las curvas (a), (b) y (c) representan las distintas contribuciones consideradas para la descripción del comportamiento magnético dinámico de este compuesto.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. Conclusiones

De los estudios realizados mediante las técnicas de DRX y METAR, a los compósitos CHN/MFe₂O₄ desarrollados en este trabajo de investigación, se puede asegurar que las partículas sintetizadas via co-precipitación *in situ* presentan una estructura cristalina acorde a la observada en las ferritas espinela MFe₂O₄ (M = Co, Mn y Mg). Así mismo, es seguro indicar que dichas partículas presentan una morfología cuasi-esférica y tamaños de entre 2 y 5 nm. Más aún, como lo sugieren los estudios realizados por IR, gracias a la adhesión de las cadenas de CHN a la superficie de las partículas, la distribución de tamaños de partícula observada por METAR muestra que ésta es estrecha e independiente de la concentración de nanopartículas, aún a concentraciones del 75% en peso de nanopartículas en el compósito. Lo anterior fue corroborado de la estimación de la distribución de tamaño de partícula realizada a partir de las curvas de magnetización inicial de los compósitos. Es importante mencionar que en virtud de estos resultados, han sido posibles desarrollos tecnológicos que se encuentran en proceso de patente, que versan sobre la metodología de síntesis propuesta para la obtención de los compósitos aquí descritos (véase apéndice B).

En adición, se observó a través de los estudios por XRD, que, debido a la reducción en los tamaños de las partículas, un gran número de cationes denotan una coordinación incompleta en su superficie, e inducen una presión negativa sobre la red cristalina, la cual se traduce en un aumento en la magnitud del parámetro de red. Igualmente, como se obtuvo de los estudios de magnetometría, la presencia de dichos cationes superficiales muy seguramente crea frustración sobre la respuesta de los momentos

magnéticos de las partículas, en virtud del acoplamiento no co-linear de los dipolos de estos cationes con el núcleo ferrimagnético de las nanopartículas de ferritas espinela. Así mismo, se observó que, en adición a la contribución de frustración magnética antes mencionada, y debido a la concentración de nanopartículas en los compósitos CHN/MFe₂O₄, su comportamiento magnético es también dirigido por las interacciones dipolares. Más aún, como se mostró en las medidas magnéticas estáticas, dichas interacciones se intensifican en las muestras sin CHN, indicando que la estabilización brindada por dicha matriz evita, hasta cierto punto, que los compósitos denoten características atribuibles al “cluster glass”. No obstante, debido a las contribuciones antes mencionadas, se observó que la respuesta de los dipolos en los sistemas magnéticos desarrollados es de naturaleza viscoelástica, en virtud de que su comportamiento es dependiente de la magnitud del estímulo aplicado para su estudio y de la ventana de tiempo utilizada para observarlo.

Finalmente, es importante indicar que, gracias al modelo magnético fraccionario propuesto en este trabajo de tesis fue posible elucidar, a manera de una primera aproximación, el efecto que los distintos fenómenos de frustración imponen sobre la respuesta magnética de los sistemas aquí discutidos. En virtud de ello, es seguro decir que dicho modelo constituye una contribución científica de importancia para el estudio de la respuesta magnética de los sistemas de nanopartículas, lo cual valió su publicación en una revista científica indexada y arbitrada (véase apéndice B).

6.2. Recomendaciones

En virtud de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, los cuales sugieren la existencia de importantes contribuciones de frustración magnética atribuibles a interacciones de intercambio núcleo-superficie y entre los dipolos de partículas, se recomienda realizar un estudio por técnicas tales

como difracción de neutrones, espectroscopía Mössbauer, XPS y Auger, a fin de elucidar la manera en la que ocurre tanto el acoplamiento colectivo entre los momentos de las partículas de estos sistemas, así como al interior de ellas.

Así mismo, ya que como lo sugieren los estudios realizados a los compósitos CHN/MFe₂O₄, la estabilización del tamaño partículas ocurre gracias a un mecanismo estérico, en donde el tamaño de los intersticios moleculares entre las cadenas de CHN juegan un papel fundamental, se recomienda la síntesis de estos compósitos bajo condiciones de temperatura y presión distintas a las utilizadas en este trabajo, a fin de observar posibles modificaciones de la morfología, tamaños y, en consecuencia, del comportamiento magnético de las nanopartículas de ferritas espinela.

Finalmente, se recomienda la evaluación del modelo magnético fraccionario desarrollado en esta tesis utilizando sistemas magnéticos que denoten diferentes características a las mostradas por los sistemas de nanopartículas magnéticas, con la finalidad de extender su alcance a los fenómenos magnéticos que ocurren en materiales magnéticos desordenados puros, tales como semiconductores magnéticos diluidos, antiferromagnetos diluidos, o inclusive en sistemas de nanopartículas bimagnéticas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, Magnetic properties of nanostructured materials, *Chem. Mater.* **8**, 1770 (1996).
2. J. Nogués, V. Skumryev, J. Sort, S. Stoyanov, D. Givord, Shell driven stability core-shell nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 157203 (2006).
3. O. Masala, R. Seshadri, Spinel ferrite MnO core shell nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 9354 (2005).
4. E. E. Carpenter, S. Calvin, R. M. Stroud, V. G. Harris, Passivated iron as core-shell nanoparticles, *Chem. Mater.* **15**, 3245 (2003).
5. H. Zeng, J. Li, Z. L. Wang, J. P. Liu, S. Sun, Bimagnetic core-shell FePt-Fe₃O₄ nanoparticles, *Nano Lett.* **4**, 187 (2004).
6. H. Zeng, S. Sun, J. Li, Z. L. Wang, J. P. Liu, Tailoring magnetic properties of core-shell nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 792 (2004).
7. *Modern magnetic materials, principles and applications*, ed. R. C. O'Handley, John Wiley & Sons Inc., New York (2000).
8. R. H. Kodama, Magnetic nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* **200**, 359 (1999).
9. K. M. Unruh, C. L. Chien, Magnetic and Electron Transport Properties of Granular Films en *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*, ed. A. S. Edelstein y R. C. Cammarata, Institute of Physics Publishing, London (2002).
10. W. F. Brown Jr., Thermal fluctuations of a single-domain particle, *Phys. Rev.* **30**, S130 (1963).
11. D. P. E. Dickson, N. M. K. Reid, C. Hunt, H. D. Williams, M. El-Hilo, K. O'Grady, Determination of f_0 for fine magnetic particles, *J. Magn. Magn. Mater.* **125**, 345 (1993).
12. G. Xiao, S. H. Liou, A. Levy, J. N. Taylor, C. L. Chien, Magnetic relaxation in Fe-(SiO₂) granular films, *Phys. Rev. B* **34**, 7573 (1986).

13. P. I. Mayo, K. O'Grady, R. W. Chantrell, J. A. Cambridge, I. L. Sanders, T. Yogi, J. K. Howard, Magnetic measurement of interaction effects in CoNiCr and CoPtCr thin films media, *J. Magn. Magn. Mater.* 95, 109 (1991).
14. X. P. Zhong, G. H. Wang, H. L. Luo, Correlation of the activation volume with the crystalline size in λ -Fe₂O₃ and co-modified λ -Fe₂O₃ fine particles, *J. Magn. Magn. Mater.* 120, 190 (1993).
15. A. J. Rondine, A. C. S. Samia, Z. J. Zhang, Superparamagnetic relaxation and magnetic anisotropy energy distribution in CoFeO₄ spinel ferrite nanocrystallites, *J. Phys. Chem. B* 103, 6876 (1999).
16. M. Garza, V. González, M. Hinojosa, A. Torres-Castro, Highly loaded chitosan/magnetite superparamagnetic films, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **artículo aceptado**.
17. R. W. Chantrell, M. El-Hilo, K. O'Grady, Spin-glass behavior in a fine particle system, *IEEE Trans. Magn.* 27, 3570 (1991).
18. C. P. Bean, I. S. Jacobs, Magnetic granulometry and superparamagnetism, *J. of Appl. Phys.* 27, 1448 (1956).
19. T. Kinoshita, S. Seino, H. Maruyama, Y. Otome, K. Okitsu, T. Nakayama, K. Niihara, T. Nakagawa, T. A. Yamamoto, Influence of size distribution on magnetocaloric effect of superparamagnetic gold-magnetite nanocomposite, *J. Alloys Compd.* 365, 281 (2004).
20. E. J. Choi, Y. Ahn, S. Kim, D. H. An, K. U. Kang, B. Lee, K. S. Baek, H. N. Oak, Superparamagnetic relaxation in CoFe₂O₄ nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 262, L198 (2003).
21. C. Sjögren, C. Johansson, A. Naevestad, P. C. Sotum, K. Briley-Saebo, A. K. Fahlvik, Crystal size and properties of superparamagnetic iron oxides (SPIO) particles, *Magn. Reson. Imaging* 15, 55 (1997).
22. M. B. Mantecón, K. O'Grady, Interaction and size effects in magnetic nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 296, 124 (2006).

23. B. Li, D. Jia, Y. Zhou, Q. Hu, W. Cai, In situ hybridization to chitosan/magnetite nanocomposite induced by magnetic field, *J. Magn. Magn Mater.* 306, 223 (2006).
24. C. Jung, P. Jacobs, Physical and chemical properties of superparamagnetic iron oxides MR contrast agents: feruoxides, ferumoxtran, ferumoxsil, *Magn. Reson. Imaging* 13, 661 (1995).
25. *Magnetic materials: fundamentals and device applications*, ed. N. Spaldin, Cambridge University Press, Cambridge (2003).
26. R. E. Rosensweig, Heating magnetic fluid with alternating magnetic field, *J. Magn. Magn. Mater.* 252, 370 (2002).
27. S. H. Chung, A. Hoffmann, S. D. Bader, C. Liu, B. Kay, L. Makowski, L. Chen, Biological sensors based on Brownian relaxation of magnetic nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 85, 2971 (2004).
28. Y. P. Kalmykov, W. T. Coffey, D. S. F. Crothers, S. V. Titov, Microscopic models for dielectric relaxation in disordered systems, *Phys. Rev. E* 70, 041103 (2004).
29. P. C. Fannin, Characterisation of magnetic fluids, *J. Alloys Compd.* 369, 43 (2004).
30. B. H. Ern , M. Claesson, S. Sacanna, M. Klokkenburg, E. Bakelaar, B. W. M. Kuipers, Low-frequency complex magnetic susceptibility of magnetic composite microspheres in colloidal dispersion, *J. Magn. Magn. Mater.* 311, 145 (2007).
31. P. C. Fannin, Investigating magnetic fluids by means of complex susceptibility measurements, *J. Magn. Magn. Mater.* 258-259, 446 (2003)
32. K. S. Cole, R. H. Cole, Dispersion and adsorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics, *J. Chem. Phys.* 9, 341 (1941).
33. W. F. Brown Jr., Relaxation behavior of fine magnetic particles, *J. Appl. Phys.* 30, 130 (1959).

34. P. C. Fannin, C. N. Marin, I. Malaescu, N. Stefu, An investigation of the microscopic and macroscopic properties of magnetic fluids, *Physica B* 338, 87 (2007).
35. S. Matsuoka, A. Hale, Cooperative relaxation processes in polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 64, 77-93 (1997).
36. J. Rault, Origin of the Vogel-Fulcher-Tamman law in glass-forming materials: the α - β bifurcation, *J. Non-Cryst. Solids* 271, 177 (2000).
37. M. A. Novak, W. S. D. Folly, J. P. Sinnecker, S. Soriano, Relaxation in magnetic nanostructures, *J. Magn. Magn. Mater.* 294, 133 (2005).
38. J. Connolly, T. G. St. Pierre, Proposed biosensors based on time-dependent properties of magnetic fluids, *J. Magn. Magn. Mater.* 225, 156 (2001).
39. M. G. Ferreira da Silva, L. C. J. Pereira, J. C. Waerenborgh, Precipitation of zinc ferrite nanoparticles in the Fe_2O_3 -ZnO-SiO₂ glass system, *J. Non-Cryst. Solids* 353, 2374 (2007).
40. G. G. Kenning, D. Chu, R. Orbach, Irreversibility crossover in Cu:Mn spin glass in high magnetic fields: evidence for Gabay-Toulouse transition, *Phys. Rev. Lett.* 66, 2923 (1991).
41. A. Fukaya, J. Satooka, A. Ito, K. Nakajima, K. Kakurai, K. Nishiyama, K. Nagamine, Magnetic field dependence of spin-glass freezing temperature in a diluted antiferromagnet $\text{Mn}_{0.55}\text{Mg}_{0.45}\text{TiO}_3$, *J. Appl. Phys. Lett.* 89, 7053 (2001).
42. S. K. Mandal, T. K. Nath, A. Das, R. K. Kremer, Magnetic glassy phase in $\text{Zn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}$ diluted magnetic semiconducting nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 89, 162502 (2006).
43. R. Cadenas, F. V. Pérez, M. Quintero, E. Quintero, R. Tovar, M. Morocoima, J. González, P. Bocaranda, J. Ruíz, J. M. Broto, H. Rakoto, Magnetic properties of semimagnetic semiconductor $\text{Zn}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{Ga}_2\text{Se}_4$, *Physica B* 389, 302 (2007).
44. A. Labarta, X. Batlle, O. Iglesias, From finite size and surface effects to grassy behavior in ferromagnetic nanoparticles en *Surface effects in*

- magnetic nanoparticles*, ed. D. Fiorani, Nanostructured Science and Technology Series, Springer Science, Nueva York (2005).
45. B. Martinez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, Low temperature surface spin-glass transition in γ -Fe₂O₃ nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 181 (1998).
 46. M. Garcia del Muro, X. Batlle, A. Labarta, Erasing the glassy state in magnetic fine particles, *Phys. Rev. B* **59**, 13584 (1999).
 47. R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, Surface spin disorder in NiFe₂O₄ nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 394 (1996).
 48. R. H. Kodama, S. A. Markholouf, A. E. Berkowitz, Finite size effects in antiferromagnetic NiO nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1393 (1997).
 49. C. Djurberg, P. Svedlindh, P. Nordblad, Dynamic of an interacting particle system: evidence of critical slowing down, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5154 (1997).
 50. D. Sherrington, Spin glasses, *Condensed Matter: Disordered Systems and Neural Networks*, arXiv:cond-mat/9806289v1 (1998).
 51. A. P. Malozemoff, Random-field model of exchange anisotropy at rough ferromagnetic-antiferromagnetic interfaces, *Phys. Rev. B* **35**, 3679 (1987).
 52. A. P. Malozemoff, Mechanism of exchange anisotropy, *J. Appl. Phys.* **63**, 3874 (1988).
 53. J. L. Tholence, On the frequency dependence of the transition temperature in spin glasses, *Solid State Commun.* **88**, 917 (1993).
 54. O. Iglesias, F. Badia, A. Labarta, Ll. Balcells, $T \ln(t/\tau_0)$ scaling in small-particle systems: low-temperature behaviour, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 399 (1995).
 55. X. Batlle, M. García del Muro, A. Labarta, Interaction effects and energy barrier distribution on the magnetic relaxation of nanocrystalline hexagonal ferrites, *Phys. Rev. B* **55**, 6440 (1997).

56. R. Ribas, A. Labarta, Magnetic relaxation of a one-dimensional model for small particle systems with dipolar interaction: Monte Carlo simulation, *J. Appl. Phys.* **80**, 5192 (1996).
57. O. Iglesias, A. Labarta, Magnetic field scaling of relaxation curves in small particles systems, *J. Appl. Phys.* **91**, 4409 (2002).
58. X. Batlle, X. Obradors, J. Rodriguez-Carvajal, M. Pernet, M. V. Calanas, M. Vallet, Cation distribution and intrinsic magnetic properties of Co-Ti-doped M-type barium ferrite, *J. Appl. Phys.* **70**, 1614 (1991).
59. P. Görnert, H. Pfeiffer, E. Sinn, R. Muller, W. Scuppel, M. Rossler, X. Batlle, M. Garcia del Muro, J. Tejada, and S. Gali, Nanocrystalline M-type hexaferrite powders: preparation, geometric and magnetic properties, *IEEE Trans. Magn.* **30**, 714 (1994).
60. A. J. Koch, J. J. Becker, Permanent magnets and fine particles, *J. Appl. Phys.* **39**, 1261 (1968).
61. J. M. D. Coey, Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferromagnetic crystallites, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1140 (1971).
62. D. Lin, A. C. Nunes, C. F. Majkrzak, A. E. Berkowitz, Polarized neutron study of the magnetization density distribution within a CoFe_2O_4 colloidal particle II, *J. Magn. Magn. Mater.* **145**, 343 (1995).
63. F. Gazeau, E. Dubois, M. Hennion, R. Perzynski, Y. L. Raikher, Quasi-elastic neutron scattering on $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles, *Europhys. Lett.* **40**, 575 (1997).
64. F. Gazeau, J. C. Bacri, F. Gendron, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, V. I. Stepanov, E. Dubois, Magnetic resonance of ferrite nanoparticles: evidence of surface effects, *J. Magn. Magn. Mater.* **186**, 175 (1998).
65. F. T. Parker, M. W. Foster, D. T. Margulies, A. E. Berkowitz, Spin canting, surface magnetization and finite size effects in $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles, *Phys. Rev. B* **47**, 7885 (1993).
66. Q. A. Pankhurst, R. J. Pollard, Origin of the spin-canting anomaly in small ferrimagnetic particles, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 248 (1991).

67. D. Altbir, J. d'Albuquerque e Castro, P. Vargas, Metallic coupling in metallic granular systems, *Phys. Rev. B* 54, 6823 (1996).
68. T. Jonsson, J. Mattsson, C. Djurberg, F. A. Khan, P. Nordblad, P. Svedlindh, Aging in a Magnetic Particle System, *Phys. Rev. Lett.* 75, 4138 (1995).
69. S. Morup y E. Tronc, Superparamagnetic relaxation of weakly interacting particles, *Phys. Rev. Lett.* 72, 3278 (1994).
70. T. Jonsson, P. Nordblad, P. Svedlindh, Dynamic study of dipole-dipole interaction effects in a magnetic nanoparticle system, *Phys. Rev. B* 57, 497 (1998).
71. J. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Nogués, F. Lucari, F. D'Orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tronc, J. Jolivet, From pure superparamagnetic regime to glass collective state of magnetic moments in γ -Fe₂O₃ nanoparticle assemblies, *J. Magn. Magn. Mater.* 187, L139 (1998).
72. *Modern ferrite technology*, ed. A. Goldman, Springer Science+Business Media, New York (2006).
73. *The iron oxides, structure, properties, reactions, occurrences and uses*, ed. R. M. Cornell, U. Schwertmann, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim (2003).
74. *Fundamentals of magnetism*, ed. M. Getzlaff, Springer-Verlag, Berlin, (2008).
75. E. J. W. Verwey y E. L. Heilmann, Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures. I. Cation arrangement in spinels, *J. Chem. Phys.* 15, 174 (1947).
76. *Materials Science and Engineering, An Introduction*, ed. W. D. Callister Jr., 7^o edición, John Wiley & Sons, Inc., New York (2007).
77. E. Prince, Neutron diffraction observation of heat treatment in cobalt ferrite, *Phys. Rev.* 102, 674 (1956).
78. J. M. Hastings y L. M. Corliss, Neutron diffraction study of manganese ferrite, *Phys. Rev.* 104, 328 (1956).

79. J. M. Hastings y L. M. Corliss, Neutron diffraction studies of zinc ferrite and nickel ferrite, *Rev. Mod. Phys.* 25, 114 (1953).
80. J. L. Snoek, Magnetic and electrical properties of the binary systems MO-Fe₂O₃, *Physica* 3, 463 (1936).
81. L. D'Souza, R. Richards, Synthesis of metal-oxide nanoparticles: liquid-solid transformations en *Synthesis, properties and applications of oxide nanomaterials*, ed. J. A. Rodríguez y M. Fernández-García, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (2007).
82. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan y M. A. El-Sayed, Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes, *Chem. Rev.* 105, 1025 (2005).
83. V. L. Calero-DdelC, C. Rinaldi, Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite (Co_xFe_{3-x}O₄) nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 314, 60 (2007).
84. M. Bonini, A. Widenmann, P. Baglioni, Synthesis and characterization of surfactant and silica-coated cobalt ferrite nanoparticles, *Physica A* 399, 86 (2004).
85. T. Hirai, J. Kobayashi y I. Komasa, Preparation of acicular ferrite fine particles using an emulsion liquid membrane system, *Langmuir* 15, 6291 (1999).
86. C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, Z. J. Zhang, Reverse micelle synthesis and characterization of superparamagnetic MnFe₂O₄ spinel ferrite nanocrystallites, *J. Phys. Chem. B* 104, 1141 (2000).
87. C. R. Vestal, Z. J. Zhang, Effects of surface coordination chemistry on the magnetic properties of MnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 9828 (2003).
88. C. Liu, Z. J. Zhang, Size-dependent superparamagnetic properties of Mn spinel ferrite nanoparticles synthesized from reverse micelles, *Chem. Mater.* 13, 2092 (2001).

89. C. R. Vestal, Z. J. Zhang, Synthesis and magnetic characterization of Mn and Co spinel ferrite-silica nanoparticles with tunable magnetic core, *Nanolett.* 3, 1739 (2003).
90. A. Kosak, D. Makovec, M. Drofenik, A. Znidarsic, In situ synthesis of magnetic MnZn-ferrite nanoparticles using reverse microemulsions, *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276, 1542 (2004).
91. C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, Z. J. Zhang, Chemical control of superparamagnetic properties of magnesium and cobalt spinel ferrite nanoparticles through atomic level magnetic coupling, *J. Am. Chem. Soc.* 122, 6263 (2000).
92. N. Moumen, M. P. Pileni, New syntheses of cobalt ferrite particles in the range 2-5 nm: comparison of the magnetic properties of the nanosized particles in dispersed fluid or in powder form, *Chem. Mater.* 8, 1128 (1996).
93. A. J. Rondinone, A. C. S. Samia, Z. J. Zhang, A chemometric approach for predicting the size of magnetic spinel ferrite nanoparticles from the synthesis conditions, *J. Phys. Chem. B* 104, 7919 (2000).
94. X. Lia, C. Kotal, Synthesis and characterization of superparamagnetic $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 349, 264 (2003).
95. G. Lee, J. Y. Park, Y. J. Oh, C. S. Kim, Magnetic properties of CoFe_2O_4 thin films by sol-gel method, *J. Appl. Phys.* 84, 2801 (1998).
96. X. Huang, Z. Chen, Preparation of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanocomposites by sol-gel method, *J. Cryst. Growth* 271, 287 (2004).
97. X. H. Huang, Z. H. Chen, CoFe_2O_4 nanoparticles hosted in silica xerogels, *Scripta Mater.* 54, 169 (2006).
98. S. Zhang, D. Dong, Y. Sui, Z. Liu, H. Wang, Z. Qian y W. Su, Preparation of core shell particles consisting of cobalt ferrite and silica by sol-gel process, *J. Alloys Compd.* 415, 257(2006).
99. K. Mandal, S. P. Mandal, P. Agudo, M. Pal, A study of nanocrystalline (Mn-Zn) ferrite in SiO_2 matrix, *Appl. Surf. Sci.* 182, 386 (2001).

100. J. de Vicente, A. V. Delgado, R. C. Plaza, J. D. G. Durán, F. González-Caballero, Stability of cobalt ferrite colloidal particles. Effect of pH and applied magnetic fields, *Langmuir* 16, 7954 (2000).
101. Y. I. Kim, D. Kim, C. S. Lee, Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method, *Physica B* 337, 42 (2003).
102. E. H. Kim, H. S. Lee, H. Shao, Preparation of nanostructured metal ferrite particles by sonochemistry, *Key Eng. Mater.* 277-279, 1044 (2005).
103. M. H. Khedr, A. A. Omar, S. A. Abdel-Moaty, Magnetic nanocomposites: Preparation and characterization of Co-ferrite nanoparticles, *Colloids Surf., A* 281, 8 (2006).
104. O. Ayala-Valenzuela, J. Matutes-Aquino, R. Betancourt-Galindo, L. A. García-Cerda, O. Rodríguez Fernández, P. C. Fannin, A. T. Giannitsis, Magnetite-cobalt ferrite nanoparticles for kerosene-based magnetic fluids, *J. Magn. Magn. Mater.* 294, e37 (2005).
105. O. Ayala-Valenzuela, P. C. Fannin, R. Betancourt-Galindo, O. Rodríguez-Fernández, J. Matutes-Aquino, Characterization of different magnetite-cobalt nanoparticles in hydrocarbon based magnetic fluids by means of static and dynamic magnetization measurements, *J. Magn. Magn. Mater.* 311, 111 (2007).
106. K. Mazz, A. Mumtaz, S. K. Hasanain, A. Ceylan, Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles prepared by wet chemical route, *J. Magn. Magn. Mater.* 308, 289 (2007).
107. A. Mumtaz, K. Maaz, B. Janjua, S. K. Hasanain, M. F. Bertino, Exchange bias and vertical shift in CoFe_2O_4 nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 313, 266 (2007).
108. Z. Chen, L. Gao, Synthesis and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles by using PEG as surfactant additive, *Mater. Sci. Eng. B* 141, 82 (2007).

109. Z. Jiao, X. Geng, M. Wu, Y. Jiang y B. Zhao, Preparation of CoFe_2O_4 nanoparticles by spraying co-precipitation and structure characterization, *Colloids Surf., A* 313-314, 31 (2008).
110. G. S. Rajan, S. L. Stromeyer, K. A. Mauritz, G. Miao, P. Mani, M. Shamsuzzoha, D. E. Nikles, A. Gupta, Superparamagnetic nanocomposites based on poly(styrene-b-ethylene/butylene-b-styrene)/cobalt ferrite compositions, *J. Magn. Magn. Mater.* 299, 211 (2006).
111. L. A. García-Cerda, M. U. Escareño-Castro, M. Salazar-Zertuche, Preparation and characterization of polyvinyl alcohol–cobalt ferrite nanocomposites, *J. Non-Cryst. Solids* 353, 808 (2007).
112. M. Bonini, A. Wiedenmann, P. Baglioni, Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with uniform silica shell, *Mater. Sci. Eng., C* 26, 745 (2006).
113. Q. Chen, A. J. Rondinone, B. C. Chakoumakos, Z. J. Zhang, Synthesis of superparamagnetic MgFe_2O_4 nanoparticles by coprecipitation, *J. Magn. Magn. Mater.* 194, 1 (1999).
114. S. Verma, P. A. Joy, Y. B. Kholam, H. S. Potdar, S. B. Deshpande, Synthesis of nanosized MgFe_2O_4 powders by microwave hydrothermal method, *Mater. Lett.* 58, 1092 (2004).
115. T. Bala, C. R. Sankar, M. Baidakova, V. Osipov, T. Enoki, P. A. Joy, B. L. V. Prasad, M. Sastry, Cobalt and magnesium ferrite nanoparticles: Preparation using liquid foams as templates and their magnetic characteristics, *Langmuir* 21, 10638 (2005).
116. P. Pradhan, J. Giri, R. Banerjee, J. Bellare y D. Bahadur, Preparation and characterization of manganese ferrite-based magnetic liposomes for hyperthermia treatment of cancer, *J. Magn. Magn. Mater.* 311, 208 (2007).
117. T. Valdés-Solís, P. Valle-Vigón, S. Álvarez, G. Marbán, A. B. Fuertes, Manganese ferrite nanoparticles synthesized through a nanocasting

- route as a highly active Fenton catalyst, *Catal. Commun.* 8, 2037 (2007).
118. D. G. Shchukin, I. L. Radtchenko, G. B. Sukhorukov, Synthesis of nanosized magnetic ferrite particles inside hollow polyelectrolyte capsules, *J. Phys. Chem. B* 107, 86 (2003).
119. S.-L. Kuo, N.-L. Wu, Electrochemical characterization on MnFe₂O₄/carbon black composite aqueous supercapacitors, *J. Power Sources* 162, 1437 (2006).
120. P. C. Fannin, S. W. Charles, J. L. Dormann, Field dependence of the dynamic properties of colloidal suspensions of Mn_{0.66}Zn_{0.34}Fe₂O₄ and Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ particles, *J. Magn. Magn. Mater.* 201, 98 (1999).
121. I. H. Gul, F. Amin, A. Z. Abbasi, M. Anis-ur-Rehman, A. Maqsood, Physical and magnetic characterization of co-precipitated nanosize Co–Ni ferrites, *Scr. Mater.* 56, 497 (2007).
122. S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. Li, Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 273 (2004).
123. G. Baldi, D. Bonacchi, C. Innocenti, G. Lorenzi, C. Sangregorio, Cobalt ferrite nanoparticles: the control of the particle size and surface state and their effects on magnetic properties, *J. Magn. Magn. Mater.* 311, 10 (2007).
124. T. Hyeon, Y. Chung, J. Park, S. S. Lee, Y. Kim, B. H. Park, Synthesis of highly crystalline and monodisperse cobalt ferrite nanocrystals, *J. Phys. Chem. B* 106, 6831 (2002).
125. E. Kang, J. Park, Y. Hwang, M. Kang, J.-G. Park, T. Hyeon, Direct synthesis of highly crystalline and monodisperse manganese ferrite nanocrystals, *J. Phys. Chem. B* 108, 13932 (2004).
126. G. Lawes, R. Tackett, B. Adhikary, R. Naik, O. Masala, R. Seshadri, Positive and negative magnetocapacitance in magnetic nanoparticle systems, *Appl. Phys. Lett.* 88, 242903 (2006).

