

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



**DESARROLLO DE MATERIALES HÍBRIDOS  
NANOESTRUCTURADOS: CMC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

POR

JOEL BALDEMAR ORTIZ MENDOZA

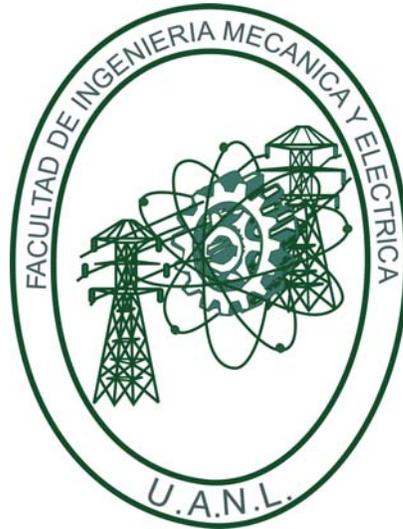
TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

DICIEMBRE 2011

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



**DESARROLLO DE MATERIALES HÍBRIDOS  
NANOESTRUCTURADOS: CMC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

POR

JOEL BALDEMAR ORTIZ MENDOZA

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

DICIEMBRE 2011

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INENIGERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la tesis **Desarrollo de materiales híbridos nanoestructurados: CMC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** realizada por el alumno **Joel Baldemar Ortiz Mendoza** con número de matrícula **1240652** sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

Comité de tesis

---

Director de Tesis

Dr. Marco Antonio Garza Navarro

---

Revisor

Dr. Domingo Ixcoatl  
García Gutiérrez

---

Revisor

Dra. Verónica  
Corral Flores

---

Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera  
División de Estudios de Posgrado

A Dios.

A mis padres Joel Ortiz Rivera y Magdalena Mendoza Mendoza que desde siempre me han inspirado e impulsado con su sabiduría, respeto y amor en cada etapa de mi vida.

A mis hermanas Edna Karina Ortiz Mendoza y Carmen Alejandra Ortiz Mendoza por su gran apoyo brindado.

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Marco Antonio Garza Navarro por sus importantes aportaciones en esta tesis y ayuda hacia mi persona.

Al Dr. Domingo Ixcoatl García Gutiérrez y al Dr. Alejandro Torres Castro por su apoyo en la parte de caracterización y capacitación. A la Dra. Verónica Corral Flores por sus observaciones en la parte de discusión y revisión de este trabajo.

Al Dr. Carlos Javier Lizcano Zulaica ya que fue un gran apoyo el suyo desde que inicié mis estudios de posgrado.

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

A mis profesores, el Dr. Arturo Juárez Hernández, Dr. Hugo Guajardo, Dr. Alberto Pérez Unzueta, Dr. Rafael Colás Ortiz, Dr. Ubaldo Ortiz Mendez, Dr. Tushar Kanti Das Roy, Dra. Bindu Krishnan, Dr. Edgar Omar García Sánchez, Dra. Maribel de la Garza Garza, Dr. Enrique López, Dr. Edgar Reyes Melo, Dr. Virgilio González González y el Dr. Ignacio Álvarez Elcoro.

A mis compañeros del PDIM que mucho aprendí de ellos a lo largo de una de las más importantes etapas formativas. A Pedro Páramo, Arturo Salinas, Esaú, Cirilo, Azael Torres Garza, Dago Silva, Dani Aguirre, Roberto Benavides, Edith Luévano Hipólito, Edgar Santillán, Edith "Petite" Hernández, Eduardo Valverde Reyes, Grisel García, Raúl Ernesto Ornelas Acosta, Karina Cabriales, Karla López, Luis Ángel Barboza, Luis Arturo Reyes, Margarita Navarrete, Mario Alberto Bello Gómez, Mónica Balboa, Nubia Esther Torres Martínez, Nestor Omar Villalón, Osiel Lucas Flores, Edgar Gauna, Paola Gómez, Reynaldo Esquivel, Rebeca Morales, Victoria Gutiérrez y Jorge Alejandro Torres Flores.

Por otra parte a Edgar Ivan Díaz Tolentino, Luciano Augusto Gerling Garza, Assael Torres Salinas, Leonel Alejandro Noyola Soto, Cesar Alberto Muñoz Nagao, Emanuel de Dios Beltrán, Fernando Monrreal, Eleazar Cruz Guzmán, Germán Alfredo Pacheco, Héctor Hiram Flores Torres, José Obedt Figueroa Cavazos, Román Vázquez, Santiago Álvarez Gómez, Vinicio Serment Moreno, Sergio Serment Moreno, Manuel Villarreal y Armando Martínez.

Y a las personas que no mencioné anteriormente por razones de tiempo.

# ÍNDICE

RESUMEN .....	1
INTRODUCCION GENERAL.....	3
CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES.....	5
1.1. Introducción .....	5
1.2. Materiales magnéticos.....	6
1.3. El magnetismo en nanoestructuras .....	8
1.3.1. Las partículas mono-dominio y el superparamagnetismo.....	9
1.3.2. Efectos superficiales e interacciones entre partículas.....	11
1.4. Síntesis de materiales magnéticos nanoestructurados .....	13
1.4.1. Síntesis de nanopartículas de ferritas espinela .....	13
1.4.2. Síntesis de materiales híbridos nanoestructurados.....	14
1.5. Funcionalidad de los materiales magnéticos nanoestructurados .....	15
1.6. Especies bajo estudio .....	17
1.6.1. Las ferritas espinela .....	17
1.6.2. La carboximetil-celulosa .....	22
1.7. Desarrollo de materiales híbridos nanoestructurados: CMC/CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	24
CAPÍTULO 2: METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	26
2.1. Introducción .....	26
2.2. Experimentación .....	27
2.2.1. Reactivos utilizados.....	27
2.2.2. Preparación de disoluciones precursoras .....	27
2.2.3. Composición de los materiales híbridos nanoestructurados .....	30
2.2.4. Procedimiento experimental .....	30

2.3. Caracterización de materiales híbridos nanoestructurados .....	34
2.3.1. Microscopia electrónica de transmisión .....	34
2.3.2. Espectroscopia de infrarrojo .....	35
2.3.3. Mediciones magnéticas estáticas .....	35
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	36
3.1. Introducción .....	36
3.1. Características morfológicas y cristalinas .....	36
3.2. Interacciones de grupos radicales y funcionales .....	49
3.3. Características magnéticas.....	59
CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	68
4.1. Conclusiones .....	68
4.2. Recomendaciones .....	70
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	71
ÍNDICE DE PIES DE FIGURA.....	79
INDICE DE TABLAS .....	83

## RESUMEN

En el presente trabajo se reporta el desarrollo de materiales híbridos nanoestructurados (MHN) basados en nanopartículas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) y el biopolímero carboximetil-celulosa (CMC), obtenidos por medio de la hidrólisis, *in situ*, de sales de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (con una razón molar de Fe:Co de 2:1) a partir de la descomposición térmica de la urea, disoluciones acuosas de dicho polímero y del surfactante catiónico bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB).

A partir de su síntesis y caracterización, mediante técnicas como microscopía electrónica de transmisión (MET), espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y mediciones magnéticas estáticas, se demostró que, mediante el uso del biopolímero CMC, como matriz para síntesis *in situ* de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , es posible la preparación de materiales híbridos nanoestructurados con propiedades magnéticas y morfología idóneas para su potencial aplicación en campos tecnológicos como la medicina.

De los resultados obtenidos de MET se observó que la estructura cristalina de las nanopartículas sintetizadas corresponde con la reportada para la estructura espinela inversa de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Asimismo, mostró que dichas nanopartículas poseen una morfología cuasi-esférica y tamaños de entre 2 y 18 nm, siendo esto dependiente de la concentración de surfactante y de sales inorgánicas en la reacción. Más aún, se determinó que la variación de su tamaño está asociada a la manera en que éstas se encuentran estabilizadas, lo cual puede ocurrir por mecanismos de tipo estérico, cuando las nanopartículas se encuentran embebidas en agregados de cadenas de CMC, de morfologías diversas y tamaños de entre 50 y 250 nm, o de tipo electro-estérica, cuando las

nanopartículas se encuentran estabilizadas fuera de los agregados gracias a la adsorción de cadenas de surfactante en su superficie.

Este fenómeno fue elucidado a través de la caracterización de los MHN por la técnica de espectroscopia de infrarrojo, a partir de la cual fue posible establecer que, a medida que la reacción de síntesis tiene lugar a más altos contenidos de sales inorgánicas en la disolución precursora, la interacción entre los cationes  $\text{CTA}^+$  del surfactante y los radicales  $-\text{COO}^-$  de la CMC puede verse superada por la afinidad entre estos últimos y los cationes metálicos, logrando, solo bajo ciertas circunstancias, la formación de agregados de CMC en donde nuclean y se embeben nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Finalmente, se observó que, debido a su tamaño y la naturaleza de su estabilización, la respuesta magnética de las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  se encuentra dirigida, además de sus características anisotrópicas intrínsecas, por contribuciones relativas al acoplamiento entre el momento magnético de cationes superficiales y el de los que componen su núcleo (acoplamiento núcleo/superficie), así como a las debidas a interacciones de intercambio entre nanopartículas en cercano contacto.

## INTRODUCCION GENERAL

El empleo de nanotecnología ha ayudado en gran medida a mejorar nuestra calidad de vida, optimizando diversos procesos con un enfoque a escala nanométrica. Con esto, un sin número de aplicaciones de la nanotecnología ha crecido en los últimos años debido a su versatilidad en diversos campos de la ciencia, tales como la medicina, con el desarrollo de dispositivos terapéuticos y de diagnóstico, la industria informática, con el almacenamiento de información, o la industria alimenticia, con el envasado de alimentos perecederos, por mencionar algunos.

Dentro del campo de la medicina se encuentra reportado el desarrollo de nanoestructuras y materiales híbridos nanoestructurados con potenciales aplicaciones como vehículos de entrega localizada de medicamentos, bioseparación o hipertermia localizada. Más aún, se documenta que los materiales desarrollados para entrega localizada de fármacos han sido creados a partir de la síntesis de óxidos metálicos y polímeros inteligentes de los que la liberación de medicamento se debe a una respuesta a los cambios de temperatura o pH.

Sin embargo, para su aplicación en alguno de estos campos tecnológicos, es importante tener en cuenta el control sobre las propiedades magnéticas de dichos materiales híbridos. En este sentido es deseable que este tipo de materiales magnéticos exhiban propiedades acordes con las denominadas partículas monodominio, como el superparamagnetismo, mismo que es altamente dependiente del tamaño de partícula, dispersión y morfología.

En virtud de ello se han sugerido diversas rutas para la preparación de materiales híbridos basados en nanopartículas de óxidos magnéticos, tales

como las ferritas espinela, y matrices orgánicas como el alcohol polivinílico, poliestireno, poli-propileno, óxido de carbamoil fosfina (CMPO), tributilfosfato (TBP) y quitosán, a partir de metodologías químicas como lo es, por ejemplo, la co-precipitación. De igual manera, y para este fin, se ha planteado la síntesis de este tipo de materiales por medios como la hidrólisis de sales inorgánicas, a partir de la descomposición térmica de compuestos como la urea, en presencia de biopolímeros tales como el alginato de sodio y el dextran.

De manera adicional, se ha planteado en la literatura especializada, el uso de polímeros como la carboximetil-celulosa, en virtud de su capacidad para estabilizar y controlar la dispersión de nanopartículas de óxidos metálicos, a partir de la formación de complejos de coordinación o incluso enlaces químicos entre cationes de metales de transición. Más aún, gracias a su carácter polielectrolítico, es factible, incluso, la obtención de dispersiones coloidales de agregados de moléculas de este polímero utilizando surfactantes catiónicos.

En consideración de lo anterior, en el presente trabajo de tesis se presenta una nueva metodología para el desarrollo de materiales híbridos nanoestructurados basados en nanopartículas de la ferritas espinelas, como la ferrita de cobalto, estabilizadas en una matriz de carboximetil-celulosa, por medio de la hidrólisis de sales inorgánicas en disoluciones acuosas de dicho polímero y el surfactante catiónico bromuro de cetiltrimetilamonio.

# **CAPITULO 1.**

## **ANTECEDENTES**

### ***1.1. Introducción***

El presente capítulo tiene como finalidad exponer los antecedentes que fundamentan y motivan el desarrollo del presente trabajo de tesis. Primeramente se describirán las características magnéticas de los materiales convencionales para después compararlas con las mostradas por los materiales nanoestructurados, considerando, para ello, algunos modelos reportados para la descripción del origen de dicha desviación. Posteriormente se abordará la descripción de algunas de las metodologías empleadas comúnmente para el desarrollo de nanoestructuras y materiales híbridos nanoestructurados (MHN) entre nanopartículas de óxidos espinela y matrices orgánicas e inorgánicas. Asimismo, se describirán las potenciales aplicaciones de este tipo de materiales en el desarrollo de nuevas tecnologías en campos como el de la medicina. A continuación, se expondrán las propiedades físicas y químicas que posicionan a las especies bajo estudio como candidatos idóneos en el desarrollo de materiales híbridos nanoestructurados con características deseables para el desarrollo de nuevas tecnologías aplicables en campos de la ciencia como la medicina terapéutica y de diagnóstico. Finalmente se planteará la hipótesis sobre la cual se sustenta el desarrollo de este trabajo de investigación.

## **1.2. Materiales magnéticos**

Los materiales en general son capaces de presentar respuestas muy variadas ante un estímulo magnético, dependiendo de su composición, estructura, forma y tamaño. La respuesta de los materiales a un estímulo magnético puede clasificarse de manera muy general como magnetismo de alta temperatura y magnetismo de baja temperatura. Dicha clasificación toma como principal consideración el grado de ordenamiento con que las entidades denominadas momentos magnéticos son capaces de responder a un campo magnético externo [1,2].

Desde el punto de vista clásico, el momento magnético de un átomo o ion se asocia a la vibración de los electrones orbitando el núcleo y a su espín, y dependiendo del grado de correlación entre ambos fenómenos, dichos momentos pueden producir un efecto macroscópico medible. No obstante, ya que el ordenamiento de los momentos magnéticos, vía su interacción, debe conducir a la disminución en la entropía del material, el equilibrio termodinámico del sistema solo puede alcanzarse por debajo de cierta temperatura, requiriéndose, además, una contribución energética que tienda a disminuir su ordenamiento. Teniendo esto en cuenta, cuando el ordenamiento entre los momentos magnéticos no es termodinámicamente favorable y ocurre únicamente en presencia de un estímulo magnético externo, la respuesta del material puede clasificarse como magnetismo de alta temperatura. Los materiales que exhiben este tipo de comportamiento son denominados diamagnéticos y paramagnéticos [1,2].

Por un lado, los materiales diamagnéticos no poseen un momento magnético permanente, ya que debido a la naturaleza de su estructura molecular no poseen electrones desapareados. No obstante, ante un estímulo magnético es posible inducir un momento magnético neto, mismo que estará dirigido en

sentido contrario al del campo que lo induce. Este fenómeno puede describirse de manera muy general haciendo una analogía entre la órbita electrónica y una espira de corriente a la cual le es acercado un imán. Como es bien sabido, el campo magnético ejercido sobre la espira inducirá una corriente en virtud de que los electrones en ésta son acelerados y desacelerados de forma desigual. En su caso, los electrones que orbitan los núcleos atómicos serán también perturbados, lo cual se manifestará en una variación en la magnitud de su momento angular mecánico, y cuya magnitud dependerá del potencial en el cual vibran. De esta manera, es posible inducir un momento magnético neto, que en comparación al observado en otros materiales magnéticos es sumamente pequeño [3].

Por su parte, el paramagnetismo puede atribuirse a la existencia de espines desapareados en la estructura electrónica de los materiales. No obstante, si consideramos la aproximación semi-clásica de Langevin, en dichos sólidos la interacción entre los momentos magnéticos atómicos es superada en gran medida por la energía térmica del entorno, por lo cual su orientación es más bien dirigida por la temperatura. Sin embargo, si se encuentran en presencia de un estímulo magnético externo, los momentos magnéticos son capaces de responder alineándose en la dirección impuesta por el campo. La manera en que puede describirse la dependencia de la temperatura de muchos materiales paramagnéticos es a través de la ley de Curie, la cual establece que su susceptibilidad magnética es [3]:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (1)$$

donde C es la constante de Curie. No obstante, una manera más general de describir esta relación para un buen número de sustancias es la ley de Curie-Weiss [3]:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (2)$$

donde  $\theta$  es una constante con las mismas dimensiones de la temperatura y que puede tener valores positivos y negativos.

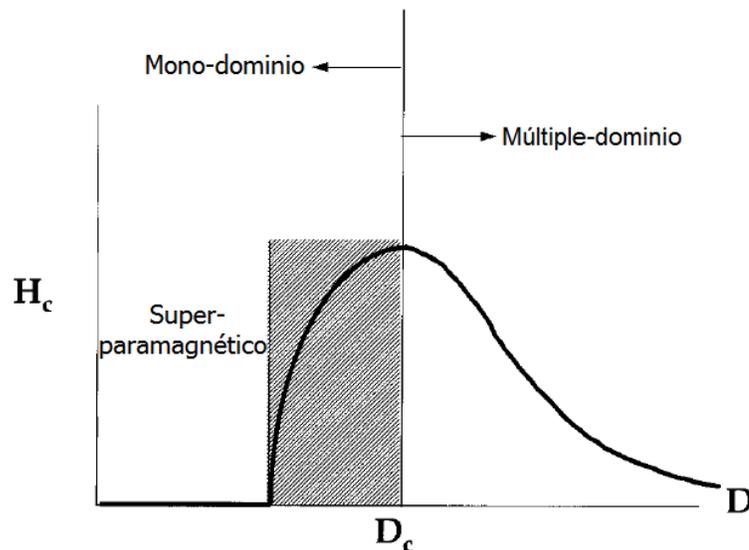
Finalmente, el magnetismo a baja temperatura es referido a la respuesta que algunos materiales exhiben por debajo de su correspondiente temperatura crítica (ej. temperatura de Curie,  $T_C$ ) en donde el ordenamiento de los momentos magnéticos es energéticamente favorable aún en ausencia de un campo magnético externo. Este ordenamiento ocurre debido a la interacción de intercambio entre momentos magnéticos vecinos, la cual tiende a alinearlos de manera paralela o antiparalela entre sí. Dependiendo de cómo es que dicho intercambio acopla a los momentos entre sí, los materiales magnéticos pueden ser clasificados como: ferromagnéticos (FM), cuando el acoplamiento entre momentos magnéticos es paralelo, antiferromagnéticos (AFM) cuando el acoplamiento es antiparalelo, o ferrimagnéticos (FRM), cuando el acoplamiento es parcialmente ferro y antiferromagnético [1, 3].

### ***1.3. El magnetismo en nanoestructuras***

La reducción en el tamaño de cristal a la escala nanométrica en los materiales FM o FRM trae como consecuencia al menos tres características que difieren de su contraparte micrométrica: (1) reducción en la cantidad de dominios magnéticos a solo uno; (2) incremento en el impacto de fenómenos superficiales sobre su respuesta magnética; y (3) cambios en la dependencia de sus propiedades en función de la temperatura. A continuación se tratan muy brevemente los aspectos relacionados a las propiedades magnéticas de las nanopartículas.

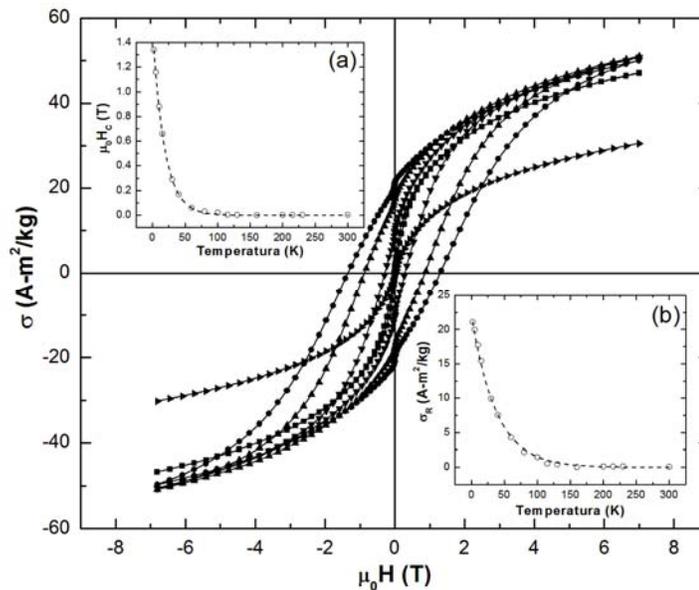
### 1.3.1. Las partículas mono-dominio y el superparamagnetismo

En los materiales FM y FRM microestructurados, los dominios magnéticos – zonas que acotan un grupo de momentos magnéticos cuya orientación tiene igual dirección y sentido – son separados por paredes, las cuales tienen un ancho característico y una energía asociada a su creación y cuyo movimiento constituye su principal mecanismo de magnetización [4]. No obstante, a medida que el tamaño de cristal disminuye hacia un tamaño crítico ( $D_c$ ), la formación de paredes de dominio ya no es favorecida energéticamente, lo cual restringe el orden magnético al interior de la partícula a un solo dominio (partícula mono-dominio) [2, 4, 5]. Como es de esperarse, los cambios en la magnetización de este tipo de partículas no ocurren a través del movimiento de las paredes de dominio, sino a través de la coherente rotación del momento magnético de cada partícula del sistema magnético, razón por la cual es posible observar valores altos de coercitividad ( $H_c$ ) en sistemas de partículas magnéticas mono-dominio [2, 5].



**Figura 1.** Ilustración cualitativa del comportamiento de la coercitividad ( $H_c$ ) en sistemas de partículas ultrafinas en función del cambio en su tamaño [2, 5].

Sin embargo, como se esquematiza en la Figura 1, a medida que el tamaño de partícula decrece por debajo de  $D_C$ , la  $H_C$  puede decaer a un valor igual a cero, lo cual implica la desaparición de las características de histéresis magnética, propias del orden FM o FRM. Lo anterior puede ocurrir inclusive a temperaturas por debajo de la  $T_C$  de cualquiera de estos órdenes. La explicación de este fenómeno es que, a medida que el tamaño de partícula disminuye, la barrera energética que mantiene estable la orientación del momento magnético de la partícula en un sentido determinado comienza a ser equiparada por la energía térmica, aún a bajas temperaturas ( $T < T_C$ ). En virtud de ello, las vibraciones térmicas inducidas al sistema de nanopartículas provocan la fluctuación de su momento magnético, mismo que es capaz de “saltar” entre distintos estados metaestables de magnetización. Este comportamiento se denomina superparamagnetismo, en virtud de que las características magnéticas de este tipo de partículas son análogas a las de un paramagneto [5, 6]. La temperatura crítica por encima de la cual el superparamagnetismo tiene lugar se denomina temperatura de bloqueo ( $T_B$ ) [5, 6].



**Figura 2.** Lazos de histéresis magnética obtenidos a 1.8 K (●), 10 K (▲), 30 K (▼), 100 K (■) y 300 K (►) de un material híbrido de nanopartículas de ferrita de cobalto estabilizadas en el biopolímero quitosán [7]. Los insertos (a) y (b) muestran la evolución de  $\mu_0 H_C$  y  $\sigma_R$  en la

temperatura, respectivamente. La línea punteada mostrada en los insertos (a) y (b) solo es una guía visual del decaimiento de  $\mu_0 H_C$  y  $\sigma_R$  en función de la temperatura.

Como lo muestra la Figura 2, la histéresis observada en un sistema de nanopartículas, en este caso ferrimagnéticas, evoluciona en función de la temperatura, haciéndose cada vez menos apreciable conforme es medida a temperaturas cercanas a su correspondiente  $T_B$ , reportada en este caso como  $T_B = 114$  K, luego de la cual el sistema trasciende al régimen superparamagnético [7]. Los insertos (a) y (b) en esta figura muestran de una manera más clara la evolución de  $H_C$  en términos de  $\mu_0 H_C$ , donde  $\mu_0$  es la permeabilidad del vacío ( $4\pi \times 10^{-7}$  H/A), y de  $M_R$  en términos de momento magnético específico ( $\sigma$ ), en función de la temperatura.

