

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA



MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA

“Síntesis y Caracterización de Óxidos de Hierro (II) y (III)”

T E S I S

Que para obtener el grado de:
MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:

JONATHAN GALINDO QUEZADA

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza

CO-DIRECTOR DE TESIS:

Dr. José Manuel Cornejo Bravo

Tijuana, Baja California México

Febrero 2017

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA



MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA

“Síntesis y Caracterización de Óxidos de Hierro (II) y (III)”

T E S I S

Que para obtener el grado de:
MAESTRO EN CIENCIAS

Presenta:
JONATHAN GALINDO QUEZADA

DIRECTOR DE TESIS:
Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza

CO-DIRECTOR DE TESIS:
Dr. José Manuel Cornejo Bravo

Tijuana, Baja California México

Febrero 2017

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

FOLIO No. 200

Tijuana, B. C., a 19 de enero de 2017

C. Jonathan Galindo Quezada
Pasante de: Maestro en Ciencias
Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS

Es propuesto, por los CC. Dres. Juan Manuel Quintana Melgoza y José Manuel
Cornejo Bravo

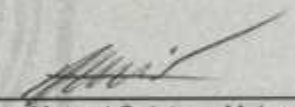
Quienes serán los responsables de la calidad de trabajo que usted presente,
referido al tema "Síntesis y Caracterización de Óxidos de Hierro (II) y (III)"
el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:


- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- ANTECEDENTES
- III.- PARTE EXPERIMENTAL
- IV.- RESULTADOS
- V.- DISCUSIÓN
- VI.- CONCLUSIONES
- VII.- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS
- VIII.- APÉNDICES

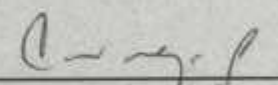
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA

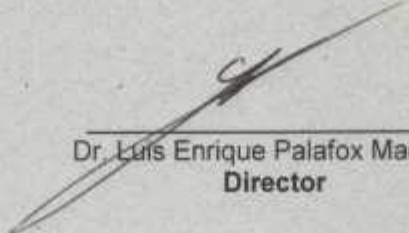


FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS E INGENIERÍA


Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza
Director de Tesis


Dr. José Luis González Vázquez
Secretario


Dr. José Manuel Cornejo Bravo
Co-Director de Tesis


Dr. Luis Enrique Palafox Maestre
Director

RESUMEN de la tesis presentada por **Jonathan Galindo Quezada**, como requisito parcial para obtener el grado de MAESTRO EN CIENCIAS. Tijuana, Baja California, México 2016.

Síntesis y Caracterización de Óxidos de Hierro (II) y (III)

Resumen aprobado por:

Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza

Director de Tesis

Dr. José Manuel Cornejo Bravo

Co-director de Tesis

En este trabajo de investigación se realizó la síntesis de magnetita Fe_3O_4 y hematita Fe_2O_3 por el método de coprecipitación a partir de sales precursoras de sulfato ferroso heptahidratado $\text{Fe}(\text{SO}_4)\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y nitrato férrico $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en el intervalo de temperatura desde 100 hasta 600°C. El material presenta un tamaño promedio de cristal en la escala de 22 nm a 51 nm para magnetita y hematita, en ese orden. Las muestras E1, E2, E3, E4 correspondientes a la fase magnetita poseen propiedades magnéticas de saturación, remanencia y coercitividad, aunado al tamaño de cristal en el intervalo de 20 nm a 30 nm que las hacen aptas para su posible aplicación en biomedicina. Los materiales se identificaron por difracción de rayos-X, espectroscopia de dispersión de energía, microscopia electrónica de barrido, y se caracterizaron por magnetometría de masa vibrante.

SUMMARY of the thesis presented by **Jonathan Galindo Quezada**, as a partial requirement to obtain the MAESTRO EN CIENCIAS degree. Tijuana, Baja California, Mexico 2016.