127. O. Masala, R. Seshadri, Magnetic properties of capped, soluble MnFe_2O_4 nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* 402, 160 (2005).
128. H.-M. Xiao, X.-M. Liu, S.-Y. Fu, Synthesis, magnetic and microwave absorbing properties of core-shell structured $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 66, 2003 (2006).
129. K. Donadel, M. D. V. Felisberto, V. T. Fávere, M. Rigoni, N. J. Batistela, M. C. M. Laranjeira, Synthesis and characterization of the iron oxide magnetic particles coated with chitosan biopolymer, *Mater. Sci. Eng., C* 28, 509 (2008).
130. R. F. Ziolo, E. P. Giannelis, B. A. Weinstein, M. P. O'Horo, B. N. Ganguly, V. Mehrotra, M. W. Russell, D. R. Fuman, Matrix-Mediated Synthesis of Nanocrystalline $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$: A New Optically Transparent Magnetic Material, *Science* 257, 219 (1992).
131. Z. Huang, F. Tang, Preparation, structure and magnetic properties of polystyrene coated by Fe_3O_4 nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* 275, 142 (2004).
132. D. Rabelo, E. C. Lima, A. C. Reis, W. C. Nunes, M. A. Novak, V. K. Garg, A. C. Oliveira, P. C. Morais, Preparation of magnetite nanoparticles in mesoporous copolymer template, *Nanolett.* 1, 105 (2001).
133. S. S. Andrade, D. Rabelo, V. K. Garg, A. C. Oliveira, P. C. Morais, Synthesis of magnetite nanoparticles in hydrophobic styrene-divinylbenzene copolymer templates, *J. Magn. Magn. Mater.* 289, 25 (2005).
134. H. Honda, A. Kawabe, M. Shinkai, T. Kobayashi, Develop of chitosan-conjugated magnetite for magnetic cell separation, *J. Ferment. Bioeng.* 86, 191 (1998).
135. H. Shiho y N. Kawahashi, Iron compounds as coatings on polystyrene latex and as hollow spheres, *J. Colloid Interface Sci.* 226, 91 (2000).
136. R. A. Ali-zade, Investigation of polymer magnetic microspheres, *Colloids Surf., A* 225, 111 (2005).

137. M. Yamaura , R.L. Camilo, M. C. F. C. Felinto, Synthesis and performance of organic-coated magnetite particles, *J. Alloys Compd.* 344, 152 (2002).
138. F. M Winnik, A. Morneau, A. M. Mika, R. F. Childs, A. Roig, E. Molins, R. F. Ziolo, Polyacrylic acid pore-filled microporous membranes and their use in membrane-mediated synthesis of nanocrystalline ferrihydrite, *Can. J. Chem.* 76, 10 (1998).
139. F. M. Winnik, A. Morneau, R. F. Ziolo, H. D. H. Stöver, W. H. Li, Template-controlled synthesis of superparamagnetic goethite within macroporous polymeric microspheres, *Langmuir* 11, 3660 (1995).
140. E. Onsoyen, O. Skaugrud, Metal recovery using chitosan, *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* 49, 345 (1990).
141. J. R. Deans, B. G. Dixon, Uptake of Pb^{2+} and Cu^{2+} by novel biopolymers, *Water Res.* 26, 469 (1992).
142. G. L. Rorrer, T.-Y. Hsien y J. D. Way, Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste water, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2170 (1993).
143. W. Kaminski, Z. Modrzejewska, Application of chitosan membranes in separation of heavy metal ions, *Sep. Sci. Technol.* 32, 2659 (1997).
144. R. Schmuhl, H. M. Krieg y K. Keizer, Adsorption of Cu (II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies, *Water SA* 27, 1 (2001).
145. A. Burke, E. Yilmaz y N. Hasirci, Evaluation of chitosan as a potential medical iron (III) ion adsorbent, *Turk. J. Med. Sci.* 30, 341 (2000).
146. H. Lee, H. Shao, Y. Huang, B. Kwak, Synthesis of MRI contrast agent by coating superparamagnetic iron oxide with chitosan, *IEEE Trans. Magn.* 41, 4102 (2005).
147. H. S. Lee, E. H. Kim, H. Shao, B. K. Kwak, Synthesis of SPIO-chitosan microspheres for MRI-detectable embolotherapy, *J. Magn. Magn. Mater.* 293, 102 (2005).

148. E. H. Kim, Y. Ahnb, H. S. Lee, Biomedical applications of superparamagnetic iron oxide nanoparticles encapsulated within chitosan, *J. Alloys Compd.* 434-435, 633 (2007).
149. B. Li, D. Jia, Y. Zhou, Q. Hu, W. Cai, In situ hybridization to chitosan/magnetite nanocomposite induced by the magnetic field, *J. Magn. Magn. Mater.* 306, 223 (2006).
150. H. Qiao-ling, W. Jia, C. Fu-ping y S. Jia-cong, Biomimetic preparation of magnetite/chitosan nanocomposite via in situ composite method-Potential use in magnetic tissue repair domain, *Chem. Res. Chin. Univ.* 22, 792 (2006).
151. V. González, Mezclas de polímeros con interacciones específicas, quitina y quitosán con poliamidas, *Tesis Doctoral*, UANL-FIME (1996).
152. M. N. V. Ravi Kumar, R. A. A. Muzzarelli, C. Muzzarelli, H. Sashiwa, A. J. Domb, Chitosan chemistry and pharmaceutical perspectives, *Chem. Rev.* 104, 6017 (2004).
153. R. A. A. Muzzarelli, C. Muzzarelli, Chitosan chemistry: Relevance to the biomedical science, *Adv. Polym. Sci.* 186, 151 (2005).
154. L. Jin, R. Bai, Mechanisms of Lead Adsorption on Chitosan/PVA Hydrogel Beads, *Langmuir* 18, 9765 (2002).
155. H. Guan, X. Cheng, Study of cobalt(II)-chitosan coordination polymers and its catalytic activity and selectivity for vinyl monomer polymerization, *Polym. Adv. Technol.* 15, 89 (2004).
156. R. A. A. Muzzarelli, O. Tubertini, Chitin and chitosan as chromatographic supports and adsorbent for collection of metal ions from organic and aqueous solutions and sea-water, *Talanta* 16, 1571 (1969).
157. K.-K. Yang, X.-L. Wang, X.-L. Wang, Progress in nanocomposite of biodegradable polymer, *J. Ind. Eng. Chem.* 13, 485 (2007).
158. G.-y. Li, Y.-r. Jiang, K.-l. Huang, P. Ding, J. Chen, Preparation and properties of magnetic Fe₃O₄-chitosan nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 466, 451 (2008).

159. E. H. Kim, H. S. Lee, B. K. Kwak, B.-K. Kim, Synthesis of ferrofluid with magnetic nanoparticles by sonochemical method for MRI contrast agent, *J. Magn. Magn. Mater.* 289, 328 (2005).
160. A. Zhu, L. Yuan y T. Liao, Suspension of Fe₃O₄ nanoparticles stabilized by chitosan and o-carboxymethylchitosan, *Int. J. Pharm.* 350, 361 (2008).
161. J.-H. Park, K.-H. Im, S.-H. Lee, D.-H. Kim, D.-Y. Lee, Y.-K. Lee, K.-M. Kim y K.-N. Kim, Preparation and characterization of magnetic chitosan particles for hyperthermia application, *J. Magn. Magn. Mater.* 293, 328 (2005).
162. R. Asmatulu, M. A. Zalich, R. O. Claus, J. S. Riffle, Synthesis, characterization and targeting of biodegradable magnetic nanocomposite particles by external magnetic fields, *J. Magn. Magn. Mater.* 292, 108 (2005).
163. T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. v. Rechenberg, Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: possibilities and limitations of a new drug delivery system, *J. Magn. Magn. Mater.* 293, 483 (2005).
164. S. Sershen, J. West, Implantable, Polymeric system for modulated drug delivery, *Adv. Drug Delivery Rev.* 54, 1225 (2002).
165. A. S. Lubbe, C. Alexiou, C. Bergemann, Clinical applications of magnetic drug targeting, *J. Surg. Res.* 95, 200 (2001).
166. A. S. Lubbe, C. Bergemann, J. Brock, D. G. McClure, Physiological aspects in magnetic drug-targeting, *J. Magn. Magn. Mater.* 194, 149 (1999).
167. Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, 167, (2003).
168. L. Brannon-Peppas, Polymers in controlled drug delivery, *MPBM*, 34 (1997).

169. R. K. Gilchrist, R. Medal, W. D. Shorey, R. C. Hanselman, J. C. Parrott, C. B. Taylor, Selective inductive heating of lymph nodes, *Ann. Surg.* **146**, 596 (1957).
170. A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fühling, R. Felix, Magnetic fluid hyperthermia (MFH): Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles, *J. Magn. Mater.* **201**, 413 (1999).
171. A. Jordan, R. Scholz, K. Maier-Hauff, M. Johannsen, P. Wust, J. Nadobny, H. Schirra, H. Schmidt, S. Deger, S. Loening, W. Lanksch, R. Felix, Presentation of a new magnetic field therapy system for the treatment of human solid tumors with magnetic fluid hyperthermia, *J. Magn. Mater.* **225**, 118 (2001).
172. M. Shinkai, Functional magnetic particles for medical application, *J. Biosci. Bioeng.* **94**, 606 (2002).
173. U. Gneveckow, A. Jordan, R. Scholz, V. Brüb, N. Waldöfner, J. Ricke, A. Feussner, B. Hildebrandt, B. Rau, P. Wust, Description and characterization of the novel hyperthermia-and thermoablation-system MFH@300F for clinical magnetic fluid hyperthermia, *Med. Phys.* **31**, 1444 (2004).
174. H. M. Reinl, M. Peller, M. Hangmann, P. Tuner, R. D. Issels, M. Reiser, Ferrite-enhanced MRI monitoring in hyperthermia, *Magn. Reson. Imaging* **23**, 1017 (2005).
175. R. Hergt, S. Dutz, R. Müller, M. Zeisberger, Magnetic particle hyperthermia: Nanoparticle magnetism and materials development for cancer therapy, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, S2919 (2006).
176. F. L. Primo, L. Michieletto, M. A. M. Rodrigues, P. P. Macaroff, P. C. Morais, Z. G. M. Lacava, M. V. L. B. Bentley, A. C. Tedesco, Magnetic nanoemulsions as drug delivery system for Foscan: Skin permeation and retention in vitro assays for topical application in photodynamic therapy (PDT) of skin cancer, *J. Magn. Mater.* **311**, 354 (2007).

177. R. S. Molday, D. MacKenzie, Immunospecific ferromagnetic iron-dextran reagents for the labeling and magnetic separation, *J. Immunol. Methods* 52, 67 (1982).
178. B. Y. Kularatne, P. Lorigan, S. Browne, S. K. Suvarna, M. O. Smith, J. Lawry, Monitoring tumour cells in the peripheral blood of small cell lung cancer patients, *Cytometry* 50, 160 (2002).
179. S. Morisada, N. Miyata, K. Iwahori, Immunomagnetic separation of scum-forming bacteria using polyclonal antibody that recognizes mycolic acids, *J. Microbiol. Methods* 51, 141 (2002).
180. S.-H. Chung, A. Hoffmann, K. Guslienko, S. D. Bader, C. Liu, B. Kay, L. Makowski, L. Chen, Biological sensing with magnetic nanoparticles using Brownian relaxation, *J. Appl. Phys.* 97, 10R101 (2005).
181. S. Kurinobu, J. Uesugi, Y. Utumi, H. Kasahara, Performance of HGMS filter and recycling of magnetic seeding material on magnetic seeding method, *IEEE Trans. Magn.* 35, 4067 (1999).
182. M. Garza, Desarrollo de nanocompósitos superparamagnéticos de matriz biopolimérica, *Tesis Maestría*, UANL-FIME (2006).
183. E. Reyes-Melo, J. Martinez-Vega, C. Guerrero-Salazar, U. Ortiz-Mendez, Application of fractional calculus to the modeling of dielectric relaxation phenomena in polymeric materials, *J. Appl. Polym. Sci.* 98, 923 (2005).
184. E. Reyes-Melo, J. Martinez-Vega, C. Guerrero-Salazar, U. Ortiz-Mendez, Mechanical and dielectric relaxation phenomena of Poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate) by fractional calculus approach, *J. Appl. Polym. Sci.* 102, 3354 (2006).
185. D. Cafagna, Fractional calculus: A mathematical tool from the past for present engineers, *IEEE Industrial Electronics Magazine* 1, 35 (2007).
186. M. E. Reyes-Melo, M. A. Garza-Navarro, V. A. González-González, C. A. Guerrero-Salazar, J. Martínez-Vega, U. Ortiz-Mendez, Application of fractional calculus to the modeling of the complex magnetic

- susceptibility for polymeric-magnetic nanocomposites dispersed into a liquid media, *J. Appl. Polym. Sci.* 112, 1943 (2009).
187. E. Reyes-Melo, V. A. González-González, C. A. Guerrero-Salazar, F. García-Cavazos, U. Ortiz-Mendez, Application of fractional calculus to the modeling of the complex rheological behavior of polymers: From the glass transition to flow behavior. I. The theoretical model, *J. Appl. Polym. Sci.* 108, 731 (2008).
188. P. C. Fannin, S. W. Charles, C. M. Oireachtaigh, S. Odenbach, Investigation of possible hysteresis effects arising from frequency- and field-dependent complex susceptibility measurements of magnetic fluids, *J. Magn. Magn. Mater.* 302, 1 (2006).
189. P. C. Fannin, L. Cohen-Tannoudji, E. Bertrand, A. T. Giannitsis, C. M. Oireachtaigh, J. Bibette, Investigation of the complex susceptibility of magnetic beads containing maghemite nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 303, 147 (2006).
190. W. Kleemann, J. Rhensius, O. Petravic, J. Ferré, J. P. Jamet, H. Bernas, Modes of periodic domain wall motion in ultrathin ferromagnetic layers, *Phys. Rev. Lett.* 99, 097203 (2007).
191. M. Alcoutlabi, J. J. Martinez-Vega, Modeling of the viscoelastic behavior of amorphous polymers by the differential and integration fractional method: The relaxation spectrum $H(\tau)$, *Polym.* 44, 7199 (2003).
192. Y. Chen, L. Hu, M. Wang, Y. Min, Y. Zhang, Self-assembled Co_3O_4 porous nanostructures and their photocatalytic activity, *Colloids Surf., A* 336, 64 (2009).
193. V. Srinivasan, J. W. Weidner, Capacitance studies of cobalt oxide films formed via electrochemical precipitation, *J. Power Sources* 108, 15 (2002).
194. G. Furlanetto, L. Formaro, Precipitation of spherical Co_3O_4 particles, *J. Colloid Interface Sci.* 170, 169 (1995).
195. J. Cai, J. Liu, Z. Gao, A. Navrotsky, Steven L. Suib, Synthesis and ion exchange of tunnel structure akaganeite, *Chem. Mater.* 13, 4595 (2001).

196. *Iron oxides in the laboratory: Preparation and characterization*, ed. R. M. Cornell, U. Schwertmann, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim (1991).
197. S. Sepúlveda-Guzmán, L. Lara, O. Pérez-Camacho, O. Rodríguez-Fernández, A. Olivas, R. Escudero, Synthesis and characterization of an iron oxide poly(styrene-co-carboxybutylmaleimide) ferrimagnetic composite, *Polym.* 48, 720 (2007).
198. C. Coudun, E. Amblard, J. Guihaumé, J.-F. Hochepped, Nanostructured particles by controlled precipitation techniques: Example of nickel and cobalt hydroxides, *Catal. Today* 124, 49 (2007).
199. Z. Hu, L. Mo, X. Feng, J. Shi, Y. Wang, Y. Xie, Synthesis and electrochemical capacitance of sheet-like cobalt hydroxide, *Mater. Chem. Phys.* 114, 53 (2009).
200. P. Ayyub, V. R. Palkar, S. Chattopadhyay y M. Multani, Effect of crystal size reduction on lattice symmetry and cooperative properties, *Phys. Rev. B* 51, 6135 (1995).
201. V. R. Palkar, P. Ayyub, S. Chattopadhyay y M. Multani, Size-induced structural transitions in the Cu-O and Ce-O systems, *Phys. Rev. B* 53, 2167 (1996).
202. S. Chattopadhyay, P. Ayyub, V. R. Palkar y M. Multan, Size-induced diffuse phase transition in nanocrystalline ferroelectric PbTiO₃, *Phys. Rev. B* 52, 13177 (1995).
203. D. Thapa, V. R. Palkar, M. B. Kurup y S. K. Malik, Properties of magnetite nanoparticles synthesized through a novel chemical route, *Mater. Lett.* 58, 2692 (2004).
204. *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, ed. H. P. Klug, L. E. Alexander, John Wiley & Sons Inc., Nueva York, 687-690 (1974).
205. M. Garza-Navarro, V. A. González-González, A. Torres-Castro, M. Hinojosa, A. García-Loera, M. José-Yacamán, Elaboration of

206. S. Rabiei, D. E. Miser, J. A. Lipscomb, K. Saoud, S. Gedevanishvili, F. Rasouli, Conversion of hausmanite (M_3O_4) particles to nano-fibrous manganite ($MnOOH$) at ambient conditions, *J. Mater. Sci. Lett.* **40**, 2461 (2005).
207. S. Fritsch, J. E. Post, A. Navrotsky, Energetics of low-temperature polymorphs of manganese dioxide and oxyhydroxide, *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 2613 (1997).
208. W. Wolski, E. Wolska, J. Kaczmarek, P. Piszora, Ferrimagnetic spinels in hydrothermal and thermal treatment of $Mn_xFe_{2-2x}(OH)_{6-4x}$, *J. Therm. Anal.* **48**, 247 (1997).
209. N. Li, R. Bai, A novel amine-shielded surface cross-linking of chitosan hydrogel beads for enhancement metal adsorption performance, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 6692 (2005).
210. B. Kang, S.-q. Chang, Y.-d. Dai, D. Chen, Radiation synthesis and magnetic properties of novel $Co_{0.7}Fe_{0.3}$ /chitosan compound nanoparticles for targeted drug carrier, *Radiation Physics and Chemistry* **76**, 968 (2007).
211. M. Pettersson, J. Lundell, L. Khriachtchev, M. Rsnen, IR spectrum of the other rotamer of formic acid, *cis-HCOOH*, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 11715 (1997).
212. S. Aloisio, P. E. Hintze, V. Vaida, The hydration of formic acid, *J. Phys. Chem. A* **106**, 363 (2002).
213. D. Maity, D. C. Agrawal, Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media, *J. Magn. Magn. Mater.* **308**, 46 (2007).
214. A. D. Arelaro, E. Lima Jr, L. M. Rossi, P. K. Kiyohara, H. R. Rechenberg, Ion dependence of magnetic anisotropy in MFe_2O_4 ($M = Fe, Co, Mn$) nanoparticles synthesized by high-temperature reaction, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, e335 (2008).

215. M. Darder, M. López-Blanco, P. Aranda, A. J. Aznar, J. Bravo, E. Ruiz-Hitzky, Microfibrous Chitosan-Sepiolite Nanocomposites, *Chem. Mater.* **18**, 1602 (2006).
216. J. L. López, H.-D. Pfannes, R. Paniago, J. P. Sinnecker, M. A. Novak, Investigation of the static and dynamic magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, e327 (2008).
217. R. Sato Turtelli, G. V. Duong, W. Nunes, R. Grössinger, M. Knobel, Magnetic properties of nanocrystalline CoFe_2O_4 synthesized by modified citrate-gel method, *J. Magn. Magn. Mater.* **320**, e339 (2008).
218. L. Del Bianco, D. Fiorani, A. M. Testa, E. Boneti, L. Signorini, Field-cooling dependence of exchange bias in a granular system of Fe nanoparticles embedded in an Fe oxide matrix, *Phys. Rev. B* **70**, 052401 (2004).
219. L. Del Bianco, A. Hernando, D. Fiorani, Exchange coupling in iron and iron/oxide nanogranular systems en *Surface effects in magnetic nanoparticles*, ed. D. Fiorani, Nanostructured Science and Technology Series, Springer Science, Nueva York (2005).
220. M. Vasilakaki, K. N. Trohidou, Numerical study of the exchange-bias effect in nanoparticles with ferromagnetic core/ferrimagnetic disordered shell morphology, *Phys. Rev. B* **79**, 144402 (2009).
221. B. Martínez, A. Roig, X. Obradors, E. Molins A. Rouanet, C. Monty, Magnetic properties of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles obtained by vaporization condensation in a solar furnace, *J. Appl. Phys.* **79**, 1 (1996).
222. J. Larionova, Y. Guari, A. Tokarev, E. Chelebaeva, C. Luna, C. Sangregorio, A. Caneschi, C. Guérin, Coordination polymer nano-objects into ionic liquids: nanoparticles and superstructures, *Inorg. Chim. Acta* **361**, 1 (2008).
223. H. Pfeiffer, Determination of anisotropy field distribution in particle assemblies taking into account thermal fluctuations, *Phys. Stat. Sol. A* **118**, 295 (1990).

224. H. Pfeiffer, W. Schüppel, Investigation of magnetic properties of barium ferrite powders by remanence curves, *Phys. Stat. Sol. A* 119, 259 (1990).
225. J. Ding, P. G. McCormick, R. Street, Formation of spinel Mn-ferrite during mechanical alloying, *J. Magn. Magn. Mater.* 171, 309 (1997).
226. R. D. K. Misra, S. Gubbala, A. Kale, W. F. Egelhoff, A comparison of the magnetic characteristics of nanocrystalline nickel, zinc, and manganese ferrites synthesized by reverse micelle technique, *Mater. Sci. Eng., B* 111, 164 (2004).
227. S. Sérgio, L. C. J. Pereira, M. M. Cruz, M. Godinho, J. C. Waerenborgh, Coexistence of ferromagnetism and cluster-glass behavior in $\text{YFe}_{5.5}\text{Al}_{6.5}$ and $\text{YFe}_{5.8}\text{Al}_{6.2}$, *J. Alloys Compd.* 454, 16 (2008).
228. R. G. Kulkarni, H. H. Joshi, Comparison of magnetic properties of MgFe_2O_4 prepared by wet-chemical and ceramic methods, *J. Solid State Chem.* 64, 141 (1986).
229. A. Pradeep, P. Priyadharsini, G. Chandrasekaran, Sol-gel route of synthesis of nanoparticles of MgFe_2O_4 and XRD, FTIR and VSM study, *J. Magn. Magn. Mater.* 320, 2774 (2008).
230. M. Gu, B. Yue, R. Bao, H. He, Template synthesis and magnetic one-dimensional nanostructured spinel MFe_2O_4 (M = Ni, Mg, Co), *Mater. Res. Bull.* 44, 1422 (2009).

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de los diferentes tipos de nanoestructuras, según su morfología e interacciones.	10
Figura 2. Esquemático de un lazo de histéresis que indica los principales parámetros en la magnetización de un sólido ferromagnético.	12
Figura 3. Ilustración cualitativa del comportamiento de la coercitividad en sistemas de partículas ultrafinas en función del cambio en su tamaño.	16
Figura 4. Curva M(H) obtenida a 300 K para un sistema de nanopartículas de magnetita estabilizadas en una matriz de quitosán.	21
Figura 5. Curva M(T) correspondiente a un análisis ZFC obtenido a campo constante de 10 mT para un sistema de nanopartículas de magnetita estabilizadas en quitosán.	24
Figura 6. Respuesta de magnetización (línea punteada) teórica de un sistema debido a un estímulo HAC (línea sólida) en función del tiempo. El inserto muestra la forma fasorial de las componentes de susceptibilidad magnética compleja.	28
Figura 7. Respuesta a la frecuencia observada por las componentes real e imaginaria descritas por el modelo de Debye. El inserto muestra el comportamiento de $\tan(\delta)$ en función a la frecuencia según lo predice el modelo de Debye.	32
Figura 8. Comportamiento de las componentes real e imaginaria descrito por el modelo de Debye en segunda aproximación, para diferentes valores de χ_{∞} y valores constantes de τ y χ_0 . Los símbolos sólidos indican el comportamiento de la parte real y los huecos el de la parte imaginaria.	40
Figura 9. Comportamiento de $\tan(\delta)$ en función a la frecuencia descrito por el modelo de Debye en segunda aproximación. Los símbolos de cada curva se encuentran en concordancia con los utilizados en las curvas de las componentes real e imaginaria de la Figura 8. La flecha indica el sentido en el que aumenta χ_{∞} .	41
Figura 10. Comparación entre las curvas predichas por el modelo de Debye y los datos experimentales de las componentes real e imaginaria reportados para un sistema de nanopartículas de ferrita de cobalto embebidas en micropartículas de sílica. El inserto indica el comportamiento de $\tan(\delta)$ descrito por este sistema (círculos sólidos) y el correspondiente al modelo de Debye (línea sólida).	42

- Figura 11.** Comparativo entre el diagrama Cole-Cole predicho por el modelo de Debye (línea sólida) y el obtenido de datos experimentales (círculos sólidos) reportados para un sistema de nanopartículas de ferrita de cobalto embebidas en micropartículas de sílica. 44
- Figura 12.** Comparativo entre el diagrama Cole-Cole predicho por el modelo de Debye (línea sólida) y el obtenido de datos experimentales (círculos huecos) reportados para un sistema de nanopartículas de magnetita. 45
- Figura 13.** Comportamiento zE_A en función de la temperatura. 50
- Figura 14.** Esquemático en donde se muestra el comportamiento de $\ln(\tau)$ en función de $1/T$, descrito por VFT (círculos huecos) y Arrhenius (círculos sólidos). 52
- Figura 15.** Comportamiento del tiempo de respuesta en función del radio de partícula, reportado para un sistema de nanopartículas de magnetita. 53
- Figura 16.** Respuesta isócrona de las componentes real (círculos huecos) e imaginaria (círculos sólidos), la cual fue obtenida experimentalmente a frecuencias de 10 Hz (■), 100 Hz (●), 1 kHz (▲) y 10 kHz (▼) para un sistema de nanopartículas de una aleación $\text{Cu}_{0.1}\text{Cu}_{0.9}$. El inserto muestra un gráfico de $\ln(\tau)$ del máximo de la componente imaginaria en función a $1/T$. 55
- Figura 17.** Curvas de la componente real en función de la temperatura obtenidas a una amplitud de HAC de 0.1 mT e intensidad de HDC indicado, para un compuesto de nanopartículas de ferrita de zinc en una matriz de sílica. 58
- Figura 18.** Curvas de la componente imaginaria en función de la temperatura obtenidas a una amplitud de HAC de 0.1 mT e intensidad de campo HDC indicado, para un compuesto de nanopartículas de ferrita de zinc en una matriz de sílica. 59
- Figura 19.** Curvas ZFC y FC de magnetización $M(T)$ que muestran el proceso de bloqueo a $T_B = 75$ K, para un sistema de nanopartículas de maghemita. El inserto muestra una porción de la curva FC 63
- Figura 20.** Gráfico que muestra la dependencia de T_F con la intensidad del campo aplicado. 64
- Figura 21.** Detalle de la curva de histéresis $M(H)$, obtenida a 5 K, que muestra el corrimiento de la histéresis, luego de someter la muestra a un proceso FC a 55 kOe. El inserto muestra la irreversibilidad entre los procesos ZFC y FC para la magnetización $M(T)$. 65
- Figura 22.** Curvas de relajación EM de un sistema de nanopartículas de $\text{BaFe}_{10.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{19}$. 66
- Figura 23.** Comportamiento de la componente real de la susceptibilidad obtenido bajo condiciones isócronas a diferentes frecuencias para un sistema de nanopartículas de $\text{BaFe}_{10.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{19}$ [44]. 68

- Figura 24.** Gráfico escalado a $\ln(t/\tau_0)$ de la relajación magnética medida en un rango de temperaturas de 5 - 230 K después de un proceso FC a: (a) 200 Oe, (b) 500 Oe, (c) 10 kOe y (d) 50 kOe, para un sistema de nanopartículas de $\text{BaFe}_{10.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{19}$. 71
- Figura 25.** Distribución efectiva de barreras energéticas obtenidas a partir de las curvas de la Figura 21 a: (a) 200 Oe, (b) 500 Oe, (c) 10 kOe y (d) 50 kOe. El inserto muestra un comparativo entre la distribución de barreras energéticas obtenida para la curva d de la Figura 21 y la distribución de energías de anisotropía, $Kf(V)$. 72
- Figura 26.** Curvas EM obtenidas a 150 K luego de un proceso FC a 10 kOe para tiempos de espera de 5×10^2 s (círculos huecos) y 10^3 s (círculos sólidos). 74
- Figura 27.** Esquemático de los dos tipos de subceldas asociados a la estructura de la espinela. 83
- Figura 28.** Distancias interatómicas y ángulos en la estructura espinela para diferentes tipos de interacciones entre sitios de red. 87
- Figura 29.** Esquemático de la interacción de súper-intercambio entre orbitales p y d . 89
- Figura 30.** Distribución de los momentos magnéticos para los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en una celda unidad de Fe_3O_4 . Cada flecha representa la orientación del momento magnético de uno de los cationes. 92
- Figura 31.** Cationes vecinos más cercanos al anión de oxígeno en sitios A y B que muestran un interacción de súper-intercambio AB. 95
- Figura 32.** Esquemático que muestra las estructuras de (a) una micela inversa y (b) una micela normal. 99
- Figura 33.** Mecanismo de formación de nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos por síntesis en microemulsión utilizando micelas inversas. 102
- Figura 34.** Esquema del sistema de co-precipitación por roseado (spraying). 109
- Figura 35.** Unidades repetitivas de (a) la quitina y (b) el quitosán. 118
- Figura 36.** Esquema que muestra la entrega de medicamento. Las moléculas de medicamento difunden (a) desde la superficie de la matriz o (b) desde el interior de ella, hacia el torrente sanguíneo. 121
- Figura 37.** Representación esquemática de un sistema hipotético para la entrega localizada de medicamento. Los acarreadores son dirigidos por un campo magnético a través del torrente sanguíneo. 122