### **1.3.2. Efectos superficiales e interacciones entre partículas**

Debido al reducido tamaño de las nanopartículas, es posible aceptar que un buen número de los átomos o iones que las componen se encuentran en la superficie [8]. En virtud de ello, la idea de un mono-dominio magnético conformado por el alineamiento paralelo de todos los momentos magnéticos al interior de las nanopartículas magnéticas no es del todo cierta, debido a la existencia de espines superficiales desorientados [8]. Esta configuración se presenta primordialmente en sistemas de nanopartículas FRM, específicamente de ferritas espinela, dado que el orden de sus momentos magnéticos es dependiente de las interacciones entre sitios A y B, y en consecuencia de la coordinación asociada a estos sitios. La descripción detallada del arreglo cristalino que presenta este tipo de ferritas será debidamente abordada en secciones posteriores del presente capítulo.

La ruptura de enlaces, defectos superficiales y coordinación incompleta de cationes en la superficie desestabilizan el orden magnético al interior de las

nanopartículas, dando lugar a lo que se conoce como frustración magnética. Con esto en mente es posible suponer que la magnetización en este tipo de partículas magnéticas no es uniforme, siendo los espines superficiales menos magnetizados que los que conforman su núcleo [8]. Este perfil de magnetización ha sido modelado de distintas formas, una de las cuales, por ejemplo, sugiere que la capa de espines superficiales no contribuyen en forma alguna a la magnetización de la partícula [9]. Otros modelos, como el propuesto por Coey, sugieren la existencia de una inclinación aleatoria de los espines superficiales como consecuencia de la alteración de las interacciones AFM entre cationes en sitios A y B [10]. Entonces, las nanopartículas ferrimagnéticas están constituidas de un núcleo en donde los momentos presentan un alineamiento co-lineal y una superficie donde los espines presentan un ángulo de inclinación con respecto del orden magnético al interior, y el cual depende de los espines vecinos más próximos [8]. Cabe señalar que este modelo ha sido validado para diferentes sistemas de nanopartículas FRM tales como  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , mediante técnicas de espectroscopía Mössbauer [10], dispersión inelástica y polarizada de neutrones [11, 12] y resonancia ferromagnética [13].

Por otro lado, en sistemas en donde la concentración de nanopartículas es alta, la interacción entre éstas es un ingrediente adicional para la desviación de sus propiedades magnéticas con respecto a las observadas en materiales microestructurados [8]. Estas interacciones pueden llegar a inducir un estado de “congelamiento” cooperativo de la respuesta de los momentos magnéticos de las partículas a bajas temperaturas, bloqueando su relajación y restringiendo su orientación en una dirección derivada del balance entre la energía anisotrópica de la partícula y la asociada a su interacción con partículas vecinas. Se ha sugerido que la interacción en este tipo de sistemas es principalmente de tipo dipolo-dipolo entre partículas no propiamente en contacto, y de interacción de intercambio a través de la interfase de partículas en contacto [14].

Como es de esperarse, la compleja relación entre los efectos superficiales y la interacción entre partículas, así como las características intrínsecas de su orden magnético, determinan las propiedades de un sistema de nanopartículas magnéticas. Debido a ello, es de sumo interés el conocimiento y control de las fuentes de modificación de sus propiedades magnéticas, a fin de diseñar sistemas de nanopartículas capaces de exhibir propiedades idóneas para su aplicación en el desarrollo de nuevas tecnologías.

#### **1.4. Síntesis de materiales magnéticos nanoestructurados**

Debido al interés del presente trabajo de investigación a continuación se presentan brevemente algunas de las metodologías reportadas en la literatura para la síntesis de nanopartículas de ferritas espinelas (NPF) y de materiales híbridos entre éstas y matrices orgánicas e inorgánicas, mismas que inspiraron la ruta de síntesis mediante la cual se obtuvieron los materiales reportados en este documento de tesis.

##### **1.4.1. Síntesis de nanopartículas de ferritas espinela**

La síntesis de NPF se ha logrado a partir de metodologías de química suave, tales como microemulsión, poliol, sol-gel, co-precipitación, síntesis hidrotérmica, entre otras. Por ejemplo, se ha reportado la síntesis de nanopartículas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) [15-20] y manganeso ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) [20-23] en microemulsiones de micelas inversas, utilizando surfactantes como el dodecilsulfato de sodio (NaDS), bis-sulfosuccinato de 2-etilhexilo (AOT), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), el dodecilmecano sulfonato de sodio (NaDBS) y Triton-X. Asimismo, se ha reportado la síntesis de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  en microemulsiones de micelas normales en medios acuosos, a partir de disoluciones de cloruro de Fe(II) y acetato de Co(II), o nitratos de Fe(II) y

Co(II), utilizando NaDS como surfactante [17, 24-26]. Se ha reportado, además, la síntesis de nanopartículas de ferritas espinela a partir de la metodología del polioli, utilizando disoluciones de sales orgánicas como los acetil-acetonatos (acac) de Fe(III) y Co(II) en dioles como el 1, 2-hexadecanodiol [27] y el dietilenglicol [28], para la síntesis de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

#### **1.4.2. Síntesis de materiales híbridos nanoestructurados**

Por otro lado, la síntesis de NPF por rutas como sol-gel y co-precipitación ha sido empleada para la preparación de materiales híbridos entre dichas nanoestructuras y matrices inorgánicas u orgánicas, a través de las cuales es posible el control de su tamaño, distribución y morfología. Se ha reportado la síntesis de materiales híbridos entre nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y matrices de sílica por la metodología sol-gel, partiendo de disoluciones de sales orgánicas e inorgánicas en medios de 2-metoxietanol y dietanolamina, o tetraetilortosilicato (TEOS) y ácido clorhídrico [29-32]. Asimismo, se han preparado híbridos entre ferritas espinela mixtas de  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  en matrices de sílica, partiendo de disoluciones acuosas de nitratos de Zn(II), Mn(II) y Fe(II) y TEOS [33]. Por su parte, la metodología de co-precipitación se ha empleado para la preparación de materiales híbridos entre matrices orgánicas de polímeros tales como alcohol polivinílico (PVA), poliestireno y algunos de sus co-polímeros como el poli[estiren-b-(etilen-co-butilen)-b-estireno], poli-propileno, óxido de carbamoil fosfina (CMPO), tributilfosfato (TBP) y quitosán, por mencionar algunos, y nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [7, 34-36],  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  [7, 37] y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [16, 17, 38-45]. La síntesis de estos materiales híbridos se logra a través de la precipitación de cationes metálicos en disolución acuosa o en medios orgánicos luego de la adición de álcalis, como el hidróxido de sodio (NaOH) o de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

Asimismo, se ha reportado la síntesis de materiales híbridos entre nanopartículas de ferritas espinela y matrices inorgánicas u orgánicas, a partir de la hidrólisis de sales inorgánicas en disoluciones que contienen urea [CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] [46-50]. Según se documenta en la literatura, la preparación de estos materiales híbridos se logra de manera *in situ*, a partir de la descomposición de la urea a temperaturas por encima de 90 °C, bajo condiciones de reflujo o hidrotermales por tiempos de 10 horas [46], en disoluciones en las que ambos, sales inorgánicas y matriz, se hallan disueltos. En este contexto, es indispensable que, a fin de controlar el tamaño, dispersión y morfología de las nanoestructuras, la matriz sea afín a los cationes metálicos en disolución. De entre dichas matrices, cabe mencionar que se ha reportado el uso de matrices inorgánicas como la sílica [47, 48] y biopolímeros como el alginato de sodio [49] y el dextran [50].

Además de estos biopolímeros, se ha reportado que el polisacárido carboximetil-celulosa (CMC) es un excelente medio para la estabilización del tamaño y control de la dispersión y morfología de nanoestructuras [51-55]. Dado el interés de este trabajo de investigación, en posteriores secciones de este capítulo se describirán las propiedades físicas y químicas que posicionan a la CMC como el candidato idóneo para la preparación de los materiales reportados en esta tesis.

### **1.5. Funcionalidad de los materiales magnéticos nanoestructurados**

La aplicación de la nanotecnología en diversas áreas de la ciencia ha hecho posible el desarrollo de muchos y muy diversos productos enfocados, por ejemplo, a la solución de problemas sociales, tales como el cuidado de la salud y el medio ambiente. En este contexto se pueden enumerar el desarrollo de dispositivos médicos terapéuticos y de diagnóstico, sistemas para la purificación

y limpieza de aguas residuales, materiales para el envasado de alimentos perecederos, materiales fotovoltaicos para el desarrollo de celdas solares, por mencionar algunos. No es entonces sorprendente que el número de productos basados en nanoestructuras y materiales nanoestructurados presente un crecimiento de 54, en el año 2005, a 1015 al año 2010, lo cual representa un incremento cercano al 379%, según se reporta en el sitio web Nanotechnology Now.

La aplicación de la nanotecnología en el área médica ha sido motivo de numerosos reportes relacionados a la obtención de nanoestructuras y materiales híbridos nanoestructurados con potenciales aplicaciones en el desarrollo de vehículos de entrega de fármacos y dosificadores, terapia genética y de RNA interferente, ingeniería de tejidos, agentes de contraste para resonancia magnética e inductores de hipertermia, por mencionar algunos [55-58]. Por ejemplo, en la literatura se ha sugerido el uso de materiales híbridos entre nanoestructuras magnéticas de óxidos metálicos y polímeros inteligentes para el desarrollo de vehículos de entrega de fármacos, cuya respuesta de liberación puede activarse por cambios en la temperatura o en el pH [55-59].

Asimismo, se ha documentado en diversas publicaciones la aplicación de nanopartículas magnéticas como inductores de hipertermia, a fin de diseñar métodos alternos y menos agresivos para el tratamiento del cáncer [59, 60]. Se ha demostrado teórica y experimentalmente que este tipo de sistemas son capaces de disipar calor cuando se hallan sujetos a un campo magnético alternante, por lo cual, si son dispuestos en las inmediaciones de tejidos cancerígenos, éstos pueden ser quemados vía el incremento localizado de la temperatura [17, 45]. En la literatura es posible encontrar diversas rutas sintéticas para la obtención de dispersiones coloidales de nanopartículas en medios acuosos, en donde los mencionados “nano-inductores”, comúnmente nanoestructuras de óxidos metálicos, se encuentran estabilizados en medios

acuosos u orgánicos, gracias al uso de surfactantes o matrices poliméricas [16, 45].

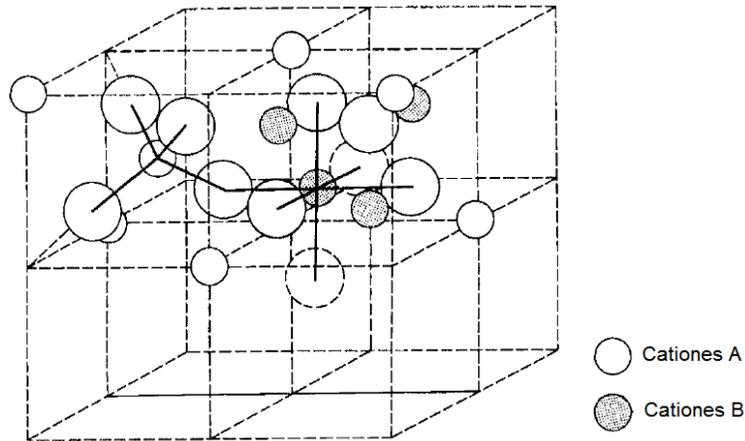
No obstante, uno de los aspectos importantes a considerar para la aplicación de nanoestructuras y materiales híbridos nanoestructurados, en alguna de estas importantes vertientes de desarrollo tecnológico, es el control de sus propiedades magnéticas, tanto intrínsecas como las debidas a la interacción o acoplamiento entre partículas. Es bien sabido que la aplicación de este tipo de sistemas magnéticos es deseable siempre y cuando las partículas que los componen sean capaces de exhibir propiedades afines a las denominadas partículas de un solo dominio magnético, tales como el superparamagnetismo, siendo éste altamente dependiente del tamaño de dichas nanoestructuras, así como de la dispersión de sus tamaños de partícula y morfología [40, 41, 61].

## **1.6. Especies bajo estudio**

### **1.6.1. Las ferritas espinela**

La estructura espinela se deriva del óxido mixto aluminato de magnesio ( $MgAl_2O_4$ ), cuya estructura cristalina fue elucidada por Bragg en 1915. De manera similar a la estructura de dicho mineral, las ferritas espinela tienen como fórmula general  $MFe_2O_4$ , donde M es un catión metálico divalente [62]. El mineral magnetita es un buen ejemplo de este tipo de ferritas cúbicas y está constituido de cationes Fe(II) y Fe(III), cuya fórmula puede ser escrita como  $FeFe_2O_4$  o  $Fe_3O_4$  [63]. Asimismo, la sustitución del catión Mg(II) en este tipo de ferrita puede ser incluso con cationes como Mn(II), Ni(II), Cu(II) y Co(II). Lo anterior a fin de que dichos cationes contribuyan con el momento magnético de la estructura, en virtud de los momentos de espín de los electrones desapareados de sus orbitales más externos.

La estructura cristalina de las ferritas espinela puede describirse como un arreglo compacto de aniones de oxígeno, siendo 32 los que componen la unidad repetitiva más pequeña en este arreglo (celda unidad); entre los planos de aniones de oxígeno existen intersticios en donde los cationes metálicos pueden ser distribuidos. No obstante, dado el tipo de apilamiento compacto de los planos de oxígeno (cúbico centrado en las caras) no todos los sitios intersticiales son de igual tamaño. En este tipo de arreglo existen sitios intersticiales denominados A, que se encuentran rodeados o coordinados por 4 aniones vecinos que forman un tetraedro alrededor del intersticio, y sitios B, que son coordinados por 6 iones de oxígeno, formando un octaedro cuyo centro es el intersticio. Por celda unitaria existen 64 sitios A y 32 sitios B, sin embargo si todos estos sitios estuvieran ocupados ya sea con cationes metálicos (II) o (III), la carga positiva asociada sería mucho más grande que la carga negativa de los aniones de oxígeno en la celda. En consecuencia solo 8 de los 64 sitios A se encuentran ocupados, así como solo 16 de los 32 de los sitios B lo están. De esta manera, 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. Entonces existirán 8 unidades fórmula de  $MFe_2O_4$  por celda unidad. Asimismo, 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 3. En dicho caso, la celda unidad de la espinela se encuentra constituida por 8 subceldas [62].



**Figura 3.** Esquemático de los dos tipos de subceldas a partir de las cuales se puede describir la estructura cristalina de la espinela [62].

Por otro lado, el acoplamiento entre los cationes distribuidos en ambas subceldas constituye el mecanismo que da lugar a las características ferrimagnéticas observadas en las ferritas espinela. La preferencia de los cationes por ocupar cualquiera de los sitios, A o B, en la red cristalina de las ferritas 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. De entre éstos, 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 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. En la Tabla I se muestra una lista de algunos radios iónicos de cationes divalentes y trivalentes. Además, como es bien sabido, los sitios octaédricos son más grandes que los tetraédricos, por lo tanto sería razonable pensar que cationes trivalentes tales como Fe(III) ocuparan sitios tetraédricos y cationes divalentes tales como Zn(II) o Cd(II) sitios octaédricos. Sin embargo, debido a que la configuración electrónica es idónea para la coordinación con 4 aniones, cationes tales como Zn(II) y Cd(II) ocupan preferentemente sitios tetraédricos [62]. Asimismo, a pesar de que los cationes Zn(II) y Co(II) tienen el mismo radio

iónico, los cationes Co(II) prefirieren sitios octaédricos tal como lo pudiera predecir la relación que guarda su radio iónico y el tamaño de este intersticio.

**Tabla I.** Radio iónico de diferentes cationes involucrados en ferritas espinela [62].

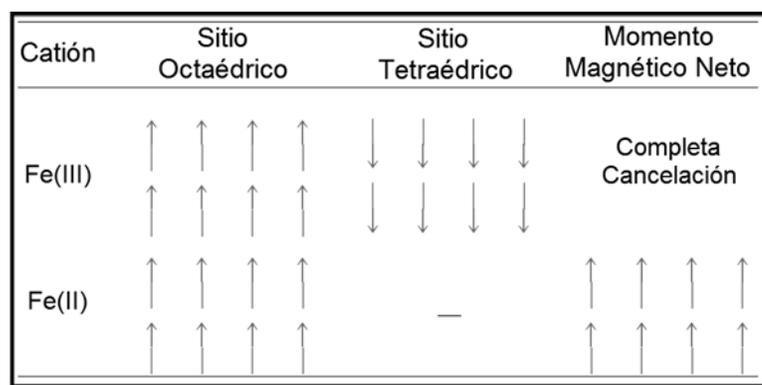
Catión	Radio iónico (Å)
Mg <sup>2+</sup>	0.78
Mn <sup>2+</sup>	0.91
Mn <sup>3+</sup>	0.70
Fe <sup>2+</sup>	0.83
Fe <sup>3+</sup>	0.67
Co <sup>2+</sup>	0.82
Ni <sup>2+</sup>	0.78
Cu <sup>2+</sup>	0.70
Zn <sup>2+</sup>	0.82
Cd <sup>2+</sup>	1.03
Al <sup>3+</sup>	0.57
Cr <sup>3+</sup>	0.64

En este punto es importante mencionar que el carácter magnético de una ferrita espinela se encuentra determinado por la manera en que los cationes se encuentran distribuidos en los sitios A y B. En las espinelas normales ocho sitios tetraédricos y dieciséis octaédricos se encuentran ocupados con cationes 2+ y 3+, respectivamente. Un ejemplo de esta distribución de cationes es la ferrita de zinc, en donde los sitios tetraédricos se encuentran ocupados por cationes de Zn(II), mientras los sitios octaédricos son ocupados por cationes Fe(III). Por otro lado, un ejemplo de espinela inversa es el mineral magnetita, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, cuya celda unidad se encuentra compuesta de 8 unidades fórmula. Su fórmula es usualmente escrita como Y[XY]O<sub>4</sub>, en donde X = Fe<sup>2+</sup>, Y = Fe<sup>3+</sup> 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 [63]:

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

Este tipo de distribución de cationes da como resultado la estructura espinela conocida como inversa. Asimismo, dicha distribución favorece a que la interacción entre los momentos magnéticos de cationes  $\text{Fe(III)}$  en sitios A y B sea preferentemente de tipo antiferromagnética, siendo solo los cationes  $\text{Fe(II)}$  los que contribuyen realmente al momento magnético neto de la estructura (véase Figura 4).

La ferrita de cobalto es otro ejemplo de espinelas inversas, ya que posee el arreglo de los cationes en sitios A y B, y en consecuencia sus características magnéticas son análogas a las mostradas por la magnetita, aunque en este caso el momento magnético neto de la estructura es determinado por el acoplamiento ferrimagnético entre los cationes  $\text{Co(II)}$  distribuidos en sitios B.



**Figura 4.** Distribución de los momentos magnéticos para los iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en una celda unidad de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Cada flecha representa la orientación del momento magnético de uno de los cationes [64].

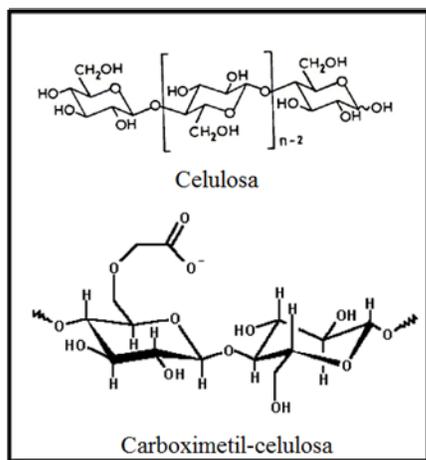
### 1.6.2. La carboximetil-celulosa

La carboximetil-celulosa es un polisacárido semi-sintético derivado de la celulosa, que se obtiene de la sustitución parcial de grupos hidroximetilo (-CH<sub>2</sub>OH), nativos de la celulosa, por grupos carboximetilo (-CH<sub>2</sub>COOH) (véase Figura 5) [65]; el grado de sustitución en la CMC (DS) es reportado en términos de la cantidad promedio de grupos carboximetilo por unidad repetitiva del polímero. Debido a la presencia de estos grupos funcionales, la CMC tiene un carácter polielectrolítico, y se comporta como un polianión en disoluciones con pH mayor a 4. En disoluciones con pH menores a 4, los aniones carboxílicos (-COO<sup>-</sup>) se protonan, ocasionando que la CMC pierda su carácter polielectrolítico. Este polisacárido es comercializado generalmente en forma de sal de sodio, denominada carboximetil-celulosa de sodio (ROCH<sub>2</sub>COONa, R = cadena principal), la cual es soluble en agua [65]. En este contexto, se ha reportado que, en medios acuosos, la CMC es susceptible de formar complejos de coordinación con cationes de metales de transición, a partir de una reacción de desplazamiento y remplazo del catión Na<sup>+</sup> [52]. La reacción de desplazamiento y remplazo del catión Na<sup>+</sup>, por un catión metálico (M) de una sal inorgánica (MCl) en disolución acuosa, puede expresarse de la siguiente manera [52]:



Se ha reportado que, a partir de estos complejos de coordinación, es posible la síntesis de materiales híbridos entre la CMC y nanopartículas de cobre (Cu), hierro (Fe) y plata (Ag), toda vez que los cationes metálicos, en cada caso, son reducidos de manera *in situ* a fin de controlar su tamaño, dispersión y morfología, a partir de variables como el DS de la CMC y la relación molar CMC:M [51-54]. No obstante, aunque la formación de complejos de coordinación entre la CMC y cationes de metales nobles como el oro (Au),

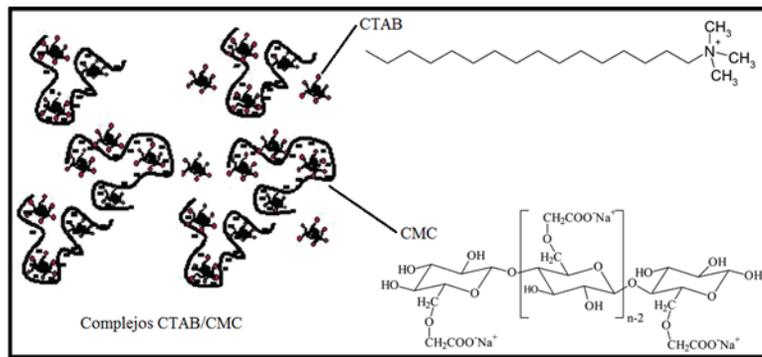
paladio (Pd) y platino (Pt), no es factible [52], en la literatura es posible encontrar reportes en donde la CMC es utilizada como medio de estabilización y agente reductor [51, 52, 55]. Por ejemplo, se ha reportado la síntesis de materiales híbridos entre nanopartículas de Au y CMC a partir de la reducción de cationes Au(III) a 110 °C, bajo condiciones de reflujo, en disoluciones acuosas de CMC y ácido cloro-áurico (HAuCl<sub>4</sub>) [55]. En este caso, la estabilización de las nanopartículas de Au se logra utilizando el hidrocloreuro de cisteamina como ancla entre la superficie de dichas nanoestructuras y los aniones carboxílicos (-COO<sup>-</sup>) de la CMC.



**Figura 5.** Estructura molecular de la celulosa y de uno de sus derivados, la carboximetil-celulosa.

Más aún, debido a su carácter polielectrolítico es factible la preparación de dispersiones coloidales de micro/nano partículas de CMC, mediante la adición de moléculas de surfactantes iónicos a disoluciones acuosas del polisacárido [66, 67]. La preparación de dichas dispersiones coloidales puede explicarse de la siguiente manera [66, 67]. Consideremos una disolución acuosa de CMC, con pH mayor a 4, a la cual le es agregada poco a poco una disolución de un surfactante catiónico. De acuerdo a la literatura consultada, bajo estas circunstancias, se pueden enumerar tres concentraciones críticas  $C_1$ ,  $C_2$  y  $C_3$  del surfactante en el sistema [67]: la concentración  $C_1$  es referida como la concentración a la cual la interacción entre las cadenas del surfactante y del

polielectrolito comienza, mientras que  $C_2$  es considerada la concentración a la que el polímero se encuentra saturado de surfactante. Si en este punto se incrementara la concentración hacia  $C_3$ , las moléculas de surfactante ya no se ligarán al polímero, pero si disminuirán la tensión superficial del sistema, favoreciendo la formación de micelas. Estas micelas pueden adsorberse en las cadenas del polielectrolito, formando así agregados de cadenas poliméricas sobre las micelas adsorbidas. La formación de dichos agregados depende de la capacidad de las cadenas de ambos, polielectrolito y surfactante, de interactuar y formar complejos. La Figura 6 muestra una representación esquemática de este fenómeno, reportada para un sistema compuesto por CMC y el surfactante catiónico CTAB [67].