Synthesis and Characterization of Iron Oxide (II) and (III)

Summary approved by:

Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza

Thesis Director

Dr. José Manuel Cornejo Bravo

Thesis Co-director

In this research work the synthesis of magnetite Fe_3O_4 and hematite Fe_2O_3 by the coprecipitation method was carried out from precursor salts of ferrous sulphate heptahydrate $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and ferric nitrate $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in the temperature interval From 100 to 600 ° C. The material presents an average crystal size in the scale of 22 nm to 51 nm for magnetite and hematite, in that order. The samples E1, E2, E3, E4 corresponding to the magnetite phase have magnetic properties of saturation, remanence and coercivity; in addition with a crystal size in the range of 20 nm to 30 nm make them suitable for application in biomedicine. The materials were identified by X-ray diffraction, energy dispersion spectroscopy, scanning electron microscopy, and were characterized by vibration mass magnetometry.

AGRADECIMIENTOS

Manifiesto mi más sincero agradecimiento a las siguientes personas e instituciones:

A mi madre, Griselda Quezada Vázquez, por su infinito amor, su bondad, su ejemplo de honestidad, perseverancia, su incansable y sacrificada lucha para hacernos crecer y llevarnos de su mano por el camino de la vida, para que fuésemos personas de bien, y brindarnos a mis hermanas y a mí, su paciencia, su esfuerzo inagotable, sus mejores años y lo mejor de sí, porque hasta la fecha sigue en pie y estoica apoyándonos en todo lo que necesitamos, por ser la mejor maestra, por creer en mí y jamás dudar

A mi padre, José Transito Galindo Cortez, por su amor, su compañía, su apoyo incondicional, su paciencia y consejos esporádicos pero acertados y con gran valor, por su esfuerzo y su fe en mí.

A mi hija Regina Galindo Chipres por volverse un gran motivo para todo.

A mis hermanas: Fanny Jarumi Galindo Quezada, Sashiko Galindo Quezada y Stephany Galindo Quezada, por su apoyo, paciencia, por ayudarme siempre conforme a sus posibilidades, por su compañía y por hacerme ver que no tengo ni tendré mejor apoyo que el de ellas.

A mis sobrinas: Nicole A. Galindo Quezada, Ashly Y. Galindo Quezada, Daniela T. Macías Galindo, y B. Alexa Galindo Quezada, quienes en más de una ocasión me han dado lecciones de humildad, bondad y gran espíritu a su corta edad.

A Alejandra Pacheco Ley (Q.E.P.D), por su inmenso amor, su fe en mí, su paciencia, también porque sin su apoyo inicial jamás hubiera continuado, por siempre creer firmemente en este sueño y porque desde el cielo celebrara conmigo, porque representó un sueño de vida, por su enseñanza sobre la fe inquebrantable en el prójimo que me transmitió, así también su optimismo y su espíritu de lucha por vivir que jamás decreció, por su increíble alegría y su gran cariño hacia todos nosotros.

Al Doctor Juan Manuel Quintana Melgoza, por guiarme académicamente, por su demostración constante de aprecio, paciencia, apoyo desmedido, consejos acertados, confianza, ayuda desinteresada, conocimiento, fortaleza, voluntad, compasión e, integridad, valores que hoy en día son difíciles de encontrar, en especial por ser la gran persona que sabe ser.

A Hercilia Quezada Vázquez, por brindarme cuidados durante toda mi vida y por su cariño.

A Marina Vázquez Tercero (Q.E.P.D) mi muy consentida y querida abuela.

A Saúl Galindo López (Q.E.P.D) porque en tiempos difíciles jamás nos dejó solos, por ser patriarca hasta que su mano perdió fuerza.

A la Lic. Marta Alicia González Castro por su apoyo y valiosa contribución en este proyecto y su gran sencillez y humildad, su inigualable amistad y el gran cariño que me ha sabido dar y demostrar.

A la Dra. Mayra Villalobos Cisneros, por su grandiosa amistad y cariño por sus porras y consejos constantes, por permitirme ser parte de su familia, por su ejemplo de fortaleza y de ánimo constante.

A María del Rocío Chipres Campos por regalarme un gran motivo de vida, su cariño y su fe.

A Alondra Karina Alcocer Higuera, porque supo impactar de una gran forma y enseñarme diferentes perspectivas de vida, por su desinteresado apoyo a pesar de los cambios siempre constantes.