- Figura 38.** Esquema de la entrega de medicamento mediante el mecanismo de degradación. Dicha degradación puede ocurrir tanto: (a) desde el interior de la matriz, como (b) a nivel superficial. 123
- Figura 39.** Esquema de la entrega de medicamento mediante el mecanismo de ensanchamiento. Una vez que la matriz es implantada en el cuerpo, ésta absorbe agua, permitiendo la difusión de moléculas de medicamento desde dicha matriz ahora ensanchada. 124
- Figura 40.** Micrografías que muestra en (a) micropartículas biodegradables de poli(láctido-co-glicólido) a razones de láctido:glicólido de 60:40 (barra = 100 μm), (b) nanopartículas de magnetita dispersadas en disolución ácida de quitosán y (c) nanopartículas de magnetita dispersadas en disolución acuosa de o-carboximetil-quitosán. 124
- Figura 41.** Diagrama esquemático de una microesfera compuesta por un núcleo de magnetita recubierto por un polímero biocompatible. La superficie se encuentra funcionalizada para la adsorción de moléculas de medicamento. 126
- Figura 42.** Esquemático de los métodos sugeridos para la separación magnética, en donde en (a) un magneto es asegurado a las paredes de un contenedor con una disolución de separadores magnéticos (círculos sólidos) y material biológico no deseado. En (b) una disolución, que contiene los separadores magnéticos (círculos sólidos) y las especies biológicas no deseadas (círculos huecos), se encuentra bajo flujo constante en presencia de un campo magnético. 130
- Figura 43.** Esquemático en donde se ilustra la síntesis de los compósitos quitosán/ MFe_2O_4 , partiendo de disoluciones sólidas poliméricas de quelatos de cationes metálicos M^{2+} y Fe^{3+} en quitosán. 132
- Figura 44.** Ferritas espinela sintetizadas en ausencia de quitosán: (a) 0100Mn, (b) 0100MgF y (c) 0100CoF. 140
- Figura 45.** Esquemático que muestra el protocolo de síntesis para la preparación de las composiciones de compósitos CHN/ MFe_2O_4 . En este esquema x se refiere a las diferentes sales inorgánicas de Co, Mn o Mg, utilizadas para la obtención de cada compósito. 141
- Figura 46.** Esquemático que muestra el elemento fraccionario propuesto para la descripción del comportamiento de la susceptibilidad magnética compleja de sistemas de nanopartículas. 148
- Figura 47.** Circuito eléctrico que representa al FMM propuesto para descripción del comportamiento de la susceptibilidad magnética compleja de sistemas de nanopartículas. 150

- Figura 48.** Comportamiento de la componente real en función de la frecuencia predicho por el FMM para los valores de a indicados. 153
- Figura 49.** Comportamiento de la componente imaginaria en función de la frecuencia predicho por el FMM para los valores de a indicados. 154
- Figura 50.** Diagramas Cole-Cole obtenidos del FMM para los valores de a indicados. 155
- Figura 51.** Comparación entre las curvas teóricas predichas por el FMM (línea sólida) y los datos experimentales de las componentes real (círculos sólidos) e imaginaria (círculos huecos) de la susceptibilidad compleja, reportados para una dispersión coloidal de microesferas de compuesto látex/ferrita de cobalto. El inserto muestra la comparación entre el diagrama Cole-Cole predicho por el FMM (línea sólida) y los datos experimentales (círculos huecos) reportados para este sistema. 156
- Figura 52.** Comparación entre las curvas teóricas predichas por el FMM (línea sólida) y los datos experimentales de las componentes real (círculos sólidos) e imaginaria (círculos huecos), reportados para un ferrofluido de magnetita. El inserto muestra la comparación entre el diagrama Cole-Cole predicho por el FMM (línea sólida) y el reportado (círculos huecos) para este sistema. 157
- Figura 53.** Comportamiento de la componente real de la susceptibilidad magnética compleja en función de la temperatura predicho por el FMM para los valores de a indicados. 159
- Figura 54.** Comportamiento de la componente imaginaria de la susceptibilidad compleja en función de la temperatura, predicho por el FMM para los valores de a indicados. 160
- Figura 55.** Patrones de DRX experimentales obtenidos para las distintas composiciones de los compósitos CHN/CoFe₂O₄: (a) 5050CoF, (b) 2575CoF y (c) 0100CoF. 163
- Figura 56.** Patrones de DRX experimentales obtenidos para las sales inorgánicas: (a) FeCl₃-6H₂O, (b) CoCl₂-6H₂O, (c) MnCl₂-4H₂O y (d) MgCl₂-6H₂O, así como para (e) la matriz de quitosán, utilizadas para la síntesis de las distintas composiciones de compósitos CHN/MFe₂O₄. 165
- Figura 57.** Imágenes de METAR del compósito 5050CoF, obtenidas a: (a) 300 kX y (b) 500 kX de la zona indicada en (a). 169

Figura 58. Imágenes de METAR obtenidas para el compuesto 5050CoF que muestran en (a) y (c) zonas seleccionadas de la Figura 58(b), que son observadas a 1200 kX y 800 kX, respectivamente. En (b) y (d) se muestran las imágenes de la zonas indicadas en (a) y (b), respectivamente, luego de ser filtradas utilizando un transformación de Fourier. Los insertos mostrados en figuras (b) y (d) corresponden, en ambos casos, a las imágenes de las zonas seleccionadas en (a) y (c), respectivamente, en el plano de Fourier. El vector **B** indica el eje de zona de la imagen. 170

Figura 59. Imágenes de METAR que muestran en (a) y (c) nanopartículas en el compuesto 2575CoF, observadas a 800 kX. En (b) y (d) se muestran las imágenes de la zonas indicadas en (a) y (b), respectivamente, luego de ser filtradas utilizando una transformación de Fourier. Los insertos mostrados en figuras (b) y (d) corresponden, en ambos casos, a las imágenes de las zonas seleccionadas en (a) y (c), respectivamente, en el plano de Fourier. El vector **B** indicado es el eje de zona de la imagen. 172

Figura 60. Patrones de DE de zonas seleccionadas de los compósitos: (a) 2575CoF y (b) 5050CoF. 174

Figura 61. Patrones de DRX experimentales obtenidos para las distintas composiciones de los compósitos CHN/MnFe₂O₄: (a) 5050MnF, (b) 2575MnF y (c) 0100MnF. 176

Figura 62. Imágenes de METAR obtenidas a 500 kX para el compuesto 5050MnF. 180

Figura 63. Imágenes de METAR que muestran en (a) nanopartículas del compuesto 5050MnF observadas a 1000 kX, y en (b) la imagen de la zona indicada en (a) luego de ser filtrada utilizando una transformación de Fourier. El inserto en (b) corresponde a la imagen de la zona seleccionada en (a) en el plano de Fourier. El vector **B** indica eje de zona de la imagen. 181

Figura 64. Patrones de DRX experimentales obtenidos para las distintas composiciones de los compósitos CHN/MgFe₂O₄: (a) 5050MgF, (b) 2575MgF y (c) 0100MgF. 182

Figura 65. Imágenes de METAR que muestran diferentes nanopartículas del compuesto 5050MgF, observadas a: (a) 800 kX y (b), (c) y (d) a 600 kX. 185

Figura 66. Imágenes de METAR que muestran en (a) una zona hacia el centro de la nanopartícula mostrada en la Figura 66(d), la cual es observada a 1200 kX, y en (b) la imagen de la zona seleccionada en (a) luego de ser filtrada utilizando una transformación de Fourier. El inserto en (b) corresponde a la imagen de la zona seleccionada en (a) en el plano de Fourier. El vector **B** indica eje de zona. 187

Figura 67. Imágenes de METAR que muestran en (a) y (b) nanopartículas del compuesto 5050MgF, y en (c) y (d) las imágenes filtradas, respectivamente, de las zonas seleccionada en cada caso. El inserto en (a) y (b) corresponde a la imagen en el plano de Fourier de la zona seleccionada en cada caso. El vector **B** indica eje de zona de la imagen. 188

Figura 68. Espectro de IR de la matriz de CHN utilizada en este trabajo de investigación. 189

Figura 69. Espectros de IR de las diferentes composiciones de los compósitos CHN/CoFe₂O₄: (a) 5050CoF, (b) 2575CoF y (c) 0100CoF. 190

Figura 70. Espectros de IR de las diferentes composiciones de los compósitos CHN/MnFe₂O₄: (a) 5050MnF, (b) 2575MnF y (c) 0100MnF. 193

Figura 71. Espectros de IR de las diferentes composiciones de los compósitos CHN/MgFe₂O₄: (a) 5050MgF, (b) 2575MgF y (c) 0100MgF. 194

Figura 72. Lazos de histéresis ZFC obtenidos para el compuesto 2575CoF a las temperaturas indicadas en el gráfico. 196

Figura 73. Comparativo entre los lazos de histéresis ZFC (círculos huecos) y FC a 7 T (círculos sólidos), obtenidos a 1.8 K para compuesto 2575CoF. El inserto muestra el comportamiento de ambos lazos en el intervalo de coordenada indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura. 198

Figura 74. Comportamiento de la coercitividad en función de la temperatura, obtenido para el compuesto 2575CoF. La línea punteada solo es una guía visual del decaimiento de la coercitividad. En el inserto se muestra la comparación entre las curvas descritas por la ecuación (85), considerando $k = 0.5$, $k = 0.77$ y k como una variable de ajuste, y la curva experimental de la coercitividad en función de la temperatura. 200

Figura 75. Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función a la temperatura, obtenida para el compuesto 2575CoF a un campo magnético constante de 10 mT. El inserto muestra las curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de este compuesto a un campo magnético constante de 5 T. 202

Figura 76. Grafico del comportamiento de T_F medido a diferentes campos para el compuesto 2575CoF (círculos huecos) y el descrito por la línea AT (línea sólida). 205

Figura 77. Curvas de la derivada numérica de la diferencia entre la magnetización ZFC y FC en función de la temperatura, obtenidas para el compuesto 2575CoF al campo indicado en cada gráfico. 207

- Figura 78.** Gráfico de la magnetización isotérmica en función del tiempo, obtenido para el compuesto 2575CoF a un campo aplicado de 10 mT luego de un ZFC desde 300 K hasta la temperatura de análisis, indicada en cada curva. 209
- Figura 79.** Lazos de histéresis ZFC obtenidos para el compuesto 5050CoF a las temperaturas indicadas en el gráfico. 210
- Figura 80.** Lazos de histéresis obtenidos a 1.8 K luego de un ZFC (círculos huecos) y un FC a 7 T (círculos sólidos) para el compuesto 5050CoF. El inserto muestra el comportamiento de ambos lazos en el intervalo de coordenadas indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura. 211
- Figura 81.** Comportamiento de la coercitividad en función de la temperatura, obtenido para el compuesto 5050CoF. La línea punteada solo es una guía visual del decaimiento de la coercitividad. En el inserto se muestra la comparación entre las curvas descritas por la ecuación (85), considerando $k = 0.5$, $k = 0.77$ y k como una variable de ajuste, y la curva experimental de la coercitividad en función de la temperatura. 212
- Figura 82.** Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas para el compuesto 5050CoF a un campo magnético constante de 10 mT. El inserto muestra las curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de este compuesto, obtenidas a un campo constante de 5 T. 214
- Figura 83.** Gráfico del comportamiento de T_F medido a diferentes campos para el compuesto 5050CoF (círculos huecos) y el descrito por la línea AT (línea sólida). 215
- Figura 84.** Gráfico de la derivada numérica de la diferencia entre la magnetización ZFC y FC en función de la temperatura obtenida para el compuesto 5050CoF a los campos indicados en las curvas. 216
- Figura 85.** Curvas ZFC de la componente real obtenidas bajo condiciones isócronas a las frecuencias indicadas en el gráfico y un HAC con amplitud de 0.4 mT, para el compuesto 5050CoF. 218
- Figura 86.** Comparativo del comportamiento del máximo de la componente real (círculos sólidos) obtenido para el compuesto 5050CoF, en términos de $\ln(\tau)$ en función de T^{-1} , y del predicho por una relajación tipo Arrhenius (línea punteada) y por VFT (línea sólida). 219
- Figura 87.** Curvas ZFC de la componente imaginaria obtenidas bajo condiciones isócronas a las frecuencias indicadas en el gráfico y a un HAC con amplitud de 0.4 mT, para el compuesto 5050CoF. 221

Figura 88. Lazos de histéresis ZFC obtenidos para la composición 0100CoF, a las temperaturas indicadas en el gráfico. 222

Figura 89. Lazos de histéresis obtenidos a 1.8 K luego de un ZFC (círculos huecos) y un FC a 7 T (círculos sólidos) para la composición 0100CoF. El inserto muestra el comportamiento de ambos lazos en el intervalo de coordenada indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura. 224

Figura 90. Comportamiento de la coercitividad en función de la temperatura obtenido para la composición 0100CoF. La línea punteada solo es una guía visual del decaimiento de la coercitividad. En el inserto se muestra la comparación entre las curvas descritas por la ecuación (85), considerando $k = 0.5$, $k = 0.77$ y k como una variable de ajuste, y la curva experimental de la coercitividad en función de la temperatura. 225

Figura 91. Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas para la composición 0100CoF a un campo magnético constante de 10 mT. El inserto muestra las curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) obtenidas a un campo magnético constante de 1 T. 227

Figura 92. Gráfico de la derivada numérica de la diferencia entre la magnetización ZFC y FC en función de la temperatura, obtenida para la muestra 0100CoF a los campos indicados en las curvas. 228

Figura 93. Lazos de histéresis ZFC obtenidos para el compuesto 2575MnF, a las temperaturas indicadas en el gráfico. El inserto muestra el comportamiento de lazos ZFC en el intervalo de coordenadas indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura. 231

Figura 94. Lazos de histéresis obtenidos a 1.8 K luego de un ZFC (círculos huecos) y un FC a 7 T (círculos sólidos) para el compuesto 2575MnF. El inserto muestra el comportamiento de lazos ZFC y FC en el intervalo de coordenada indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura. 232

Figura 95. Comportamiento de la coercitividad en función de la temperatura obtenido para el compuesto 2575MnF. La línea punteada solo es una guía visual del decaimiento de la coercitividad. En el inserto se muestra la comparación entre las curvas descritas por la ecuación (85), considerando $k = 0.5$, $k = 0.77$ y k como una variable de ajuste, y la curva experimental de la coercitividad en función de la temperatura. 234

- Figura 96.** Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas para el compuesto 2575MnF a un campo magnético constante de 10 mT. El inserto muestra las curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) obtenidas para este compuesto a un campo magnético constante de 5 T. 235
- Figura 97.** Gráfico del comportamiento de T_F medido a diferentes campos para el compuesto 2575MnF (círculos huecos) y el descrito por la línea AT (línea sólida). 236
- Figura 98.** Gráfico de la derivada numérica de la diferencia entre la magnetización ZFC y FC en función de la temperatura obtenida para el compuesto 2575MnF, los campos indicados en las curvas. 237
- Figura 99.** Curvas ZFC de la componente real obtenidas bajo condiciones isócronas a la frecuencias indicadas en el gráfico y un HAC con amplitud de 0.4 mT, para el compuesto 2575MnF. 239
- Figura 100.** Comparativo del comportamiento del máximo de la componente real (círculos sólidos) obtenido para el compuesto 2575MnF, en términos de $\ln(\tau)$ en función de T^{-1} , y del predicho por una relajación tipo Arrhenius (línea punteada) y por VFT (línea sólida). 240
- Figura 101.** Curvas ZFC de la componente imaginaria obtenidas bajo condiciones isócronas a la frecuencias indicadas en el gráfico y un HAC con amplitud de 0.4 mT, para el compuesto 2575MnF. 241
- Figura 102.** Lazos de histéresis ZFC obtenidos para el compuesto 5050MnF, a las temperaturas indicadas en el gráfico. El inserto muestra el comportamiento de lazos ZFC en el intervalo de coordenadas indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura. 242
- Figura 103.** Lazos de histéresis obtenidos a 1.8 K luego de un ZFC (círculos huecos) y un FC a 7 T (círculos sólidos) para el compuesto 5050MnF. El inserto muestra el comportamiento de lazos ZFC y FC en el intervalo de coordenadas indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura. 244
- Figura 104.** Comportamiento de la coercitividad en función de la temperatura obtenido para el compuesto 5050MnF. La línea punteada solo es una guía visual del decaimiento de la coercitividad. En el inserto se muestra la comparación entre las curvas descritas por la ecuación (85), considerando $k = 0.5$, $k = 0.77$ y k como una variable de ajuste, y la curva experimental de la coercitividad en función de la temperatura. 245

- Figura 105.** Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas para el compósito 5050MnF a un campo magnético constante de 10 mT. El inserto muestra las curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de este compósito a un campo constante de 1 T. 246
- Figura 106.** Gráfico del comportamiento de T_F medido a diferentes campos para el compósito 5050MnF (círculos huecos) y el descrito por la línea AT (línea sólida). 247
- Figura 107.** Gráfico de la derivada numérica de la diferencia entre la magnetización ZFC y FC en función de la temperatura obtenida para el compósito 5050MnF, al campo indicado en cada curva. 248
- Figura 108.** Lazos de histéresis ZFC obtenidos para la composición 0100MnF, a las temperaturas indicadas en el gráfico. El inserto muestra el comportamiento de los lazos ZFC en el intervalo de coordenadas indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura. 249
- Figura 109.** Comportamiento de la coercitividad en función de la temperatura obtenido para la muestra 0100MnF. La línea punteada solo es una guía visual del decaimiento de la coercitividad. En el inserto se muestra la comparación entre las curvas descritas por la ecuación (85), considerando $k = 0.5$, $k = 0.77$ y k como una variable de ajuste, y la curva experimental de la coercitividad en función de la temperatura. 250
- Figura 110.** Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas para la muestra 0100MnF a un campo magnético constante de 10 mT. El inserto muestra la curva de la derivada numérica de la diferencia de la magnetización de las curvas ZFC y FC en función de la temperatura, obtenida de la medición $M(T)$ a 10 mT. 252
- Figura 111.** Lazos de histéresis ZFC obtenidos para el compósito 2575MgF, a las temperaturas indicadas en el gráfico. El inserto muestra el comportamiento de los lazos ZFC en el intervalo de coordenadas indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura. 255
- Figura 112.** Comportamiento de la coercitividad en función de la temperatura obtenido para el compósito 2575MgF. La línea punteada solo es una guía visual del decaimiento de la coercitividad. En el inserto se muestra la comparación entre las curvas descritas por la ecuación (85), considerando $k = 0.5$, $k = 0.77$ y k como una variable de ajuste, y la curva experimental de la coercitividad en función de la temperatura. 256

Figura 113. Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas para el compuesto 2575MgF a un campo magnético de 10 mT. El inserto muestra la curva de la derivada numérica de la diferencia de la magnetización de las curvas ZFC y FC en función de la temperatura, obtenida de la medida $M(T)$ a 10 mT. 257

Figura 114. Lazos de histéresis ZFC obtenidos para el compuesto 5050MgF, a las temperaturas indicadas en el gráfico. El inserto muestra el comportamiento de los lazos ZFC en el intervalo de coordenadas indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura. 259

Figura 115. Comportamiento de la coercitividad en función de la temperatura obtenido para el compuesto 5050MgF. La línea punteada solo es una guía visual del decaimiento de la coercitividad. En el inserto se muestra la comparación entre las curvas descritas por la ecuación (85), considerando $k = 0.5$, $k = 0.77$ y k como una variable de ajuste, y la curva experimental de la coercitividad en función de la temperatura. 260

Figura 116. Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas para el compuesto 5050MgF a un campo magnético de 10 mT. El inserto muestra la curva de la derivada numérica de la diferencia de la magnetización de las curvas ZFC y FC en función de la temperatura, obtenida de la medida $M(T)$ a 10 mT. 261

Figura 117. Lazos de histéresis ZFC obtenidos para la composición 0100MgF, a las temperaturas indicadas en el gráfico. El inserto muestra el comportamiento de los lazos ZFC en el intervalo de coordenadas indicado. Las unidades de los ejes del inserto son las mismas que las mostradas en los ejes de la figura. 262

Figura 118. Comportamiento de la coercitividad en función de la temperatura obtenido para la composición 0100MgF. La línea punteada solo es una guía visual del decaimiento de la coercitividad. En el inserto se muestra la comparación entre las curvas descritas por la ecuación (85), considerando $k = 0.5$, $k = 0.77$ y k como una variable de ajuste, y la curva experimental de la coercitividad en función de la temperatura. 264

Figura 119. Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de la magnetización en función de la temperatura, obtenidas para la composición 0100MgF a un campo magnético de 10 mT. El inserto muestra la curva de la derivada numérica de la diferencia de la magnetización de las curvas ZFC y FC en función de la temperatura, obtenida de la medida $M(T)$ a 10 mT. 265

Figura 120. Comparativo entre la curva de la componente real de la susceptibilidad magnética compleja (círculos huecos), obtenida para el compósito 5050CoF bajo condiciones isócronas a 250 Hz, y la teórica descrita por el HFMM (línea sólida). Las curvas (a), (b) y (c) representan las distintas contribuciones consideradas para la descripción del comportamiento magnético dinámico de este compósito.

269

Figura 121. Comportamiento de la derivada numérica de la componente real de la susceptibilidad magnética compleja (círculos sólidos) y de cada una de las contribuciones (a), (b) y (c), consideradas en el HFMM, en función de la temperatura.

270

Figura 122. Comparativo entre la curva de la componente imaginaria de la susceptibilidad magnética compleja (círculos huecos), obtenida para el compósito 5050CoF bajo condiciones isócronas a 250 Hz, y la teórica descrita por el HFMM (línea sólida). Las curvas (a), (b) y (c) representan las distintas contribuciones consideradas para la descripción del comportamiento magnético dinámico de este compósito.

274

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Tamaños estimados como críticos para partículas esféricas de un solo dominio.	16
Tabla II. Radio iónico de diferentes cationes involucrados en ferritas espinela.	85
Tabla III. Radio de los sitios tetraédrico y octaédrico en algunas ferritas espinela	86
Tabla IV. Parámetro de red de algunas ferritas espinela.	87
Tabla V. Momentos magnéticos de algunas ferritas espinela.	93
Tabla VI. Composiciones de materiales compósitos quitosán/MFe ₂ O ₄ sintetizados.	136
Tabla VII. Pesos moleculares de las sales precursoras utilizadas para la síntesis de las ferritas espinela.	136
Tabla VIII. Cantidades requeridas de sales inorgánicas para la síntesis de cada compósito CHN/MFe ₂ O ₄ .	138
Tabla IX. Magnitud de los parámetros utilizados para la evaluación del FMM.	158
Tabla X. Distancias interplanares obtenidas experimentalmente mediante las técnicas de DRX, METAR y DE, para las diferentes composiciones de los compósitos CHN/CoFe ₂ O ₄ .	164
Tabla XI. Parámetro de red y tamaño de cristal calculados para las distintas composiciones de compósitos CHN/CoFe ₂ O ₄ .	168
Tabla XII. Distancias interplanares obtenidas experimentalmente mediante las técnicas de DRX y METAR, para las diferentes composiciones de los compósitos CHN/MnFe ₂ O ₄ .	178
Tabla XIII. Parámetro de red y tamaño de cristal calculados para las distintas composiciones de compósitos CHN/MnFe ₂ O ₄ .	179
Tabla XIV. Distancias interplanares obtenidas experimentalmente mediante las técnicas de XRD y METAR, para las diferentes composiciones de los compósitos CHN/MgFe ₂ O ₄ .	183
Tabla XV. Parámetro de red y tamaño de cristal calculados para las distintas composiciones de compósitos CHN/MgFe ₂ O ₄ .	184
Tabla XVI. Distribución de tamaño de partícula calculada a partir de datos de las curvas de magnetización inicial a 300 K para las diferentes composiciones de los compósitos CHN/CoFe ₂ O ₄ .	229

Tabla XVII. Distribución de tamaño de partícula calculada a partir de datos de las curvas de magnetización inicial a 300 K para las diferentes composiciones de los compósitos CHN/MnFe₂O₄. 254

Tabla XVIII. Distribución de tamaño de partícula calculada a partir de datos de las curvas de magnetización inicial a 300 K para las diferentes composiciones de los compósitos CHN/MgFe₂O₄. 267

Tabla XIX. Parámetros utilizados para la evaluación del HFMM. 269

APÉNDICE A

MODELO MAGNÉTICO FRACCIONARIO

La ecuación diferencial del FMM se puede expresar de la siguiente manera:

$$V(t) = (L_0 - L_\infty)D_t I_1(t) + L_\infty D_t I(t) \quad (A1)$$

donde:

$$I(t) = I_1(t) + I_2(t) \quad (A2)$$

y por tanto, la ecuación (A1) puede reescribirse de la siguiente manera:

$$V(t) = (L_0 - L_\infty)D_t [I(t) - I_2(t)] + L_\infty D_t I(t) \quad (A3)$$

Aplicando en ambos lados de la ecuación el operador diferencial de orden a , la ecuación (A3) queda como:

$$D_t^a V(t) = (L_0 - L_\infty)D_t^{a+1} [I(t) - I_2(t)] + L_\infty D_t^{a+1} I(t) \quad (A4)$$

Ahora bien, dado que:

$$(L_0 - L_\infty)D_t I_1(t) = R\tau^a D_t^a I_2(t) \quad (A5)$$

la ecuación (A1) puede ser reescrita de la siguiente manera:

$$V(t) = R\tau^a D_t^a I_2(t) + L_\infty D_t I(t) \quad (A6)$$

Aplicando un operador diferencial de orden 1, en este caso, en ambos lados de la ecuación (A6), ésta se puede ser expresada como:

$$D_t V(t) = R\tau^a D_t^{a+1} I_2(t) + L_\infty D_t^2 I(t) \quad (\text{A7})$$

Multiplicando la ecuación (A7) por $(L_0 - L_\infty)/R\tau^a$ y sumándole algebraicamente la ecuación (A4), la ecuación diferencial del FMM se puede expresar como:

$$D_t^a V(t) + \tau^{1-a} D_t^a V(t) - (L_0 - L_\infty) D_t^{a+1} I(t) - L_\infty D_t^{a+1} I(t) - L_\infty \tau^{a+1} D_t^2 I(t) = 0 \quad (\text{A8})$$

en donde:

$$\tau = \frac{L_0 - L_\infty}{R} \quad (\text{A9})$$

Trasladando la ecuación (A8) al espacio de la frecuencia, mediante la transformada de Fourier, cuya definición es, para la transformación de una función $g(t)$:

$$\mathfrak{S}[g(t)] = \int_0^{\infty} g(t) e^{-i\omega t} dt = g^*(i\omega) \quad (\text{A10})$$

para una derivada de orden 1:

$$\mathfrak{S}[D_t g(t)] = i\omega \mathfrak{S}[g(t)] = i\omega \int_0^{\infty} g(t) e^{-i\omega t} dt = i\omega g^*(i\omega) \quad (\text{A11})$$

y para una derivada de orden a :

$$\mathfrak{S}[D_t^a g(t)] \approx (i\omega)^a \mathfrak{S}[g(t)] = (i\omega)^a \int_0^{\infty} g(t) e^{-i\omega t} dt = (i\omega)^a g^*(i\omega) \quad (\text{A12})$$

la ecuación (A8) se puede expresar como:

$$(i\omega)^a V^* + (i\omega)\tau^{1-a} V^* - (L_0 - L_\infty)(i\omega)^{a+1} I^* - L_\infty (i\omega)^{a+1} I^* - L_\infty (i\omega)(i\omega)\tau^{a+1} = 0 \quad (\text{A13})$$

Simplificando la ecuación (A13), ésta puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\frac{V^*}{I^* (i\omega)} = \frac{(L_0 - L_\infty)(i\omega\tau)^a + L_\infty (i\omega\tau)^a + L_\infty (i\omega\tau)}{(i\omega\tau)^a + (i\omega\tau)} \quad (\text{A14})$$

donde $L^* = \frac{V^*}{I^* (i\omega)}$, por lo cual la ecuación (A14) es ahora:

$$L^* = \frac{(L_0 - L_\infty)(i\omega\tau)^a + L_\infty (i\omega\tau)^a + L_\infty (i\omega\tau)}{(i\omega\tau)^a + (i\omega\tau)} \quad (\text{A15})$$