**Figura 6.** Esquemático en el que se muestra la formación de complejos CTAB/CMC [67].

### **1.7. Desarrollo de materiales híbridos nanoestructurados: CMC/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

Con base en los antecedentes planteados, es evidente que el desarrollo de materiales híbridos nanoestructurados entre matrices orgánicas y nanopartículas de óxidos ferrimagnéticos es de relevancia científica, en virtud de que sus propiedades son dependientes del control del tamaño de partícula, su dispersión y morfología. No obstante, uno de los principales retos para la aplicación de estos materiales en alguna vertiente de desarrollo tecnológico, es

el establecer rutas de síntesis que favorezcan el control de propiedades físicas, tales como las magnéticas, a partir de la interacción entre las nanopartículas y las matrices utilizadas para su estabilización. En este contexto se propone el uso del biopolímero carboximetil-celulosa como matriz para la estabilización de nanopartículas de la ferrita espinela de cobalto, en virtud de la capacidad de dicho polielectrolito para formar complejos de coordinación con cationes de metales de transición. Asimismo, se propone el uso de la carboximetil-celulosa dado que su carácter polianiónico favorece la formación de complejos con moléculas de surfactantes catiónicos, como el CTAB, y en consecuencia resulta factible la preparación de dispersiones coloidales de micro/nano partículas de carboximetil-celulosa en disolución acuosa, mismas que pudieran resultar sitios idóneos para la formación *in situ* de nanopartículas del mencionado óxido espinela.

Finalmente, y en consideración de lo anterior, se plantea que sustenta este trabajo de tesis que: “Mediante el uso del biopolímero carboximetil-celulosa, como matriz para la síntesis *in situ* de nanopartículas de ferrita de cobalto, es posible la preparación de materiales híbridos nanoestructurados con propiedades magnéticas y morfología que los posicionen como candidatos para aplicaciones en campos tecnológicos de interés, como la medicina”.

## **CAPITULO 2.**

### **METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

#### ***2.1. Introducción***

Como se indicó en el capítulo anterior, el presente trabajo de tesis tiene como objetivo el desarrollo de materiales híbridos nanoestructurados (MHN) de nanopartículas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) estabilizadas en micro/nano partículas de carboximetil-celulosa (CMC). Para ello se propone que la síntesis de los materiales híbridos se lleve a cabo a diferentes relaciones en peso de CMC:CTAB: $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , a través de la hidrólisis de las sales inorgánicas de cobalto y hierro, vía la descomposición térmica de la urea en disoluciones acuosas de CMC y el surfactante catiónico CTAB, previamente obtenidas a partir de la adición del surfactante a una disolución acuosa de dicho biopolímero. Lo anterior tiene como finalidad que, gracias a la naturaleza iónica de ambos, CMC y CTAB, tenga lugar, por encima de cierta concentración de surfactante, el colapso y subsecuente aglomeración de cadenas de polímero, en virtud de la formación de complejos de coordinación entre ellos, en donde sea favorable la nucleación y posterior crecimiento de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

En consideración de ello, en el presente capítulo se abordará a detalle la metodología empleada para la síntesis de los materiales híbridos CMC/ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  antes mencionados. Primeramente se indicarán los reactivos utilizados, la preparación de disoluciones precursoras y se presentarán los cálculos

realizados para la estimación de la composición de los materiales híbridos a preparar. Posteriormente se describirá a detalle el protocolo seguido para la síntesis de los materiales reportados en este trabajo. Finalmente se describirán las técnicas empleadas para la caracterización de los materiales híbridos preparados a través de la metodología propuesta en esta tesis.

## **2.2. Experimentación**

### **2.2.1. Reactivos utilizados.**

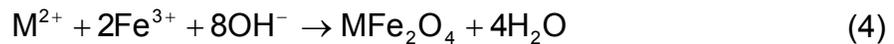
Para la síntesis de los MHN desarrollados en este trabajo de tesis, se utilizó carboximetil-celulosa con un peso molecular promedio ( $M_w$ ) de 250 kDa y un grado de sustitución (DS) de 1.2, adquirido de Sigma-Aldrich. Asimismo, se utilizaron sales inorgánicas como el cloruro de cobalto hexa-hidratado,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , y cloruro férrico hexa-hidratado,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ambas con una pureza  $\geq 99\%$ , ambos adquiridos de Sigma-Aldrich. Además se empleó el surfactante bromuro de cetiltrimetil-amonio (CTAB) con un grado de pureza del 98%, adquirido de Alfa-Aesar, así como también urea,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , con una pureza  $\geq 99\%$ , adquirida de Sigma-Aldrich. Como disolvente para la síntesis de los MHN, se utilizó agua desionizada con una resistividad de aproximadamente 18  $\text{M}\Omega\text{-cm}$ .

### **2.2.2. Preparación de disoluciones precursoras**

Para la preparación de las disoluciones empleadas para la síntesis de los MHN se utilizó agua desionizada, previamente desgasificada con nitrógeno a fin de eliminar el oxígeno disuelto en ella. La preparación de la disolución de CMC utilizada en los experimentos se llevo a cabo a partir de una disolución madre cuya concentración fue de 10 mg/mL. De esta, en todos los casos, se tomaron alícuotas a fin de preparar diluciones cuya concentración fuera 0.1 mg/mL,

empleando, en todos los casos, un volumen constante de 10 mL. Lo anterior a fin de que la concentración final de CMC en el reactor utilizado para la síntesis de los MHN fuera la misma en todos los experimentos.

Por otro lado, para la síntesis de los MHN se prepararon disoluciones de sales con  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , variables en concentración pero a un volumen constante de 10 mL. Para el cálculo de la concentración requerida para la síntesis de cada MHN, se procedió, primeramente, a calcular la cantidad de sales requeridas para la preparación de 1 mg de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  de la siguiente manera. Considerando la reacción general para síntesis de ferritas espinela:



se puede inferir que la relación molar de Co:  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y Fe:  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  es 1:1 y 2:1, respectivamente, por lo que la cantidad de sales precursoras necesarias para la síntesis de 1 mg de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , en cada caso, es:

$$1\text{mgCoFe}_2\text{O}_4 \left( \frac{1\text{mmol}}{234.62\text{mg}} \right) = 4.26 \times 10^{-3} \text{mmol} \quad (5)$$

$$4.26 \times 10^{-3} \text{mmol} \left[ \frac{237.83\text{mgCoCl}_2 - 6\text{H}_2\text{O}}{1\text{mmol}} \right] = 1.01\text{mgCoCl}_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O} \quad (6)$$

$$2(4.26 \times 10^{-3} \text{mmol}) \left( \frac{270.19\text{mgFeCl}_3 - 6\text{H}_2\text{O}}{1\text{mmol}} \right) = 2.30\text{mgFeCl}_3 \bullet 6\text{H}_2\text{O} \quad (7)$$

En virtud de ello, se prepararon disoluciones aforando, en todos los casos, a 10 mL y cuya concentración dependió de la relación CMC:CTAB: $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  del MHN

a sintetizar. La concentración de cada una de las disoluciones preparadas se muestra en la Tabla II. Asimismo, considerando resultados exploratorios realizados durante este trabajo de investigación, a fin de que la hidrólisis de sales inorgánicas tenga lugar y se logre la formación de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , la relación molar  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2:\text{Co}$  debe ser 150:1. Por lo tanto, la cantidad de  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  necesaria para la síntesis de 1 mg de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  es:

$$150(4.26 \times 10^{-3} \text{ mmol}) \left( \frac{60 \text{ mg CO}(\text{NH}_2)_2}{1 \text{ mmol}} \right) = 38.34 \text{ mg CO}(\text{NH}_2)_2 \quad (8)$$

De manera análoga a la preparación de las disoluciones de sales inorgánicas, las disoluciones de  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  fueron preparadas aforando, en todos los casos, a 10 mL, a concentraciones que dependieron de la relación CMC:CTAB: $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  del MHN a sintetizar. La concentración de cada una de las disoluciones preparadas, en este caso, se muestra en la Tabla II. Finalmente, la preparación de las disoluciones que se utilizaron para la síntesis de cada MHN se llevo a cabo disolviendo en agua desionizada a 30 °C, la cantidad de CTAB requerida en cada caso, aforando a un volumen constante de 10 mL. La concentración de cada disolución de CTAB, utilizada para la síntesis de cada MHN se muestra en la Tabla II.

**Tabla II.** Matriz de experimentos para la síntesis de los MHN.

Concentración de CTAB (mM)	Concentración de sólidos totales en disolución de sales (mM)	Concentración de urea (mM)	Cantidad de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ calculada (mg)	Nombre de la muestra
13.70	0.32	15.98	0.25	25F50C
27.40	0.32	15.98	0.25	25F100C
13.70	0.64	31.95	0.50	50F50C
27.40	0.64	31.95	0.50	50F100C
13.70	0.96	47.93	0.75	75F50C
27.40	0.96	47.93	0.75	75F100C
13.70	1.28	63.90	1.00	100F50C
27.40	1.28	63.90	1.00	100F100C

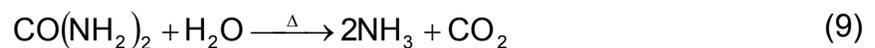
### 2.2.3. Composición de los materiales híbridos nanoestructurados

En virtud de los resultados de experimentos exploratorios en donde se determinaron las relaciones en peso de CMC:CTAB:CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> de interés para esta investigación, se desarrollo una matriz de experimentos, tomando en cuenta relaciones de 1:50:0.25, 1:50:0.50, 1:50:0.75, 1:50:1, 1:100:0.25, 1:100:0.50, 1:100:0.75 y 1:100:1. Para este trabajo, dichas relaciones en peso fueron utilizadas en el orden de los miligramos. La matriz de experimentos de este trabajo de investigación se muestra en la Tabla II.

### 2.2.4. Procedimiento experimental

Como se mencionó en la introducción de este capítulo, se propone que la síntesis de los MHN sea llevada a cabo mediante la hidrólisis de sales inorgánicas en disoluciones de CMC y CTAB, vía la descomposición térmica de la urea. En dicho caso, es conveniente hacer notar que, como se ha reportado en literatura, la hidrólisis de las sales de hierro y cobalto empleadas en este trabajo tiene lugar de la siguiente manera [66, 67]:

- En disolución acuosa y a temperaturas por encima de 70 °C, la urea se descompone en amoníaco (NH<sub>3</sub>) y CO<sub>2</sub> de acuerdo a la siguiente reacción:



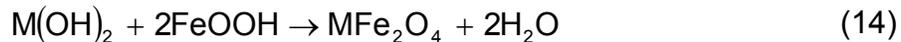
- En medios neutros como el agua, el NH<sub>3</sub> toma un protón del agua para convertirse en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> de acuerdo a la siguiente reacción:



- El consumo de  $H^+$  por parte del  $NH_3$  origina un incremento del pH del medio, favoreciendo la hidrólisis de los cationes metálicos Fe(III) y Co(II) (que denominaremos M) en disolución, misma que ocurre de la siguiente manera:



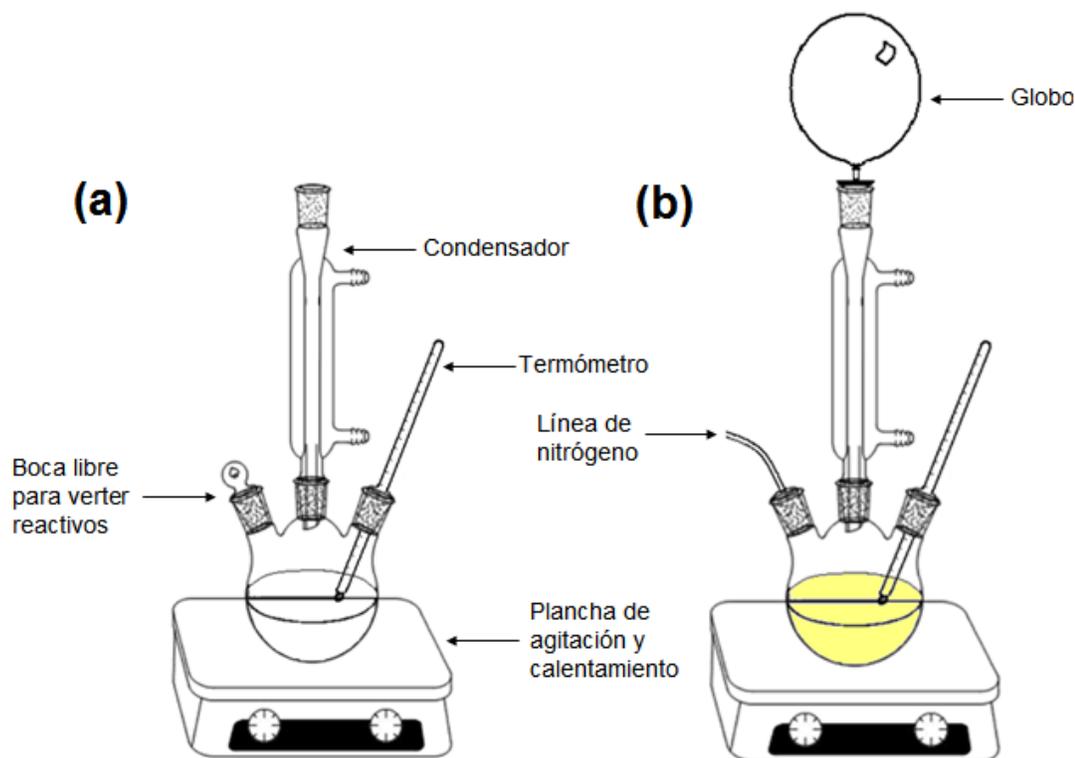
- Luego de la hidrólisis de los cationes Fe(III) y Co(II) a FeOOH y  $Co(OH)_2$ , respectivamente, el sistema tiende al equilibrio, lo cual favorece la formación de la ferrita espinela en cuestión, de acuerdo a:



En consideración de lo anterior, la síntesis de los MHN se realizó de la siguiente manera:

1. Preparar disoluciones acuosas a partir de mezclas de las sales  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ : $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  y de  $CO(NH_2)_2$  y CMC de la manera descrita en la sección anterior, y con concentraciones como las indicadas en la Tabla II, según el material híbrido a sintetizar.
2. Verter un volumen de 10 mL de disolución de CMC en un reactor como el mostrado en la Figura 7a y calentar a 30 °C dicha disolución.
3. Preparar la disolución acuosa de CTAB, de la manera descrita en la sección anterior, a una de las concentraciones indicadas en la Tabla II, según el material híbrido a sintetizar.

- Verter en el reactor un volumen de 10 mL de la disolución CTAB, preparada en el paso anterior, al reactor y agitar la mezcla a 200 rpm durante un periodo de 10 minutos a una temperatura de 30 °C.



**Figura 7.** Esquema del reactor utilizado para la síntesis de los materiales híbridos nanoestructurados. En (a) se muestra la configuración del reactor durante la adición de los reactivos y en (b) la del reactor durante la reacción de hidrólisis de las sales inorgánicas.

- Verter en el reactor un volumen de 10 mL de la disolución de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , preparada en el paso 1, y agitar a una velocidad de 200 rpm por 20 minutos, manteniendo la temperatura de la disolución a 30 °C.
- Verter en el reactor un volumen de 10 mL de la disolución de  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , preparada en el paso 1, purgar el reactor con nitrógeno gas durante 10 minutos. Luego de transcurrido dicho periodo de tiempo, cerrar el reactor como lo muestra la Figura 7b. Para ello es necesario que, una vez cerrado, el reactor sea llenado con nitrógeno gas.

7. Elevar la temperatura del reactor a 80 °C, y mantener la reacción bajo condiciones de reflujo y agitación, a 200 rpm, por un periodo de 24 horas.
8. Transcurrido el tiempo indicado en el paso anterior, detener la agitación y dejar que los productos alcancen la temperatura ambiente de manera natural.
9. Colectar la disolución resultante para su lavado.

Las muestras resultantes de MHN fueron posteriormente lavadas, utilizando para ello una membrana de diálisis, cuya porosidad es de entre 12,000 y 14,000 kDa. El lavado se realizó vertiendo las disoluciones en dichas membranas, para posteriormente sumergirlas totalmente en agua desionizada, misma que mantuvo en agitación constante durante el lavado. El agua de lavado fue cambiada aproximadamente cada dos horas, durante un periodo de tiempo de 5 días. Luego de ello, las muestras de MHN se centrifugaron a 2300 rpm por 10 minutos a fin de separarlas de la disolución sujeta a diálisis. Finalmente, las muestras se secaron en una estufa a una temperatura de 40 °C (Véase Figura 8).



**Figura 8.** Muestras sintetizadas y preparadas para caracterizar en sólido (polvo fino). De izquierda a derecha: 25F50C, 25F100C, 50F50C, 50F100C, 75F50C, 75F100C, 100F50C, 100F100C.

## **2.3. Caracterización de materiales híbridos nanoestructurados**

Las muestras de materiales híbridos nanoestructurados fueron caracterizadas por microscopía electrónica de transmisión (MET), utilizando técnicas como campo claro, difracción de electrones y contraste en Z. Lo anterior se llevó a cabo a fin de estudiar las características cristalinas y morfológicas, tanto de las partículas sintetizadas como de la matriz de biopolímero utilizada. Asimismo, los MHN fueron analizados por la técnica de espectroscopia de infrarrojo, con la finalidad de observar las interacciones entre las partículas sintetizadas y la matriz de CMC, para así elucidar, en su caso, la manera en la que esta última estabiliza y controla la dispersión, tamaño y morfología de las partículas. Finalmente, se estudiaron las propiedades magnéticas de las muestras obtenidas, a través de mediciones magnéticas estáticas de magnetización frente al campo y de magnetización en función de la temperatura. A continuación se detalla la manera en que fueron preparadas las muestras de MHN para su estudio para cada una de estas técnicas, así como también, las condiciones bajo las cuales se realizó su caracterización.

### **2.3.1. Microscopia electrónica de transmisión**

El estudio por microscopía electrónica de transmisión se llevó a cabo en un TITAN G<sup>2</sup> 80-300 de FEI con un filamento de emisión de campo, utilizando un voltaje de aceleración de 300 kV. Por su parte, las muestras fueron preparadas, para dicho estudio, dispersando una alícuota de la disolución resultante de cada experimento en una rejilla de cobre recubierta con una película de carbón como soporte.

### **2.3.2. Espectroscopia de infrarrojo**

La caracterización de los MHN por espectroscopia de infrarrojo se realizó en un espectrómetro Nicolet de Thermo Scientific, utilizando la modalidad de transmitancia en un intervalo de números de onda de entre 4000 y 400  $\text{cm}^{-1}$ . Las muestras de los MHN en este caso fueron preparadas mezclando los MHN lavados con bromuro de potasio, utilizando para ello un mortero de ágata. Se prepararon comprimidos de esta mezcla, los cuales fueron sujetos a este estudio.

### **2.3.3. Mediciones magnéticas estáticas**

La medición de las propiedades magnéticas estáticas de los MHN preparados se llevó a cabo en un PPMS-9 de Quantum Design, a través de estudios de magnetización frente al campo, a temperaturas constantes de 2 y 300 K y un campo máximo de 50 kOe, y de magnetización frente a la temperatura, en un intervalo de entre 2 y 300 K, a un campo constante de 100 Oe. Para este estudio, los MHN lavados fueron colocados en forma de polvo en una capsula de polipropileno, misma que fue sujeta a las mediciones antes mencionadas.

## **CAPITULO 3**

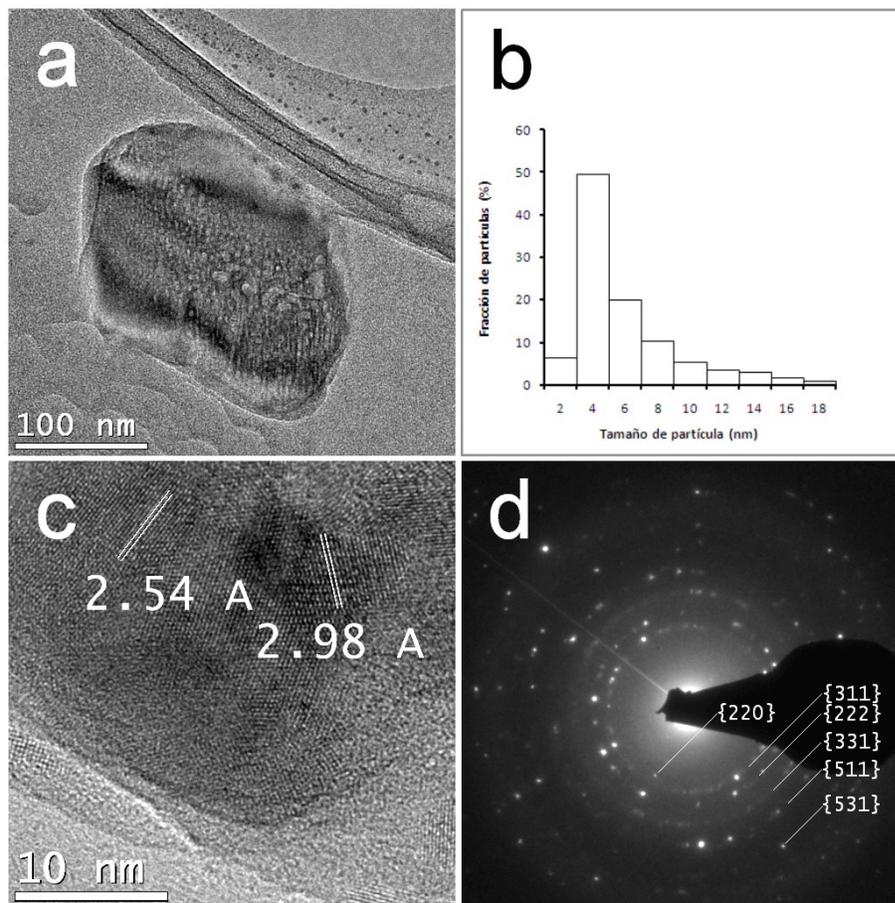
### **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### ***3.1. Introducción***

En el presente capítulo se presentarán los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de las muestras de MHN sintetizadas mediante la ruta propuesta en el capítulo anterior. Dichos resultados serán expuestos de la siguiente manera. Primeramente se presentarán los resultados obtenidos de la caracterización cristalina y morfológica de las muestras sintetizadas. Como se indicó en el capítulo anterior, dicho estudio se realizó mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión (MET), tales como campo claro, difracción de electrones y campo oscuro anular de ángulo amplio con haz de barrido (contraste en Z). Posteriormente se expondrán los resultados obtenidos del estudio de las interacciones entre la matriz de CMC, el surfactante CTAB y las partículas sintetizadas, lo cual se llevó a cabo mediante la técnica de espectroscopia de infrarrojo. Finalmente se presentará el estudio de las características magnéticas de algunas de las muestras sintetizadas para este trabajo de investigación, lo cual se llevó a cabo a través de medidas estáticas de la magnetización en función del campo magnético y de la magnetización en función de la temperatura.

#### ***3.1. Características morfológicas y cristalinas***

En la Figura 9 se presentan imágenes obtenidas de la muestra 25F50C. En la Figura 9a se muestra un agregado de CMC con nanopartículas embebidas, este agregado muestra una morfología irregular, y un tamaño de 250 nm en su extremo más largo. Es notable, además, que las nanopartículas sintetizadas muestran una distribución estrecha de tamaño (véase Figura 9b), cuyo promedio es de aproximadamente 4 nm, y una morfología cuasi-esférica. Más aún, como lo muestra la Figura 9a, algunas de las nanopartículas sintetizadas se encuentran afuera de los agregados de cadenas de CMC.

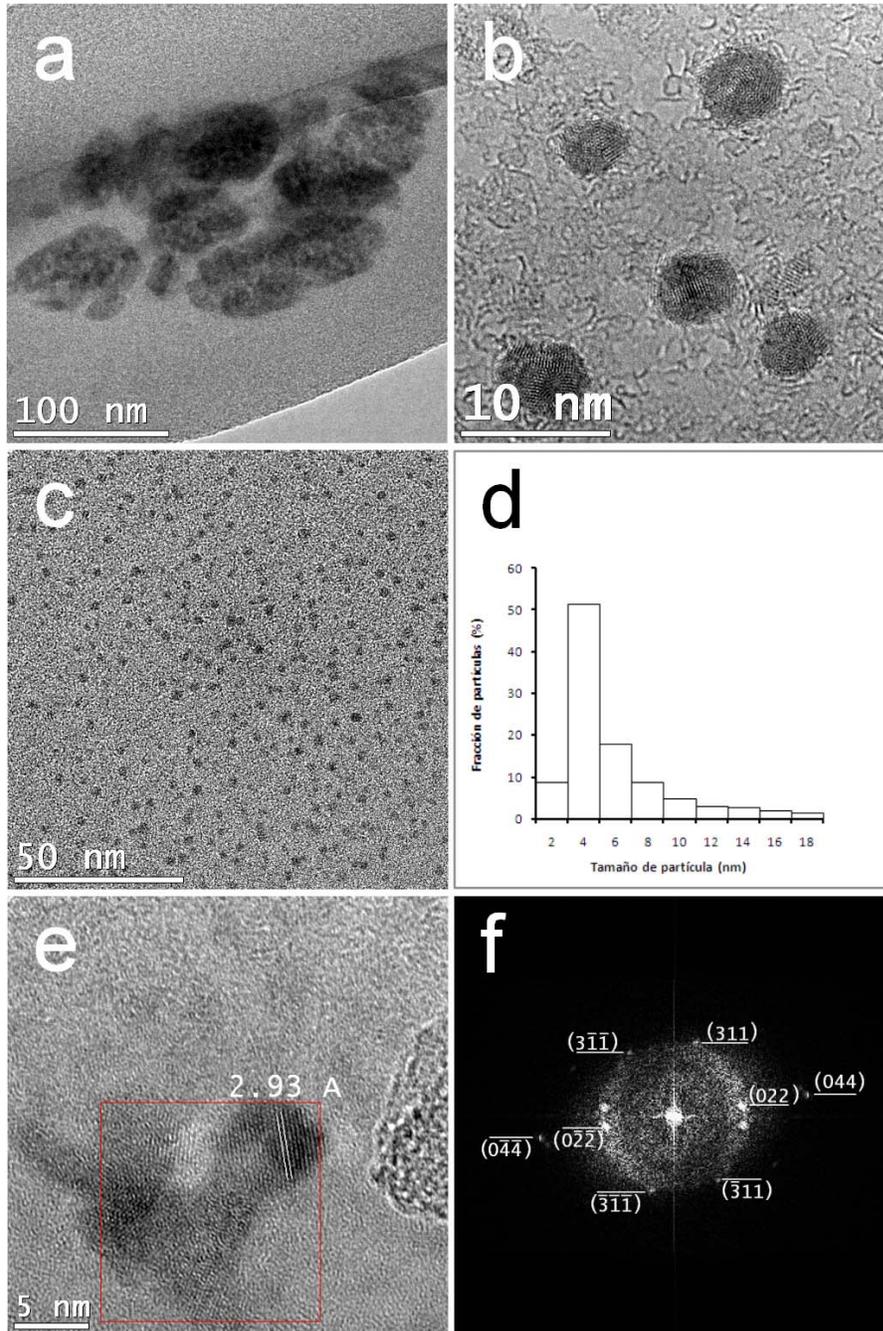


**Figura 9.** Imágenes de MET obtenidas de la muestra 25F50C: (a) un agregado de 250 nm de largo y nanopartículas con morfología cuasi-esférica; (b) histograma de distribución de tamaño de partícula; (c) imagen obtenida a altas magnificaciones (620 kX) de las nanopartículas embebidas en el agregado mostrado en (a); y (d) patrón de difracción de electrones obtenida de la zona central del agregado mostrado en (a).

Asimismo, la figura 9c es una imagen obtenida a altas magnificaciones (620 kX) en la que se observa un arreglo regular de planos atómicos, atribuibles a planos de las familias {220} ( $d = 2.98 \text{ \AA}$ ) y {311} ( $d = 2.54 \text{ \AA}$ ) de estructura espinela reportada para la ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) [véase carta JCPDS: 22-1086]. Lo anterior es corroborado a partir del patrón de difracción de electrones (véase Figura 9d), obtenido del agregado mostrado en la Figura 9a, en el cual es posible observar reflexiones atribuibles a las familias de planos {220}, {311}, {222}, {331}, {511} y {531}, reportadas para la estructura cristalina de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

La Figura 10 presenta imágenes obtenidas de la muestra 50F50C. La Figura 10a muestra de manera clara tres agregados de CMC de morfología ovoide, cuyo tamaño, en su extremo más alargado, es de aproximadamente 140 nm. Asimismo, en la Figura 10b se puede observar que la morfología de las nanopartículas sintetizadas en dicho agregado es cuasi-esférica. No obstante, como lo sugiere la Figura 10c, en esta muestra un gran número de nanopartículas se encuentran dispersas de manera regular fuera de los agregados de cadenas de CMC. Como se observa en la Figura 10d, la distribución de tamaño de partícula en este caso es análoga a la observada en la muestra 25F50C.

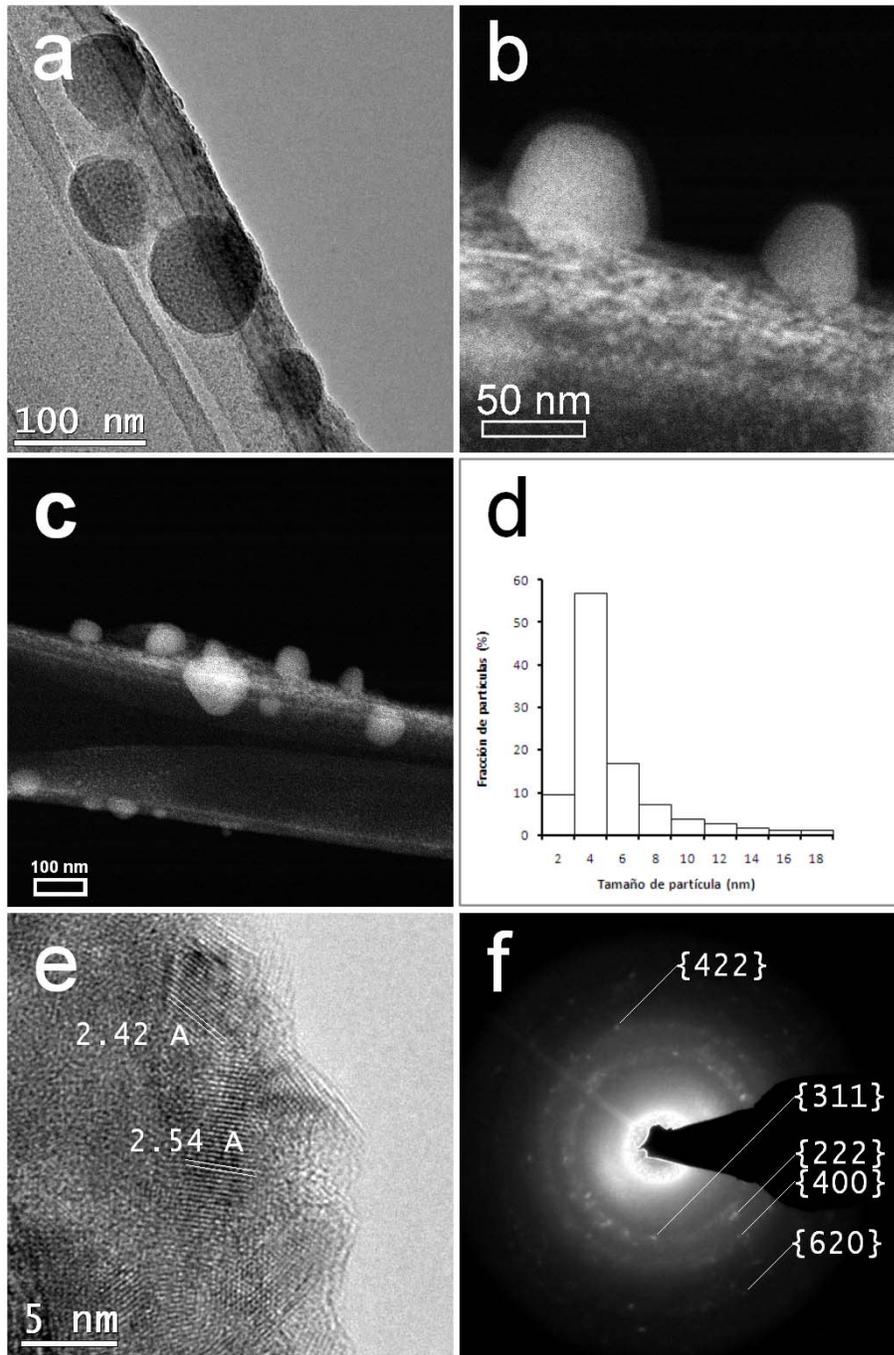
Por su parte, como se observa en la Figura 10e, las nanopartículas embebidas en los agregados de CMC muestran características cristalinas atribuibles a la estructura espinela de la ferrita de cobalto, toda vez que el arreglo atómico observado puede asociarse a la familia de planos {220} de dicha estructura. Más aún, como lo sugiere la Figura 10f, correspondiente a la transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés), el arreglo de planos de la zona seleccionada en la Figura 10e concuerda con el obtenido a partir de la simulación de un cristal de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (no mostrada) utilizando CaRIne Crystallography 3.1.



**Figura 10.** Imágenes de MET obtenidas de la muestra 50F50C: (a) imagen obtenida a bajas magnificaciones en donde se observan agregados de CMC, en el cual hay nanopartículas embebidas; (b) imagen obtenida a altas magnificaciones en la que se muestran nanopartículas cuasi-esféricas; (c) imagen obtenida a bajas magnificaciones en la que se observan nanopartículas cuasi-esféricas distribuidas fuera de los agregados de CMC; (d) histograma de distribución de tamaño de partícula obtenido para esta muestra; (e) imagen obtenida a altas magnificaciones en la que se observa un arreglo regular de puntos de red; y (f) FFT obtenida de la zona indicada en (e).

En la Figura 11 se presentan imágenes obtenidas de la muestra 75F50C. En la figura 11a es posible apreciar la presencia de agregados de cadenas de CMC que, a diferencia de los observados en las muestras hasta ahora descritas, muestran una morfología cuasi-esférica y diámetros de entre 50 y 95 nm. Asimismo, como lo muestra la imagen obtenida por la técnica de contraste en Z (véase Figura 11b), utilizando STEM, dichos agregados se encuentran poblados por nanopartículas de morfología cuasi-esférica y tienen un tamaño promedio de aproximadamente 4 nm; la Figura 11d muestra la distribución de tamaño obtenida en este caso. Más aún, como lo sugieren la Figura 11e, dichas nanopartículas presentan un arreglo regular de planos atómicos, atribuible a las familias de planos  $\{311\}$  y  $\{222\}$  de la ferrita de cobalto. Lo anterior es corroborado mediante el patrón de difracción obtenido de uno de los agregados de CMC mostrado en la Figura 11a. En este patrón, mostrado en la Figura 11f, es posible observar las reflexiones correspondientes a las familias de planos  $\{311\}$ ,  $\{222\}$ ,  $\{400\}$ ,  $\{422\}$  y  $\{620\}$ , reportadas para la estructura espinela de la ferrita de cobalto.

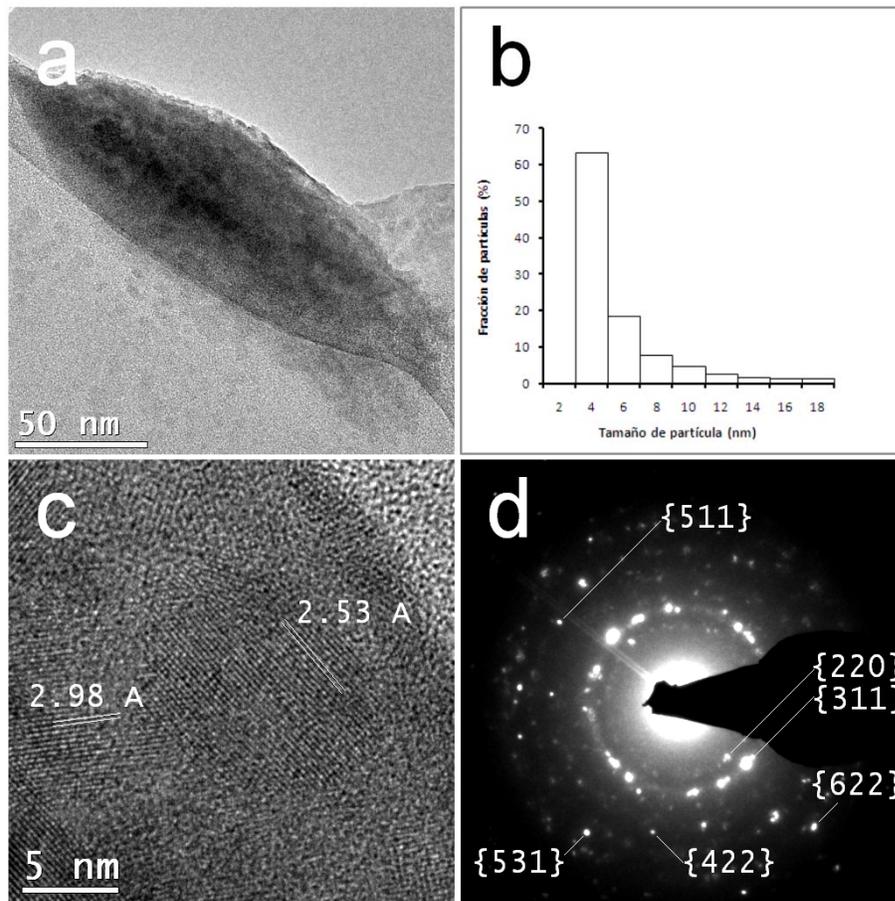
La Figura 12 se presenta imágenes obtenidas de la muestra 100F50C. En la Figura 12a se muestran agregados de CMC con una morfología cuasi-esférica y tamaños de entre 20 y 95 nm. Además, como se observa en la Figura 12b es posible observar agregados con morfologías alargadas de hasta 200 nm en su dimensión más larga. Asimismo, como se observa en la Figura 12c, las nanopartículas embebidas en dichos agregados presentan una morfología cuasi-esférica de tamaños de entre 2 y 18 nm. La Figura 12d muestra la distribución de tamaño obtenida en este caso. Por otro lado, en la Figura 12e, obtenida a altas magnificaciones (1000 kX), las nanopartículas sintetizadas muestran un arreglo atómico regular. Más aún, la imagen de FFT obtenida de la zona indicada en la Figura 12e, sugiere que el arreglo atómico observado en dichas nanopartículas puede atribuirse a la estructura espinela reportada para la ferrita de cobalto. Lo anterior fue corroborado mediante la simulación de la red recíproca de un cristal con dicha estructura en CaRIne crystallography 3.1.



**Figura 11.** Imágenes de MET obtenidas de la muestra 75F50C: (a) imagen en la que se observan nanopartículas (zonas oscuras) embebidas en agregados de CMC; (b) imagen de contraste en Z obtenida de una zona de esta muestra en donde se observan nanopartículas (zonas más brillantes) embebidas en agregados de CMC (zonas más oscuras); (c) imagen de contraste en Z, obtenidas a bajas magnificaciones, en la que se observan varios agregados de CMC; (d) histograma de distribución de tamaño de partícula obtenido para esta muestra; (e) imagen obtenida a altas magnificaciones de las nanopartículas embebidas en los agregados de CMC; y (f) patrón de difracción de electrones obtenido para esta muestra.



La Figura 13 presenta imágenes obtenidas de la muestra 25F100C. La Figura 13a muestra un agregado de CMC con una morfología irregular cuya dimensión más larga es de 200 nm. Asimismo, en esta figura es posible distinguir nanopartículas embebidas en dicho agregado, cuya morfología es cuasi-esférica y tamaños de entre 4 y 8 nm; la distribución de tamaño obtenida en este caso se muestra en la Figura 13b.



**Figura 13.** Imágenes de MET obtenidas de la muestra 25F100C: (a) imagen en la que se observan nanopartículas embebidas en agregados de CMC; (b) histograma de distribución de tamaño de partícula obtenido para esta muestra; (c) imagen obtenida a altas magnificaciones en la que se observa un arreglo regular de sitios de red en las nanopartículas embebidas en el agregado mostrado en (a); y (d) patrón de difracción de electrones obtenido de esta muestra.

Más aún, como se observa en la Figura 13c, dichas nanopartículas presentan un arreglo regular de planos atómicos, atribuible a planos de las familias {220} y {311} de la ferrita de cobalto. Lo anterior es corroborado en la Figura 13d, en

donde se presenta el patrón de difracción de electrones obtenido del agregado mostrado en la Figura 13a. En dicho patrón es posible observar la presencia de reflexiones atribuibles a planos de las familias {220}, {311}, {422}, {511}, {531} y {622} de acuerdo a lo reportado para la estructura espinela de la ferrita de cobalto (véase carta JCPDS: 22-1086).

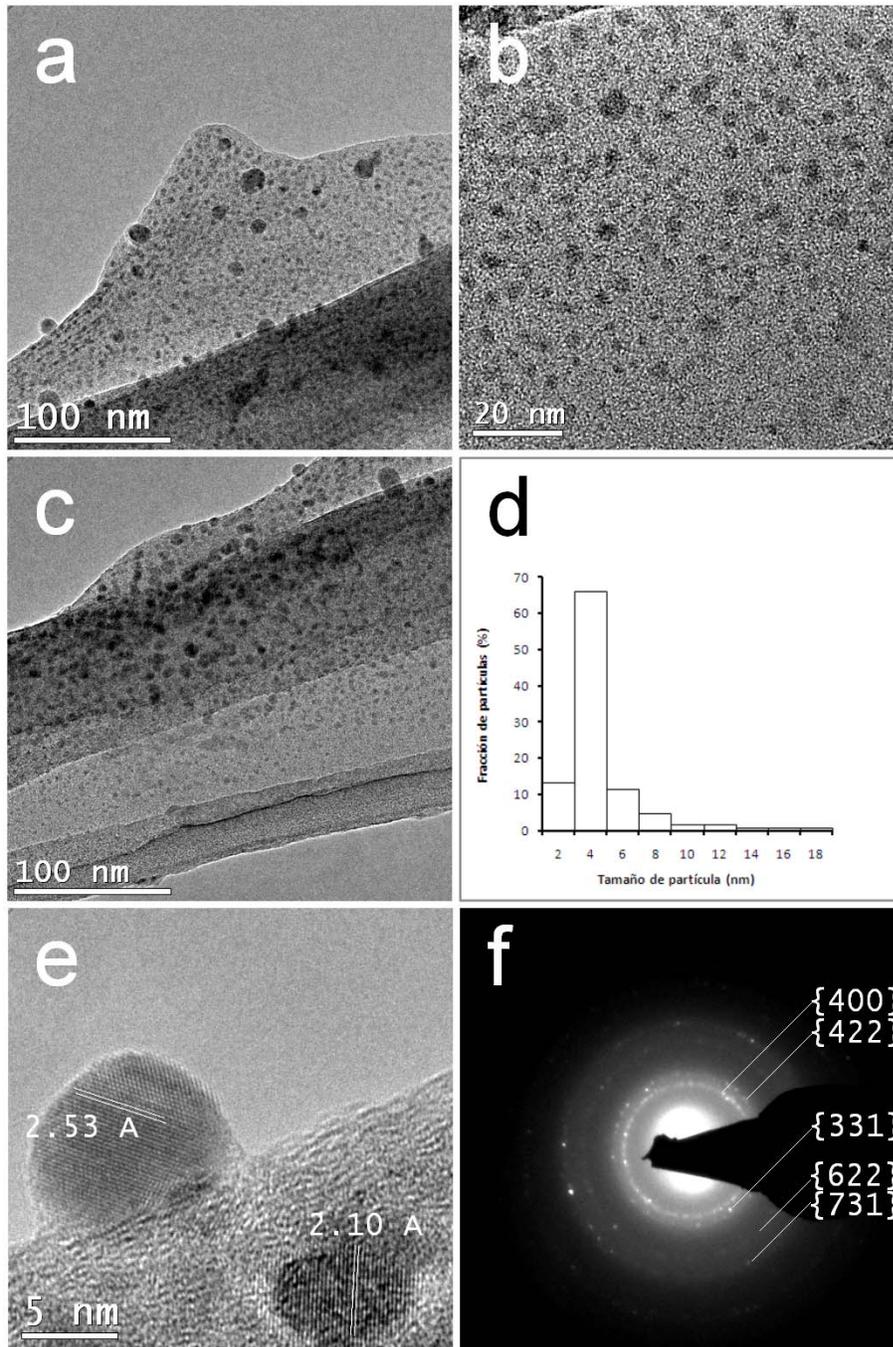
En la Figura 14 se presentan imágenes obtenidas de la muestra 50F100C. En las figuras 14a a 14c se observan nanopartículas de morfología cuasi-esférica con tamaños de entre 2 y 10 nm. Además, tal como se muestra en dichas figuras, en este caso no es apreciable la formación de agregados de CMC, estando dichas nanopartículas embebidas en lo que aparenta ser una película delgada de dicho polímero. La distribución de tamaño obtenida para esta muestra se presenta en la Figura 14d. Asimismo, como lo muestra la Figura 14e, las nanopartículas embebidas en la matriz de CMC presentan un arreglo regular atribuible a planos de las familias {311} y {400} reportados para la ferrita de cobalto. Más aún el patrón de difracción de electrones obtenido de esta muestra, presenta reflexiones relacionadas a las familias de planos {400}, {331}, {422}, {622} y {731} de dicho arreglo cristalino.