Como $i^a = \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + i \operatorname{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right)$, la ecuación (A15) puede ser expresada de la siguiente manera:

$$L^* = \frac{(L_0 - L_\infty)(\omega\tau)^a \left[\cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + i \operatorname{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right) \right] + L_\infty (\omega\tau)^a \left[\cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + i \operatorname{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right) \right] + i L_\infty (\omega\tau)}{(\omega\tau)^a \left[\cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + i \operatorname{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right) \right] + (i\omega\tau)} \quad (\text{A16})$$

La ecuación (A16) se resuelve como:

$$L^* = \frac{(L_0 - L_\infty)(\omega\tau)^a \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + i(L_0 - L_\infty)(\omega\tau)^a \operatorname{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right) + L_\infty (\omega\tau)^a \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + i L_\infty (\omega\tau)^a \operatorname{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right) + i L_\infty (\omega\tau)}{(\omega\tau)^a \cos\left(a \frac{\pi}{2}\right) + i \left[(\omega\tau)^a \operatorname{sen}\left(a \frac{\pi}{2}\right) + (\omega\tau) \right]} \quad (\text{A17})$$

Multiplicando ecuación (A17) por el conjugado del denominador, y realizado las operaciones correspondientes a fin de separar las componentes real e imaginaria de L^* , la ecuación (A17) se reescribe como:

$$L^* = L_\infty + \frac{(L_0 - L_\infty) \left[(\omega\tau)^{2a} + (\omega\tau)^{a+1} \operatorname{sen}\left(\frac{a\pi}{2}\right) \right]}{(\omega\tau)^{2a} + 2(\omega\tau)^{a+1} \operatorname{sen}\left(\frac{a\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^2} - i \frac{(L_0 - L_\infty)(\omega\tau)^{a+1} \cos\left(\frac{a\pi}{2}\right)}{(\omega\tau)^{2a} + 2(\omega\tau)^{a+1} \operatorname{sen}\left(\frac{a\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^2} \quad (\text{A18})$$

Ahora bien, como la inductancia, L , esta relacionada con la susceptibilidad magnética, χ , de manera que $L = k(\chi + 1)$, y en consecuencia $L^* = k(\chi^* + 1)$, donde k es una constante que involucra variables geométricas de la inductancia, la ecuación (A18) puede escribirse como:

$$\chi^* = \chi_\infty + \frac{(\chi_0 - \chi_\infty) \left[(\omega\tau)^{2a} + (\omega\tau)^{a+1} \operatorname{sen}\left(\frac{a\pi}{2}\right) \right]}{(\omega\tau)^{2a} + 2(\omega\tau)^{a+1} \operatorname{sen}\left(\frac{a\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^2} - i \frac{(\chi_0 - \chi_\infty)(\omega\tau)^{a+1} \cos\left(\frac{a\pi}{2}\right)}{(\omega\tau)^{2a} + 2(\omega\tau)^{a+1} \operatorname{sen}\left(\frac{a\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^2} \quad (\text{A19})$$

en donde, dada la forma de la susceptibilidad compleja, $\chi^* = \chi' - i\chi''$, la componente real de la susceptibilidad magnética compleja, χ' , se puede expresar como:

$$\chi' = \chi_\infty + \frac{(\chi_0 - \chi_\infty) \left[(\omega\tau)^{2a} + (\omega\tau)^{1+a} \operatorname{sen}\left(\frac{a\pi}{2}\right) \right]}{(\omega\tau)^{2a} + 2(\omega\tau)^{1+a} \operatorname{sen}\left(\frac{a\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^2} \quad (\text{A20})$$

y la componente imaginaria, χ'' es:

$$\chi'' = \frac{(\chi_0 - \chi_\infty)(\omega\tau)^{1+a} \cos\left(\frac{a\pi}{2}\right)}{(\omega\tau)^{2a} + 2(\omega\tau)^{1+a} \operatorname{sen}\left(\frac{a\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^2} \quad (\text{A21})$$

APÉNDICE B
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

Application of Fractional Calculus to the Modeling of the Complex Magnetic Susceptibility for Polymeric-Magnetic Nanocomposites Dispersed Into a Liquid Media

M. E. Reyes-Melo,^{1,2} M. A. Garza-Navarro,¹ V. A. González-González,^{1,2}
C. A. Guerrero-Salazar,^{1,2} J. Martínez-Vega,³ U. Ortiz-Méndez^{1,2}

¹Doctorado en Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, Ave. Universidad S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, NL 66450, México

²Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología, Km. 10 de la Nueva Carretera al Aeropuerto Internacional de Monterrey, PIIT Monterrey, Apodaca, NL 66600, México

³Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie-UMR CNRS 5213, Université de Toulouse, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France

Received 21 July 2008; accepted 24 September 2008

DOI 10.1002/app.29308

Published online 12 February 2009 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com).

ABSTRACT: The objective of the present work is to develop a fractional model which describe in a precisely manner the real and imaginary parts of the complex magnetic susceptibility for polymer-magnetic nanocomposites dispersed into a liquid media, using differential and/or integral operators of fractional order (fractional calculus). The theoretical results show that the shape of the curves of both real and imaginary parts is depending of the fractional order of this new model named Fractional Magnetic

Model (FMM). Moreover, the comparison between theoretical and experimental results show that the FMM describe quite well the complex susceptibility response of the polymeric systems containing magnetic nanoparticles at low frequencies (from 0.1 to 10^5 Hz). © 2009 Wiley Periodicals, Inc. *J Appl Polym Sci* 112: 1943–1948, 2009

Key words: fractional calculus; complex susceptibility; magnetic nanoparticles, polymeric systems

INTRODUCTION

The magnetic nanoparticles have specific properties different from massive magnetic material.¹ Commonly magnetic nanoparticles, suspended in liquid organic mediums, are used in the development and design of apparatus and devices.^{2–4} However, these colloidal suspensions are not stable, because there is coagulation of magnetic nanoparticles and the magnetic behavior could be modified.⁵ To avoid this particular phenomenon, an alternative is to stabilize magnetic nanoparticles in a polymer matrix. These nanocomposites materials are composed by polymer filled with magnetic nanoparticles, which has many advantages compared with those systems of magnetic nanoparticles dispersed in organic media. For example, in the case of magnetite nanoparticles firmly fixed in a polystyrene matrix, there is no coagulation of particles.⁶ The polymer matrix also acts to stabilize the magnetic nanoparticles, preventing their oxidation and stabiliz-

ing other properties, such as superparamagnetic relaxation response, over long periods⁷; these nanomaterials are so-called polymer-magnetic nanocomposite.^{8,9} From this polymer-magnetic nanocomposite, it is possible to obtain a ferrofluid when magnetic nanoparticles fixed in a matrix polymer are dispersed into liquid media.¹⁰ Accordingly, these ferrofluids are widely used in technical applications that are either mechanical (e.g., seals, bearings, and dampers) or electromechanical (e.g., loudspeakers, stepper motors, and sensors) in nature. Besides those technical applications, ferrofluids are gaining increasing interest for biological and medical applications (e.g., high-gradient magnetic separation techniques, magnetic drug targeting, magnetic hyperthermia, and contrast agents for magnetic resonance imaging).^{7–13}

Nevertheless, all of these applications require a complete understanding of the magnetic relaxation phenomena of the mentioned composite materials. The complex magnetic susceptibility, $\chi^* = \chi' - i\chi''$, as a function of the frequency of an applied ac magnetic field is a powerful tool for the characterization of the dynamic properties of polymer-magnetic nanocomposites dispersed into a liquid media.

Two typical magnetic relaxations are observed in polymer-magnetic composites. At high frequencies (> 1 GHz) it is observed the Néel-relaxation which is

Correspondence to: M. E. Reyes-Melo (mreyes@gama.fime.uanl.mx).

Contract grant sponsor: CONACYT; contract grant number: 061313.

characterized by the internal reorientation (inside nanoparticles) of the magnetization against an internal energy barrier. And on the other hand, at low frequencies ($f < 1\text{GHz}$) is observed the “Brownian relaxation” due to the rotational diffusion of the nanoparticles in the liquid.^{13,14} In polymer-magnetic nanocomposite dispersed into a liquid media, the rotational diffusion of the fixed magnetic nanoparticles induces the motion of the polymeric matrix.¹⁰

From experimental measurements of the χ^* we can study these phenomena, because we can separate into its real and imaginary components. The real part, χ' , represents the component that is in phase with the applied ac magnetic field, whereas the imaginary part, χ'' , is proportional to the $\pi/2$ out of phase or quadrature component of the magnetization. The imaginary component is related to the energy dissipated by the sample from the ac field, whereas real component is associated to partial storing energy. For the interpretation of the experimental spectra of both χ' and χ'' is necessary to use a mathematical model because the dynamic magnetic properties for these materials are very complex, which makes them very difficult to handle analytically. It is possible to find models in the literature which describe χ' and χ'' , but most of them take into count only one relaxation time, τ . In this sense, the use of differential and integral operators of fractional order (fractional calculus) is an alternative.

The goal of this work is the application of fractional calculus to model the complex magnetic susceptibility. Using this new fractional model, we can associate the molecular mobility to each relaxation phenomenon. It is important to remark that in this work we are interested only to modeling the low frequencies relaxation phenomenon, because this magnetic relaxation is associated to the mobility of the magnetic nanoparticles fixed in polymer matrix into a liquid media.

FRACTIONAL CALCULUS AND THE NEW FRACTIONAL RESISTOR-INDUCTOR ELEMENT

Fractional calculus is the branch of mathematics that deals with the generalization of integrals and derivatives of all real orders.¹⁵ In this work, for the modeling of the ac magnetization response, fractional calculus is used to obtain a new magnetic-fractional element whose perform an intermediary behavior between a magnetic-inductor and an electrical resistance. We have named to this new magnetic fractional element a fractional resistor-inductor or FRI. The constitutive equation, shown by eq. (1), of the FRI is based in a differential operator of fractional order a between 0 and 1. From the FRI we obtain a resistance behavior if $a = 0$, and a magnetic-inductor behavior if $a = 1$ (see

Fig. 1). Therefore for $0 < a < 1$ an intermediary behavior between a resistance and an inductance is obtained.

$$V(t) = R \left(\frac{L}{R} \right)^a \frac{d^a I(t)}{dt^a} = R \tau^a D_t^a I(t) \quad \text{with } 0 \leq a \leq 1 \quad (1)$$

In eq. (1), V is the circuit applied voltage, R and L are the electric resistance and inductance magnitudes, respectively, and $\tau = L/R$ is the characteristic response time, called relaxation time, which can be associated with the time required to the motion for a complete reorientation of a given particle (with a dipolar magnetic moment) to a new equilibrium state. Finally, $D_t^a I(t)$ is the fractional derivate of the a^{th} order of the electrical current in the FRI with respect to time,^{16,17} which can be defined by the Riemann-Liouville derivative:

$$D_t^a I(t) = D \int_0^t \frac{1}{\Gamma(1-a)} \frac{I(y)dy}{(t-y)^a} \quad \text{with } a \in (0,1) \quad (2)$$

where Γ is the Gamma function:

$$\Gamma(x) = \int_0^\infty (e^{-u} u^{x-1}) du \quad \text{with } x > 0 \quad (3)$$

and “ y ” is a mathematical variable used in Riemann-Liouville derivative. It is important to mention that eq. (2) is obtained from a Riemann-Liouville integral which is represented as a fractional integral defined between 0 and t :

$$D_t^{-a} I(t) = D \int_0^t \frac{1}{\Gamma(a)} \frac{I(y)dy}{(t-y)^{1-a}} \quad \text{with } a \in (0,\infty) \quad (4)$$

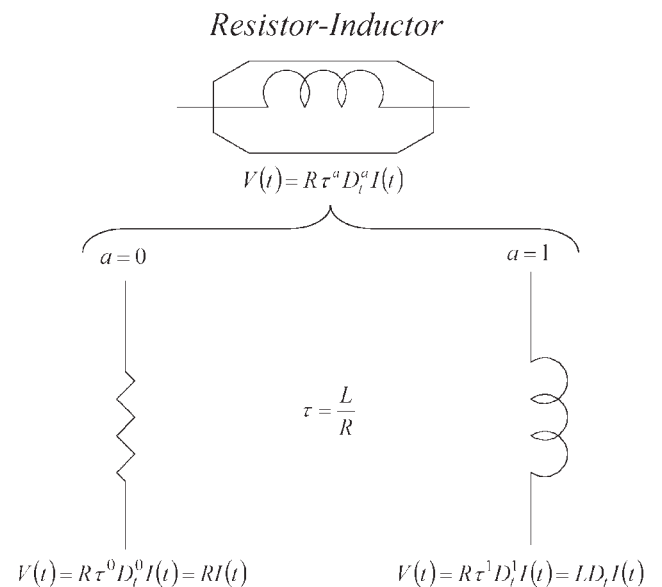


Figure 1 The new fractional resistor-inductor element (FRI), with $0 < a < 1$.

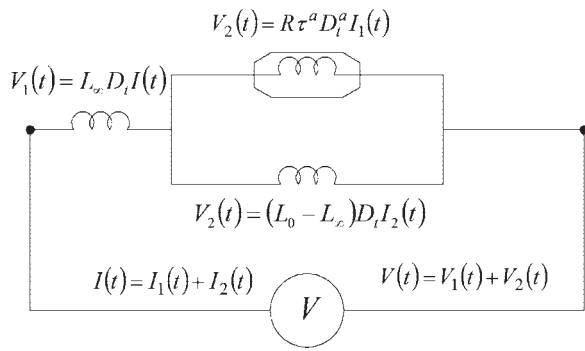


Figure 2 The proposed fractional magnetic model (FMM).

A fractional derivate [eq. (2)] represents a convolution integral in which the function $I(t)$ is convolved with the impulse-response function of a^{th} order. In consequence, eqs. (2) and (4) describe the state of the underlying system influenced by all states at early times. On the other hand, from the physical point of view, the fractional order of a fractional integral [eq. (4)] can be considered as an indication of the remaining energy in the system, given from an applied magnetic field signal. In similar manner, the fractional order of a derivate reflects the rate at which a portion of the energy has been lost in the system.

Several works have used empirical models to describe complex magnetic susceptibility response of magnetic materials.^{18–21} However, these classical models are characterized by only one relaxation time, τ , and hence explain the experimental results only as a first approximation. In the next section we describe the application of the FRI element for the development of a fractional magnetic model (FMM) to describe the complex magnetic susceptibility response at low frequencies for systems containing magnetic nanoparticles. By introducing fractional calculus tool into the FRI, it is possible take into account a distribution of relaxation times, associated with the system magnetic response. This approach has been successfully used over the past few years in the case of the dielectric manifestation of the viscoelasticity of polymer-dielectric materials.^{16,17}

THE FRACTIONAL MAGNETIC MODEL

The Figure 2 shows the proposed FMM and the constitutive equations of their electric elements. The electrical behavior of the FMM it is described by eq. (5):

$$D_t^a V(t) + \tau^{1-a} D_t^a V(t) - (L_0 - L_\infty) D_t^{a+1} I(t) - L_\infty D_t^{a+1} I(t) - L_\infty \tau^{a+1} D_t^2 I(t) = 0 \quad (5)$$

Applying the Fourier transform to eq. (5), the complex inductance, L^* , of the circuit is calculated:

$$L^* = L_\infty + \frac{(L_0 - L_\infty)(i\omega\tau)^a}{(i\omega\tau)^a + (i\omega\tau)} \quad (6)$$

From the inductance-magnetic susceptibility relation, $L = k(1 + \chi)$, where k is a constant which involves geometrical variables of the inductance, the complex susceptibility equation of the FMM is obtained:

$$\chi^* = \chi_\infty + \frac{(\chi_0 - \chi_\infty)(i\omega\tau)^a}{(i\omega\tau)^a + (i\omega\tau)} \quad (7)$$

where χ_0 and χ_∞ represents the susceptibility at low and high frequencies, respectively. From this equation the mathematical expressions of χ' and χ'' are obtained; χ' is calculated as:

$$\chi' = \chi_\infty + \frac{(\chi_0 - \chi_\infty) \left[(\omega\tau)^{2a} + (\omega\tau)^{1+a} \sin\left(\frac{a\pi}{2}\right) \right]}{(\omega\tau)^{2a} + 2(\omega\tau)^{1+a} \sin\left(\frac{a\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^2} \quad (8)$$

and χ'' is defined as:

$$\chi'' = \frac{(\chi_0 - \chi_\infty)(\omega\tau)^{1+a} \cos\left(\frac{a\pi}{2}\right)}{(\omega\tau)^{2a} + 2(\omega\tau)^{1+a} \sin\left(\frac{a\pi}{2}\right) + (\omega\tau)^2} \quad (9)$$

TESTING THE RESPONSE OF THE FMM

To verify the magnetic behavior of the FMM defined by eqs. (8) and (9), we proceeded to vary systematically the fractional order or the parameter a of the FMM. This parameter can take values only between 0 and 1. The Figure 3 shows the isothermal predictions of the real part, whereas Figure 4 display the predictions for the imaginary part of χ^* at different values of a , having $\chi_0 = 1.0$ and $\chi_\infty = 0.1$. In both

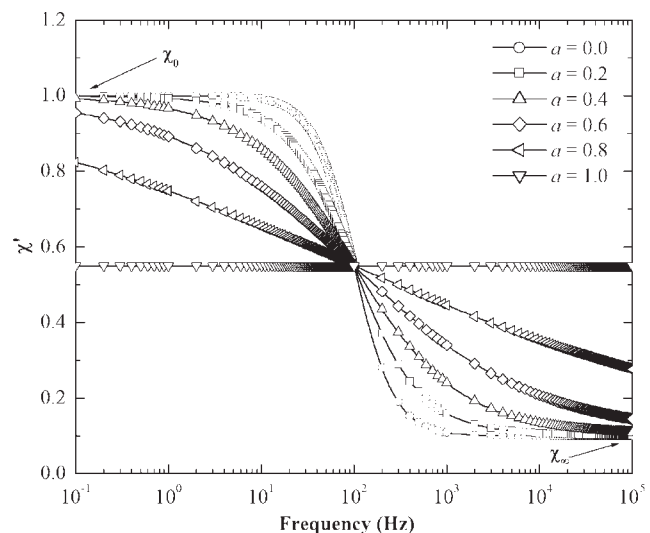


Figure 3 The frequency dependence of the real part of complex susceptibility predicted by the FMM, for the indicated values of a .

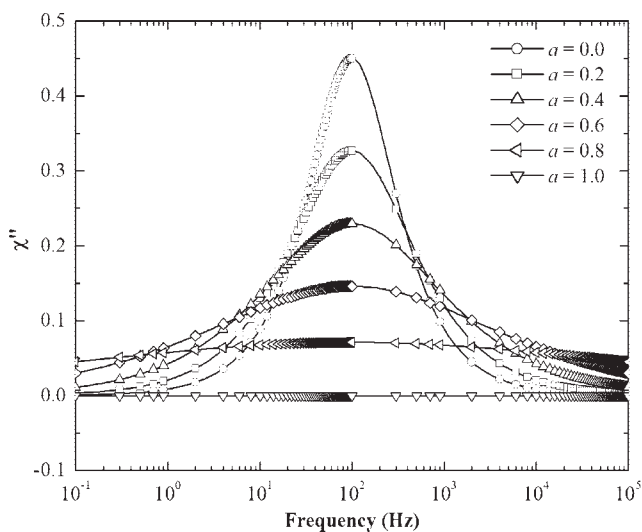


Figure 4 The frequency dependence of the imaginary part of complex susceptibility predicted by the FMM, for the indicated values of a .

cases, the shape of curves is depending of the value of parameter a .

For values of $a < 1$, the curves of the real part show that at low frequencies and high frequencies χ' is not dependent of the frequency. Instead, at low frequencies $\chi' \approx \chi_0$, and at high frequencies $\chi' \approx \chi_\infty$ (see Fig. 3). However, at intermediary frequencies χ' is depending of the frequency, and there is a noticeable decrease of the real part as frequency increases; this behavior corresponds to a maximum at the imaginary part (see Fig. 4), and is related to a typical relaxation phenomenon.

By another hand, as Figure 3 depicts, when $a = 1$ there is not energy dissipation, whereas when $a = 0$ we obtain the typical curves analogous to Debye model.⁴ Moreover, for values of $0 < a < 1$, but close to 0, the decrement of the curves of the real part display a step-like feature, whereas for values of parameter a in the same range but close to 1 the step-like feature is stretched. As a consequence of this last behavior, the amplitude of the peak at the imaginary part curves decreases (see Fig. 4). It is well known that for viscoelastic systems a decrease in the amplitude of the peak at the imaginary curve is related to a decrease of the energy dissipated for the system.

In addition, an important tool to estimate the magnitude of the fractional exponent a from experimental results is the Cole-Cole diagram. The Figure 5 shows the Cole-Cole diagrams obtained from FMM for the same values of the parameter a used at Figures 3 and 4, and also it is showed how the fractional parameter a can be estimated from a Cole-Cole diagram; for $a = 0$, Cole-Cole diagram displays a semi-circle whose radius is equal to $(\chi_0 - \chi_\infty)/2$. It is important to remark here that the fractional expo-

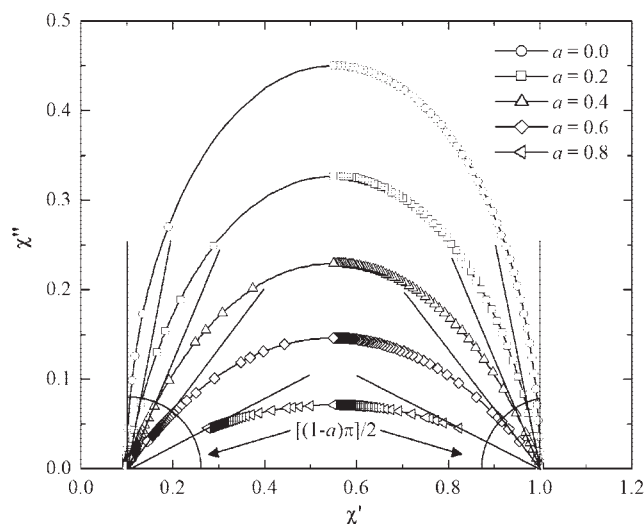


Figure 5 Cole-Cole diagrams obtained from the FMM, for the indicated values of a .

nent a , could be considered as a relative measure of partial stored energy by the system due to the applied magnetic field. Moreover, the exponent a could be related to a distribution function of relaxation times,^{3,4} as it has been reported by Alcoutlabi et al. for polymer systems.²²

COMPARISON BETWEEN THEORETICAL AND EXPERIMENTAL RESULTS

The Figure 6 shows the comparison between the theoretical curves of the real and imaginary parts, performed by the FMM, and those experimental curves reported for a system of polymer-magnetic

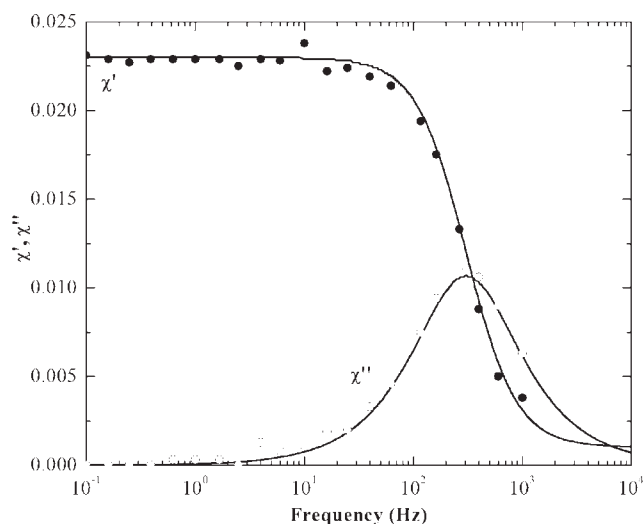


Figure 6 Comparison between the theoretical curves predicted by the FMM (solid line) and the experimental data of the real (solid circles) and imaginary (open circles) parts of the complex susceptibility taken from a colloid dispersion of polymer-magnetic microspheres.

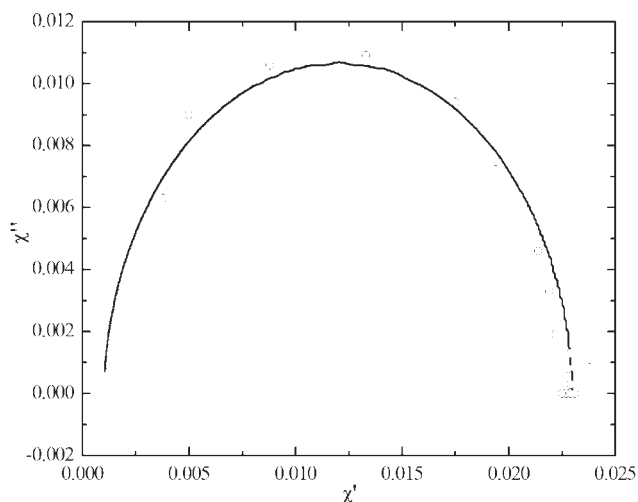


Figure 7 Comparison between the theoretical Cole-Cole diagram predicted by the FMM (solid line) and the experimental data (open circles) taken from a colloid dispersion of polymer-magnetic microspheres.

microspheres of latex filled with cobalt-ferrite nanoparticles;¹⁰ the microspheres are dispersed into a liquid media. As this figure displays, the FMM describe quite well the experimental results of both real and imaginary parts of a colloidal dispersion of polymer-magnetic microspheres. Additionally, Figure 7 displays the theoretical Cole-Cole diagram and those experimental points extracted from the behavior of the real and imaginary part of the polymer-magnetic microspheres systems. Here it is observed that theoretical results are also in good agreement with the experimental data, confirming that exponent a was correctly estimated. The values of the parameters introduced to the FMM are given in the Table I.

The performance of the FMM was also evaluated comparing its theoretical predictions with the reported experimental results of a ferrofluid composed by stabilized magnetite nanoparticles dispersed into an aqueous dissolution.⁴ As Figure 8 depicts, the FMM also describes in a precisely manner the behavior of the rotational motion of magnetic nanoparticles into the aqueous media. Moreover, Figure 9 shows how the experimental Cole-Cole diagram is described by the FMM. In this case, the the-

TABLE I
Values of the Parameters Used to Evaluate the FMM

FMM parameters	Magnetic systems	
	Polymer magnetic microspheres	Stabilized magnetite ferrofluid
a	0.02	0.40
χ_0	2.30×10^{-2}	0.89
χ_∞	1.00×10^{-3}	0.11
τ (s)	5.20×10^{-4}	1.27×10^{-4}

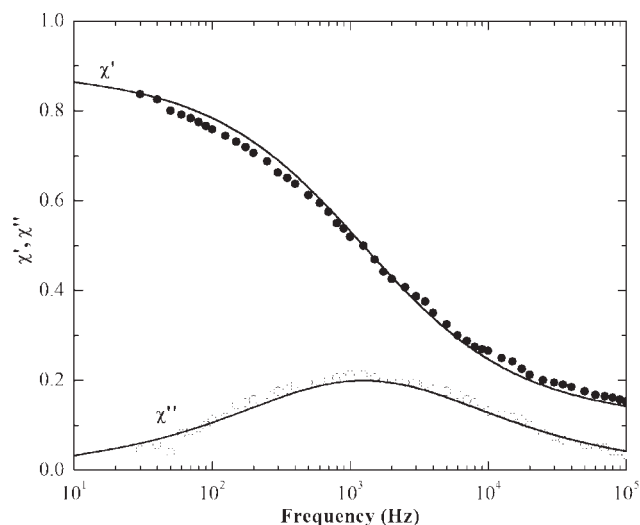


Figure 8 Comparison between the theoretical curves predicted by the FMM (solid line) and the experimental data of the real (solid circles) and imaginary (open circles) parts of the complex susceptibility taken from a magnetite aqueous ferrofluid.

oretical curve describe quite well the experimental data, indicating that the value of the fractional exponent a was correctly estimated. The values of the parameters introduced to the FMM to describe this system are also given in the Table I.

CONCLUSIONS

Using fractional calculus is possible to describe the complex susceptibility of colloidal dispersions of polymer-magnetic microspheres and also stabilized nanometric-sized magnetic particles. The shape of the theoretical curves of the real and imaginary parts

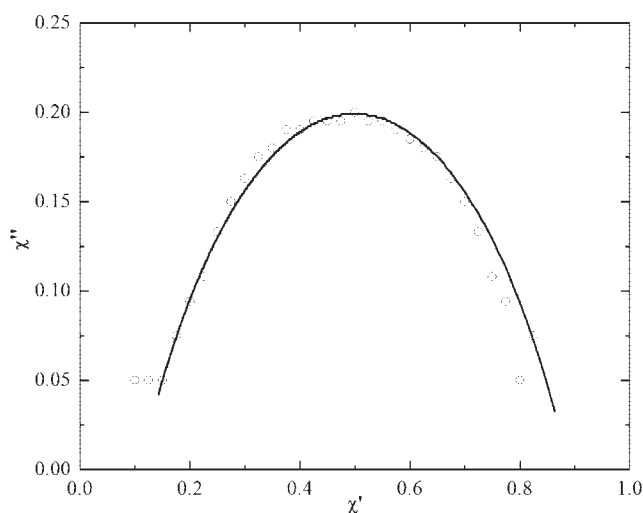


Figure 9 Comparison between the theoretical Cole-Cole diagram predicted by the FMM (solid line) and the experimental data (open circles) taken from a magnetite aqueous ferrofluid.

can be modified changing the order of the fractional derivate, between 0 and 1. The comparison between the theoretical results obtained from the FMM and those reported experimental data shows that the FMM is capable to describe rotational diffusion features associated to both polymer-magnetic microspheres and magnetic nanoparticles dispersed into a liquid media. Moreover, from the definition of this new FMM we can establish that the order of the fractional derivate could be considered as a relative measure of the partial dissipated or storing magnetic energy by the system.