La Figura 15 presenta imágenes obtenidas de la muestra 75F100C. Como se muestra en la Figura 15a, las nanopartículas sintetizadas se hallan dispersas dentro de la matriz de CMC, además de que no es apreciable la formación de agregados de moléculas de dicho polímero. Como se observa en el histograma reportado en la Figura 15b, el tamaño de partícula promedio en esta muestra es de aproximadamente 4 nm. Más aún, como lo muestra la Figura 15c, las nanopartículas muestran una morfología cuasi-esférica, misma que es más claramente observada en la Figura 15d, la cual corresponde a una imagen adquirida por la técnica de contraste en Z. En dicha es posible, además, discernir que, como se mencionó anteriormente, las nanopartículas sintetizadas (esferas brillantes) se encuentran embebidas en una matriz amorfa, atribuible a la CMC (zonas más oscuras). Asimismo, como lo muestra la Figura 15e,

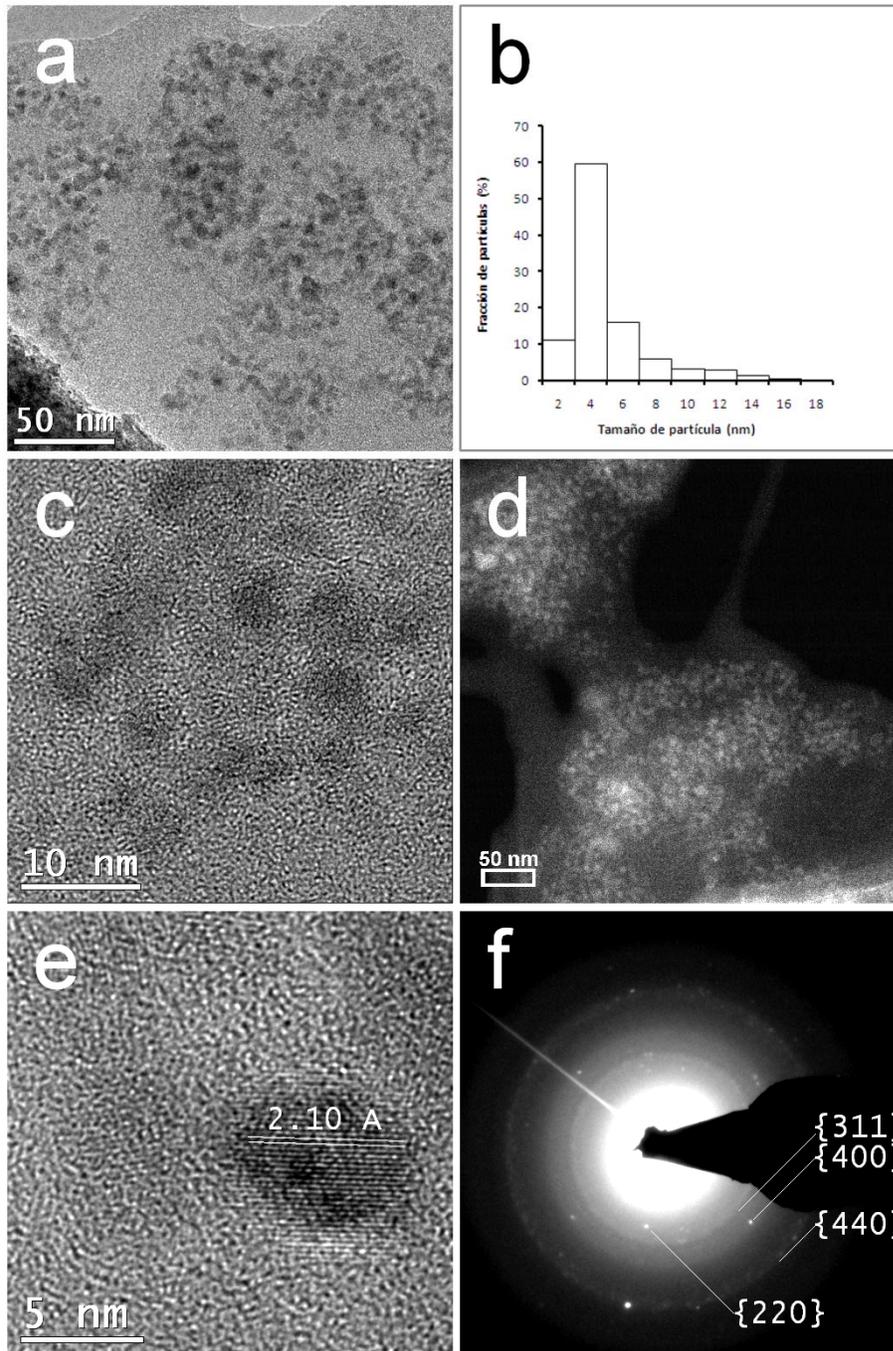
imagen obtenida a 1000 kX, éstas muestran un arreglo regular de planos atómicos, atribuibles a la familia de planos {400} de la ferrita de cobalto. La estructura cristalina de las nanopartículas sintetizadas es corroborada a través del patrón de difracción de electrones, mostrado en la Figura 15f. Como se observa en este patrón, existen reflexiones atribuibles a planos de las familias {220}, {311}, {400} y {440}, reportados para la estructura espinela de la ferrita de cobalto (véase carta JCPDS: 22-1086).

Por otro lado, la Figura 16 presenta imágenes obtenidas de la muestra 100F100C. Como se observa en las Figura 16a, y de manera análoga a lo observado en la muestra 75F100C, se obtuvieron nanopartículas de morfología cuasi-esférica embebidas en la matriz de CMC, más no así, la formación de agregados de cadenas de CMC, como en otras de las muestras sintetizadas. Asimismo, como lo muestran las figura 16b y 16c la morfología de las nanopartículas es cuasi-esférica, cuyo tamaño promedio es de aproximadamente 4 nm (véase Figura 16d). Además, como lo muestra la Figura 16e, imagen obtenida a 1250 kX, éstas presentan un arreglo regular de planos, atribuible al reportado para la familia de planos {400} de la estructura espinela de la ferrita de cobalto. El arreglo cristalino de las nanopartículas sintetizadas es corroborado mediante el patrón de difracción de electrones mostrado en la Figura 16f. Como se observa en este patrón, existen reflexiones atribuibles a planos de las familias {311}, {400} y {440}, reportados para la estructura espinela de la ferrita de cobalto (véase carta JCPDS: 22-1086).

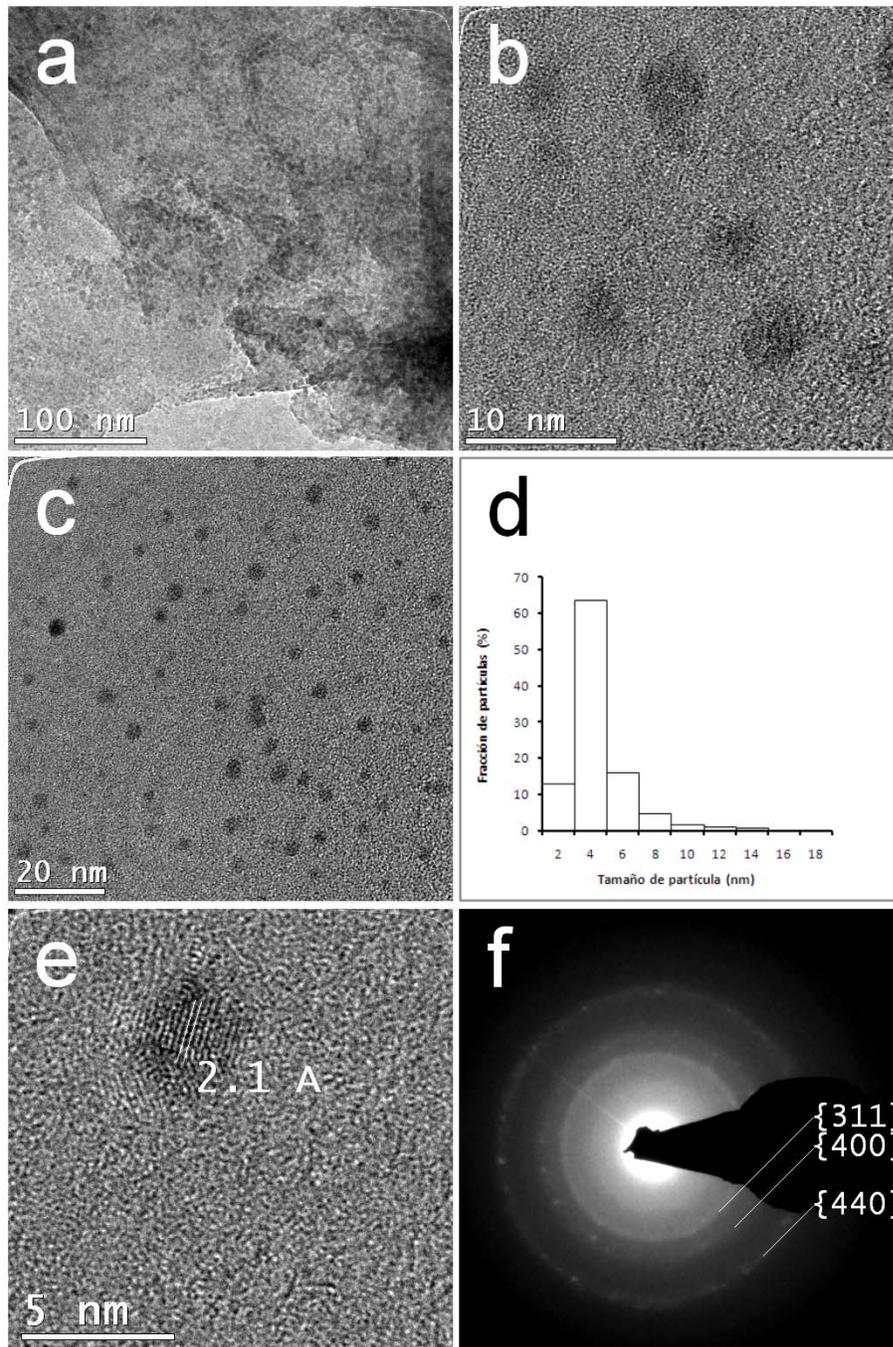
Con base en los resultados obtenidos mediante este estudio, es evidente que la formación de agregados de CMC, así como su morfología, son función tanto de la concentración de surfactante empleado, como de las sales precursoras de la ferrita de cobalto. No obstante, a fin de elucidar la manera en la que los componentes de las muestras preparadas interactúan para dar lugar a los MHN obtenidos, se procedió a su estudio mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo.



**Figura 14.** Imágenes de MET obtenidas de la muestra 50F100C: (a) imagen en la que se observan nanopartículas embebidas en CMC; (b) imagen en la que se observa de manera clara la morfología de las nanopartículas mostradas en (a); (c) imagen en la que se aprecia la formación de algunos agregados de nanopartículas embebidas en CMC; (d) histograma de distribución de tamaño de partícula obtenido para esta muestra; (e) imagen obtenida a altas magnificaciones en la que se aprecia un arreglo regular de sitios de red en las nanopartículas; (f) patrón de difracción de electrones obtenido para esta muestra.



**Figura 15.** Imágenes de MET obtenidas de la muestra 75F100C: (a) imagen en la que se observa la formación de agregados de nanopartículas embebidos en CMC; (b) histograma de distribución de tamaño de partícula obtenido para esta muestra; (c) imagen en la que se observan nanopartículas cuasi-esféricas dispersas de manera regular en CMC; (d) imagen de contraste en Z en la que se aprecian agregados de nanopartículas (zonas más brillantes) embebidos en CMC (zonas más oscuras); (e) imagen obtenida a altas magnificaciones de una nanopartícula en la que se observa un arreglo regular de planos atómicos; (f) patrón de difracción de electrones obtenido de esta muestra.



**Figura 16.** Imágenes de MET obtenidas de la muestra 100F100C: (a) imagen obtenida a bajas magnificaciones en la que se observan nanopartículas embebidas en CMC; (b) imagen en la que se muestra de manera clara la morfología cuasi-esférica de las nanopartículas embebidas en CMC; (c) imagen de varias nanopartículas distribuidas de manera regular en CMC; (d) histograma de distribución de tamaño de partícula obtenido para esta muestra; (e) imagen obtenida a altas magnificaciones de una nanopartícula en la que se observa un arreglo regular de planos atómicos; (f) patrón de difracción de electrones obtenido de esta muestra.

### 3.2. Interacciones de grupos radicales y funcionales

La Figura 17 muestra el espectro de infrarrojo obtenido del surfactante CTAB utilizado en esta investigación. De acuerdo a la literatura consultada las bandas observadas pueden ser asignadas de la siguiente manera [68-75, 92]. En primer lugar, las bandas observadas a 2918 y 2848  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los estiramientos asimétrico y simétrico, respectivamente, de los enlaces C-H de grupos  $-\text{CH}_2$ . Asimismo, las bandas a 1487 y 1431  $\text{cm}^{-1}$  son debidas al estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente, del grupo funcional  $-\text{CH}_3$  en la cabeza polar del surfactante ( $-\text{N}^+-\text{CH}_3$ ). A su vez, las bandas a 1473 y 1462  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las flexiones tipo tijera de grupos  $-\text{CH}_2$ .

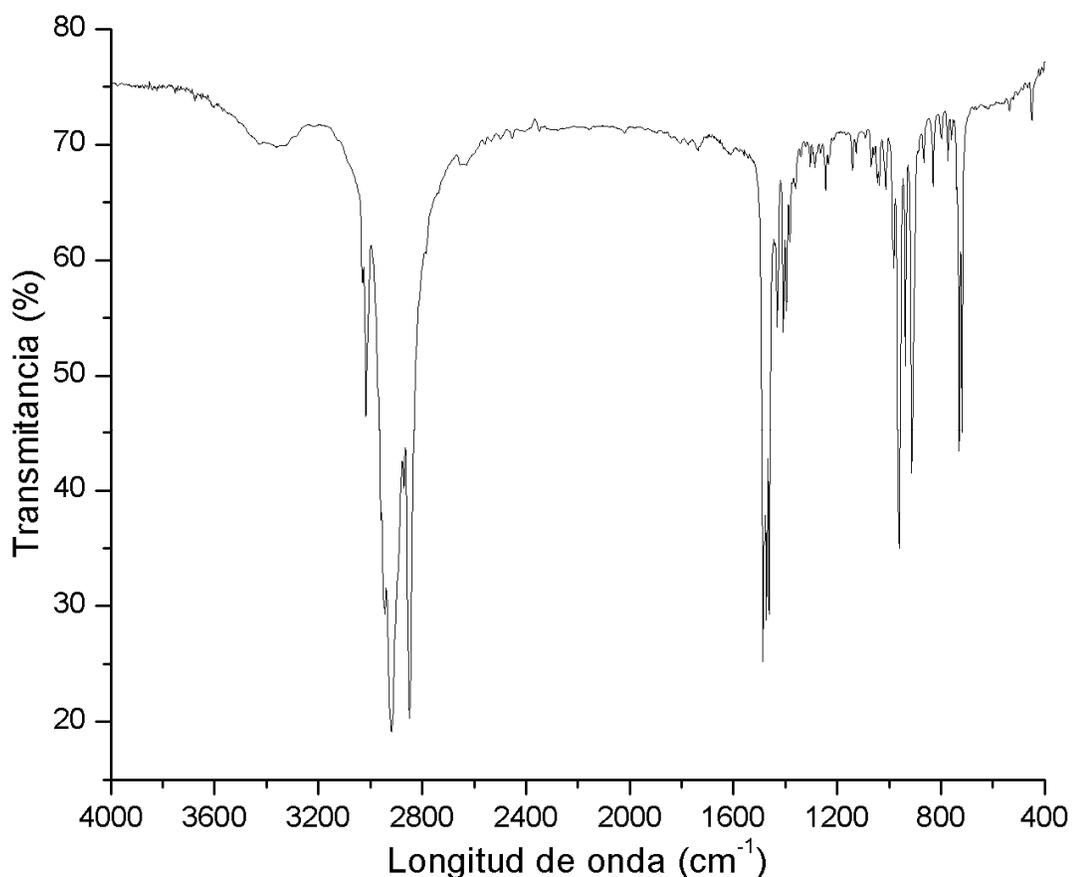
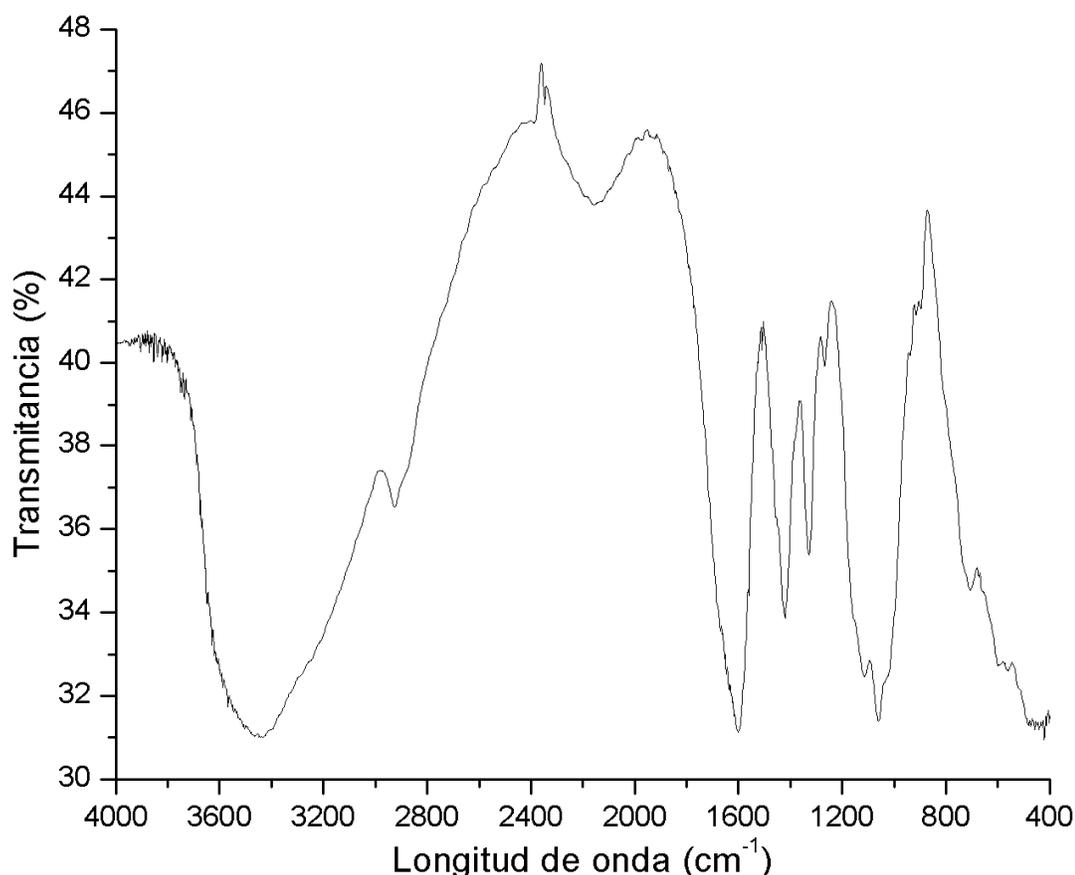


Figura 17. Espectro de IR del surfactante CTAB en estado puro.

Más aún, como se sugiere en la literatura consultada, las bandas observadas a 1244, 1068, 1045, 1038, 964, 937, 912 y 829  $\text{cm}^{-1}$  están relacionadas a modos de estiramiento del enlace  $\text{C-N}^+$ . Finalmente, las bandas a 730 y 719  $\text{cm}^{-1}$  son atribuidas a las flexiones de balanceo de  $-(\text{CH}_2)_n-$  en la cadena del surfactante.



**Figura 18.** Espectro de IR de la matriz polimérica de CMC pura empleada en el presente trabajo.

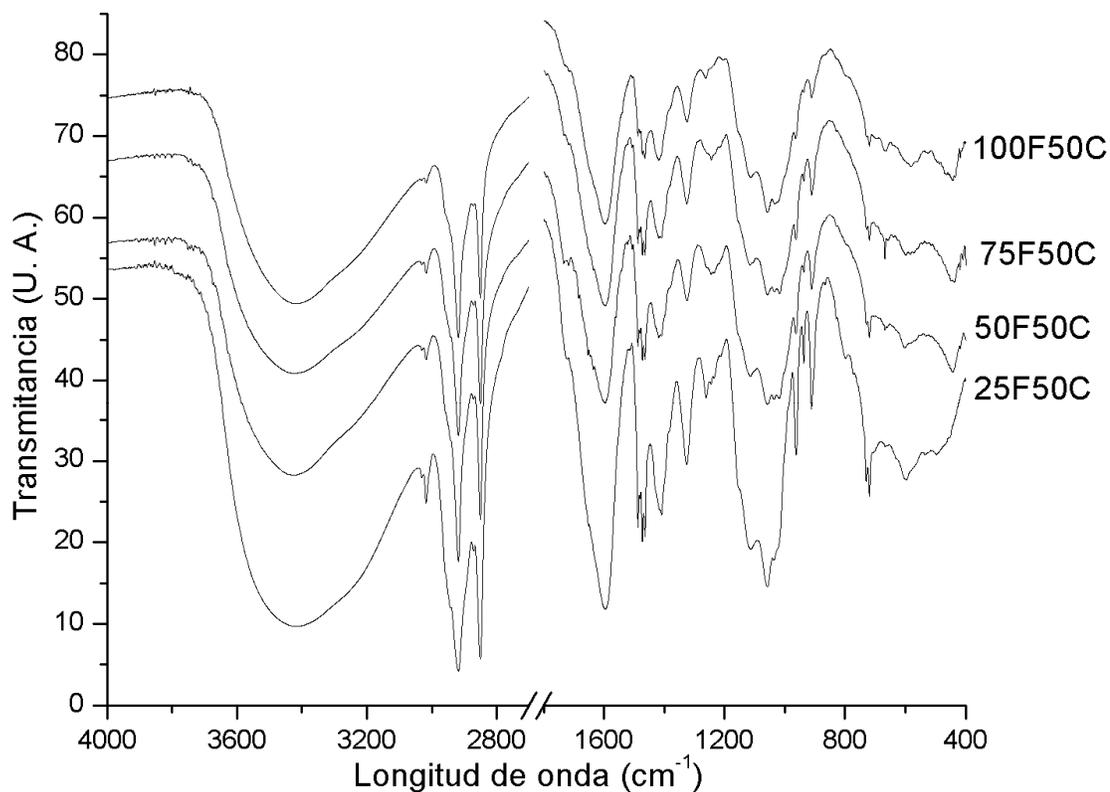
Por otro lado, la Figura 18 muestra el espectro de infrarrojo obtenido de la CMC utilizada en este trabajo de investigación para la estabilización de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . De acuerdo a la literatura consultada [53, 76-83, 92], la banda amplia observada a  $3433 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a estiramientos de los grupos funcionales  $-\text{OH}$ . Asimismo, la banda a  $2924 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra asociada al estiramiento asimétrico del enlace  $\text{C-H}$  de los grupos funcionales  $-\text{CH}_2\text{OH}$ . A su vez, las bandas a  $1601 \text{ cm}^{-1}$  y  $1419 \text{ cm}^{-1}$  son atribuidas al

estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente, de los radicales  $-\text{COO}^-$ . Por otro lado, la banda a  $1329\text{ cm}^{-1}$  se encuentra relacionada a las flexiones en  $-\text{C}-\text{CH}$  y  $-\text{O}-\text{CH}$ . Finalmente, las bandas observadas a  $1115$  y  $1061\text{ cm}^{-1}$  corresponden a estiramientos de enlaces  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  y  $\text{C}-\text{O}$  en los grupos funcionales  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO}^-$  y  $-\text{CH}_2\text{OH}$ .

La Figura 19 muestra los espectros de infrarrojo obtenidos de las muestras sintetizadas en presencia de bajas concentraciones de surfactante ( $13.70\text{ mM}$ ). Como se observa en estos espectros se encuentran presentes bandas atribuibles tanto al CMC como al CTAB, así como también, como se reporta en la literatura, las relativas a estiramientos  $\text{M}-\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Co}$  o  $\text{Fe}$ ) en sitios octaédricos y tetraédricos de la estructura espinela de la ferrita de cobalto [84-92]. La Tabla III muestra la asignación de las bandas observadas en cada espectro, así como también las reportadas previamente para el CMC y CTAB puros. Como se puede inferir de dicha tabla, los espectros de las muestras sintetizadas, en este caso, muestran corrimientos al rojo (menores números de onda) en las bandas asociadas a vibraciones de grupos funcionales como  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO}^-$  y  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , de la matriz de CMC, así como también el corrimiento y desaparición de bandas relacionadas a vibraciones en grupos  $\text{N}^+-\text{CH}_3$  y  $\text{C}-\text{N}^+$ , pertenecientes a la cabeza polar del surfactante CTAB. Este comportamiento sugiere la formación de complejos entre la CMC y el CTAB, a partir de la interacción entre dichos grupos funcionales [68, 70, 93], así como también la adsorción de cadenas de CMC sobre la superficie de las nanopartículas de ferrita de cobalto, a través de la interacción entre cationes superficiales y los grupos  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO}^-$  y  $-\text{CH}_2\text{OH}$  de dicha matriz [45, 94, 95].

Asimismo, es importante hacer notar que, como lo muestran los valores reportados en la Tabla V, las bandas atribuidas a los estiramientos asimétrico y simétrico de grupos  $-\text{CH}_2$ , no presentan corrimientos significativos con respecto a las magnitudes obtenidas del surfactante puro, cuyas bandas se localizan a

valores de número de onda reportados para el CTAB en forma cristalina [68, 75, 93]. Además, las bandas asociadas a flexiones de balanceo de  $-CH_2$  en la cadena del CTAB tampoco presentan corrimientos significativos, sugiriendo la existencia de un arreglo compacto de cadenas del surfactante (cristalino) [45, 68, 70, 75, 93-95]. Más aún, este resultado se encuentra en concordancia a lo observado en el estudio realizado por MET de estas muestras, en donde es apreciable la formación de agregados de CMC, dentro de los cuales las cadenas de CTAB pudieran encontrarse confinadas, en los términos descritos en el capítulo 1 de esta tesis.



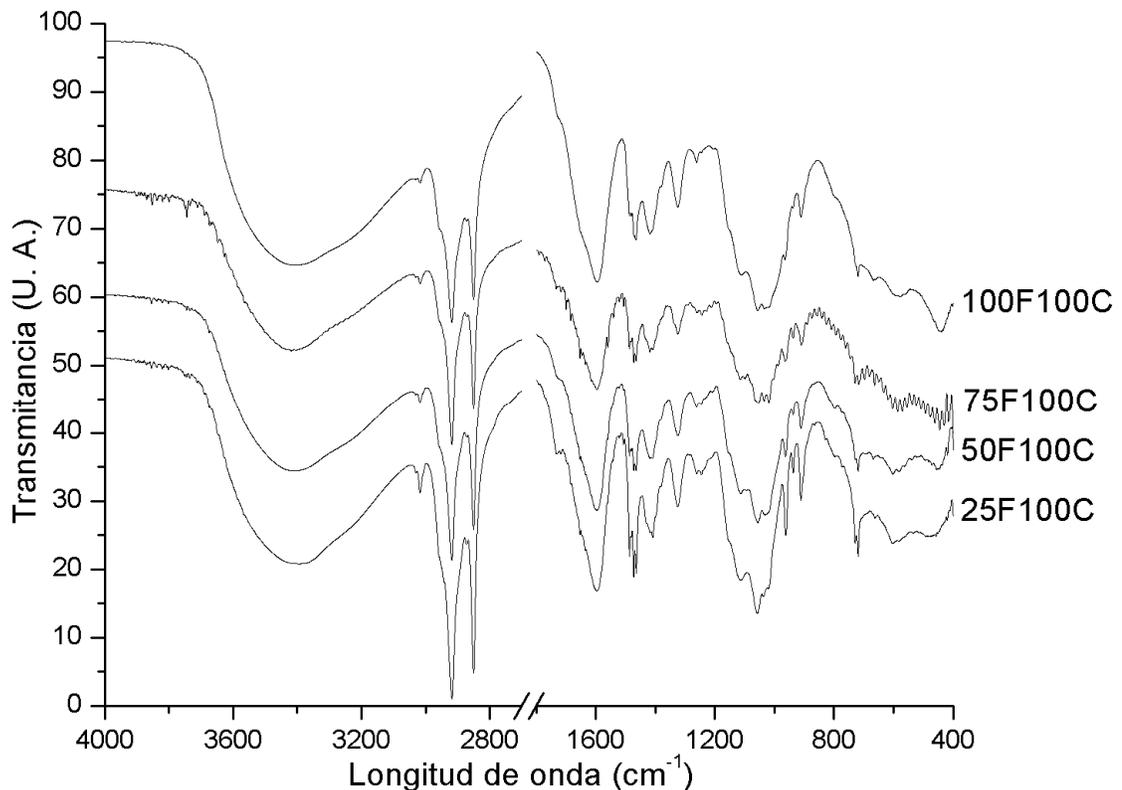
**Figura 19.** Espectros de infrarrojo de muestras de MHN preparadas en presencia de una concentración de surfactante de 13.70 mM variando la concentración de sales de hierro y cobalto. De abajo hacia arriba: 25F50C, 50F50C, 75F50C y 100F50C.

**Tabla III.** Asignación de vibraciones de grupos a picos exhibidos por la CMC en estado puro, CTAB y las muestras de MHN sintetizadas en presencia de bajas concentraciones de surfactante.

CMC	Bandas (cm <sup>-1</sup> )					Asignación
	CTAB	0.25F	0.50F	0.75F	1.0F	
3433	-	3423	3421	3426	3420	OH- vibración
2924	-	-	-	-	-	H-C-H estiramiento asimétrico
-	2918,	2917,	2917,	2917,	2918,	-CH <sub>2</sub> estiramiento asimétrico y simétrico
-	2848	2849	2849	2849	2849	
1601,	-	1596,	1596,	1595,	1596,	-COO estiramiento asimétrico y simétrico
1419	-	1409	1409	1409	1419	
-	1487,	1488	1487	1487	1487	-C-H de N <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> estiramiento asimétrico y simétrico
-	1431					
-	1473,	1473,	1472,	1472,	1473,	-CH <sub>2</sub> flexión tijera
-	1462	1463	1463	1463	1463	
1329	-	1325	1325	1325	1325	-C-CH y O-CH flexión
-	1244,					-C-N <sup>+</sup> estiramiento
-	1068,					
-	1045,	1262,	1244,	1244,	1262,	
-	1038,	1036,	1038,	1036,	1033,	
-	964,	964,	964,	964,	965,	
-	937,	937,	937,	937,	937,	
-	912,	912	911	912	912	
1115	-	1113	1114	1115	1113	C-O-C estiramiento
1061	-	1058	1058	1058	1058	C-O estiramiento
-	730,	730,	730,	730,	719	[-CH <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> flexión balanceo en cadena
-	719	719	719	719		
-	-	596,	604,	599,	580,	M-O estiramiento
-	-	495	445	436	446	

La Figura 20 muestra los espectros obtenidos de las muestras sintetizadas en presencia de altas concentraciones de surfactante (27.40 mM). De manera análoga a lo antes descrito, en estos espectros se observan corrimientos al rojo o desaparición de bandas asignadas en la literatura a vibraciones de los grupos

funcionales  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COO}^-$  y  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , y de los grupos  $\text{N}^+-\text{CH}_3$  y  $\text{C}-\text{N}^+$ , de la CMC y del CTAB, respectivamente, así como también la presencia de bandas relativas a estiramientos de enlaces M-O. No obstante, tal como se observa en la Tabla IV, a medida que el contenido en peso de nanopartículas en las muestras se incrementa, la banda relacionada al estiramiento simétrico de los grupos  $\text{COO}^-$  regresa a valores de número de onda reportados para el CMC puro, sugiriendo variaciones en la interacción entre las cadenas de dicho polímero y el surfactante CTAB. Este comportamiento explicaría la razón por la cual en las muestras 75F100C y 100F100C no es visible la formación de agregados de CMC, sin embargo la posición de las bandas asociadas a flexiones en grupos  $-\text{CH}_2$  (tijera y balanceo) del CTAB concuerdan con las reportadas para un arreglo compacto de cadenas de surfactante.



**Figura 20.** Espectros de IR de las muestras de MHN preparadas en presencia de una concentración de surfactante de 27.40 mM variando la concentración de sales de hierro y cobalto. De abajo hacia arriba: 25F100C, 50F100C, 75F100C y 100F100C.

**Tabla IV.** Asignación de vibraciones de grupos a picos exhibidos por la CMC en estado puro, CTAB y las muestras de MHN sintetizadas en presencia de altas concentraciones de surfactante.

CMC	Bandas (cm <sup>-1</sup> )					Asignación
	CTAB	0.25F	0.50F	0.75F	1.0F	
3433	-	3398	3404	3420	3408	OH- vibración
2924	-	-	-	-	-	H-C-H estiramiento asimétrico
-	2918, 2848	2917, 2849	2918, 2849	2918, 2849	2918, 2849	-CH <sub>2</sub> estiramiento asimétrico y simétrico
1601, 1419	-	1596, 1409	1597, 1409	1596, 1419	1596, 1419	-COO estiramiento asimétrico y simétrico
-	1487, 1431	1487	1487	1487	1487	-C-H de N <sup>+</sup> -CH <sub>3</sub> estiramiento asimétrico y simétrico
-	1473, 1462	1472, 1463	1472, 1463	1473, 1465	1472, 1463	-CH <sub>2</sub> flexión tijera
1329	-	1325	1324	1324	1324	-C-CH y O-CH flexión
-	1244, 1068, 1045, 1038, 964, 937, 912, 829	1262, 1038,	1262, 1034,	1244, 1035,	1262, 1035,	-C-N <sup>+</sup> estiramiento
1115	-	1113	1114	1119	1112	C-O-C estiramiento
1061	-	1058	1055	1054	1056	C-O estiramiento
-	730, 719	730, 719	719	729, 719	719	[-CH <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> flexión balanceo en cadena
-	-	604, 458	603, 447	587, 445	581, 444	M-O estiramiento

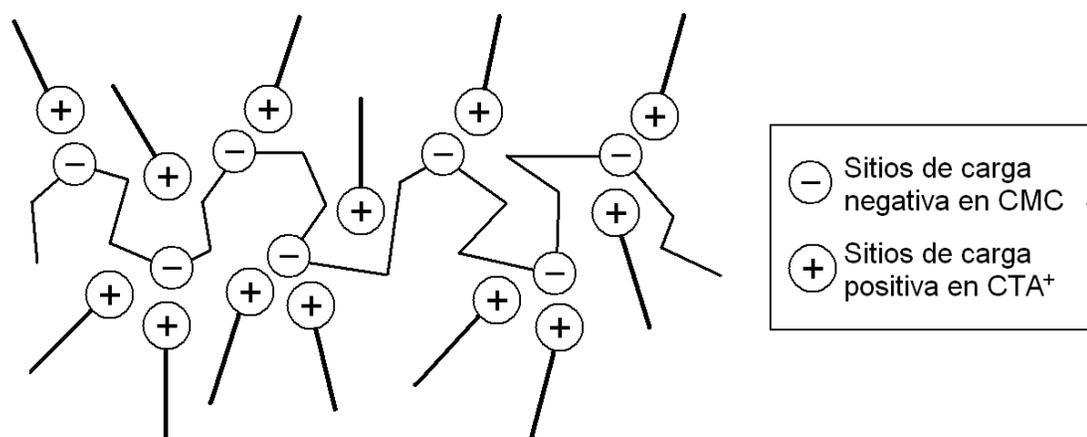
Este resultado podría explicarse de la siguiente manera. Como se ha reportado en la literatura, la formación de complejos entre las cadenas del surfactante y las del CMC ocurre por encima de cierta concentración, denominada

concentración crítica para la formación de agregados (cac), la cual observa una relación directa con la temperatura [66, 67]. Asimismo, y también debido a su carácter polianiónico, la CMC es capaz de formar complejos con metales de transición [52, 55]. Debido a ello, en la literatura se sugiere que la adición de sales inorgánicas a sistemas acuosos de CMC y CTAB reduce la atracción electrostática entre los radicales carboxilato del polisacárido y la cabeza polar del surfactante, dada la interacción competitiva entre cationes  $CTA^+$  y cationes metálicos [65]. Esto provoca que una menor cantidad de cadenas de surfactante puedan acomplejarse con las cadenas de CMC, y en consecuencia se puede decir que el grado de interacción entre las cargas opuestas del sistema polielectrolito-surfactante es inversamente proporcional a la concentración de las sales inorgánicas añadidas al sistema [65].

De lo anterior se puede inferir que, a medida que se incrementa el contenido de cationes metálicos en la reacción, la interacción entre la cabeza polar del CTAB y los grupos carboxilo de la CMC es superada por la afinidad entre estos y los iones metálicos, modificando o incluso evitando la formación de agregados de cadenas de CMC. Además, debido a la alta concentración de CTAB, así como también de cationes metálicos en el medio, es probable la interacción entre la cabeza polar del surfactante y la superficie de las nanopartículas, lo cual conllevaría a la estabilización del tamaño de partícula vía el decorado de dicha superficie con cadenas de CTAB. Como se reporta en la literatura, la adhesión de surfactantes iónicos como el CTAB sobre nanopartículas da lugar a arreglos compactos de cadenas que rodean su superficie [93]. Dicha interacción pudiera incluso estar relacionada al corrimiento al rojo de las bandas relacionadas a las vibraciones de los enlaces M-O, como función del incremento de la concentración de nanopartículas en las muestras [93]. Más aún, dado que este corrimiento ocurre incluso en las muestras preparadas a bajas concentraciones de surfactante, no se descarta que, tal como se observó en el estudio por MET de estas muestras, la estabilización de las nanopartículas que se encuentran fuera de los agregados de CMC pueda estar relacionada a la adhesión de

cadenas de CTAB a la superficie de las nanopartículas de ferrita de cobalto. En base a los resultados obtenidos se propone que ocurrieron los siguientes eventos durante la reacción de síntesis:

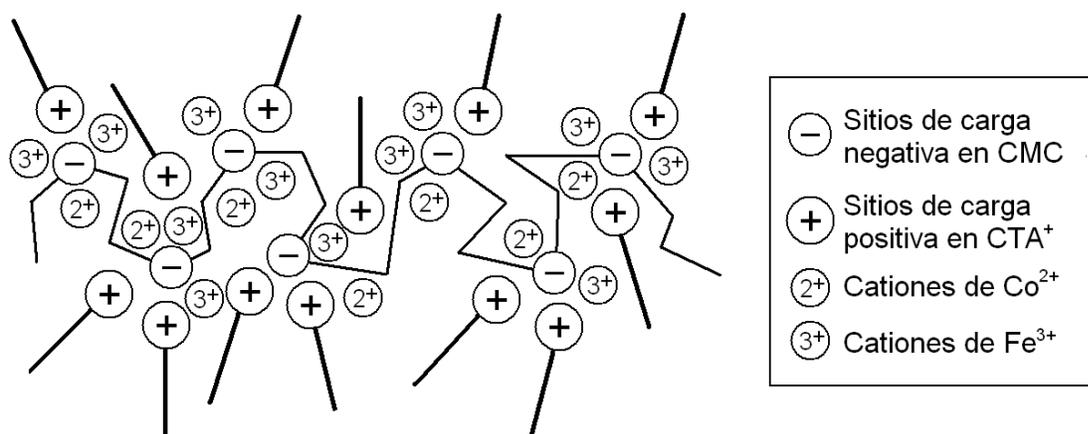
Inicialmente, las cargas positivas del ion  $\text{CTA}^+$  del surfactante son atraídas por las cargas negativas que se encuentran en las cadenas de CMC (Figura 21). Bajo estas circunstancias, se pueden generar micelas de CTAB y agregados de CMC debido a sus interacciones en medio acuoso [96]



**Figura 21.** Representación esquemática de la interacción entre cadenas de CMC y cationes de  $\text{CTA}^+$ .

En base a lo reportado en la literatura, al adicionar la disolución de sales inorgánicas a la reacción, los cationes metálicos se posicionan entre las cadenas de CMC de manera análoga a los cationes de  $\text{CTA}^+$  (véase Figura 22). Asimismo, como se documenta en la literatura, una vez que se agregan cationes metálicos al medio, la capacidad de los iones  $\text{CTA}^+$  para formar complejos con la CMC disminuye, debido, en este caso, a la competencia entre los cationes  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  con la cabeza polar del surfactante por colocarse cerca de las cargas negativas del grupo  $\text{COO}^-$  del polímero. Más aún, debido a su tamaño, los cationes metálicos son capaces de posicionarse con mayor facilidad entre las cadenas de CMC, lo cual contribuye al desplazamiento de cationes  $\text{CTA}^+$ , en virtud de la repulsión entre este y los cationes metálicos. No obstante, como se pudo observar por MET, no todos los cationes  $\text{CTA}^+$  son

desplazados de las inmediaciones de los grupos  $\text{COO}^-$ , razón por la cual es posible observar la formación de agregados de CMC a ciertas concentraciones de surfactante y de sales inorgánicas.



**Figura 22.** Representación esquemática de la interacción entre cadenas de CMC y partículas de CTA<sup>+</sup> en presencia de cationes metálicos de Co<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup>.

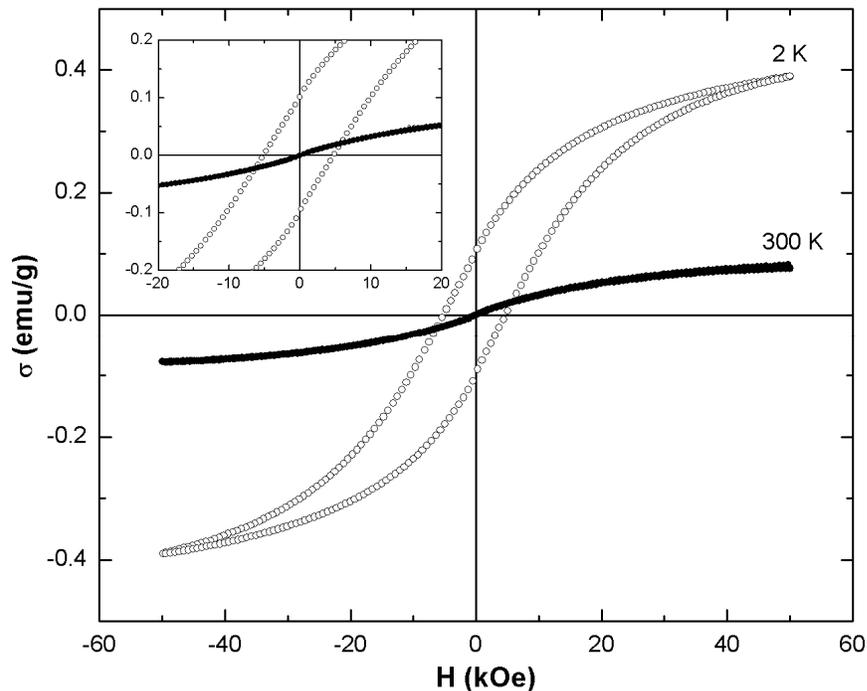
Finalmente, al agregar la urea a la reacción e incrementar su temperatura, se da pie, por un lado, a la formación de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  lo cual ocurre a través del mecanismo propuesto en el capítulo 1 de esta tesis, pero además se promueve un incremento en la solubilidad en el sistema, lo cual desfavorece la formación de micelas de CTAB. Lo anterior provoca que aquellos cationes CTA<sup>+</sup> desplazados de las inmediaciones de los grupos  $\text{COO}^-$  puedan decorar la superficie de aquellas nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  que no hallan nucleado dentro de los agregados formados de CMC. Como se observó por MET, lo anterior ocurre especialmente a altas concentraciones de surfactante y de sales inorgánicas. En virtud de ello, la fuente de la estabilización de tamaño de partícula en las muestras sintetizadas puede ser de naturaleza estérica, para el caso de las nanopartículas embebidas en los agregados de CMC, y de naturaleza electro-estérica, provista por el CTAB para aquellas obtenidas fuera de dichos agregados [97, 98].

### 3.3. Características magnéticas

La Figura 23 muestra las curvas del momento magnético específico en función del campo,  $\sigma(H)$ , obtenidas para la muestra 25F50C a temperaturas de 2 y 300 K, luego de ser sometida a un enfriamiento con un campo aplicado de magnitud igual a cero. Como se puede apreciar en el inserto en esta figura, la curva obtenida a 2 K denota características histeréticas medibles, las cuales pueden ser atribuidas a un orden ferromagnético en las nanopartículas de esta muestra, con una coercitividad  $H_C = 5.19$  kOe y una remanencia  $\sigma_R = 0.10$  emu/g. Asimismo, la saturación de esta muestra, obtenida a partir de la extrapolación a campo infinito de la curva de magnetización inicial (no mostrada), es de  $\sigma_S = 0.50$  emu/g. Como se puede inferir de estos resultados, la razón de remanencia,  $\sigma_R/\sigma_S = 0.20$ , es inferior a la esperada para cristales con anisotropía cúbica ( $\sigma_R/\sigma_S \approx 0.8$ ), lo cual es el caso para cristales de ferritas espinela, así como también a la reportada para nanopartículas con anisotropía uniaxial ( $\sigma_R/\sigma_S \approx 0.5$ ) [15, 99-101]. Se ha reportado que dicha reducción en  $\sigma_R/\sigma_S$  se encuentra asociada a la existencia de intercambio entre el momento magnético de cationes superficiales y el de aquellos que componen el núcleo de nanopartículas ferrimagnéticas de ferritas espinela [99, 101, 102]. En este sentido se ha propuesto que en nanopartículas cuya relación superficie/volumen es lo suficientemente grande, el momento magnético de cationes superficiales se acopla de manera no co-lineal con los del núcleo ferrimagnético de este tipo de óxidos [10-13]. En virtud de ello, el perfil de magnetización de nanopartículas como las de ferrita de cobalto no es uniforme, siendo el momento magnético de cationes superficiales menos “magnetizado” que los que conforman el núcleo de dichas nanopartículas.

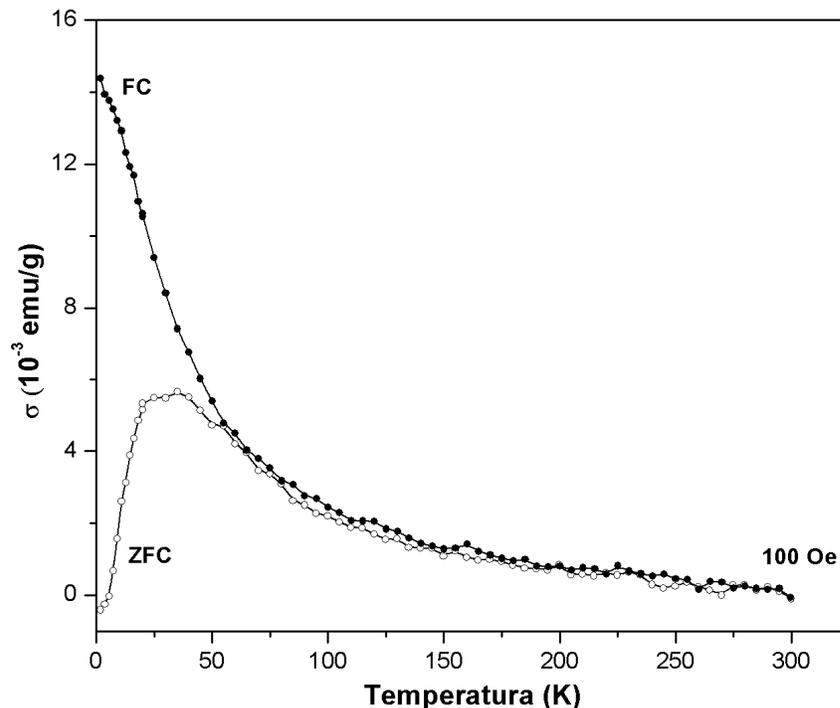
El fenómeno antes descrito es observado en la curva  $\sigma(H)$  obtenida a 2 K (véase Figura 25), a manera de un incremento monótono de la magnetización (ausencia de saturación) a un campo tan intenso como 50 kOe ( $\sim 1 \times 10^5$  veces el campo magnético terrestre). Siguiendo el razonamiento planteado en el

párrafo anterior, este comportamiento puede explicarse de la siguiente manera [103]. Por encima de cierta magnitud de campo aplicado, el núcleo ferrimagnético de las nanopartículas es capaz de orientarse y, eventualmente, saturarse en el sentido del campo magnético aplicado. No obstante, por encima de dicha magnitud, cualquier incremento en el campo aplicado conducirá a la respuesta de los momentos magnéticos superficiales, los cuales no son capaces de orientarse totalmente en el sentido del campo aplicado, o incluso de manera co-lineal con su núcleo saturado [10]. Lo anterior induce una disminución en la magnetización de saturación en sistemas de nanopartículas ferrimagnéticas con respecto a su contraparte en bulto, la cual es proporcional al incremento en la magnitud de su relación superficie/volumen, o incluso provoca la ausencia de la misma a magnitudes de campo magnético considerablemente altas [103].



**Figura 23.** Curvas  $\sigma(H)$  obtenidas de la muestra 25F50C a las temperaturas indicadas en el gráfico. El inserto en el gráfico muestra el comportamiento de ambas curvas en el intervalo señalado. La magnitud de los ejes del inserto es la misma que la mostrada en el gráfico.

Asimismo, como se observa en la Figura 23, la curva  $\sigma(H)$  obtenida a 300 K se caracteriza por la ausencia de características de histéresis relativas al orden ferrimagnético, lo cual puede entenderse como la respuesta de nanopartículas dentro de su correspondiente régimen superparamagnético. Como se expuso en el capítulo 1 de este documento, a medida que el tamaño de partícula disminuye, la barrera energética que mantiene estable la orientación del momento magnético de las nanopartículas, comienza a ser equiparada por la energía térmica introducida al sistema a medida que la temperatura se acerca a su correspondiente temperatura de bloqueo ( $T_B$ ). A temperaturas por encima de  $T_B$ , las vibraciones térmicas inducidas en el sistema provocan la fluctuación del momento magnético de las nanopartículas, mismo que es capaz de “saltar” entre distintos estados metaestables de magnetización, provocando una ausencia de histéresis magnética en una medida de magnetización en función del campo.



**Figura 24.** Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de  $\sigma(T)$ , obtenidas de la muestra 25F50C al campo magnético indicado en el gráfico.