References

1. Novak, M. A.; Folly, W. S. D.; Sinnecker, J. P.; Soriano, S. J. *Magn Magn Mater* 2005, 294, 133.
2. Pakhomov, A. B.; Bao, Y.; Krishnan, K. M. J. *Appl Phys* 2005, 97, 10Q305.
3. Fannin, P. C. J. *Magn Magn Mater* 2003, 259, 446.
4. Fannin, P. C. J. *Alloys Compd* 2004, 369, 43.
5. Liu, C.; Zhang, Z. J. *Chem Mater* 2001, 13, 2092.
6. Huang, Z.; Tang, F. J. *Colloid Interface Sci* 2004, 275, 142.
7. Gonzales, M.; Krishnan, K. M. J. *Magn Magn Mater* 2005, 293, 265.
8. Horák, D.; Lednický, F.; Petrovský, E.; Kapika, A. *Macromol Mater Eng* 2004, 289, 341.
9. Chen, Z.; Peng, K.; Mi, Y. *J Appl Polym Sci* 2007, 103, 3660.
10. Erné, B. H.; Claesson, M.; Sacanna, S.; Klokkenburg, M. J. *Magn Magn Mater* 2007, 311, 145.
11. Hergt, R.; Dutz, S.; Müller, R.; Zeisberger, M. *J. Phys: Condens Matter* 2006, 18, S2919.
12. Bao, Y.; Pakhomov, A. B.; Krishnan, K. M. J. *Appl Phys* 2006, 99, 08H107.
13. Chung, S. H.; Hoffmann, A.; Guslienko, K.; Bader, S. D.; Liu, C.; Kay, B.; Chen, L. J. *Appl Phys* 2005, 97, 10R101.
14. Rosensweig, R. E. J. *Magn Magn Mater* 2002, 252, 370.
15. Cafagna, D. *IEEE Ind Appl Mag* 2007, 1, 35.
16. Reyes-Melo, M. E.; Martínez-Vega, J. J.; Guerrero-Salazar, C. A.; Ortiz-Méndez, U. J. *Appl Polym Sci* 2006, 102, 3354.
17. Reyes-Melo, M. E.; González-González, V. A.; Guerrero-Salazar, C. A.; García-Cavazos, F.; Ortiz-Méndez, U. J. *Appl Polym Sci* 2008, 108, 731.
18. Fannin, P. C.; Charles, S. W.; Oireachtaigh, C.; Odenbach, S. J. *Magn Magn Mater* 2006, 302, 1.
19. Fannin, P. C.; Cohen-Tannoudji, L.; Bertrand, E.; Giannitsis, A. T.; Oireachtaigh, C.; Bibette, J. J. *Magn Magn Mater* 2006, 303, 147.
20. Kleemann, W.; Rhensius, J.; Petravic, O. *Phys Rev Lett* 2007, 99, 097203.
21. Petravic, O.; Glatz, A.; Kleemann, W. *Phys Rev B* 2004, 70, 214432.
22. Alcoutlabi, M.; Martinez-Vega, J. J. *Polym* 2003, 44, 7199.

Journal of Nanoscience and Nanotechnology

Dr. Virgilio Ángel González González

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica,
Universidad Autónoma de Nuevo León,
San Nicolás de los Garza,
Nuevo León 66450, México

14th July, 2008.

Dear Dr. Virgilio Ángel González González,

It is my pleasure to inform you that your manuscript (MS# SMWNM-JNN-39) entitled **“Highly Loaded Chitosan/Magnetite Superparamagnetic Films”** by - Marco Garza, Virgilio González, Moisés Hinojosa and A. Torres-Castro, has been accepted for its publication in the Journal of Nanoscience and nanotechnology. You will receive communications from the publication department of the Journal on the proof of the manuscript.

Thank you very much for your contribution to the Journal of Nanoscience and Nanotechnology.

Best regards



Umapada Pal

Guest Editor

Highly Loaded Chitosan/Magnetite Superparamagnetic Films

Marco Garza, Virgilio González*, Moisés Hinojosa and A. Torres-Castro.

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Nuevo León 66450, México.

*Corresponding author. Name: Virgilio Ángel González González, Zip code: 66450, Fax: +52 (81) 1492-0384, e-mail: vigonzal@mail.uanl.mx

Abstract.

Based in a solid state *in situ* co-precipitation process, it was developed a method to obtain superparamagnetic nanocomposites of chitosan/magnetite, with high magnetite content (75 wt%), narrow particles sizes distributions and with mean diameter of about 7 nm. The possibility to obtain high magnetite concentration and the observed invariance of sizes distribution with magnetite content, differentiate this method with others reported in the literature. The nanocomposites were structurally characterized by X-ray and electron diffraction, morphologically using transmission electron microscopy, and fully magnetically characterized by magnetometry. The nanocomposites show a congruent behaviour with the actual magnetic theory on single domain particles, presenting superparamagnetic character at room temperature and ferromagnetic properties at 2 K. Hysteresis loops at 300 K indicate neither remanence nor coercitivity, with higher magnetization saturation at low applied field, than other magnetite composites. The chemical composition (biopolymer/magnetite), and the magnetic properties of the obtained nanocomposites, allows to thinking on potential applications as: drug carriers, contrast agent for MRI, hyperthermia ferrofluids, cell separators and actinides removals.

Keywords: Superparamagnetic, nanoparticles, magnetite, chitosan, films.

Introduction

Superparamagnetic nanocomposites represent an important class of new advanced materials with possible applications as magnetic drug carriers, hyperthermia local inductors for cancer therapy and even as support

technology in the treatment of wastewaters. Important developments have been reported in the synthesis of drug targeting delivery systems [1-7], in which superparamagnetic particles are embedded in a biocompatible polymer matrix [8] capable to adsorb drug molecules [1].

Once these nanocomposites are introduced into the blood vessel it is possible to drive the magnetic carriers to different parts of the organism using an external magnetic field [6]. The magnetic species which are usually used are magnetite and maghemite, due to their low toxicity [2].

It is also possible to develop hyperthermia systems composed by magnetic species suspended in organic dissolution [9, 10], the so-called hyperthermia ferrofluids [11]. These systems should be operable using an AC magnetic field to induce alternating magnetic moments alignment on each superparamagnetic particle in colloidal suspension. Hence, local heating is produced to ablate cancerous tissues or to treat other types of medical problems. These systems also have been discussed to applied as contrast agents for magnetic resonance imaging (MRI) technique. For these applications it has been reported [2, 7, 9, 12-14] the use of magnetic nanoparticles stabilized in dextran, poly-(vinyl alcohol), oleic acid, poly-(lactic acid) and chitosan.

Many others systems applicable in cell separation processes and in removal of actinides from wastewaters have been also discussed [15-24]. These are composed by magnetic nanoparticles coated with ion-exchange resins or organic polymers. The polymeric coating must be capable to adsorb metallic ions from wastewaters, and the particles can later be removed using an external magnetic field [19, 25].

Several approaches have been reported about the synthesis of magnetite nanoparticles in polymeric or ion-exchange resins matrices [15-20], in which *in situ* co-precipitation process has been performed. For example, Z. Huang et al. have been reported the synthesis of polystyrene-coated of magnetite microparticles during the polymerization reaction, obtaining magnetite nanoparticles with sizes between 10 to 65 nm, depending of the magnetite concentration, which was as high as 58 wt% [15]. D. Rabelo et al. have been reported that it is possible to obtain magnetite nanoparticles by *in situ* partial oxidation of adsorbed Fe^{2+} in a mesoporous poly-(styrene-co-divinyl-bencene) template, and a subsequent co-precipitation process of ferric and ferrous ions, obtaining magnetite nanoparticles coated with the polymer and magnetite concentration as high as ~3.6 wt%, obtaining magnetite particle sizes between 20 and 50 nm [19]. It is important to remark that in these works

have been established that the increases of magnetite concentration, produces an increases of the particle size.

Specifically, the synthesis of chitosan/magnetite nanocomposites has been performed by two steps procedure, first by sonochemical co-precipitation processes in which magnetite nanoparticles are synthesized, sometimes stabilized with oleic acid [14] and second dispersed into chitosan acetic acid dissolutions using ultrasound waves [26-28], where magnetite-coated chitosan microparticles with dimension between 100-150 μm were obtained , each magnetite nanoparticle has been reported to has dimensions between 15 -150 nm. Also other composite chitosan/magnetite materials have been obtained from dissolution of chitosan milled flakes in acetic acid at which was added as-received magnetite powder, with magnetite particles sizes between 60 and 100 μm [29]; and by co-precipitation reaction of both dissolved iron chlorides and chitosan in acetic acid, obtaining chitosan/magnetite beads with magnetite nanoparticles of 7 to 20 nm [24,30,31] at magnetite concentrations from 5 to 20 wt% .

Accordingly to previous reports, the polyamine-saccharide chitosan presents a remarkable affinity to form coordination compounds with divalent transition metal ions [32, 33] such as Fe(II), and trivalent ions as Fe (III) [34, 35] due to their coordination with amine functional groups. Therefore, the synthesis of chitosan/magnetite nanocomposites could be possible from coordinated compounds between ferric and ferrous ions, and chitosan [30].

Thereby, considering the existent works about the development of chitosan/magnetite nanocomposites and those related to *in situ* co-precipitation of magnetite in polymeric and ion-exchange resins matrices, in this work we report the synthesis of highly loaded (as high as 75 wt% of magnetite), chitosan/magnetite superparamagnetic nanocomposites, using *in situ* co-precipitation process of coordinated ferric and ferrous ions in chitosan matrix.

Experimental

Hexahydrated ferric and tetrahydrated ferrous chlorides were dissolved in formic acid (88 %) to give stoichiometric ratio of 2:1 of Fe(III):Fe(II) and concentrations of 0.034M of salts, under magnetic stirring at

room; the dissolution were mixed with a previously formed dissolution of low molecular weight chitosan (Sigma-Aldrich with 84.5% of desacetylation), in formic acid at concentration of 10.0 mg/mL. The amount of each dissolution were the necessary to obtain chitosan/magnetite nanocomposites samples with weight ratios of 75/25, 50/50 and 25/75 w/w, which was namely as 075C025M, 050C050M and 025C075M, respectively. The dissolutions were putted in glass containers and the solvent evaporated at room temperature. The resulting yellowish to orange films was immersed into 5M aqueous dissolution of NaOH. The films turn dark-brownish indication of the oxides *in situ* co-precipitation. The films was washed several times with de-ionized water and finally dried at room temperature.

Nanocomposite samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD) of powdered nanocomposite samples using a Phillips multipurpose X-ray diffractometer with CuK- α filament. Transmission electron microscopy (TEM) was carried out in a Jeol 2010 at 200.0 KeV of acceleration voltage; the specimens were prepared by dispersing the chitosan/magnetite powder in isopropanol using an ultrasonic bath and placing an aliquot of the dispersion onto lacey carbon coated TEM grid. The magnetic properties of the samples were determined using a superconducting quantum interference device (SQUID) MPMS-5 (Quantum Design) and a vibrating sample magnetometer (VSM) model 7300 (Lake Shore). Magnetization applied field-dependent (M-H) curves were obtained at 300.0 K , by VSM magnetometer, and 2.0 K, by SQUID magnetometer, using in both cases a maximum applied magnetic field of about 1.0 T. Magnetization temperature-dependent (M-T) curves were obtained by SQUID magnetometer using zero field cooled (ZFC) and field cooled (FC) modes from 2.0 K to 300.0 K at 10.0 mT.

Results and Discussion

The XRD patterns of the three nanocomposite samples are shown in figure 1. The observed patterns are consistent with those reported for magnetite and maghemite [36]. The amorphous halo between 10° and 28° corresponds to the chitosan matrix [37]. The broad diffraction peaks makes difficult to precise if the reflecting planes corresponds to magnetite or maghemite. However, the absence of the corresponding diffraction peaks of (211) at 32.2° indicates the absence of a separate cubic maghemite phase [38]. Nevertheless, the presence of a tetragonal maghemite phase is not clearly detectable since the corresponding peaks attributed

to the planes (203) and (116) at 23.9° and 26.1°, respectively, are obscured by the amorphous halo in that range.

In order to identify the embedded phase in the chitosan matrix, we calculated the lattice parameter using the peaks corresponding to (311) and (400) reflecting planes since they are the more representative in both crystalline structures. The results of these calculations are summarized in the table 1. Note that these results are close to the reported lattice parameter for magnetite and cubic maghemite that are 0.8397 nm and 0.8340 nm, respectively. This is attributed to a partial oxidation of Fe(II) to Fe(III). Since that the ionic radius of Fe(II) cation (0.074 nm) is bigger than that of Fe(III) (0.064 nm), an increase in Fe(III) content due to oxidation of Fe(II) will reduce the size of the unit cell. Accordingly, the major decrease in Fe(II) content is shown by 025C075M sample. Thus it is reasonable to assume that the polymer matrix interferes, avoiding oxidation. This effect has been reported previously for chitosan/magnetite hydrogels [30]. Moreover, in all cases partial oxidation occurs and hence the crystalline structure of the dispersed phase is composed of non-stoichiometric magnetite [36, 38].

The dimension of the crystalline domains of the particles usually is determined by the broadening of the Bragg diffraction lines using the Scherrer equation as follows [39]:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Where L is the volume weighted average crystal size, K is the Scherrer factor (usually taken as 0.89), λ is the X-ray wavelength, β is the mean width of the maximum peak and θ is the Bragg angle of the diffraction. The results of these calculations are also shown in table 1.

The morphology of the magnetite nanoparticles in the samples 075C025M, 050C050M and 025C075M are shown in the figure 2. It is noticeable the presence of ~7 nm well dispersed particles in all samples, which indicates an effective particle size stabilization produced by chitosan matrix independently of magnetite concentration. The stabilization could be possible due to coordination interactions between amino groups at chitosan chains and ferric or ferrous ions at magnetite surface, or due to the presence of hydroxyl groups at magnetite particle surface. The presence of hydroxyl groups on the surface of magnetite nanoparticles is

common and has been reported previously [40]. Selected area electron diffraction (SAED) pattern of the figure 2a is also shown. As there is depicted, the indexed spots are consistent with those (311), (422), (511) and (440) reflecting planes of magnetite.

M-H curves are shown in the figure 3. Fig. 3a depicts the magnetization response of the samples at 300 K. This response is characteristic of superparamagnetic materials showing nearly absence of coercivity and remanence. The superparamagnetic behaviour is manifested in materials composed by single domain particles above the so-called blocking temperature (T_B). In these materials the change in the orientation cannot occur through domain wall motion as in the case of multidomain materials, it requires instead the coherent rotation of spin moments [41-43]. Nevertheless at particle sizes at which the anisotropic energy (assuming uniaxial anisotropy), $E_A = CV_p$, is comparable to the thermal energy, $E_T = k_B T$, the orientation of the magnetic moment of each particle rapidly shifts in time. Hence the material exhibits no global magnetization, although a nonzero magnetization of each individual particle can be observed.

If an external magnetic field is applied, the magnetic moments are relatively free to align in the direction of the field and a global magnetization is observed, but once the applied field is removed the thermal fluctuations obscured the remanent magnetic moment orientation and the system exhibits no magnetic hysteresis, resembling a classic paramagnet but with the atomic moment replaced by particle moment. Such magnetic response is denominated as superparamagnetic relaxation. In such case, the measurement time become greater than relaxation time, so that the resultant M-H curves presents a nearly absence of hysteretic characteristics. Under these considerations, at 300 K the thermal energy induces remarkable fluctuations at the magnetic moment orientation, which are observed in the resultant M-H curves.

However, at temperatures below T_B and in the presence of an applied magnetic field some single domain materials experiments an enhancement on its coercivity and remanence [41, 42], since the thermal fluctuations are no longer comparable to the anisotropic energy. This feature is observed in the figure 3b which shows the M-H curves recorded for the samples at 2 K. As we can see at this temperature the magnetic response resembles a ferromagnetic coupling between particles, which presents hysteretic characteristics. Nevertheless, following the established reasoning, single domain particles are capable to perform this behaviour due to their relaxation time becomes greater than measurement time.

Comparing figures 3a and 3b is evident an increase in saturation magnetization (σ_s) value for the samples at 2 K. The increment is due to the fact that at this temperature the anisotropic energy overcomes the thermal energy, thus the particles magnetic moment are capable to respond with a more coherent alignment than at higher temperatures. In both 300 K and 2 K analysis, σ_s was estimated by a lineal extrapolation to infinite field at high magnetic field in a curve of σ_s vs. $(\mu_0 H)^{-1}$. These estimated σ_s values for each sample are summarized in table 2. The σ_s values in both cases are smaller than the reported value for magnetite (100 A·m²/kg) [36], to explain this, two assumptions are possible, one involving the presence of non-stoichiometric magnetite particles or another considering thermal energy still creating a random spin alignment due to the particle size. As has been mentioned non-stoichiometric magnetite has a Fe(II) deficiency content and accepting that its magnetic response is given by parallel alignment of Fe(II) paramagnetic moments [43], a deficiency of these ions conduces to a reduction in the σ_s value. On the other hand if the particle size is small enough to its anisotropic energy overcome the thermal fluctuations associated to thermal energy, the resulting magnetic moment alignment is not totally coherent even at low temperatures.

M-T curves are shown in figure 4. The cusp in the ZFC curve and the irreversibility between ZFC and FC are characteristic of superparamagnetic nanoparticles systems [41, 42]. This irreversibility can be explained as magnetization response of blocked magnetic moments. As it is noticeable, FC curves departs from or nearly to ZFC cusp, which means that magnetic moments are blocked to realign at low temperature and hence they remain oriented with the magnetic field, increasing the nanocomposite magnetization above the cusp. Therefore the temperature at which the cusp occurs can be defined as T_B [41, 42]. The corresponding T_B for each sample is summarized in the table 2.

It is possible to determine the superparamagnetic particles sizes from the initial magnetization data, resulting in diverse geometrical parameters which describe particle diameters [30, 38, 42, 44]. The method involves: the use of high field magnetization data, a high field expansion of the Langevin function and to assume a log-normal distribution of particle diameters, then using the reported equations 2-7 [44] it is calculated: the volume average diameter corresponding to mean crystal volume, \bar{d}_v ; the diameter corresponding to surface

area average diameter, \bar{d}_a ; log-normal distribution standard deviation, σ_d ; the median diameter d_m ; the number average diameter, \bar{d}_n ; and volume weighted average diameter, \bar{d}_{vv} .

$$\bar{d}_v = \left[\frac{6k_B T M_0}{\pi M_s C_1} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

Where C_1 and M_0 are the slope and the linear extrapolation to infinite field respectively, from a plot of the observed magnetization (in $\mu\text{A}\cdot\text{m}^2$) vs. the inverse field (in T^{-1}), k_B is the Boltzmann's constant and T is the temperature at which measurement was performed. The saturation magnetization per unit volume of the crystals presents in the sample, M_s , can be calculated as the ratio of M_0/ε , where ε is the crystalline volume fraction which can be evaluated from the magnetite content and the density of the magnetite (5.2 g/cm^3).

$$\bar{d}_a = \left[\frac{6k_B T}{\pi M_s} \sqrt{\frac{3\chi}{\mu_0 C_1}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (3)$$

Where χ is the initial susceptibility in m^3/kg evaluated from the magnetization curve as the slope at zero magnetic field.

$$\sigma_d = \exp \left[\sqrt{\frac{2}{3} \ln \left(\frac{\bar{d}_a}{\bar{d}_v} \right)} \right] \quad (4)$$

$$d_m = \bar{d}_v \exp \left[-\frac{3}{2} (\ln \sigma_d)^2 \right] \quad (5)$$

$$\bar{d}_n = \bar{d}_v \exp \left(-(\ln \sigma_d)^2 \right) \quad (6)$$

$$\bar{d}_{vv} = \bar{d}_v \exp \left(2(\ln \sigma_d)^2 \right) \quad (7)$$

Results of these calculations, using the magnetization data between 0.85 T and 1.0 T at 300 K, are summarized in table 3. From these results and those corresponding to the unit cell volume of each sample (table 2), it is remarkable the expansion of the unit cell dimensions in all samples as a result of the decrease in particle size. This expansion could have two possible explanations [45-48], one of them is the decrease in content of oxygen ions as a result of the particle size decreases. The other possibility involves the unit cell expansion as compensation of negative pressure developed over the crystalline lattice when the particle size diminishes. This phenomenon has been reported for several nanoparticles systems such as iron oxides [45, 46], aluminum oxide [46], cesium and copper oxides [47], as well as both lead titanate [46, 48] and zirconate [46].

It is also noticeable a narrow particle size distribution (σ_d), which can be qualitatively confirmed from the width at the peaks in ZFC curves, since they are significantly narrower than others previously reported for others polymer/magnetite superparamagnetic composites [49, 50], even that the magnetite nanoparticles concentration in our work was as high as 75 %wt, so much higher than those reports.

Other important observation is that as has been reported [51], the remanence ratio tends to increase as the particle size increases, and then the nearly constant remanence ratio observed in our samples is in good agreement with the particle sizes estimated by Sherrer equation, TEM image and initial magnetization curves at 300 K. However as it was previously reported [52], at low temperatures (2 K) the remanence ratio increase significantly, hence is more sensible to sizes or ion spin content, then the increase of remanence ratios with decrease of magnetite content (Table 2) is another evidence of proposed Fe(II) deficiency at high magnetite concentration.

It is also visible that a noticeable diminishing in coercivity values as magnetite concentration decrease that could be related to anisotropy constant (C) variations [42]. Furthermore, the obtained T_B to each nanocomposite sample also decreases as magnetite content decreases; this is in agreement with theoretical bases [41, 42] represented by equation 8, when a constant particle sizes is considered.

$$\ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) = \frac{CV_p}{k_B T_B} \quad (8)$$

In Eq. 8, τ is the measurement time (equipment relaxation) and τ_0 the particles relaxation time. Therefore, considering a SQUID measurement time of 100 s [51] and τ_0 between 10^{-13} - 10^{-9} s [41, 42], we can estimate the anisotropy constant values for each nanocomposite sample. The results of these calculations (table 4) show that the anisotropy constant is directly proportional to nanoparticles concentration, which is consistent with the observed enhancement of the coercivity reported in table 2. This situation has been reported for other polymer/magnetite nanocomposites and ferrofluids, such as polystyrene coated with magnetite [12] and magnetite stabilized in poly-(acril-acid) [51, 53], both of them synthesized by *in situ* co-precipitation processes.

Conclusions

In this work a highly loaded chitosan/magnetite superparamagnetic nanocomposite has been developed. At difference of other methods, our synthesis methodology permits high concentration of stabilized superparamagnetic magnetite nanoparticles in a biocompatible biopolymer matrix (chitosan). Solid state *in situ* co-precipitation reaction using a chitosan matrix, without additional stabilization agents, assures narrow particle size distribution of magnetite nanoparticles, which sizes and standard deviation are independent of magnetite concentration. These characteristics have not been reached with other reported methods related to the development of magnetite/chitosan nanocomposites. The possible interaction between chitosan matrix and magnetite nanoparticles, as is reported for others polymer/magnetite nanocomposites and ferrofluids, is fundamental in the resultant magnetic characteristics such as high saturation magnetization values at low applied magnetic fields and low remanence ratios at room temperature.

Acknowledgements

This research was supported by the Programa de Apoyo a la Investigación Científica y Tecnológica (PAICYT) of the Universidad Autónoma de Nuevo León and by the Consejo Nacional de Ciencia y

Tecnología (CONACYT). We acknowledge the assistance given by R. Escudero and M. Yacamán, as well as the support given by U. Ortiz and R. Garza on the develop of this research.

References

1. R. Asmatulu, M. A. Zalich , R. O. Claus and J. S. Riffle, *J. Magn. Magn. Mater.* 292, 108 (2005).
2. T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann and B. von Rechenberg, *J. Magn. Magn. Mater.* 293, 483 (2005).
3. S. Sershen and J. West, *Adv. Drug Delivery Rev.* 54, 1225 (2002).
4. A. S. Lubbe, C. Alexiou and C. Bergemann, *J. Surg. Res.* 95, 200 (2001).
5. A. S. Lubbe, C. Bergemann, J. Brock and D. G. McClure, *J. Magn. Magn. Mater.* 194, 149 (1999).
6. Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. Jones and J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 36, 167 (2003).
7. M. Shinkai, *J. Biosci. Bioeng.* 94, 606 (2002).
8. L. Brannon-Peppas, *MPBM* 4, 34 (1997).
9. H. Pardoe, T. Chua-anusorn and T. G. St. Pierre, *J. Magn. Magn. Mater.* 225, 41 (2001).
10. V. S. Zaitsev, D. S. Filimonov, I. A. Presnyakov, R. J. Gambino and B. Chu, *J. of Coll. and Inter. Sci.* 212, 49 (1999).
11. R. E. Rosensweig, *J. of Magn. Magn. Mater.* 252, 370 (2002).
12. A. L. Willis, N. J. Turro and S. O'Brien, *Chem. Mater.* 17, 5970 (2005).
13. T. Hyeon, S. S. Lee, J. Park, Y. Chung and H. B. Na, *J. Am. Chem. Soc.* 123, 12798 (2001).
14. E. H. Kim, H. S. Lee, B. K. Kwak and B. K. Kim, *J. Magn. Magn. Mater.* 289, 328 (2005).
15. Z. Huang and F. Tang, *J. of Coll. and Inter. Sci.* 275, 142 (2004).
16. H. Shiho and N. Kawahashi, *J. of Coll. and Inter. Sci.* 226, 91 (2000).
17. R. A. Ali-zade, *J. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 225, 111 (2005).
18. R. F. Ziolo, E. P. Giannelis, B. A. Weinstein, M. P. O'Horo, B. N. Ganguly, V. Mehrotra, M. W. Russell and D. R. Huffman, *Science* 257, 219 (1992).
19. D. Rabelo, E. C. D. Lima, A. C. Reis, W. C. Nunes, M. A. Novak, V. K. Garg, A. C. Oliveira, P. C. Morais, *J. Nano lett.* 1, 105 (2001).
20. S. S. Andrade, D. Rabelo, V. K. Garg, A. C. Oliveira and P. C. Morais, *J. Magn. Magn. Mater.* 289, 25 (2005).
21. F. M. Winnik, A. Morneau, R. F. Ziolo, H. D. H. Stöver and W. H. Li, *Langmuir* 11, 3660 (1995).

22. F. M. Winnik, A. Morneau, A. M. Mika, R. F. Childs, A. Roig, E. Molins and R. F. Ziolo, *Can. J. Chem.* 76, 10 (1998).
23. M. Yamaura, R. L. Camilo and M. C. F. C. Felinto, *J. of Alloys and Compounds* 334, 152 (2002).
24. H. Honda, A. Kawabe, M. Shinkai and T. Kobayashi, *J. Ferment. Bioeng.* 86, 191 (1998).
25. S. Kurinobu, J. Uesugi, Y. Utumi and H. Kasahara, *IEEE Trans. Magn.* 35, 4067 (1999).
26. H. S. Lee, H. Shao, Y. Huang and B. K. Kwak, *IEEE Trans. Magn.* 41, 4102 (2005).
27. H. S. Lee, E. H. Kim, H. Shao and B. K. Kwak, *J. Magn. Mater.* 293, 102 (2005).
28. E. H. Kim, Y. Ahn and H. S. Lee, *J. of Alloys and Compounds* 434, 633 (2007).
29. G. L. Rorrer, T. Y. Hsien and J. D. Way, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2170 (1993).
30. B. Li, D. Jia, Y. Zhou, Q. Hu, W. Cai, *J. Magn. Mater.* 306, 223 (2006).
31. H. Qiao-ling, W. Jia, C. Fu-ping, S. Jia-cong, *Chem. Res. Chinese U.* 22, 792 (2006).
32. R. Schmuhl, H. M. Krieg and K. Keizer, *Water SA* 27, 1 (2001).
33. L. Jin and R. Bai, *Langmuir* 18, 9765 (2002).
34. A. K. Boal, K. Das, M. Gray, V. M. Rotello, *Chem. Mater* 14, 2628 (2002).
35. S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang and G. Li, *J. Am Chem. Soc.* 126, 273 (2004).
36. R. Cornell and U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2003).
37. D. Cheng, X. Zhou, H. Xia and H. Chan, *Chem. Mater.* 17, 3578 (2005).
38. C. Jung and P. Jacobs, *Magnetic Resonance Imaging* 13, 661 (1995).
39. H. Klug and L. Alexander, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, John Wiley & Sons Inc., New York (1974).
40. R. Matsuno, K. Yamamoto, H. Otsuka and A. Takahara, *Macromol.* 37, 2203 (2004).
41. K. M. Unruh and C. L. Chien, in *Nanomaterials: synthesis, properties and applications* edited A. S. Edelstein and R. C. Cammarata, Institute of Physics Publishing, London (2002), p. 352-359.
42. D. L. Leslie-Pelecky and R. D. Rieke, *Chem. Mater.* 8, 1770 (1996).
43. R. C. O'Handley, *Modern magnetic materials, principles and applications*, John Wiley & Sons Inc., New York (2000).
44. C. Sjögren, C. Johansson, A. Naevestad, P. C. Sotum, K. Briley-Saebo and A. K. Fahlvik, *Magnetic Resonance Imaging* 15, 352 (1997).