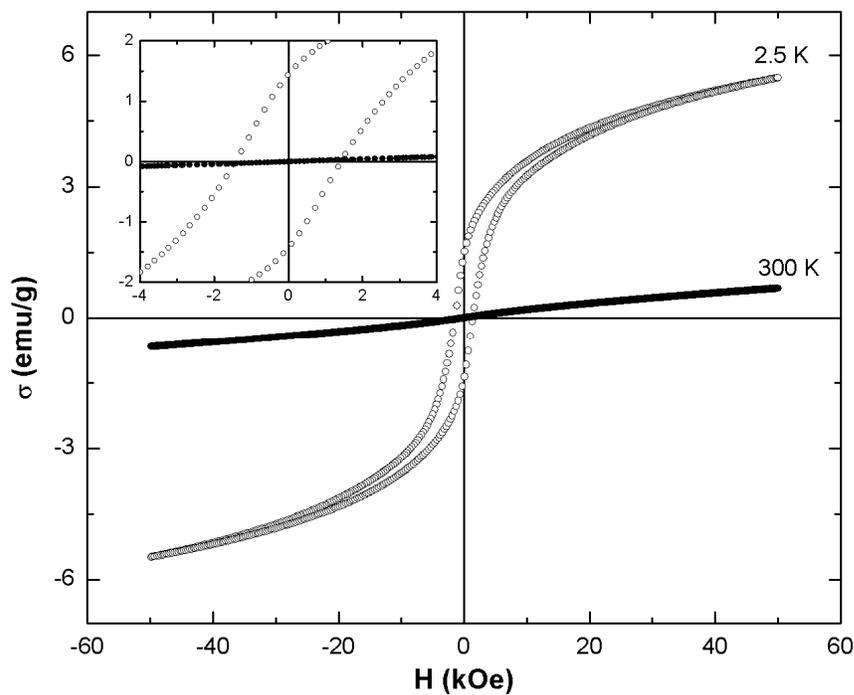
La Figura 24 muestra las curvas del momento magnético específico en función de la temperatura,  $\sigma(T)$ , obtenidas de la muestra 25F50C luego de un enfriamiento a un campo magnético aplicado igual a cero (ZFC) y a un campo aplicado (FC) de magnitud igual a 100 Oe. Como se observa en esta figura, la curva ZFC muestra un incremento en la magnitud del momento magnético específico como función del incremento en la temperatura. Este comportamiento pudiera explicarse de la siguiente manera [7]. A baja temperatura, el momento magnético de las nanopartículas se encuentra bloqueado sobre su eje de fácil magnetización. No obstante, a medida que la temperatura aumenta, el momento magnético de cada nanopartícula es capaz de vibrar y re-orientarse en el sentido del campo. En virtud de ello, el incremento de  $\sigma(T)$  en la curva ZFC puede asignarse a la relajación del momento magnético de las nanopartículas sobre su barrera anisotrópica, misma que, en promedio, es superada por todas las nanopartículas a la temperatura en la que esta curva exhibe su máximo. La temperatura a la que ocurre el máximo de la curva ZFC puede entonces atribuirse a la  $T_B$  del material en cuestión, y para esta muestra es  $T_B = 35$  K.

Sin embargo, tal como lo muestra la Figura 24, a medida que la temperatura aumenta por encima de la  $T_B$ , la magnitud de  $\sigma(T)$  disminuye. Lo anterior puede entenderse como un fenómeno en el cual la energía térmica introducida al material supera progresivamente el trabajo magnético realizado por el campo sobre el momento magnético de las nanopartículas. En consecuencia es posible decir que a temperaturas por encima de  $T_B$ , la re-orientación del momento magnético de las nanopartículas se encuentra dirigida por las vibraciones térmicas inducidas por la temperatura. Más aún, como se observa en la curva ZFC, existen dos inflexiones adicionales a la asignada como  $T_B$ , las cuales ocurren a las temperaturas de 55 y 75 K. Siguiendo el razonamiento antes descrito, estas inflexiones sugieren la existencia de fenómenos de desbloqueo de dos poblaciones de nanopartículas cuyos tamaños o “entorno magnético” difiere del de la población que se desbloquea a la  $T_B$  observada en la curva

ZFC. De acuerdo a los resultados obtenidos de MET y espectroscopía de infrarrojo, lo anterior se encuentra relacionado, más que a la distribución de tamaños de partícula en la muestra (la cual resulta ser estrecha en este caso), a las fuentes de estabilización de éstas. Tal como lo indicaron los resultados de espectroscopia de infrarrojo, las fuentes de estabilización en las muestras sintetizadas resultan ser de naturaleza estérica, brindada por la matriz de CMC, y electro-estérica provista por el CTAB, vía el decorado de la superficie de las nanopartículas con las moléculas de dicho surfactante. En consecuencia, la respuesta magnética de aquellas nanopartículas inmersas en la matriz de CMC podría estar dirigida por la interacción entre sus momentos, mientras que en aquellas estabilizadas por las moléculas de CTAB podrían estar dirigidas, principalmente, por sus características intrínsecas [7, 37].

Por otro lado, como se observa en la Figura 24, el comportamiento descrito por la curva FC denota una notable irreversibilidad con respecto al mostrado por la curva ZFC, y se caracteriza por un incremento en la magnitud de  $\sigma(T)$  como función del decremento en la temperatura. Como se indica en la literatura especializada, esta irreversibilidad se encuentra asociada a la respuesta magnética del momento magnético de las nanopartículas, que se encuentra bloqueado en el sentido del campo aplicado durante el FC, y de momentos magnéticos superficiales que son paulatinamente “congelados” a medida que la temperatura se aproxima a  $T_B$  [104]. Es decir que, a medida que la temperatura disminuye, además de la contribución del momento magnético neto en el núcleo de cada nanopartícula, el momento magnético de cationes superficiales contribuirá a la magnetización del sistema. Este fenómeno se ha reportado para otros materiales nanoestructurados basados en nanopartículas de óxidos como la maghemita, las ferritas de manganeso y magnesio, e incluso de ferrita de cobalto [7, 34, 37, 104]. Más aún, como se observa en esta figura, la curva FC muestra un incremento monótono de la magnetización, mismo que a temperaturas por debajo de 9 K disminuye en su pendiente. Como se documenta en la literatura, este comportamiento sugiere la existencia de

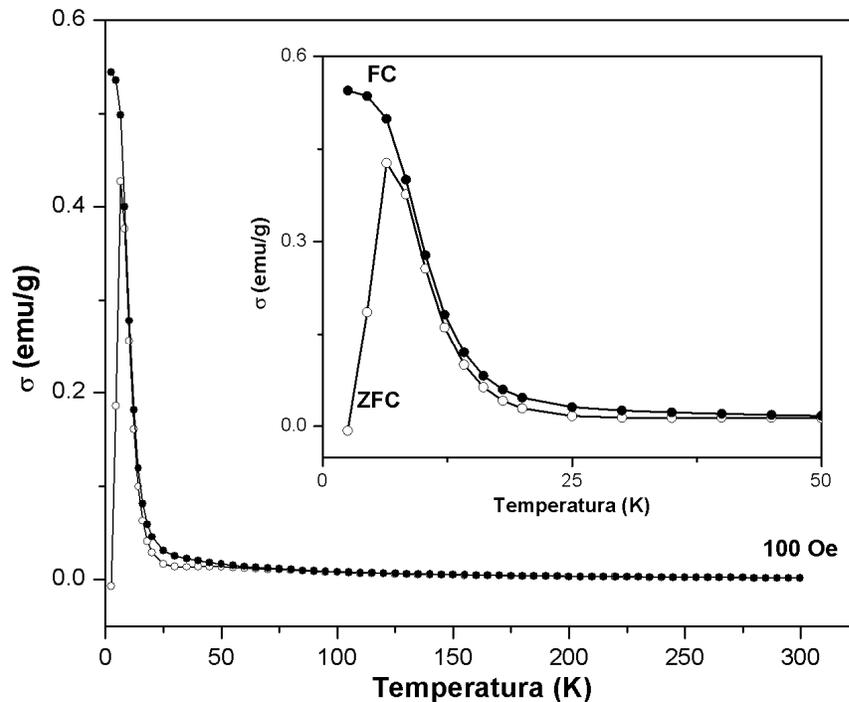
interacciones magnéticas de tipo dipolo-dipolo o incluso de tipo intercambio entre nanopartículas en contacto, mismas que, como se observa en las curvas de magnetización en función del campo, no alteran de manera significativa la respuesta magnética del sistema [14]. Es importante mencionar que este comportamiento es congruente con los resultados obtenidos por MET y espectroscopia de infrarrojo, así como también lo obtenido del estudio, antes descrito, de la curva ZFC.



**Figura 25.** Curvas  $\sigma(H)$  obtenidas de la muestra 75F50C a las temperaturas indicadas en el gráfico. El inserto en el gráfico muestra el comportamiento de ambas curvas en el intervalo señalado. La magnitud de los ejes del inserto es la misma que la mostrada en el gráfico.

La Figura 25 muestra las curvas  $\sigma(H)$  obtenidas de la muestra 75F50C a las temperaturas de 2.5 y 300 K. Como se observa en la curva obtenida a 2.5 K, la muestra exhibe características de histéresis magnética propias de una material ferromagnético, con  $H_C = 1.44$  kOe,  $\sigma_R = 1.44$  emu/g (véase inserto en esta figura), así como  $\sigma_S = 6.77$  emu/g. Como se puede inferir de estos resultados, la razón de remanencia,  $\sigma_R/\sigma_S = 0.21$ , es menor a la esperada, incluso para un

sistema de nanopartículas con anisotropía uniaxial [15, 99-101]. De manera análoga a lo observado en la muestra 25F50C, la variación en la magnitud de  $\sigma_R/\sigma_S$  con respecto a lo reportado en la literatura para nanopartículas de óxido magnéticos puede atribuirse a la contribución relativa a efectos superficiales sobre el perfil de magnetización de las nanopartículas de ferrita de cobalto, dado su tamaño ( $\sim 4$  nm).



**Figura 26.** Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de  $\sigma(T)$ , obtenidas de la muestra 75F50C al campo magnético indicado en el gráfico. El inserto en este gráfico muestra el comportamiento de las curvas ZFC y FC en el intervalo de temperatura señalado.

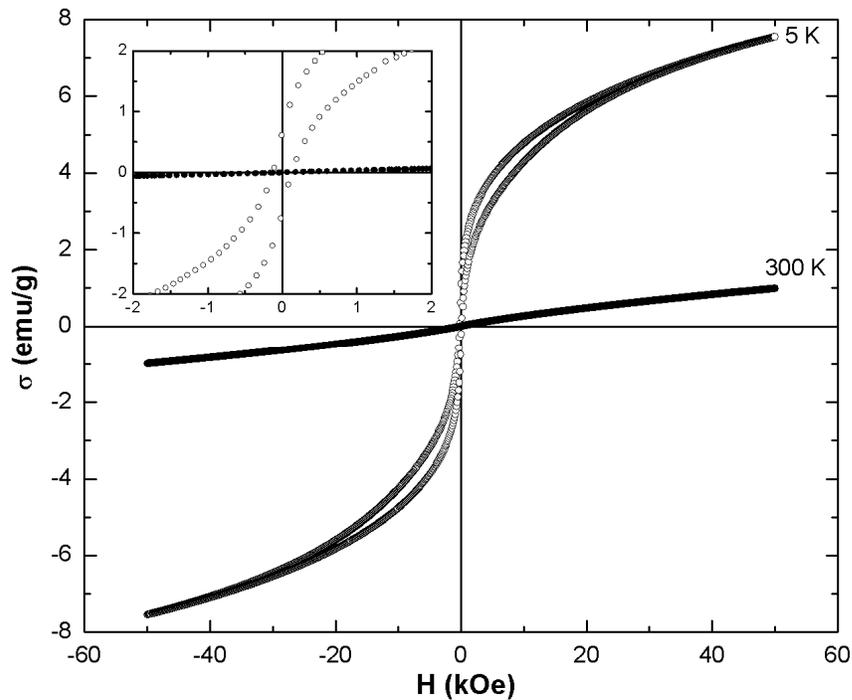
Por otro lado, como lo muestra la Figura 25, en la curva  $\sigma(H)$  obtenida a 300 K es notable la ausencia de características histeréticas medibles, lo cual puede atribuirse a una respuesta de tipo superparamagnética por parte del material. En dicho caso, y como lo sugiere la curva ZFC de  $\sigma(T)$ , obtenida de esta muestra (véase Figura 28),  $T_B = 6.4$  K. Lo anterior es observado de manera más clara en el inserto en la Figura 26. Es importante hacer notar que, a diferencia del comportamiento en la curva ZFC de la muestra 25F50C, en este caso no se aprecian inflexiones atribuibles al desbloqueo de poblaciones

distintas a la de los momentos desbloqueados en  $T_B$ , lo cual, considerando los resultados hasta ahora expuestos en este capítulo, sugiere que la fuente dominante de estabilización en esta muestra es de tipo estérico, atribuible al crecimiento de las nanopartículas en el interior de los agregados de cadenas de CMC.

Asimismo, como se observa en la Figura 26, la curva FC denota un incremento en la magnitud de  $\sigma(T)$  a una temperatura aproximadamente igual a  $T_B$ , seguido de un cambio en pendiente a temperaturas por debajo de ésta. El incremento en la magnitud de  $\sigma(T)$  como función del decremento en la temperatura puede atribuirse a la contribución del momento magnético de cationes superficiales, producto del congelamiento de su orientación en el sentido del campo aplicado durante el FC [34, 37]. Más aún, el cambio en la pendiente de la curva FC a temperaturas por debajo de  $T_B$  puede estar asociado al acoplamiento entre el momento magnético de nanopartículas confinadas en el interior de los agregados de cadenas de CMC. Como se ha reportado en la literatura, el acoplamiento magnético entre nanopartículas tiende a bloquear la re-orientación de su momento magnético a bajas temperaturas, vía la imposición de una barrera energética asociada a su interacción [5].

La Figura 27 muestra las curvas  $\sigma(H)$  obtenidas a 5 y 300 K de la muestra 100F100C. Como se observa en la curva obtenida a 5 K, en esta muestra se observan características histeréticas medibles tales como  $H_C = 112$  Oe,  $\sigma_R = 0.66$  emu/g, así como  $\sigma_S = 9.40$  emu/g (véase inserto en esta figura). En este caso, la razón de remanencia es  $\sigma_R / \sigma_S = 0.07$ , misma que es inferior a la obtenida para las muestras 25F50C y 75F50C, así como también mucho menor a la reportada para nanopartículas con anisotropía cúbica y uniaxial [15, 99-101]. Más aún, como se observa en esta curva, existe un decaimiento abrupto de la remanencia a campos coercitivos de baja intensidad, sugiriendo la existencia de interacciones de acoplamiento entre el momento magnético de las

nanopartículas de esta muestra [7, 34, 37, 104]. Asimismo, como se observa en esta figura, a 300 K, el comportamiento descrito por la curva  $\sigma(H)$  concuerda con el reportado para nanopartículas en el régimen superparamagnético, en virtud de la ausencia de características de histéresis medibles (véase capítulo 1 de esta tesis).



**Figura 27.** Curvas  $\sigma(H)$  obtenidas de la muestra 100F100C a las temperaturas indicadas en el gráfico. El inserto en el gráfico muestra el comportamiento de ambas curvas en el intervalo señalado. La magnitud de los ejes del inserto es la misma que la mostrada en el gráfico.

De lo anterior se puede establecer que la respuesta magnética de las nanopartículas de esta muestra se encuentra dirigida tanto por contribuciones de cationes superficiales como por el acoplamiento magnético entre nanopartículas. Lo anterior es congruente con los resultados obtenidos a partir de MET, en virtud que en esta muestra se observaron agregados de un gran número de nanopartículas de ferrita de cobalto.

## CAPITULO 4

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### ***4.1. Conclusiones***

De los estudios realizados mediante MET a los MHN desarrollados en este trabajo, es seguro indicar que las partículas sintetizadas *in situ* a partir de la hidrólisis de sales inorgánicas presentan una estructura cristalina que concuerda con la reportada para la estructura espinela inversa de la ferrita de cobalto. Más aún, dichas partículas poseen una morfología cuasi-esférica y tamaños de entre 2 y 18 nm, y además, éstas pueden nuclear dentro y fuera de los agregados. Por otro lado, en las condiciones con las que se trabajó con disoluciones a concentración de CTAB de 13.70 mM se obtuvieron agregados de CMC donde se encontraban partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  embebidas, cuyos tamaños fueron de entre 50 y 250 nm. Asimismo, en los casos que se trabajó con disoluciones de sales con concentraciones de sólidos totales de 0.96 y 1.28 mM, dichos agregados mostraron una morfología cuasi-esférica. No obstante, en las muestras en las que se trabajó con disoluciones de CTAB con concentración de 27.4 mM se observaron agregados solo en el caso en que se usó la disolución a concentración de sales de 0.32 mM.

Por otro lado, como lo mostraron los resultados obtenidos del estudio de los MHN por espectroscopia de infrarrojo, a altas concentraciones de sales en la reacción, la interacción entre la cabeza polar del CTAB y los radicales  $-\text{COO}^-$  de la CMC es superada por la interacción de estos últimos y los cationes metálicos,

de lo cual se obtienen nanopartículas de ferrita de cobalto estabilizadas en CMC, e incluso decoradas con cadenas de CTAB.

Asimismo, de las propiedades magnéticas de las tres muestras analizadas se asegura que el comportamiento entre muestras es distinto para cada una de las muestras, esto debido a los efectos superficiales y la interacción entre partículas vecinas. Las muestras 25F50C y 100F100C presentan un comportamiento acorde al de un superparamagneto, mientras que la muestra 75F50C exhibe el perfil de un material ferromagnético.

Más aún, de los estudios realizados por magnetometría es posible indicar que, debido a su tamaño, la respuesta de magnetización de las nanopartículas sintetizadas se encuentra, en general, dirigida por contribuciones relativas al acoplamiento entre el momento magnético de cationes superficiales y el de los que componen su núcleo, así como también, por interacciones entre partículas vecinas. Este último fenómeno ocurre de manera significativa en las muestras cuya concentración de nanopartículas es alta.

Finalmente, y en consideración de lo anterior, se puede asegurar que es posible, mediante el uso de la CMC, la síntesis de materiales híbridos nanoestructurados basados en nanopartículas de ferrita de cobalto y dicho biopolímero, a través de la metodología propuesta en este trabajo de tesis. Asimismo, se puede establecer que las características morfológicas y magnéticas de los MHN sintetizados se relacionan con la fuente de estabilización del tamaño de partícula, la cual es función de la concentración, tanto de la concentración de cationes metálicos, como de la de surfactante en la reacción.

## **4.2. Recomendaciones**

Para obtener una correlación entre el tamaño y morfología de partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , así como el tamaño y morfología de agregados de CMC, y las correspondientes propiedades magnéticas del MHN, se recomienda el empleo de otras condiciones de síntesis, considerando variables como temperatura, tiempo de síntesis, presiones y concentraciones de cada una de las especies.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Hernando, "Física de los materiales magnéticos", Síntesis, Madrid, ISBN: 978-84-7738-857-9, **(2000)**.
2. J. S. Miller, M. Drillon, "Magnetism: Molecules to Materials III", Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, ISBN: 3-527-30302-2, **(2002)**.
3. R. E. Hummel, "Electronic properties of materials", Springer-Verlag, Nueva York, ISBN: 038795144 **(2001)**.
4. R. C. O'Handley, "Modern magnetic materials: Principles and applications", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, New York, ISBN: 0-471-15566-7, **(2000)**.
5. D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke, "Magnetic properties of nanostructured materials", *Chemistry of Materials* 8, 1770 **(1996)**.
6. 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, ISBN: 0750305789, **(2002)**.
7. M. A. Garza-Navarro, "Desarrollo de compósitos quitosán/MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y descripción de su viscoelasticidad magnética", Tesis Doctoral, UANL-FIME **(2009)**.
8. 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, ISBN: 0387232796, **(2005)**.
9. A. J. Koch, J. J. Becker, "Permanent magnets and fine particles", *Journal of Applied Physics* 39, 1261 **(1968)**.
10. J. M. D. Coey, "Noncollinear spin arrangement in ultrafine ferromagnetic crystallites", *Physical Review Letter* 27, 1140, **(1971)**.
11. D. Lin, A. C. Nunes, C. F. Majkrzak, A. E. Berkowitz, "Polarized neutron study of the magnetization density distribution within a CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> colloidal particle II", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 145, 343, **(1995)**.
12. F. Gazeau, E. Dubois, M. Hennion, R. Perzynski, Y. L. Raikher, "Quasi-elastic neutron scattering on  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles", *Europhysics Letter* 40, 575, **(1997)**.
13. 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", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 186, 175, **(1998)**.
14. D. Altbir, J. d'Albuquerque e Castro, P. Vargas, "Magnetic coupling in metallic granular systems", *Physics Review B* 54, 6823 **(1996)**.

15. V. L. Calero-DdelC and C. Rinaldi, "Synthesis and magnetic characterization of cobalt-substituted ferrite ( $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ) nanoparticles", *J. Magn. Magn. Mater.* 314, 60-67, **(2007)**.
16. M. Bonini, A. Widenmann, P. Baglioni, "Synthesis and characterization of surfactant and silica-coated cobalt ferrite nanoparticles", *Physica A* 339, 86 **(2004)**.
17. T. Hirai, J. Kobayashi, I. Komasaawa, "Preparation of acicular ferrite fine particles using an emulsion liquid membrane system", *Langmuir* 15, 6291 **(1999)**.
18. C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, Z. J. Zhang, "Reverse micelle synthesis and characterization of superparamagnetic  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite nanocrystallites", *J. Phys. Chem. B* 104, 1141 **(2000)**.
19. C. Liu, B. Zou, A. J. Rondinone, Z. J. Zhang, "Chemical control of superparamagnetic properties of magnesium and cobalt spinel ferrite nanoparticles through atomic level magnetic couplings", *J. Am. Chem. Soc.* 122, 6263 **(2000)**.
20. C. R. Vestal, Z. J. Zhang, "Synthesis and magnetic characterization of Mn and Co spinel ferrite-silica nanoparticles with tunable magnetic core", *Nano Lett.* 3, 1739 **(2003)**.
21. A. Kosak, D. Makovec, M. Drogenik, A. Znidarsic, "In situ synthesis of magnetic MnZn-ferrite nanoparticles using reverse microemulsions", *J. Magn. Magn. Mater.* 272-276, 1542 **(2004)**.
22. C. R. Vestal, Z. J. Zhang, "Effects of surface coordination chemistry on the magnetic properties of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.* 125, 9828 **(2003)**.
23. C. Liu, Z. J. Zhang, "Size-dependent superparamagnetic properties of Mn spinel ferrite nanoparticles synthesized from reverse micelles", *Chem. Mater.* 13, 2092, **(2001)**.
24. X. Li, C. Kotal, "Synthesis and characterization of superparamagnetic  $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$  nanoparticles", *J. Alloys Compd.* 349, 264 **(2003)**.
25. N. Moumen, M. P. Pileni, "New synthesis of cobalt ferrite nanoparticles 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)**.
26. 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)**.
27. S. Sun, H. Zeng, D. B. Robinson, S. Raoux, P. M. Rice, S. X. Wang, G. Li., "Monodisperse  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  (M=Fe, Co, Mn) nanoparticles", *J. Am. Chem. Soc.* 126, 273 **(2004)**.
28. G. Baldi, D. Bonacchi, C. Innocenti, G. Lorenzi, C. Sangregorio, "Cobalt ferrite nanoparticles: the control of the particles size and surface state and their effects on magnetic properties", *J. Magn. Magn. Mater.* 311, 10, **(2007)**.
29. J. G. Lee, J. Y. Park, Y. J. Oh, C. S. Kim, "Magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  thin films prepared by a sol-gel method", *J. Appl. Phys.* 84, 2801 **(1998)**.
30. 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)**.