45. D. Thapa, V. Palkar, M. Kurup and S. Malik, *Mater. Lett.* 58, 2692 (2004).
46. P. Ayyub, V. Palkar, S. Chattopadhyay and M. Multani, *Phys. Rev. B* 51, 6135 (1995).
47. V. Palkar, P. Ayyub, S. Chattopadhyay and M. Multani, *Phys. Rev. B* 53, 2167 (1996).
48. S. Chattopadhyay, P. Ayyub, V. Palkar and M. Multani, *Phys. Rev. B* 52, 13177 (1995).
49. T. Kim, L. Reis, K. Rajan and M. Shima, *J. Magn. Magn. Mater.* 295, 132 (2005).
50. J. Chatterjee, Y. Haik and C. Ching-Jen, *J. Magn. Magn. Mater.* 257, 113 (2003).
51. M. Thakur, K. De, S. Giri, A. Kotal and T. K. Mandal, *J. Phys., Condens. Matter.* 18, 9093 (2006).
52. M. Blanco-Mantecón and K. O'Grady, *J. Magn. Magn. Mater.* 296, 124 (2006).
53. S. Si, A. Kotal, T. K. Mandal, S. Giri, H. Nakamura and T. Kohara, *Chem. Mater.* 16, 3489 (2004).

Highly Loaded Chitosan/Magnetite Superparamagnetic Films

Marco Garza, Virgilio González, Moisés Hinojosa and A. Torres-Castro.

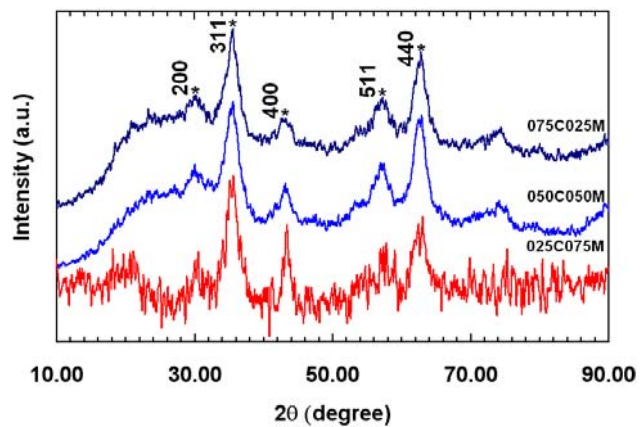


Figure 1. XRD diffraction patterns for the nanocomposite samples, showing the reflections for spinel oxide phases.

Highly Loaded Chitosan/Magnetite Superparamagnetic Films

Marco Garza, Virgilio González, Moisés Hinojosa and A. Torres-Castro.

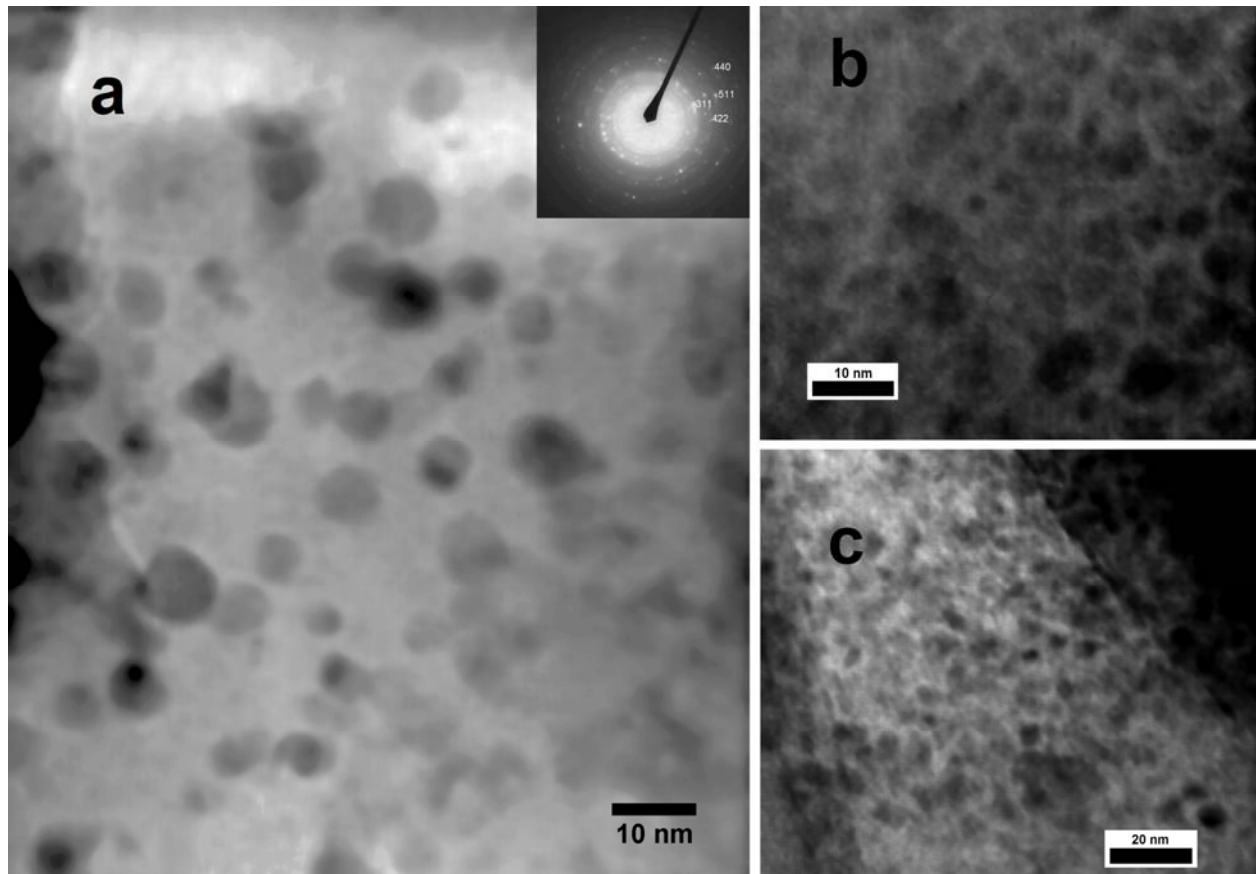


Figure 2. TEM micrograph of a) 075C025M, b) 050C050M and c) 025C075M nanocomposites, samples show several ~7 nm nanoparticles in all cases. Inset figure a) shows corresponding electron diffraction pattern.

Highly Loaded Chitosan/Magnetite Superparamagnetic Films

Marco Garza, Virgilio González, Moisés Hinojosa and A. Torres-Castro.

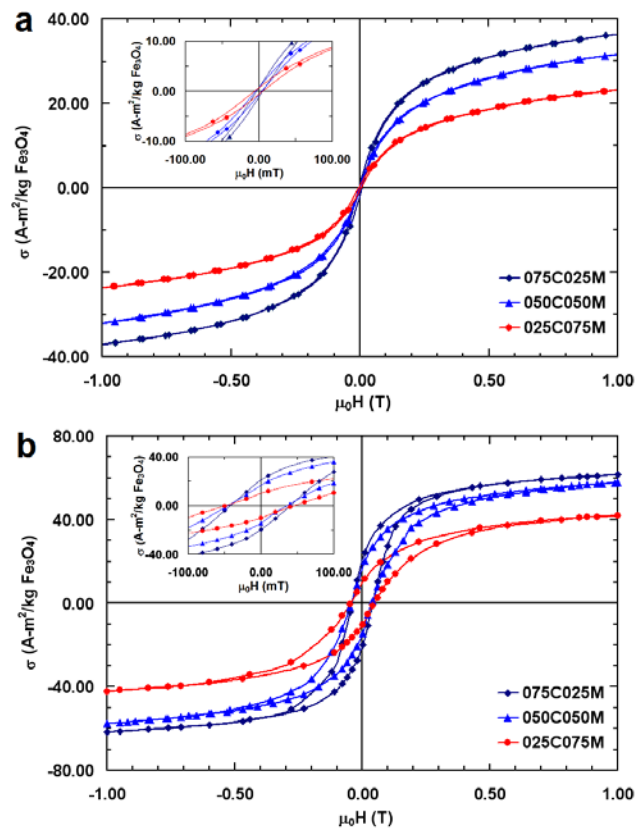


Figure 3. M-H curves of the nanocomposite samples at: a) 300 K and b) 2 K.

Highly Loaded Chitosan/Magnetite Superparamagnetic Films

Marco Garza, Virgilio González, Moisés Hinojosa and A. Torres-Castro.

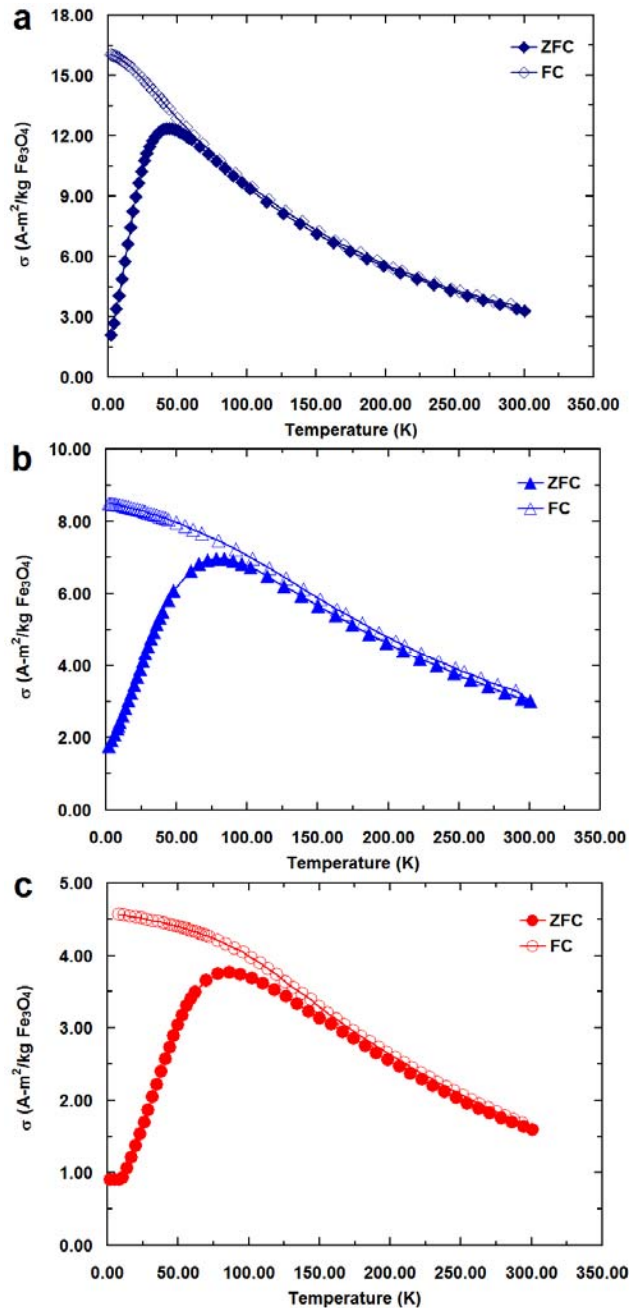


Figure 4. M-T curves of the nanocomposite samples using ZFC and FC modes at 10.0 mT. a) 075C025M , b) 050C050M and c) 025C075M.

Tables.

Table 1. Crystal parameters estimated from XRD patterns for the nanocomposite samples.

Sample	Crystal Size (nm)	Lattice parameter (nm)	Unit cell volume (nm ³)
025C075M	4.64	0.8355	0.5832
050C050M	4.91	0.8371	0.5865
075C025M	5.45	0.8371	0.5865

Table 2. Magnetization response parameters obtained from M-H curves and the correspondent blocking temperature from M-T curves for the nanocomposite samples.

Sample	300 K				2 K				T_B (K)
	σ_S	σ_R	σ_R/σ_S	H_C	σ_S	σ_R	σ_R/σ_S	H_C	
	(A-m ² /kg)	(A-m ² /kg)	(x10 ⁻²)	(mT)	(A-m ² /kg)	(A-m ² /kg)		(mT)	
025C075M	29.97	0.52	1.73	4.89	49.40	9.36	0.20	47.66	86.13
050C050M	39.59	0.59	1.49	3.77	65.40	16.33	0.25	44.79	78.11
075C025M	44.14	0.54	1.22	2.69	67.20	20.00	0.30	41.79	44.02

Table 3. Particle size distribution parameters calculated for nanocomposite samples.

Parameter	Sample		
	025C075M	050C050M	075C025M
\bar{d}_v (nm)	6.01	5.75	5.80
\bar{d}_a (nm)	6.88	6.58	6.62
σ_d (s/u)	1.35	1.35	1.34
d_m (nm)	5.25	5.03	5.09
\bar{d}_n (nm)	5.49	5.26	5.32
\bar{d}_{vv} (nm)	7.19	6.88	6.92

Table 4. Coercivity (H_C) and anisotropy constant (C) for different crystal relaxation times (τ_0)

Sample	H_C (mT)		τ_0 (s)	C (kJ/m ³)
	300 K	2 K		
025C075M	4.89	47.66	10^{-09}	34.40
			10^{-10}	37.50
			10^{-11}	40.60
			10^{-12}	43.80
			10^{-13}	46.90
050C050M	3.77	44.79	10^{-09}	31.20
			10^{-10}	34.00
			10^{-11}	36.80
			10^{-12}	39.70
			10^{-13}	42.50
075C025M	2.69	41.79	10^{-09}	17.60
			10^{-10}	19.20
			10^{-11}	20.80
			10^{-12}	22.40
			10^{-13}	24.00



INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
 Dirección Divisinal de Patentes

OFICINA REGIONAL DEL NORTE

Solicitud: MX/a/2008/029249
 Expediente: 14/JUL/2008 Hora: 15:10
 Folio: MX/E/2008/845587 977695



Uso exclusivo del IMPI

No. de expediente

No. de folio de entrada

Fecha y hora de presentación

- Solicitud de Patente
 Solicitud de Registro de Modelo de Utilidad
 Solicitud de Registro de Diseño Industrial

- Modelo Industrial Dibujo Industrial

Antes de firmar la presente leer las consideraciones generadas al proceso

I DATOS DEL (DE LOS) SOLICITANTE(S)	
El solicitante es el inventor <input type="checkbox"/>	El solicitante es el causahabiente <input checked="" type="checkbox"/>
1) Nombre (s): UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN	
2) Nacionalidad (es): MEXICANA	
3) Domicilio; calle, número, colonia y código postal: AV. PEDRO DE ALBA S/N, TORRE DE RECTORÍA, CIUDAD UNIVERSITARIA, C.P. 66451.	
Población, Estado y País: SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO.	
4) Teléfono (clave):	5) Fax (clave):

II DATOS DEL (DE LOS) INVENTOR(ES)	
6) Nombre (s): A) DR. VIRGILIO ÁNGEL GONZÁLEZ GONZÁLEZ, B) DR. ALEJANDRO TORRES CASTRO, C) MC. MARCO ANTONIO GARZA NAVARRO.	
7) Nacionalidad (es): A) MEXICANA, B) MEXICANA, C) MEXICANA	
8) Domicilio; calle, número, colonia y código postal:	
A) LAREDO NO. 419 COL. MITRAS NORTE C.P. 64320, B) PEDREGAL DEL PEÑASCO NO. 6839 COL. PEDREGAL LA SILLA C.P. 64898 C) PRIVADA MANZANO NO. 838 COL. LA HUERTA C.P. 67140	
Población, Estado y País: A) MONTERREY, NUEVO LEÓN, MÉXICO. B) MONTERREY, NUEVO LEON, MEXICO. C) GUADALUPE, NUEVO LEON, MEXICO.	
9) Teléfono (clave):	10) Fax (clave):

III DATOS DEL (DE LOS) APODERADO (S)	
11) Nombre (s): LIC. JUAN ÁNGEL GARZA VITE, LIC. JAIME JAVIER GUTIÉRREZ ARGÜELLES.	12) R G P: RG-DDAJ-14523 RG-DDAJ-10456
13) Domicilio; calle, número, colonia y código postal: AV. PEDRO DE ALBA S/N, TORRE DE RECTORÍA, PISO 4, CIUDAD UNIVERSITARIA, C.P. 66451.	
Población, Estado y País: SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO.	
14) Teléfono (clave): (81) 83294021	15) Fax (clave): (81) 83294021 Ext. 5099
16) Personas Autorizadas para oír y recibir notificaciones: LIC. FERNANDO RAÚL MURRIETA Y DE LA BRENA, LIC. ISABEL ROSALINDA RANGEL AVALOS, LIC. IZETH SAENZ VARGAS, LIC. JUAN CARLOS GUTIÉRREZ MARTÍNEZ, Y JESÚS RUIZ ALCÁNTARA.	

17) Denominación o Título de la invención: PROCESO DE ELABORACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE QUITOSÁN CON NANOPÁRTICULAS NÚCLEO-CORAZA DE MAGNETITA-PLATA	
18) Fecha de divulgación previa	19) Clasificación Internacional uso exclusivo de IMPI
Día Mes Año	
20) Divisinal de la solicitud	21) Fecha de presentación
Número	Figura jurídica
	Día Mes Año
22) Prioridad Reclamada:	No. de serie
País	
Día Mes Año	

Lista de verificación (uso interno)			
No. Hojas	Comprobante de pago de la tarifa	No. Hojas	Documento de cesión de derechos
	Descripción y reivindicación (es) de la invención		Constancia de depósito de material biológico
	Dibujo (s) en su caso		Documento (s) comprobatorio(s) de divulgación previa
	Resumen de la descripción de la invención		Documento (s) de prioridad
	Documento que acredita la personalidad del apoderado		Traducción
			TOTAL DE HOJAS
Observaciones:			
Bajo protesta de decir verdad, manifiesto que los datos asentados en esta solicitud son ciertos:			
LIC. JUAN ÁNGEL GARZA VITE		SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N.L.	
Nombre y firma del solicitante o su apoderado		A 14 DE JULIO DE 2008	
		Lugar y fecha	

Certificado de acuse
de recibo registro(s):
MX/2008/045587

DIRECCION DIVISIONAL DE PATENTES
SUBDIRECCION DIVISIONAL DE PROCESAMIENTO ADMINISTRATIVO DE
PATENTES
COORDINACION DEPARTAMENTAL DE EXAMEN DE FORMA
Expediente de Patente de Invención Normal **MX/a/2008/009049**

Asunto: Resultado del Examen de Forma.

México, D.F., a 19 de septiembre de 2008

JUAN ANGEL GARZA VITE
Apoderado de
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
Av. Pedro de Alba S/N, Torre de Rectoría, Piso 4
Ciudad Universitaria
66451, SAN NICOLAS DE LOS GARZA, Nuevo León

No. de Folio: **79809**

RECIBI ORIGINAL
Nombre:
Fecha:
Firma:



REF: Se da acuse de recibo a su Solicitud presentada el 14/07/2008.

Se tiene por satisfecho el examen de forma señalado por la Ley de la Propiedad Industrial y su Reglamento.

El suscrito firma el presente oficio con fundamento en los artículos 6º fracciones III y XI y 7º bis 2 de la Ley de la Propiedad Industrial (Diario Oficial de la Federación (D.O.F.) 27/06/1991, reformada el 02/08/1994, 26/12/1997, 17/05/1999, 26/01/2004, 16/06/2005 y 25/01/2006); artículos 1º, 3º fracción V inciso a) sub inciso i), 4º y 12º fracciones I, II, III, IV y VI del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 14/12/1999, reformado el 01/07/2002, 15/07/2004, 28/07/2004 y 7/09/2007); artículos 1º, 3º, 5º fracción V inciso a) sub inciso i), 16 fracciones I, II, III, IV y VI y 30 del Estatuto Orgánico del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 27/12/1999, reformado el 10/10/2002, 29/07/2004, 04/08/2004 y 13/09/2007); 1º, 3º y 5º inciso e) i) y penúltimo párrafo del Acuerdo que delega facultades en los Directores Generales Adjuntos, Coordinador, Directores Divisionales, Titulares de las Oficinas Regionales, Subdirectores Divisionales, Coordinadores Departamentales y otros subalternos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial. (D.O.F. 15/12/1999, reformado el 04/02/2000, 29/07/2004, 04/08/2004 y 13/09/2007).

A T E N T A M E N T E
EL COORDINADOR DEPARTAMENTAL


C. RAFAEL E. ESTRADA MEJIA


REEM/MMAH/2008



Proceso de elaboración de nanocompuestos de quitosán con nanopartículas núcleo-coraza de magnetita-plata

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al proceso de elaboración de nanocompuestos con nanopartículas magnéticas de morfología núcleo-coraza. En dicha invención las partículas tienen un núcleo de óxido de hierro en su fase magnetita (Fe_3O_4) recubierto por una coraza de plata (Ag), a partir de óxidos de hierro en una matriz de quitosan. Esto con el objeto de formar materiales para aplicaciones en reacciones catalíticas, para entrega localizada de medicamentos, productos bactericidas y otros. Los materiales resultantes de esta síntesis tienen propiedades paramagnéticas y de coloración variable entre café rojizo, verde y plateado.

10 .

ANTECEDENTES

Las nanopartículas bimetalicas con morfología núcleo-coraza son de gran interés en el área de la nanotecnología no solo por las propiedades que estas presentan al tener dimensiones nanométricas, sino también por las peculiares propiedades resultantes debido a la unión entre dos materiales diferentes. (P. Y. Silvert et. al, Synthesis and characterization of fine and monodisperse silver particles of uniform shape, *Mater. Chem.* **6**, 573, 1996).

Si bien en el caso de un material nanoestructurado de un solo componente, propiedades tales como las ópticas y eléctricas pueden controlarse en función de las dimensiones de las nanopartículas, debido a la existencia de dos componentes y una interfase entre ellas, las nanopartículas núcleo-coraza, combinan las propiedades de ambos componentes pudiendo ser dichas propiedades, mejor controladas. (L. Hui et. al, Fabrication of Core-Shell Au, Pt nanoparticles film and its potential application as catalysis and SERS substrate, *Mater. Chem.* **14**, 1005, 2004).

Dentro de los campos de la nanotecnología en los que se desarrollan nanoestructuras con morfología núcleo-coraza se pueden encontrar: nano-semiconductores, nano-magnetos, nano-catalizadores para la síntesis de polímeros, nanopartículas metálicas como estabilizadores químicos y físicos, por mencionar algunas. (véase C. Sivadinarayama et. al, Titania-supported Pd-Au bimetallic catalysts prepared from dendrimer-encapsulated nanoparticle precursors, J. Am. Chem. Soc. **127**, 1380, 2005).

Existen dos tipos de metodologías para producir nanopartículas metálicas, primero los métodos físicos entre los que se puede mencionar: la deposición de vapor, que consiste en depositar un precursor en estado vapor sobre un sustrato donde se forman las nanopartículas (véase K. Patel et. al, Synthesis of Au, Au/Ag, Au/Pt and Au/Pd nanoparticles using the microwave- polyol method, Res. Chem. Intermed. **32**,103, 2006) y el bombardeo con iones de la superficie de un material, del cual se desprenden partículas de dimensiones nanométricas que se depositan sobre un sustrato . Este último método es conocido como bombardeo en seco (véase N. Toshima et. al, Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications, New J. Chem., 1179,1998).

Segundo los métodos químicos, que se dividen en homogéneos y heterogéneos. Los sistemas homogéneos se subdivide en 11 subsistemas y cada uno de éstos produce nanopartículas con propiedades fisicoquímicas y características estructurales diferentes, como se muestra en la clasificación de los métodos. Para producir nanopartículas con morfología núcleo-coraza se emplea el método llamado del polyol y este se encuentra localizado en el subsistema de reacción oxidación – reducción, o Redox. (véase D. Garcia-Gutierrez et. al, HAADF study of Au-Pt core-shell bimetallic nanoparticles, Appl. Phys. A **79**, 481, 2004).

25

Específicamente, el método de reducción de iones metálicos o metales complejos (polyol) fue desarrollado por Fiévet y colaboradores en 1989, (F. Fievet, et. al, Preparing monodisperse metal

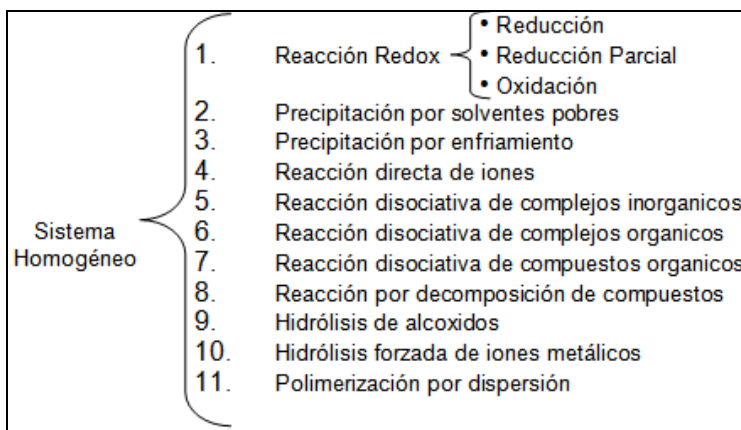
powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process, MRS Bull. **14**, 29 1989), lo cual dio lugar a la creación de una metodología para la elaboración de nanopartículas de metales tales como: Co, Ni, Cu, Pb, Pt y Ag, obteniéndose nanopartículas con una distribución de tamaño angosta, siendo el rango de dimensiones de las partículas en el orden de las sub-micras. En la

5 reducción de dichos iones metálicos se emplearon líquidos de polioles, como el dietilen glicol (DEG), etilen glicol (EG) y mezclas de ellos.

Ducamp-Sanguesa y colaboradores obtuvieron partículas de plata con una distribución de tamaño estrecha (el diámetro promedio de las partículas fue de 500 nm), empleando EG y una sal de plata

10 (AgNO_3) en presencia de poly-(vinyl-pyrrolidona), (PVP). Silvert, (P. Y. Silvert, et. al, Synthesis and characterization of fine and monodisperse silver particles of uniform shape, J. Mater Chem. **6**, 573 1996), y Seshandri (R. Seshandri at. al, Preparation monodispersed, submicron gold particles, Mater. Res. Bull. **29**, 795, 1994) obtuvieron partículas de plata y de oro, respectivamente, con una morfología cuasi-esférica de diámetro de 480 nm y una desviación estándar de 12.5 %,

15 adicionando EG y HAuCl_6 en presencia de 0.4 w/v % de PVP, a un pH de 4.5.



Clasificación de los métodos químicos homogéneos de síntesis de nanopartículas

Por su parte, la síntesis de nanopartículas núcleo-coraza con especies tales como el óxido de hierro magnetita y compuestos metálicos, ha sido reportada utilizando métodos de síntesis tales como:

- Jing Li y colaboradores, (J. Li et. al, Analyzing the Structure of CoFe-Fe₃O₄ Core-Shell Nanoparticles by Electron Imaging and Diffraction, J. Phys. Chem. B **108**, 14005, 2004),
5 utilizaron nanopartículas de ferrita de cobalto obtenidas mediante el método reportado por Sun, (S. Sun, et. al, Monodisperse MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Mn) Nanoparticles, J. Am. Chem. Soc. 126, 273, 2004).
- Jennifer Lyon y colaboradores emplearon dos métodos de síntesis diferentes, ambos a partir de
10 nanopartículas de magnetita y magemita previamente preparadas, (J. L. Lyon et. al, Synthesis of Fe Oxide Core/Au Shell Nanoparticles by Iterative Hydroxylamine Seeding, Nano Lett, 4, 719, 2004).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

En la Figura 1 se aprecia una micrografía obtenida por microscopía electrónica de transmisión de
15 diversas nanopartículas con morfología núcleo-coraza.

En la Figura 2 se muestra un acercamiento a la nanopartícula de esquina superior izquierda de la micrografía mostrada en la Figura 1.

20 En la Figura 3 se muestra un patrón de difracción de electrones obtenido mediante microscopía electrónica de transmisión.

En la Figura 4 se muestra el lazo de histéresis magnética correspondiente a las nanopartículas núcleo-coraza obtenidas por la síntesis propuesta, obtenido a una temperatura de 10 K.

25

En la Figura 5 se muestra una curva de magnetización dependiente de la temperatura, obtenida para las nanopartículas núcleo-coraza.