31. X. H. Huang, Z. H. Chen, "CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles hosted in silica xerogels", *Scripta Mater.* 54, 169 (2006).
32. S. Zhang, D. Dong, Y. Sui, Z. Liu, H. Wang, Z. Qian, W. Su, "Preparation of core shell particles consisting of cobalt ferrite and silica by sol-gel process", *J. Alloys Compd.* 415, 257 (2006).
33. K. Mandal, S. P. Mandal, V. Agudo, M. Pal, "A study of nanocrystalline (Mn-Zn) ferrite in SiO<sub>2</sub> matrix", *Appl. Surf. Sci.* 182, 386 (2001).
34. M. Garza-Navarro, V. A. González-González, A. Torres-Castro, M. Hinojosa, A. García-Loera, M. José-Yacamán, "Elaboration of superparamagnetic cobalt-ferrite nanocomposites from films of chitosan chelates", *J. Appl. Polym. Sci.* 117, 785 (2010).
35. 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).
36. 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).
37. M. A. Garza-Navarro, A. Torres-Castro, D. I. García-Gutiérrez, L. Ortiz-Rivera, Y. C. Wang, V. A. González-González, "Synthesis of Spinel-Metal-Oxide/Biopolymer Hybrid Nanostructured Materials", *J. Phys. Chem. C* 114, 17574 (2010).
38. M. A. Garza-Navarro, A. Torres-Castro, V. González, U. Ortiz, E. De la Rosa, "Magnetite and magnetite/silver core/Shell nanoparticles with diluted magnet-like behavior", *J. Solid State Chem.* 183, 99 (2010).
39. M. A. Garza-Navarro, Virgilio González, Moisés Hinojosa, A. Torres-Castro, "Preparation of chitosan/magnetite polymeric-magnetic films", *Revista Mexicana de Física* 57, 51 (2011).
40. J. Connolly, T. G. St. Pierre, "Proposed biosensors based on time-dependent properties of magnetic fluids", *J. Magn. Magn. Mater.* 225, 156 (2001).
41. 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 materials", *J. Magn. Magn. Mater.* 125, 345 (1993).
42. G. Xiao, S. H. Liou, A. Levy, J. N. Taylor, C. L. Chien, "Magnetic relaxation in Fe-(SiO<sub>2</sub>) granular films", *Phys. Rev. B* 34, 7573 (1986).
43. M. A. Novak, W. S. D. Folly, J. P. Sinnecker, S. Soriano, "Relaxation in magnetic nanostructures", *J. Magn. Magn. Mater.* 294, 133 (2005).
44. B. H. Erné, 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).

45. K. Donadel, M. D. V. Felisberto, V. T. Fávere, M. Rigoni, N. J. Batistela and M. C. M. Laranjeira, "Synthesis and characterization of the iron oxide magnetic particles coated with chitosan biopolymer", *Mater. Sci. Eng., C* 28, 509-514, **(2008)**.
46. S. Lian, E. Wang, Z. Kang, Y. Bai, L. Gao, M. Jiang, C. Hu, L. Xu, "Synthesis of magnetite nanorods and porous hematite nanorods", *Solid State Commun.* 129, 485 **(2004)**.
47. L. Zhang, L. Chen and Q.-H. Wan, "Preparation of uniform magnetic microspheres through hydrothermal reduction of iron hydroxide nanoparticles embedded in a polymeric matrix", *Chem. Mater.* 20, 3345 **(2008)**.
48. I. J. Bruce, J. Taylor, M. Todd, M. J. Davies, E. Borioni, C. Sangregorio, T. Sen, "Synthesis, characterisation and application of silica-magnetite nanocomposites", *J. Magn. Magn. Mater.* 284, 145 **(2004)**.
49. S. Gao, Y. Shi, S. Zhang, K. Jiang, S. Yang, Z. Li, E. Takayama-Muromachi, "Biopolymer-Assisted Green Synthesis of Iron Oxide nanoparticles and their magnetic properties", *J. Phys. Chem. C* 112, 10398 **(2008)**.
50. W. Jiang, H. C. Yang, H. E. Horng, J. C. Hung, Y. C. Chen, Chin-Yih Hong, "Preparation and properties of superparamagnetic nanoparticles with narrow size distribution and biocompatible", *J. Magn. Magn. Mater.* 283, 210 **(2004)**.
51. J. Liu, F. He, T. M. Gunn, D. Zhao, C. B. Roberts, "Precise seed-mediated growth and size-controlled synthesis of palladium nanoparticles using a green chemistry approach", *Langmuir* 25, 7116 **(2009)**.
52. M. N. Nadagouda and R. S. Varma, "Synthesis of thermally stable carboxymethyl cellulose/metal biodegradable nanocomposites for potential biological applications", *Biomacromol.* 8, 2762-2767, **(2007)**.
53. Feng He, Dongye Zhao, Juncheng Liu, and Christopher B. Roberts, "Stabilization of Fe-Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater", 1-4, **(2007)**.
54. F. He, D. Zhao, "Manipulating the size and dispersibility of zerovalent iron nanoparticles by use of carboxymethyl cellulose stabilizers", *Environmental Science & Technology* 41, 6216 **(2007)**.
55. Junjun Tan, Ruigang Liu, Wen Wang, Wenyong Liu, Ye Tian, Min Wu, and Yong Huang, "Controllable Aggregation and Reversible pH Sensitivity of AuNPs Regulated by Carboxymethyl Cellulose", *Langmuir*, 26(3), 2093-2098, **(2010)**.
56. E. Ruiz-Hernández, A. Baeza, M. A. Vallet-Regí, "Smart drug delivery through DNA/magnetic nanoparticle gates", *ACS Nano*, DOI: 10.1021/nn1029229 **(2011)**.
57. S.-W. Cao, Y.-J. Zhu, M.-Y. Ma, L. Li, L. Zhang, "Hierarchically nanostructured magnetic hollow spheres of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Preparation and potential application in drug delivery", *J. Phys. Chem. C* 112, 1851 **(2008)**.

58. J. Shi, A. R. Votruba, O. C. Farokhzad, R. Langer, "Nanotechnology in drug delivery and tissue engineering: from discovery to applications", *Nano lett.* 10, 3223 (2010).
59. D.-H. Kim, D. E. Nikles, D. T. Johnson, C. S. Brazel, "Heat generation of aqueously dispersed CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as heating agents for magnetically activated drug delivery and hyperthermia", *J. Magn. Magn. Mater.* 320, 2390 (2008).
60. J. Mürbe, A. Rechtenbach, J. Töpfer, "Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications", *Mater. Chem. Phys.* 110, 426 (2008).
61. R. E. Rosensweig, "Heating magnetic fluid with alternating magnetic field", *J. Magn. Magn. Mater.* 252, 370 (2002).
62. A. Goldman, "Modern ferrite technology", 2<sup>nd</sup> ed, Springer Science+Business Media, New York, ISBN: 978-0-387-28151-3, (2006).
63. R. M. Cornell, U. Schwertmann, "The iron oxides, structure, properties, reactions, occurrences and uses", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, ISBN: 3-527-30274-3, (2003).
64. W. D. Callister Jr., "Materials Science and Engineering, An Introduction", 7<sup>o</sup> edición, John Wiley & Sons, Inc., New York, ISBN: 0-471-73696-1, (2007).
65. T. Chakraborty, I. Chakraborty, S. Ghosh, "Sodium Carboxymethylcellulose-CTAB Interaction: A Detailed Thermodynamic Study of Polymer-Surfactant Interaction with Opposite Charges", *Langmuir*, 22, 9905-9913, (2006).
66. S. Trabelsi, E. Raspaud, D. Langevin, "Co-adsorption of Carboxymethyl-Cellulose and Cationic Surfactants at the Air-Water Interface", *Langmuir*, 23, 10053, (2007).
67. L. B. R. Castro, K. V. Soares, A. F. Naves, A. M. Carmona-Ribeiro, and D. F. S. Petri, "Synthesis of Stable Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Particles in the Presence of Carboxymethyl Cellulose", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43, 7774-7779, (2004).
68. Tapan K. Sau and Catherine J. Murphy, "Self-Assembly Patterns Formed upon Solvent Evaporation of Aqueous Cetyltrimethylammonium Bromide-Coated Gold Nanoparticles of Various Shapes", *Langmuir*, 21, 2923-2929, (2005).
69. M. Faraji, Y. Yamini, E. Tahmasebi, A. Saleh and F. Nourmohammadian, "cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetite nanoparticles as highly efficient adsorbent for rapid removal of reactive dyes from the textile companies' wastewaters", 5, (2010).
70. S. K. Mehta, Sanjay Kumar, Savita Chaudhary, K. K. Bhasin, Michael Gradzielski, "Evolution of ZnS Nanoparticles via Facile CTAB Aqueous Micellar Solution route: A Study on Controlling Parameters", *Nanoscale Res. Lett.* 4, 17-28, (2009).
71. Sudipta Chatterjee, Min W. Lee, Seung H. Woo, "Influence of impregnation of chitosan beads with cetyl trimethyl ammonium bromide on their structure and adsorption of congo red from aqueous solutions", 2-3, (2009).

72. Jianxi Zhu, Hongping He, Lizhong Zhu, Xiaoyan Wen, Feng Deng, "Characterization of organic phases in the interlayer of montmorillonite using FTIR and  $^{13}\text{C}$  NMR", 6, **(2005)**.
73. Byung-Sang Choi, Muhammad Iqbal, Takhee Lee, Young Ha Kim, and Giyoong Tae, "Removal of cetyltrimethylammonium bromide to enhance the biocompatibility of Au nanorods synthesized by a modified seed mediated growth process", 3, **(2008)**.
74. Shirish Sonawane, Prashant Chaudhari, Shailesh Ghodke, Sachin Phadtare, Satish Meshram, "Ultrasoun assisted adsorption of basic dye onto organically modified bentonite (nanoclay)", 3, **(2009)**.
75. K. Hsi, S. Kung, K. Hayes, "Fourier transform infrared spectroscopic study of the adsorption of cetyltrimethylammonium bromide and cetylpyridinium chloride on silica", *Langmuir* 9, 263-267, **(1993)**.
76. Juncheng Liu, Jonathan Sutton, and Christopher B. Roberts, "Synthesis and extraction of monodisperse sodium carboxymethylcellulose-stabilized platinum nanoparticles for the self-assembly of ordered arrays", 6, **(2007)**.
77. E. Gilli, A. E. Horvath, A. T. Horvath, U. Hirn, R. Schennach, "Analysis of CMC attachment onto cellulosic fibers by infrared spectroscopy", 3-4, 6, **(2009)**.
78. *H.D. Heydarzadeh, G.D. Najafpour and A.A. Nazari-Moghaddam*, "Catalyst-free conversion of alkali cellulose to fine carboxymethyl cellulose at mild conditions", 3-4, **(2009)**.
79. Mohammad Sadeghi and Mojgan Yarahmadi, "Synthesis and properties of carboxymethylcellulose (CMC) graft copolymer with on-off switching properties for controlled release of drug", 3-4, **(2011)**.
80. V. Rivas-Orta, R. Antonio-Cruz, A.M. Mendoza-Martínez, A.B. Morales Cepeda and M.J. Cruz-Gómez, "Hydrogels from poly (acrylic acid)/carboxymethyl cellulose & poly (acrylic acid)/methyl cellulose", 3, **(2006)**.
81. Marzieh Moosavi-Nasab, Ali R. Yousefi, Hamed Askari and Maryam Bakhtiyari, "Fermentative production and characterization of carboxymethyl bacterial cellulose using date syrup", 2-3, **(2010)**.
82. Junshik Kim, "Thermal characteristics and degradation kinetics of cross-linked carboxymethyl cellulose sodium salt", 7, 9, **(2007)**.
83. Noreen Anthony, H. Benita Sherine and Susai Rajendran, "Investigation of the inhibiting effect of carboxymethylcellulose- $\text{Zn}^{2+}$  system on the corrosion of carbon steel in neutral chloride solution", 11, **(2010)**.
84. E. Chirtop, I. Mitova, R. M. Ion b, M. Iliescu, "A low temperature path to the preparation of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ferrite", 3, **(2000)**.
85. Nurul Hidayah Ahmad Safee, Md. Pauzi Abdullah\*, Mohamed Rozali Othman, "Carboxymethyl chitosan- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles: synthesis and characterization", 2-3, **(2010)**.

86. Abdulhadi Baykal, Nermin Kasapoğlu, Zehra Durmuş, Hüseyin KAVAS, *Muhammet S. Toprak, Yüksel Köseoğlu*, "CTAB-assisted hydrothermal synthesis and magnetic characterization of  $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles ( $x = 0.0, 0.6, 1.0$ )", 5, **(2009)**.
87. Gary Evans, Ivan V. Kozhevnikov, Cooper and Matthew J. Rosseinsky, "Particle size – activity relationship for  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticle CO oxidation catalysts", 4-5, **(2008)**.
88. Xing-Hua Li, Cai-Ling Xu, Xiang-Hua Han, Liang Qiao, Tao Wang, Fa-Shen Li, "Synthesis and magnetic properties of nearly monodisperse  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles through a simple hydrothermal condition", 3, **(2010)**.
89. *M.R. Vaezi, L. Nikzad and B. Yazdani*, "Synthesise of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ -polyaniline nanocomposite and evaluation of its magnetic properties", 3, **(2009)**.
90. Sarah Briceño, Vicente Sagredo, Héctor Del Castillo, "Reducción catalítica selectiva de  $\text{NO}_x$  usando nanopartículas de ferritas  $\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  como catalizador", 2-3, **(2009)**.
91. Cristina Ileana Covaliu, Cristian Matei, Adelina Ianculescu, Ioana Jitaru, Daniela Berger, " $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles stabilized in sodium alginate polymer", 5-6, **(2009)**.
92. B.D. Mistry, "A Handbook of Spectroscopic Data CHEMISTRY (UV, JR, PMR, JCNMR and Mass Spectroscopy)", 26-63, ISBN: 978-81-89473-86-0, **(2009)**.
93. W. Cheng, S. Dong, E. Wang, "Synthesis and Self-Assembly of Cetyltrimethylammonium Bromide-Capped Gold Nanoparticles", *Langmuir*, 19, 9434-9439, **(2003)**.
94. S. Si, A. Kotal, T. K. Mandal, S. Giri, H. Nakamura and T. Kohara, "Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of polyelectrolytes", *Chem. Mater.* 16, 3489-3496, **(2004)**.
95. A. Zhu, L. Yuan and T. Liao, "Suspension of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles stabilized by chitosan and o-carboxymethylchitosan", *Int. J. Pharm.* 350, 361-368, **(2008)**.
96. Jean-Louis Salager, "Cuaderno FIRP N° 201A surfactantes en solución acuosa", versión 2, 18, **(1993)**.
97. Daniel L. Feldheim, Colby A. Foss, "Metal nanoparticles synthesis, characterization and applications", 21, ISBN: 0-8247-0604-8, **(2002)**.
98. Vincenzo Turco Liveri, "Controlled synthesis of nanoparticles in microheterogeneous systems", 83-84, ISBN-10: 0-387-26427-2, **(2006)**.
99. K. Maaz, A. Mumtaz, S. K. Hasanain and A. Ceylan, "Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles prepared by wet chemical route", *J. Magn. Magn. Mater.* 308, 289-295, **(2007)**.
100. J. L. López, H.-D. Pfannes, R. Paniago, J. P. Sinnecker and M. A. Novak, "Investigation of the static and dynamic magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles", *J. Magn. Magn. Mater.* 320, e327-e330, **(2008)**.
101. T. Ibusuki, S. Kojima, O. Kitakami, Y. Shimada, "Magnetic anisotropy and behaviors of Fe nanoparticles", *IEEE Trans. Magn.* 37 (4), 2223, **(2001)**.
102. R.H. Kodama, "Magnetic nanoparticles", *J. Magn. Magn. Mater.* 200, 359, **(1999)**.

103. 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).
104. B. Martínez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet, C. Monty, "Low Temperature Surface Spin-Glass Transition in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles", *Phys. Rev. Lett.* 80, 181 (1998).

## ÍNDICE DE PIES DE FIGURA

**Figura 1.** Ilustración cualitativa del comportamiento de la coercitividad ( $H_C$ ) en sistemas de partículas ultrafinas en función del cambio en su tamaño [2, 5].

**Figura 2.** Lazos de histéresis magnética obtenidos a 1.8 K (●), 10 K (▲), 30 K (▼), 100 K (■) y 300 K (►) de un material híbrido de nanopartículas de ferrita de cobalto estabilizadas en el biopolímero quitosán [7]. Los insertos (a) y (b) muestran la evolución de  $\mu_0 H_C$  y  $\sigma_R$  en la temperatura, respectivamente. La línea punteada mostrada en los insertos (a) y (b) solo es una guía visual del decaimiento de  $\mu_0 H_C$  y  $\sigma_R$  en función de la temperatura.

**Figura 3.** Esquemático de los dos tipos de subceldas a partir de las cuales se puede describir la estructura cristalina de la espinela [62].

**Figura 4.** 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 [64].

**Figura 5.** Estructura molecular de la celulosa y de uno de sus derivados, la carboximetilcelulosa.

**Figura 6.** Esquemático en el que se muestra la formación de complejos CTAB/CMC [67].

**Figura 7.** Esquema del reactor utilizado para la síntesis de los materiales híbridos nanoestructurados. En (a) se muestra la configuración del reactor durante la adición de los reactivos y en (b) la del reactor durante la reacción de hidrólisis de las sales inorgánicas.

**Figura 8.** Muestras sintetizadas y preparadas para caracterizar en sólido (polvo fino). De izquierda a derecha: 25F50C, 25F100C, 50F50C, 50F100C, 75F50C, 75F100C, 100F50C, 100F100C.

**Figura 9.** Imágenes de MET obtenidas de la muestra 25F50C: (a) un agregado de 250 nm de largo y nanopartículas con morfología cuasi-esférica; (b) histograma de distribución de tamaño de partícula; (c) imagen obtenida a altas magnificaciones (620 kX) de las nanopartículas embebidas en el agregado mostrado en (a); y (d) patrón de difracción de electrones obtenida de la zona central del agregado mostrado en (a).

**Figura 10.** Imágenes de MET obtenidas de la muestra 50F50C: (a) imagen obtenida a bajas magnificaciones en donde se observan agregados de CMC, en el cual hay nanopartículas

embebidas; (b) imagen obtenida a altas magnificaciones en la que se muestran nanopartículas cuasi-esféricas; (c) imagen obtenida a bajas magnificaciones en la que se observan nanopartículas cuasi-esféricas distribuidas fuera de los agregados de CMC; (d) histograma de distribución de tamaño de partícula obtenido para esta muestra; (e) imagen obtenida a altas magnificaciones en la que se observa un arreglo regular de puntos de red; y (f) FFT obtenida de la zona indicada en (e).

**Figura 11.** Imágenes de MET obtenidas de la muestra 75F50C: (a) imagen en la que se observan nanopartículas (zonas oscuras) embebidas en agregados de CMC; (b) imagen de contraste en Z obtenida de una zona de esta muestra en donde se observan nanopartículas (zonas más brillantes) embebidas en agregados de CMC (zonas más oscuras); (c) imagen de contraste en Z, obtenidas a bajas magnificaciones, en la que se observan varios agregados de CMC; (d) histograma de distribución de tamaño de partícula obtenido para esta muestra; (e) imagen obtenida a altas magnificaciones de las nanopartículas embebidas en los agregados de CMC; y (f) patrón de difracción de electrones obtenido para esta muestra.

**Figura 12.** Imágenes de MET obtenidas de la muestra 100F50C: (a) imagen obtenida a bajas magnificaciones en que se muestran varios agregados de CMC; (b) imagen en la que se observan varios agregados de CMC así como también nanopartículas distribuidas fuera de estos; (c) imagen en la que se observan varias nanopartículas de morfología cuasi-esférica; (d) histograma de distribución de tamaño de partícula obtenido para esta muestra; (e) imagen obtenida a altas magnificaciones de una nanopartícula en la que se observa un arreglo regular de sitios de red; (f) FFT obtenida de la zona indicada en (e).

**Figura 13.** Imágenes de MET obtenidas de la muestra 25F100C: (a) imagen en la que se observan nanopartículas embebidas en agregados de CMC; (b) histograma de distribución de tamaño de partícula obtenido para esta muestra; (c) imagen obtenida a altas magnificaciones en la que se observa un arreglo regular de sitios de red en las nanopartículas embebidas en el agregado mostrado en (a); y (d) patrón de difracción de electrones obtenido de esta muestra.

**Figura 14.** Imágenes de MET obtenidas de la muestra 50F100C: (a) imagen en la que se observan nanopartículas embebidas en CMC; (b) imagen en la que se observa de manera clara la morfología de las nanopartículas mostradas en (a); (c) imagen en la que se aprecia la formación de algunos agregados de nanopartículas embebidas en CMC; (d) histograma de distribución de tamaño de partícula obtenido para esta muestra; (e) imagen obtenida a altas magnificaciones en la que se aprecia un arreglo regular de sitios de red en las nanopartículas; (f) patrón de difracción de electrones obtenido para esta muestra.

**Figura 15.** Imágenes de MET obtenidas de la muestra 75F100C: (a) imagen en la que se observa la formación de agregados de nanopartículas embebidos en CMC; (b) histograma de distribución de tamaño de partícula obtenido para esta muestra; (c) imagen en la que se observan nanopartículas cuasi-esféricas dispersas de manera regular en CMC; (d) imagen de contraste en Z en la que se aprecian agregados de nanopartículas (zonas más brillantes) embebidos en CMC (zonas más oscuras); (e) imagen obtenida a altas magnificaciones de una nanopartícula en la que se observa un arreglo regular de planos atómicos; (f) patrón de difracción de electrones obtenido de esta muestra.

**Figura 16.** Imágenes de MET obtenidas de la muestra 100F100C: (a) imagen obtenida a bajas magnificaciones en la que se observan nanopartículas embebidas en CMC; (b) imagen en la que se muestra de manera clara la morfología cuasi-esférica de las nanopartículas embebidas en CMC; (c) imagen de varias nanopartículas distribuidas de manera regular en CMC; (d) histograma de distribución de tamaño de partícula obtenido para esta muestra; (e) imagen obtenida a altas magnificaciones de una nanopartícula en la que se observa un arreglo regular de planos atómicos; (f) patrón de difracción de electrones obtenido de esta muestra.

**Figura 17.** Espectro de IR del surfactante CTAB en estado puro.

**Figura 18.** Espectro de IR de la matriz polimérica de CMC pura empleada en el presente trabajo.

**Figura 19.** Espectros de infrarrojo de muestras de MHN preparadas en presencia de una concentración de surfactante de 13.70 mM variando la concentración de sales de hierro y cobalto. De abajo hacia arriba: 25F50C, 50F50C, 75F50C y 100F50C.

**Figura 20.** Espectros de IR de las muestras de MHN preparadas en presencia de una concentración de surfactante de 27.40 mM variando la concentración de sales de hierro y cobalto. De abajo hacia arriba: 25F100C, 50F100C, 75F100C y 100F100C.

**Figura 21.** Representación esquemática de la interacción entre cadenas de CMC y cationes de  $\text{CTA}^+$ .

**Figura 22.** Representación esquemática de la interacción entre cadenas de CMC y partículas de  $\text{CTA}^+$  en presencia de cationes metálicos de  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ .

**Figura 23.** Curvas  $\sigma(H)$  obtenidas de la muestra 25F50C a las temperaturas indicadas en el gráfico. El inserto en el gráfico muestra el comportamiento de ambas curvas en el intervalo señalado. La magnitud de los ejes del inserto es la misma que la mostrada en el gráfico.

**Figura 24.** Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de  $\sigma(T)$ , obtenidas de la muestra 25F50C al campo magnético indicado en el gráfico.

**Figura 25.** Curvas  $\sigma(H)$  obtenidas de la muestra 75F50C a las temperaturas indicadas en el gráfico. El inserto en el grafico muestra el comportamiento de ambas curvas en el intervalo señalado. La magnitud de los ejes del inserto es la misma que la mostrada en el gráfico.

**Figura 26.** Curvas ZFC (círculos huecos) y FC (círculos sólidos) de  $\sigma(T)$ , obtenidas de la muestra 75F50C al campo magnético indicado en el gráfico. El inserto en este gráfico muestra el comportamiento de las curvas ZFC y FC en el intervalo de temperatura señalado.

**Figura 27.** Curvas  $\sigma(H)$  obtenidas de la muestra 100F100C a las temperaturas indicadas en el gráfico. El inserto en el grafico muestra el comportamiento de ambas curvas en el intervalo señalado. La magnitud de los ejes del inserto es la misma que la mostrada en el gráfico.

## INDICE DE TABLAS

**Tabla I.** Radio iónico de diferentes cationes involucrados en ferritas espinela [62].

**Tabla II.** Matriz de experimentos para la síntesis de los MHN.

**Tabla III.** Asignación de vibraciones de grupos a picos exhibidos por la CMC en estado puro, CTAB y las muestras de MHN sintetizadas en presencia de bajas concentraciones de surfactante.

**Tabla IV.** Asignación de vibraciones de grupos a picos exhibidos por la CMC en estado puro, CTAB y las muestras de MHN sintetizadas en presencia de altas concentraciones de surfactante.