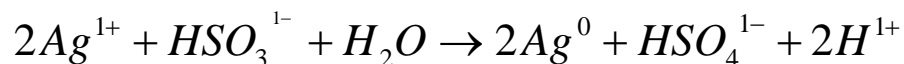
DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención consiste en un método de preparación de nanopartículas del óxido de hierro magnetita, recubiertas por plata elemental. El método consiste en la preparación de nanopartículas de magnetita, estabilizadas en una disolución acida de quitosán. La magnetita es sintetizada por el método de precipitación con una base fuerte (Ejem. hidróxido de sodio, potasio o amonio), de los óxidos de hierro, a partir de soluciones sólidas con cantidades estequiométricas de sales férricas y ferrosas en quitosán.

10

Partiendo de una nanosuspensión de partículas de magnetita estabilizadas en quitosan, se le añade una disolución acuosa de una sal de plata. Una vez disuelta la sal de plata, se le agrega una disolución acuosa de una sal reductora, (tal como un bisulfito de sodio), con la finalidad de reducir la plata en disolución a plata elemental y depositándola sobre la superficie de la nanopartículas de magnetita, obteniendo así un recubrimiento de plata sobre dicha superficie. La reacción de reducción es mostrada a continuación:

15

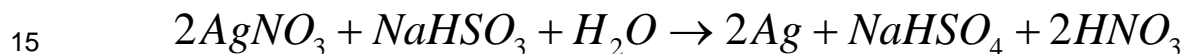


La disolución resultante es agregada en un recipiente de vidrio el cual es inerte al ácido carboxílico utilizado como disolvente, e introducida en una cámara de vacío a fin de evaporar el disolvente bajo condiciones de temperatura de entre 15 y 40 °C y presión de entre 25 y 85 mmHg. El material resultante es una película de polímero de color verdoso y translúcida, con las características mencionadas anteriormente, en la cual las nanopartículas de magnetita se encuentran estabilizadas y recubiertas de plata elemental.

25

A manera de ejemplo se describe a continuación la preparación y caracterización de 1.0 gramos de nanopartículas núcleo/coraza de magnetita/plata (2.15×10^{-3} mol/ 4.63×10^{-3} mol) estabilizadas en 0.5 gramos de quitosán,

- 5 El material ya seco es introducido en un recipiente con ácido fórmico preferentemente al 23.3 mol/L, con la finalidad de disolver la matriz de quitosán y obtener una disolución de nanopartículas de magnetita estabilizadas, es decir que no se disuelven en un medio ácido. A dicha suspensión le es agregada una disolución acuosa, previamente preparada, de AgNO_3 a una concentración tal que se obtengan, luego de la reducción, 4.63×10^{-3} mol de plata elemental. La mezcla es agitada
- 10 vigorosamente por un espacio de tiempo de 30-240 minutos hasta la homogenización. Finalmente le es agregada una disolución acuosa de NaHSO_3 a una concentración tal que permita la reducción de la cantidad de plata antes mencionada. La cantidad de masa agregada de AgNO_3 y NaHSO_3 es calculada a partir de la siguiente reacción:



De esta manera se determina que para la síntesis de 4.63×10^{-3} mol de plata elemental son necesarios: 4.65×10^{-3} mol de AgNO_3 y 2.31×10^{-3} mol de NaHSO_3 .

- 20 La disolución resultante es agregada en un recipiente de vidrio (ejem. caja petri), e introducida en una cámara de vacío a fin de evaporar el disolvente a temperatura de 27 °C y a una presión de 50 mmHg.

- El material resultante es una película de polímero de color verdoso y translúcida, en la cual las
- 25 nanopartículas de magnetita se encuentran estabilizadas y recubiertas de plata elemental, **con morfología núcleo-coraza de aproximadamente 20 nm de diámetro.**

Evidentemente se aprecia la existencia de puntos de difracción intercalados correspondientes a planos cristalinos de la magnetita y de la plata, comportamiento paramagnético, **aun a bajas temperaturas.**

5

En conclusión, siguiendo la metodología aquí expuesta es posible obtener nanopartículas con morfología núcleo-coraza en donde nanopartículas de magnetita estabilizadas en el polímero quitosán son recubiertas por plata elemental, con un carácter predominantemente paramagnético.

10

15

20

REIVINDICACIONES

Habiendo descrito suficiente mi invención, considero como una novedad y por lo tanto reclamo
5 como de mi exclusiva propiedad, lo contenido en las siguientes cláusulas:

1.- Proceso de obtención de materiales compuestos con morfología núcleo-coraza de
nanopartículas de óxidos de hierro recubiertas con plata (Maghemita, Magnetita y sus mezclas) a
partir de óxidos de hierro en una matriz de quitosan caracterizado por comprender los siguientes
10 pasos:

- A) Suspender una nanopartícula de óxidos de hierro en una matriz de quitosan en ácido
carboxílico.
- 15 B) Mezclar la disolución obtenida en A con una disolución acuosa de una sal de plata.
- C) Agitar la mezcla anterior con un agitador magnético por espacio de 30-240 minutos de
tiempo.
- 20 D) Agregar a la mezcla obtenida de C una disolución acuosa de un agente reductor de la plata.
- E) Colocar la disolución resultante de D en una cámara de vacío.
- F) Evaporar la disolución de E hasta eliminar el disolvente y obtener una película a una
25 temperatura promedio de 15 a 40 °C a una presión de vacío de 25 a 85 mmHg.

2.- Proceso de acuerdo a la reivindicación 1 caracterizado por que la concentración de nanopartículas de óxido de hierro estabilizadas en una matriz de quitosan es de 4 miligramos/mililitro utilizando como disolvente un ácido carboxílico.

5

3.- Proceso de acuerdo a la reivindicación 1 caracterizado por que el disolvente para suspender la nanopartículas de magnetita es preferentemente ácido fórmico a una concentración de 23.3 mol/Lt.

4.- Proceso de acuerdo a la reivindicación 1 caracterizado porque la solución de sal es preferente
10 Nitrato de Plata.

5.- Proceso de acuerdo a la reivindicación 1 caracterizado por que la agitación se realiza preferentemente hasta obtener una disolución traslúcida.

15 6.- Proceso de acuerdo a la reivindicación 1 caracterizado por que el agente reductor es preferente es NaHSO_3 (bisulfito de sodio) en relación de 1 Mol de Bisulfito de Sodio por cada 2 Moles de Nitrato de Plata.

7.- Proceso de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado porque el vacío es preferentemente $\frac{1}{2}$
20 atm.

8.- Una nanopartícula con morfología núcleo- coraza de magnetita –plata, estabilizadas en una matriz de quitosan obtenida por el proceso de la reivindicación 1.

25

RESUMEN

La presente invención se refiere a la preparación mediante co-precipitación con álcalis y reducción, en estado sólido, de nanopartículas con morfología núcleo-coraza de óxidos de hierro y plata en una matriz de quitosán, los materiales resultantes pueden ser desde sólidos grisáceos y opacos hasta rojizos transparentes, teniendo propiedades paramagnéticas o superparamagnéticas. Estas propiedades aunadas a la biocompatibilidad y biodegradabilidad del quitosán, permiten que además de los usos potenciales en electricidad y electrónica, puedan ser usados en aplicaciones medicas y biológicas.

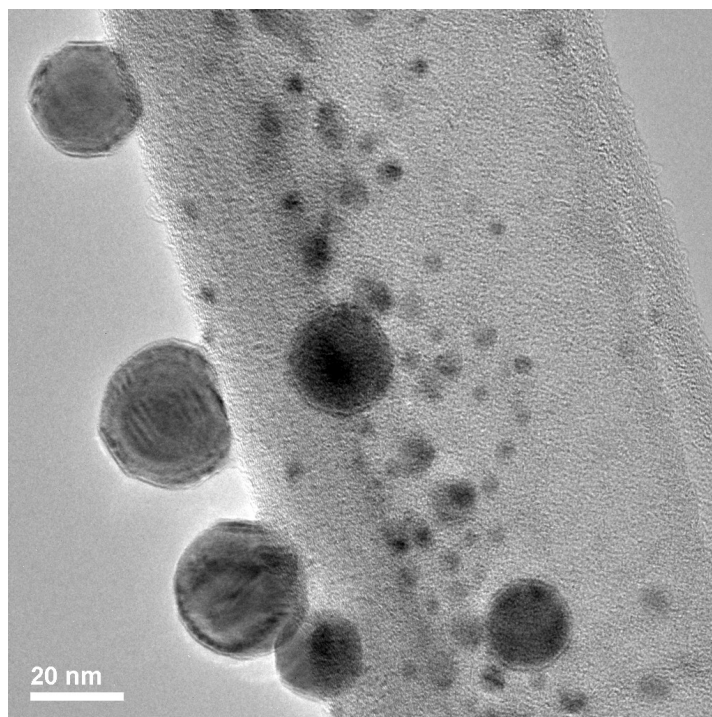


Figura 1

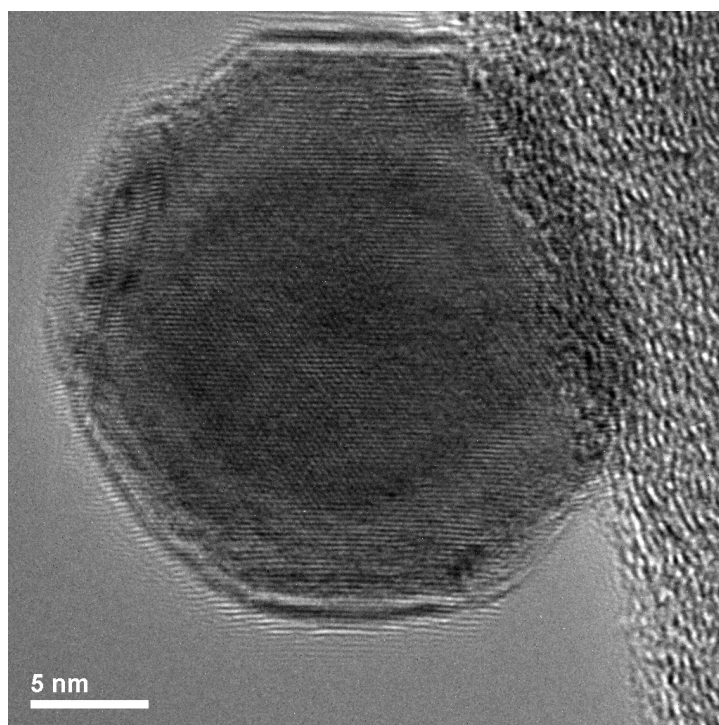


Figura 2

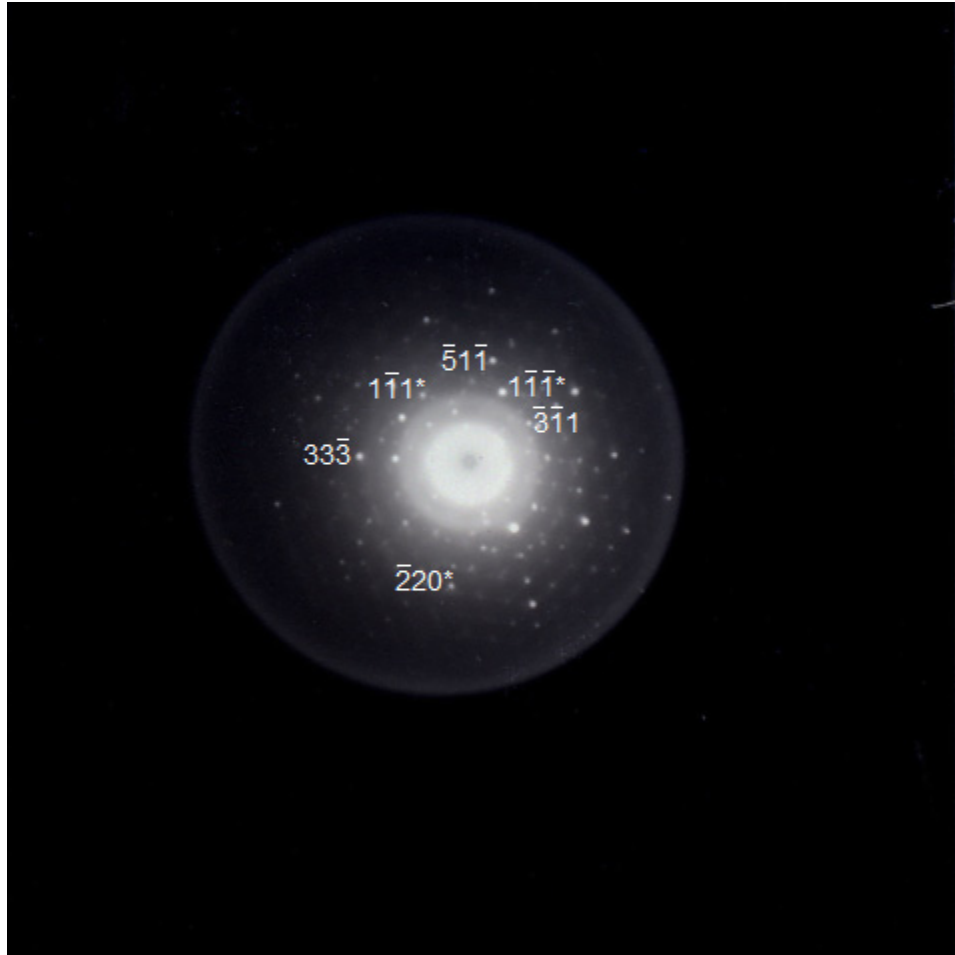


Figura 3

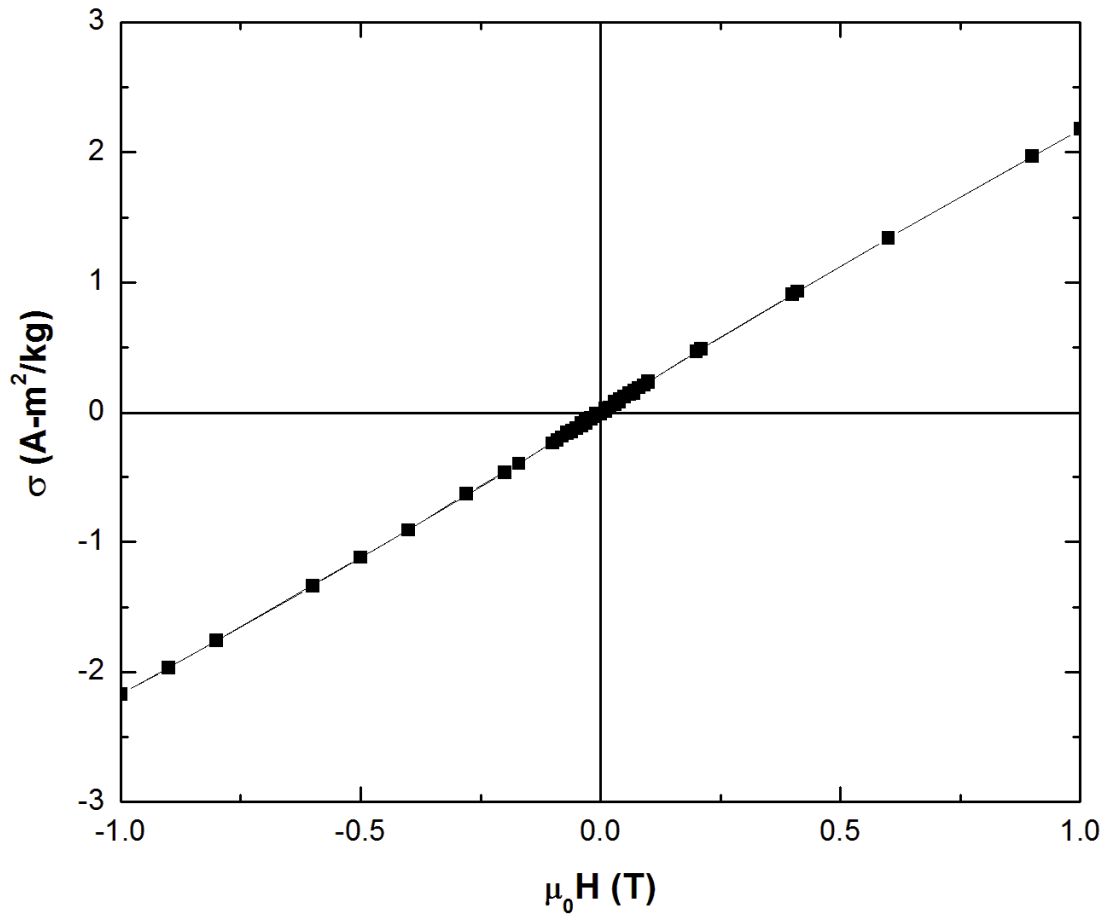


Figura 4

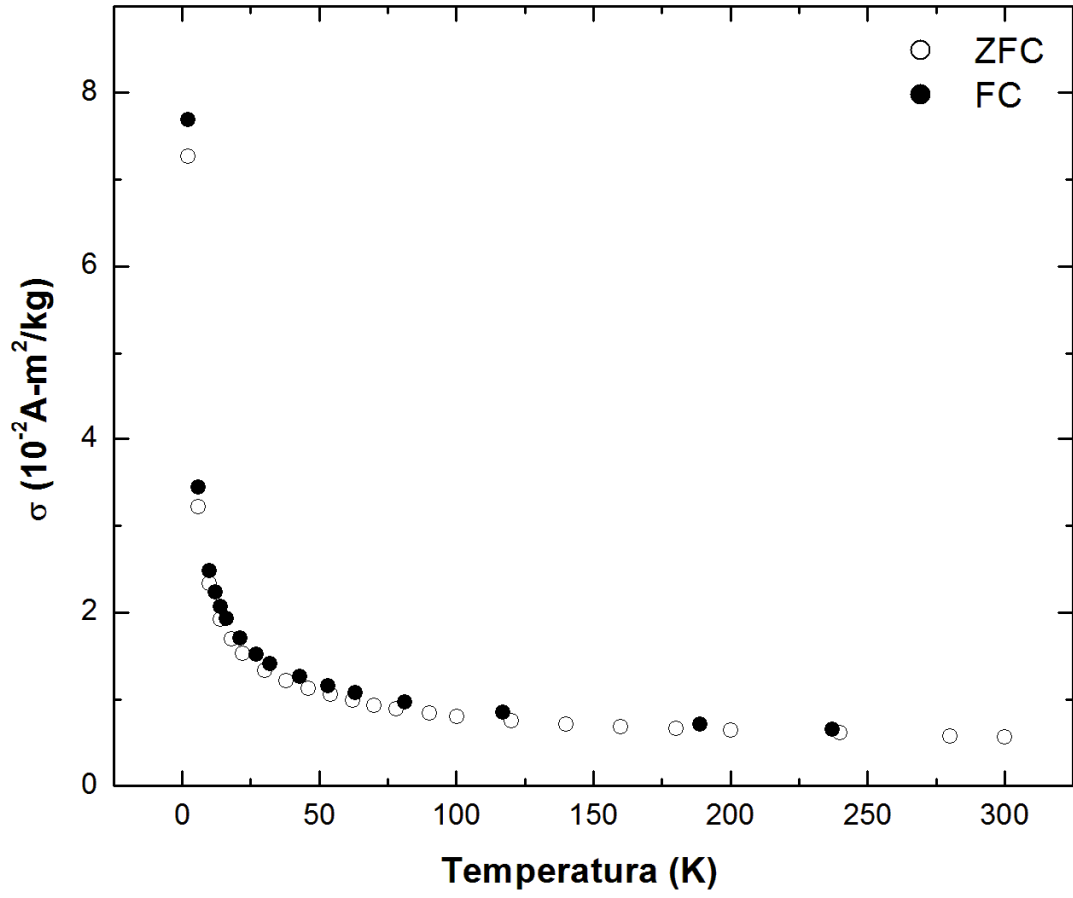


Figura 5



INSTITUTO MEXICANO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL
 Dirección Divisiva de Patentes

OFICINA REGIONAL DEL NORTE

Uso exclusivo del IMPI

Solicitud de Patente
 Solicitud de Registro de Modelo de Utilidad
 Solicitud de Registro de Diseño Industrial

Modelo Industrial Dibujo Industrial

Solicitud: MX/a/2007/006409
 Expediente: MX/a/2007/006409
 Fecha: 30/MAY/2007 Hora: 10:28
 Folio: MX/E/2007/032914 182325

No. de expediente

No. de folio de entrada

Fecha y hora de presentación



Antes de llenar la forma leer las consideraciones generales al reverso

I DATOS DEL (DE LOS) SOLICITANTE(S)

El solicitante es el inventor El solicitante es el causahabiente

1) Nombre (s): UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN
 2) Nacionalidad (es): MEXICANA
 3) Domicilio; calle, número, colonia y código postal: AV. UNIVERSIDAD AL NTE SIN TORRE DE RECTORÍA 4TO PISO, CD. UNIVERSITARIA, SAN NICOLAS DE LOS GARZA N.L. C.P. 66451
 Población, Estado y País: NUEVOLEÓN, MÉXICO
 4) Teléfono (clave): 83-29-40-21 5) Fax (clave): 83294021 EXT. 5099

II DATOS DEL (DE LOS) INVENTOR(ES)

6) Nombre (s): A) DR. VIRGILIO ÁNGEL GONZÁLEZ GONZÁLEZ, BJING. MARCO ANTONIO GARZA NAVARRO Y C) DR. MOISÉS HINOJOSA RIVERA
 7) Nacionalidad (es): A) MEXICANA, B) MEXICANA, C) MEXICANA
 8) Domicilio; calle, número, colonia y código postal: A) LAREDO No. 419 COL. MITRAS NORTE C.P. 64320, B) PRIVADA MANZANO No. 838 COL. LA HUERTA C.P. 67140, C) PASEO DE LAS PIEDRAS No. 803 COL. PASEO DE SAN MIGUEL C.P. 67112
 Población, Estado y País: A) MONTERREY, N.L., MÉXICO B) GUADALUPE, N.L. MÉXICO, C) GUADALUPE, N.L. MÉXICO
 9) Teléfono (clave): A) 83715138, B) 83375584, C) 83284020 EXT. 5736 10) Fax (clave):

III DATOS DEL (DE LOS) APODERADO(S)

11) Nombre (s): LIC. JAIME JAVIER GUTIÉRREZ ARGUELLES 12) R G P: DDAJ 10436
 13) Domicilio; calle, número, colonia y código postal: AV. UNIVERSIDAD AL NTE SIN TORRE DE RECTORÍA 4TO. PISO. CD. UNIVERSITARIA, SAN NICOLÁS DE LOS GARZA N.L. C.P. 66451
 Población, Estado y País: SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N.L., MÉXICO 14) Teléfono (clave): 83294021 15) Fax (clave): 83294021 EXT. 5099
 16) Personas Autorizadas para oír y recibir notificaciones: LIC. ISABEL ROSALINDA RANGEL AVALOS

17) Denominación o Título de la invención: "Precipitación de óxidos de hierro desde soluciones sólidas de quitosán para la obtención de nanocompuestos"

18) Fecha de divulgación previa
 Día Mes Año

19) Clasificación Internacional uso exclusivo del IMPI

20) Divisiva de la solicitud
 Número Figura jurídica

21) Fecha de presentación
 Día Mes Año

22) Prioridad Reclamada:
 País Día Mes Año No. de serie

Lista de verificación (uso interno)

No. Hojas		No. Hojas	
<input checked="" type="checkbox"/>	Comprobante de pago de la tarifa	<input checked="" type="checkbox"/>	Documento de cesión de derechos
<input checked="" type="checkbox"/>	Descripción y reivindicación (es) de la invención	<input type="checkbox"/>	Constancia de depósito de material biológico
<input checked="" type="checkbox"/>	Dibujo (s) en su caso	<input type="checkbox"/>	Documento (s) comprobatorio(s) de divulgación previa
<input checked="" type="checkbox"/>	Resumen de la descripción de la invención	<input type="checkbox"/>	Documento (s) de prioridad
<input checked="" type="checkbox"/>	Documento que acredita la personalidad del apoderado	<input type="checkbox"/>	Traducción
			TOTAL DE HOJAS

Observaciones:

Bajo protesta de decir verdad, manifiesto que los datos asentados en esta solicitud son ciertos.

LIC. JAIME JAVIER GUTIÉRREZ ARGUELLES SAN NICOLAS DE LOS GARZA N.L. MAYO 18 DE 2007

Certificado de acuse
de recibo registro(s):
MX/2007/032914

DIRECCION DIVISIONAL DE OFICINAS REGIONALES
OFICINA REGIONAL NORTE
COORDINACION DEPARTAMENTAL DE INVENCIONES Y SERVICIOS DE
INFORMACION TECNOLOGICA

Expediente de Patente de Invención Normal MX/a/2007/006409

Asunto: Resultado del Examen de Forma.

Monterrey, N.L., a 20 de junio de 2007

JAIME JAVIER GUTIERREZ ARGÜELLES

Apoderado de

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON.*

Av. Universidad al Nte. s/n, Torre de Rectoría 4to Piso

CD. Universitaria

66451, SAN NICOLAS DE LOS GARZA, Nuevo León

No. de Folio: 44025

RECIBI ORIGINAL

Nombre: I. C. y M. C. Isabel Rosalinda

Fecha: 16 Julio 2007

Firma: 

REF: Se da acuse de recibo a su Solicitud presentada el 30/05/2007.

Se tiene por satisfecho el examen de forma señalado por la Ley de la Propiedad Industrial y su Reglamento.

El suscrito firma el presente oficio con fundamento en los artículos 6º fracciones III, XI y XII y 7º bis 2 de la Ley de la Propiedad Industrial; 1º, 3º, 4º, 7º fracciones III, V, IX, XV y XVI, 8º fracciones I, II, III, IV y V, 11, 12 fracciones I, II, III, IV y VI del Reglamento del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 14/12/1999); 1º, 3º, 5º, 11 fracciones III, V, IX y XVI, 12 fracción II, 15, 16 fracciones I, II, III, IV y VI y 30 del Estatuto Orgánico del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (D.O.F. 27/12/1999); 1º, 2º y 5º inciso(s) e) y penúltimo párrafo del acuerdo que delega facultades en los Directores Generales Adjuntos, Directores Divisionales, Titulares de las Oficinas Regionales, Subdirectores Divisionales, Coordinadores Departamentales y otros subalternos del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial. (D.O.F. 15/12/99 y 04/02/2000) y artículo 4º del Acuerdo por el que se determinan la organización, funciones y circunscripción territorial de las Oficinas Regionales del IMPI (D.O.F. 07/04/2000).

ATENTAMENTE
LA COORDINADORA DEPARTAMENTAL


ING. ADRIANA RIVERA JIMENEZ

ARJ/SGPG/2007



MX/2007/44025

Precipitación de óxidos de hierro desde soluciones sólidas de quitosán para la obtención de nanocompuestos

OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a la preparación mediante precipitación, con álcalis, en estado
5 sólido, de nanopartículas de óxidos de hierro en una matriz de quitosán, los materiales
resultantes pueden ser desde sólidos grisáceos y opacos hasta rojizos transparentes, teniendo
propiedades ferrimagnéticas o superparamagnéticas. Estas propiedades aunadas a la
biocompatibilidad y biodegradabilidad del quitosán, permiten que además de los usos
potenciales en electricidad y electrónica, puedan ser usados en aplicaciones médicas y
10 biológicas.

ANTECEDENTES

Actualmente existen innumerables aplicaciones de los nanomateriales, orientados a áreas de
gran interés para la sociedad como: biomedicina, conservación del medio ambiente, ahorro de
la energía, sensores y actuadores diversos. Aunque existen diversos nanomateriales metálicos,
15 cerámicos y poliméricos que son utilizados como tales, los materiales compuestos (o
composites), son muy habituales, los hay formados entre cerámicos y polímeros [3], cerámicos
con cerámicos metales con polímeros y metales con cerámicos.

El quitosán [4], es un es un poli- β -aminosacárido biodegradable [5] y biocompatible, es
20 prácticamente amorfo y su estructura tiene capacidad de interactuar con diversos metales
para formar quelatos, entre ellos, se encuentra reportado la quelatación de [6-9] Cu II, Co II, Mn
II, Ni II, Cr VI, Pb II, Fe III, Pt I, Cd II y Hg II, reportando la interacción con el Fe II solo como una
adsorción [9,10], y no mediante enlaces de coordinación que es el caso de los otros metales.

Los óxidos de hierro son materiales cerámicos que tienen la fórmula química general Fe_xO_y , entre ellos destacan la magnetita (Fe_3O_4), la maghemita (γ - Fe_2O_3), y wüstita (FeO) los son semiconductores con propiedades magnéticas elevadas, lo que los hacen atractivos en aplicaciones diversas como: almacenamiento de datos, bocinas y actuadores en general, el
5 aprovechamiento de esta propiedad en nanomateriales se vuelve aún más atractiva.

La magnetita en forma nanoscópica tiene innumerables aplicaciones, se investiga su uso en el combate al cáncer debido a su interacción con radiofrecuencia, como material de contraste en resonancia magnético nuclear del organismo, en la purificación de efluentes [11], dispositivos relacionados con su magnetorresistencia, en la construcción de micro actuadores [12],
10 nanoroteros [13], como fluido geomagnético , e innumerables otras aplicaciones,

La síntesis de magnetita y otras ferritas (de fórmula MFe_2O_4 , donde M es un metal divalente), es posible hacerla por varios métodos, algunos de los cuales incluyen su obtención en forma de nanopartículas, entre estos métodos se pueden mencionar: Electrodeposición , co-
15 precipitación [14], precipitación-oxidación [11,15], depositación epitaxial , formación en microemulsión miscelar [1], reacciones de sol – gel [16], método de adsorción secuencial y biosíntesis utilizando bacterias magnetotácticas como la *Magnetospirillum magnetotacticum* .

Nanocompuestos polímero – cerámicos

20 En la literatura hay reportados innumerables materiales nanocompuestos entre materiales cerámicos como la magnetitas, entre ellos podemos mencionar: magnetita en poliestireno sulfonado en la obtención de nanoroteros [13], o usando este polímero como plantilla [11] para obtener tamaños de partícula de magnetita útiles para aplicaciones de separación por gradiente magnético; otros polímeros usados han sido: copolímeros en bloque de poli(óxido de
25 etileno)/poli(dimetil siloxano)/ poli(etiloxazolina) [14], polipirrol , poli (cloruro de alilamina) [17], metacrilato de metilo [18], poli (N- vinil caprolactama), poliestireno-divinilbenceno [19], poli (vinilpiriina) [20], poli (acrilato de terbutilo)-block-poli (acrilato de 2 hidroxietilo) , poli (monoester

maleico) [21], poli (óxido de polipropileno) y carboxi metil celulosa [15], en ninguno de estos reportes se ha propuesto la utilización del quitosán como matriz para la precipitación de nanopartículas de óxidos de hierro desde solución sólidas.

5 Algunas referencias se enumeran a continuación:

[1] Ch. Liu; A. J. Rondinone; Z. J. Zhang, "Synthesis of magnetic spinel ferrite CoFe_2O_4 nanoparticles from ferric salt and characterization of the size-dependent superparamagnetic properties", *Pure Appl. Chem.*, V72(1-2), pp. 37-45, (2000).

10 [2] X. Lia, Ch. Kotalb, "Synthesis and characterization of superparamagnetic $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles", *J. of Alloys and Compounds*, V349 pp. 264-268, (2003)

[3] L. E. Euliss; S. G. Grancharov; S. O'Brien ; T. J. Deming; G. D. Stucky; C. B. Murray; G. A. Held, "Cooperative Assembly of Magnetic Nanoparticles and Block Copolypeptides in Aqueous Media", *Nano Lett.*, V3(11), pp 1489-1493, (2003)

15 [4] "Chitin and chitosan." Edited by Gudmund Skjåk-Bræk, Thorleif Anathosen and Paul Sandfor. Ed. Elsevier Applied Science. London and New York (1989).

[5] L.D. Kaplan; J. Mayer; S. Lombarda; B. Willey; S. Arcidiacono, "Biodegradable polymers for material applications. Chitosan and pullulan". *Polym. Prep.* V30, p509 (1989).

[6] X. Yin; X. Zhang; Q. Lin; Y. Feng; W. Yu; Q. Zhang, "Metal-coordinating controlled oxidative degradation of chitosan and antioxidant activity of chitosan-metal complex", *Arkivoc*, V(ix), pp 66-78, (2004)

20

[7] R Schmuhl; H. M. Krieg; K Keizer, "Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies", *Water SA*, V27(1), pp 1-7, (2001)

[8] L. O. Franco; R. C. Maia; A. L. Porto; A. S. Messias; K. Fukushima; T.M. Campos Takaki, "Heavy Metal Biosorption by Chitin and Chitosan Isolated from *Cunninghamella Elegans* (IFM 46109)", *Brazilian Journal of Microbiology*, V35, pp 243-247, (2004)

25

[9] S. C. Bhatia; N. Ravi, "A Mössbauer Study of the Interaction of Chitosan and D-Glucosamine with Iron and Its Relevance to Other Metalloenzymes", *Biomacromolecules* V4, pp723-727, (2003)

- [10] A. Burke; E. Yilmazi; N. Hasirci, "Evaluation of Chitosan As a Potential Medical Iron (III) Ion Adsorbent", *Turk J Med Sci.*, V30, pp 341-348, **(2000)**
- [11] D. Rabelo; E. C. D. Lima; A. C. Reis; W. C. Nunes; M. A. Novak; V. K. Garg; A. C. Oliveira; P. C. Morais, "Preparation of Magnetite Nanoparticles in Mesoporous Copolymer Template",
5 *Nano Letters*, V1(2), pp105-108, **(2001)**
- [12] F. E. Osterloh; H. Hiramatsu; R. K. Dumas; K. Liu, "Fe₃O₄-LiMo₃Se₃ Nanoparticle Clusters as Superparamagnetic Nanocompasses", *Langmuir*, V21, pp 9709-9713, **(2005)**
- [13] E. del Barco; J. Asenjo; X. X. Zhang; R. Pieczynski; A. Julia; J. Tejada; R. F. Ziolo, "Free Rotation of Magnetic Nanoparticles in a Solid Matrix", *Chem. Mater.*, V13, pp 1487-1490, **(2001)**
- 10 [14] K.S. Wilson; L.A. Harris; J.D. Goff; J.S. Riffle; J.P. Dailey, "A Generalized Method For Magnetite Nanoparticle Steric Stabilization Utilizing Block Copolymers Containing Carboxylic Acids", *Eur. Cells and Mat.* V3(S2),pp 206-209, **(2002)**
- [15] S. Si; A. Kotal; T. K. Mandal; S. Giri; H. Nakamura; T. Kohara, "Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles in the Presence of Polyelectrolytes", *Chem. Mater.* V16, pp 3489-3496,
15 **(2004)**
- [16] Sh. Raksha; L. Subhalakshmi; S. Annapoorni; Sh. Parmanand; A. Inoue, "Composition dependent magnetic properties of iron oxide-polyaniline nanoclusters", *J. of App. Phys.*, V97(1), pp 014311-014311, **(2005)**.
- [17] D. G. Shchukin; I. L. Radtchenko; G. B. Sukhorukov; "Synthesis of Nanosized Magnetic
20 Ferrite Particles Inside Hollow Polyelectrolyte Capsules", *J. Phys. Chem. B*, V107, pp 86-90, **(2003)**
- [18] R. Betancourt-Galindo y O. S. Rodríguez-Fernández; E. M. Medina-Rodríguez, "Obtención de látex magnético mediante la técnica de polimerización en miniemulsión", *Superficies y Vacío* V17(1), pp37-40, (2004)
- 25 [19] P.C. Morais; V.K. Garg; A.C. Oliveira; R.B. Azevedo; D. Rabelo; E.C.D. Lima, "Synthesis And Characterization Of Magnetite Nanoparticles Embedded In Copolymer Microspheres", *Eur. Cells and Mat.*, V3(2), pp 173-175, **(2002)**

[20] R. Matsuno; K. Yamamoto; H. Otsuka; A. Takahara, "Polystyrene- and Poly(3-vinylpyridine)-Grafted Magnetite Nanoparticles Prepared through Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Radical Polymerization", *Macromolecules*, V37, pp 2203-2209, (2004)

[21] D. K. Lee; Y. S. Kang; Ch. S. Lee; P. Stroeve, "Structure and Characterization of Nanocomposite Langmuir-Blodgett Films of Poly(maleic monoester)/Fe₃O₄ Nanoparticle Complexes", *J. Phys. Chem. B*, V106, pp 7267-7271, (2002)

[22] A. Bocanegra-Diaz; N. D. S. Mohallem; R. D. Sinisterra, "Preparation of a Ferrofluid Using Cyclodextrin and Magnetite", *J. Braz. Chem. Soc.*, V14(6), pp936-941, (2003)

10

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

En la figura 1 se muestra el espectro de infrarrojo con transformadas de fourier mediante atenuación total reflejada (FTIR-ATR) del nanocompuesto, en ella se pueden apreciar todas las bandas que caracterizan al quitosán , siendo la banda ancha a números de onda bajos causada por los estiramientos Fe – O, la indicativa de la presencia de magnetita.

15

En la figura 2, se presenta un difractograma de rayos-X del nanocompuesto, indicando el halo amorfo del quitosán y los picos de las principales reflexiones de la magnetita.

20

La figura 3 presenta una fotografía al microscopio electrónico de transmisión de las partículas del compuesto en la cual se muestra las nanopartículas observadas, aquí se apreciar la magnetita de un diámetro aproximado de 10 nm.

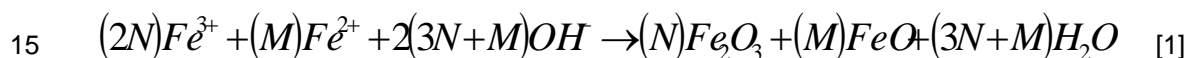
25

La figura 4 muestra el Lazo de histéresis magnética del nanocompuesto quitosán/magnetita 75/25, indicando un comportamiento superparamagnético.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención consiste en un método de preparación de nanopartículas de óxidos de hierro en matriz de quitosán, el método consiste en la precipitación con una base fuerte tales como el hidróxido de sodio, potasio o amonio, de los óxidos de hierro, a partir de soluciones
5 sólidas de cantidades estequiométricas de sales férricas y ferrosas en quitosán.

En primer término se disuelven en un ácido carboxílico el quitosán y las sales férricas y ferrosas en cantidades estequiométricas para obtener el óxido deseado y en cualquier composición
10 respecto al quitosán, desde trazas del óxido de hierro hasta trazas de quitosán. La disolución se evapora para formar una disolución sólida de las sales de hierro y el quitosán, una vez secas las películas se tratan con una disolución acuosa de un álcali, hasta que ocurra la siguiente reacción,



De donde para el cálculo de las relaciones estequiométricas se puede utilizar la siguiente tabla para sustituir los coeficientes N y M de la ecuación 1 según el óxido que se desee obtener.

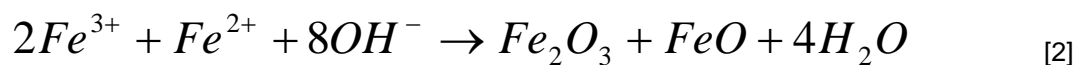
20 Tabla I. Valores de los coeficientes de la ecuación [1] según el óxido de hierro que se desee obtener

Coeficiente (Ec. 1)	Wüstita	Hematita	Magnetita
N	0	1	1
M	1	0	1

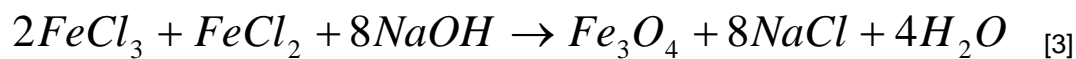
Las películas resultantes una vez lavadas con agua hasta lograr que el agua de lavado tenga un pH de 7, son opacas y grisáceas con partículas nanométricas del óxido sintetizado, la redisolución de las películas en el ácido produce nanosuspensiones coloreadas (café rojizo) y transparentes, de las que al volver a formar películas por evaporación, estas resultan
5 igualmente rojizas y transparentes, las cuales contienen nanopartículas del óxido de hierro, por lo que tienen propiedades magnéticas.

A manera de ejemplo se describe a continuación la preparación y caracterización de un gramo del material nanocompuesto magnetita en quitosán con una composición de 25 % de magnetita y 75 % de quitosán a partir de las sales: cloruro ferroso anhidro ($FeCl_2$) y cloruro férrico anhidro
10 ($FeCl_3$) utilizando ácido fórmico como disolvente e hidróxido de sodio como álcali.

Se disuelven a temperatura ambiente 0.75 g de quitosán en el ácido fórmico, por separado se prepara una disolución en la mínima cantidad de ácido fórmico, de las sales férrica y ferrosa en cantidades necesarias para obtener 0.25 g de magnetita, para calcularlo se substituyen los
15 valores de N y M mostrados en la última columna de la tabla I en la ecuación 1, obteniéndose la ecuación 2:



Que considerando que los óxidos del lado derecho de la ecuación se forman como un solo
20 óxido de fórmula Fe_3O_4 conocido como magnetita y que las sales de hierro son los respectivos cloruros, la ecuación 2 se convierte en:



Así para obtener 0.25 g de Fe_3O_4 , es necesario 0.35028g de $FeCl_3$ y 0.13686g de $FeCl_2$, los
25 cuales se disuelven en la mínima cantidad de ácido fórmico. Esta disolución se vacía en la

disolución de quitosán previamente preparada y se agita para su homogenización, hasta lograr una disolución homogénea.

La disolución resultante se vierte en un recipiente hecho de un material inerte al disolvente. En este ejemplo, las dimensiones del recipiente pueden variar, lo que determinará el espesor de la película que se formará por evaporación del disolvente a una temperatura por debajo de la temperatura de ebullición del disolvente, preferentemente a 30 °C.

Por separado se prepara una solución de al menos 8 moles de NaOH, que en este caso corresponde a 0.3455g de NaOH en una cantidad de agua que cubra toda la superficie de la película formada. Esta disolución se vacía sobre la película de quitosán conteniendo los cloruros de hierro y se mantiene la película en este baño durante un tiempo que puede variar según el espesor de la película. En seguida se decanta la disolución de hidróxido de sodio y la película se neutraliza lavando hasta que el agua de lavado mantenga un pH de 7.

15

Como resultado se obtiene una película opaca y grisácea de matriz de quitosán con magnetita de propiedades superparamagnéticas. A esta película se le puede agregar ácido fórmico hasta formar una nanosuspensión rojiza y transparente, que al evaporar de nuevo el disolvente, resulta en una película café rojiza transparente con propiedades magnéticas.

20

La presencia de magnetita se ratifica con el difractograma de rayos-X (Fig. 2), donde se aprecia tanto el halo amorfo del quitosán centrado en aproximadamente $2\theta = 25$, así como los picos de la magnetita, para los cuales se indican los planos cristalinos responsables de dichas reflexiones.

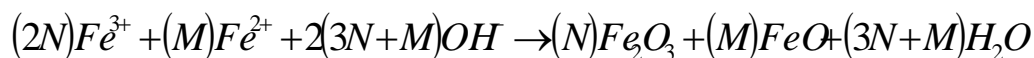
25

Del ancho de los picos de la magnetita se puede calcular el tamaño de los dominios cristalinos mediante la conocida ecuación de Debye-Scherrer [18], que de acuerdo a la Fig. 2 y utilizando el pico de la reflexión 311 resulta ser de un diámetro medio de: $d = 10$ nm.

REIVINDICACIONES

Habiendo descrito suficiente mi invención, considero como una novedad y por lo tanto reclamo como de mi exclusiva propiedad, lo contenido en las siguientes cláusulas:

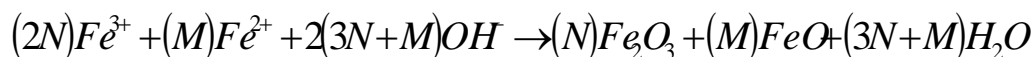
- 5 1.- Procedimiento de obtención de materiales compuestos de nanopartículas de óxidos de hierro del tipo Wüstita, Hematita, Magnetita y sus mezclas, en matriz de quitosán caracterizado por que la precipitación con álcalis a partir de sales de hierro, esto a través de tres disoluciones, la primera mediante la disolución de quitosán en un disolvente de un ácido carboxílico, la segunda una disolución de sales de hierro en un ácido carboxílico y la tercera una disolución de un álcali en agua, una vez mezcladas las 2 primeras disoluciones mencionadas, se vierte sobre ella la tercera o bien se vacía en un recipiente de material inerte y se deja secar hasta la formación de una película a la cual se le vierte la tercer disolución, en ambos casos se obtiene el primer material magnético ya sea en forma de polvo o de película, el polvo se separa y este o la película se lava con agua hasta alcanzar pH 7 y secando el material magnético resultante.
- 10
- 15 Utilizando cualquier presentación del material magnético, se re-disuelve en ácido carboxílico, y esta disolución se vierte nuevamente en el recipiente de material inerte, donde se evapora el disolvente para formar una nueva película de material magnético transparente, el cual se purifica con agua hasta alcanzar un pH 7 y se seca.
- 20 2.- Procedimiento de obtención de compuestos, de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado por que la preparación de una disolución de quitosán en un disolvente de ácido carboxílicos a una concentración de entre 0.5 y 10 % en peso a volumen.
- 25 3.- Procedimiento de obtención de compuestos, de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado por que la preparación de una disolución de sales de hierro II y hierro III, en la mínima cantidad ya sea de ácido fórmico o ácido acéticos, con una relación de número de moles calculada de acuerdo a la siguiente reacción.



Y de acuerdo a la relación que se presenta en la tabla siguiente, de acuerdo a los óxidos que se deseen obtener.

Coeficiente (Ec. 1)	Wüstita	Hematita	Magnetita
N	0	1	1
M	1	0	1

- 5 4.- Procedimiento de obtención de compuestos, de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado por que la preparación de una disolución en agua, de número de moles del álcali calculado mediante la reacción siguiente:



- 10 Los óxidos que se deseen obtener, más un exceso del álcali que puede ir desde 0.01% hasta 50 % con respecto a la cantidad estequiométrica del álcali.

- 5 - Procedimiento de obtención de compuestos, de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado por que consiste en una mezcla con la disolución de sales de hierro, en proporciones que pueden ir desde una gota de la disolución de quitosán en el total de la disolución de sales de
15 hierro hasta una gota de la disolución de las sales de hierro en la totalidad de la disolución de quitosán, la mezcla se agita hasta su disolución.

- 6 - Procedimiento de obtención de compuestos, de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado por que consiste en verter la disolución de quitosán y sales de hierro en un recipiente bajo y de
20 fondo plano, de un material inerte a los ácidos fórmico y acético, al quitosán, las sales de hierro II y III y a los álcalis, como lo puede ser el polietileno y el vidrio, dejándola secar hasta peso constante a una temperatura por debajo de la temperatura de ebullición del disolvente, formándose así una película de quitosán conteniendo las sales de hierro II y hierro III.

7 - Procedimiento de obtención de compuestos, de acuerdo a la reivindicación 1 caracterizado por que en la película formada se le añade la disolución de álcali a la disolución de agua dejándola así por un período de entre unos segundos hasta 24 horas, obteniendo así una
5 película opaca.

8 - Procedimiento de obtención de compuestos, de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado por que consiste en lavar la película formada con agua destilada hasta lograr que el agua de lavado alcance un pH cercano a 7 y constante.
10

9 - Procedimiento de obtención de compuestos, de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado por que la película lavada es secada a cierta temperatura hasta obtener un peso constante, resultando en una película opaca, neutra y de propiedades magnéticas, paramagnéticas o superparamagnéticas, de lazo de histéresis magnético suave o duro, dependiendo del óxido de
15 hierro sintetizado.

10 - Procedimiento de obtención de compuestos, de acuerdo a la reivindicación 1 caracterizado por que la película formada se disuelve en la mínima cantidad de disolvente que puede ser un ácido carboxílico obteniendo así suspensiones transparentes de quitosán y los óxidos de hierro
20 en el disolvente.

11 - Procedimiento de obtención de compuestos, de acuerdo a la reivindicación 1 caracterizado por que la disolución se vierte en un recipiente de fondo plano de un material inerte a los ácidos carboxílicos, al quitosán, las sales de hierro II y III y a los álcalis, como lo puede ser el
25 polietileno y el vidrio, dejándola secar hasta peso constante a una temperatura de ebullición del disolvente, formándose así una película transparente de quitosán conteniendo el o los óxidos de hierro sintetizados

12 - Procedimiento de obtención de compuestos, de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado por que consiste en lavar la película formada con agua hasta lograr que el agua de lavado alcance un pH cercano a 7 y constante.

5

13 - Procedimiento de obtención de compuestos, de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado por que la película lavada es secada hasta obtener peso constante, resultando en una película transparente, neutra y de propiedades magnéticas, paramagnéticas o superparamagnéticas, de lazo de histéresis magnético suave o duro, dependiendo del óxido de hierro sintetizado.

10

RESUMEN

La presente invención se refiere a la preparación mediante precipitación, con álcalis, en estado sólido, de nanopartículas de óxidos de hierro en una matriz de quitosán, los materiales
5 resultantes pueden ser desde sólidos grisáceos y opacos hasta rojizos transparentes, teniendo propiedades ferrimagnéticas o superparamagnéticas. Estas propiedades aunadas a la biocompatibilidad y biodegradabilidad del quitosán, permiten que además de los usos potenciales en electricidad y electrónica, puedan ser usados en aplicaciones medicas y biológicas.

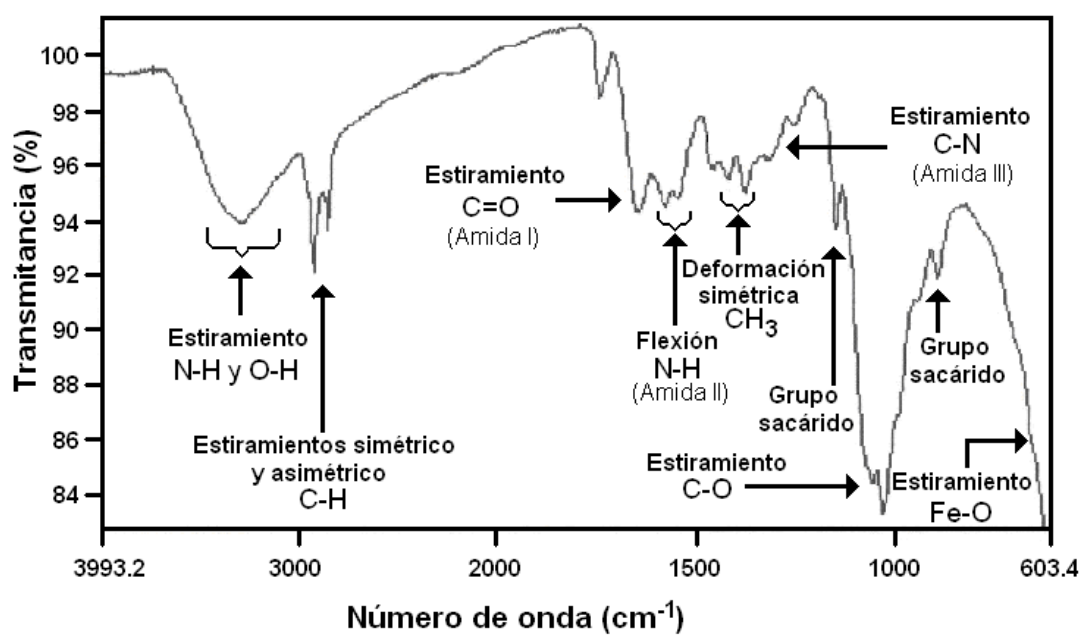


FIGURA 1

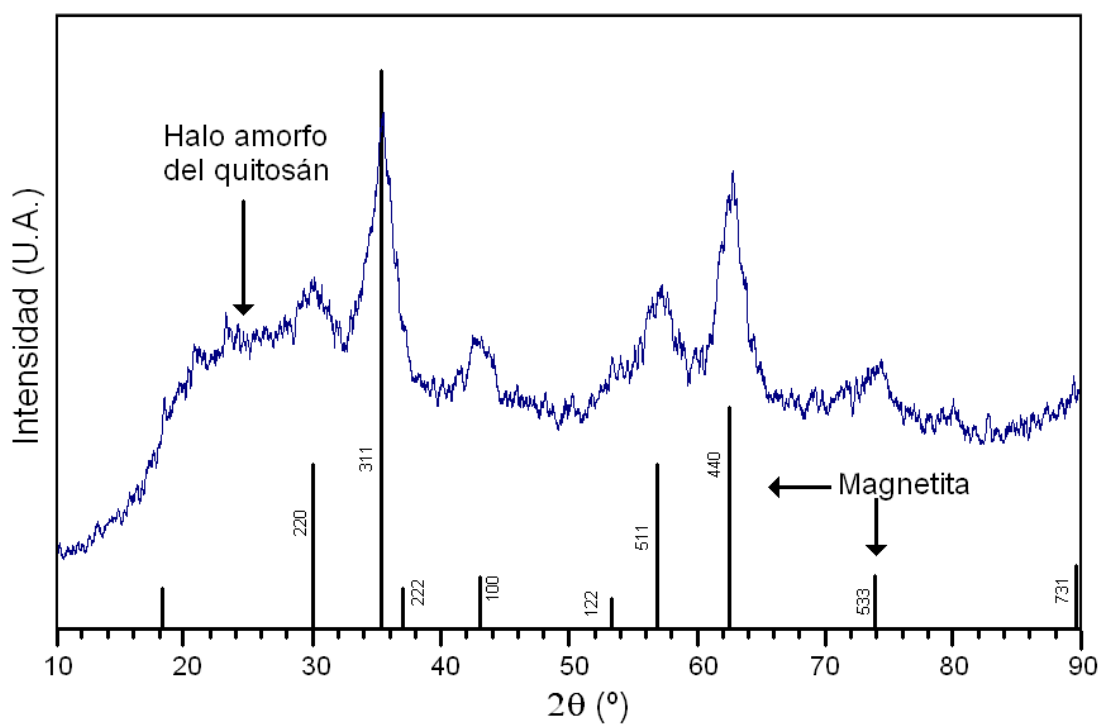


FIGURA 2

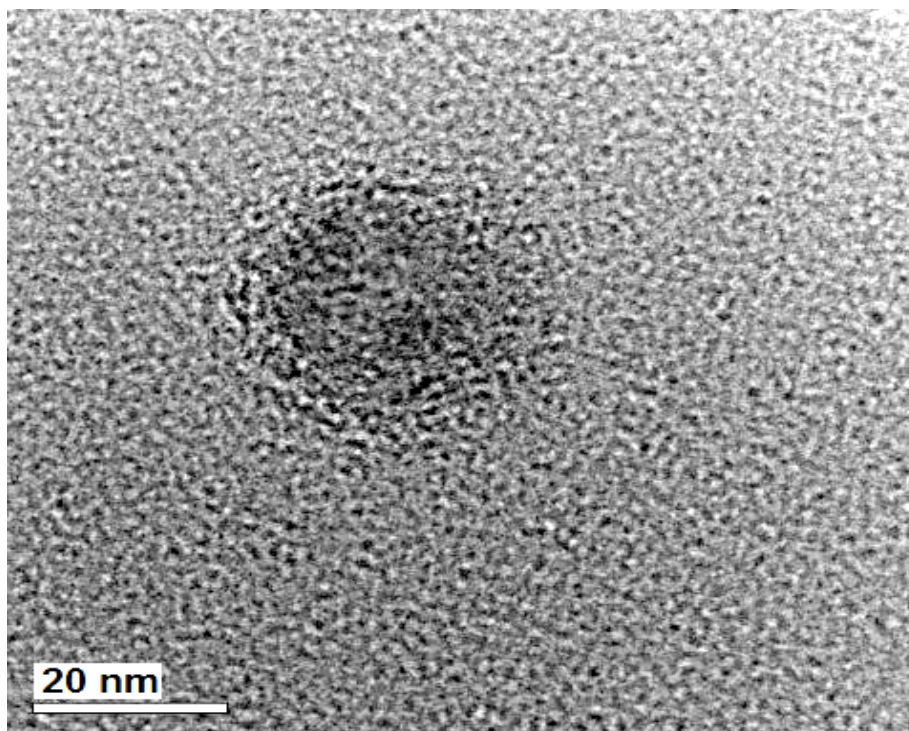


FIGURA 3

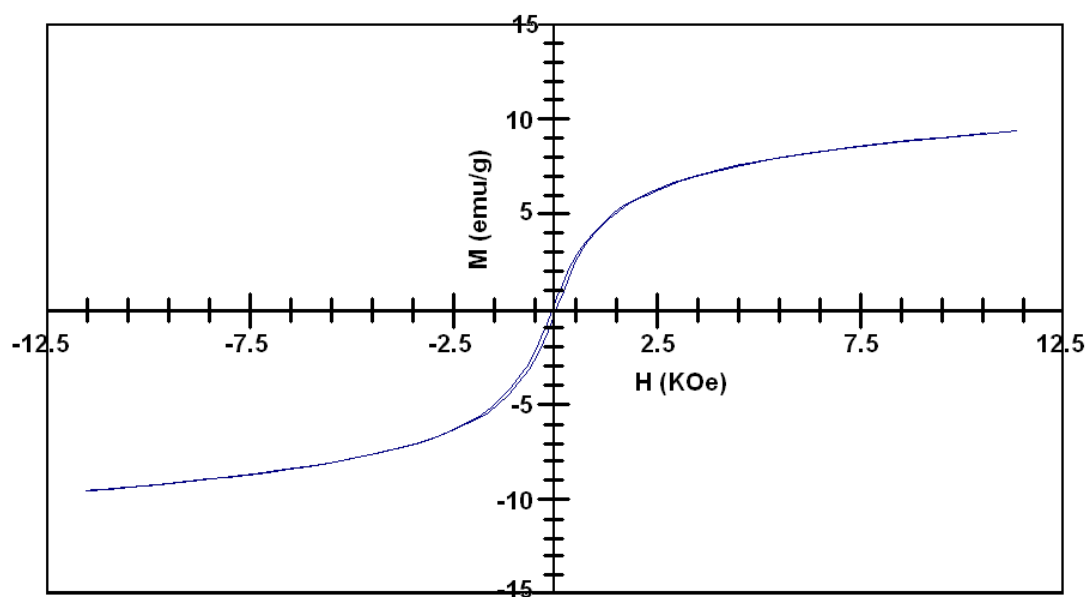


FIGURA 4