A Fernando E. López Estrada, que sin saberlo con su compañía me hizo tanto bien cuando no encontré refugio, por su ayuda en muchos ámbitos que aportó indirectamente.

A Paloma Concepción Briseño Cibrián, Alondra Esperanza Briseño Cibrián, porque sin saberlo vinieron a darme lecciones de bondad y de mostrarme que la inteligencia y la madurez no dependen de la edad, que si se cree en algo se debe luchar por ello, por darme la idea de un sueño más.

Al Dr. J. L. Palafox Maestre, Director de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería.

Al Dr. José Manuel Cornejo Bravo por aceptarme como su estudiante bajo su dirección.

Al Dr. Donald Homero Galván Martínez por su ejemplar amabilidad y su gran ayuda en este proyecto y su apreciable apoyo con las mediciones de las muestras.

Al Dr. Roberto Escudero Derat por su apoyo con las mediciones de las muestras.

A Dra. María Guadalupe Moreno Armenta por su contribución en análisis experimental.

Al Dr. Luis Flores Sánchez por su apreciable ayuda personal y su valiosa amistad.

Maestro Ulises A. Villalón López, por ser un buen compañero de estudios y amigo.

Al Ing. Omar Vélez Muñoz, por su ayuda constante, apoyo desmedido, su inspiradora motivación y su valiosa amistad.

A mi Alma Mater, la Universidad Autónoma de Baja California por permitirme ser parte de su comunidad estudiantil en estos años, en los cuales me preparo para un mundo laboral y me dio más de una meta en la vida al saber que toda mi vida me sentiré agradecido al decir que “Soy Orgullosamente Cimarrón”.

Al programa de Maestría y Doctorado en ciencias de la UABC, por la oportunidad recibida al realizar mis estudios de posgrado.

Al comité de tesis: Dr. José Manuel Cornejo Bravo, Dra. María Guadalupe Moreno Armenta, Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza.

Al cuerpo académico de la Universidad Autónoma de Baja California:

-Síntesis de nanogeles biocompatible con núcleo sensible al medio ambiente para el cargado y la liberación de fármacos: Subcomité Académico por Campo de Conocimiento: SACC uabc-ca-34-biologico-farmaceutico.

-Síntesis y actividad foto-catalítica de los óxidos y Tungstatos $a\text{-Wo}_4$ ($a = \text{Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$) para la descomposición de contaminantes del agua por moléculas orgánicas carcinogénicas y contaminantes mayoritarios del aire óxido Nítrico y monóxido de Carbono. Subcomité Académico por Campo de Conocimiento: SACC Proyecto clave 300/1377 de la convocatoria interna UABC.

Un agradecimiento especial al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por apoyarme en mi crecimiento.

Al Colegio de Bachilleres del estado de Baja California, y a su personal académico y administrativo por su paciencia y su apoyo.

Al Centro de Nanociencia y Nanotecnología de la UNAM, por el apoyo brindado para la realización de las caracterizaciones de las muestras.

DEDICATORIAS

Dedico este trabajo con mucho cariño a mis padres por apoyo incondicional:

José Transito Galindo Cortez

Griselda Quezada Vázquez

A mis hermanas por su apoyo y paciencia:

Fanny Jarumi Galindo Quezada

Sashiko Galindo Quezada

Stephany Galindo Quezada

A mi hija:

Regina Galindo Chipres

A las personas que creyeron en mí, que aun son especiales, y que ya no están aquí pero que siempre vivirán en mí y en este sueño:

Alejandra Pacheco Ley (Q.E.P.D)

Abuela Marina Vázquez Tercera (Q.E.P.D)

Abuelo Saúl Galindo López (Q.E.P.D)

Abuela Amparo Cortez Mina (Q.E.P.D)

A mis tíos y primos quienes tal vez llegaron a dudar, pero al final solo mostraron su apoyo y se alegran por mis triunfos.

Luis Vicente Galindo Cortez

Miriam Galindo Cortez

Lucio Galindo Cortez

Franklin Galindo

Jorge Kei Jiménez Galindo

Edmar Uriel Galindo Zafra

CONTENIDO	Página
I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. Objetivo general	2
I.2. Objetivo específicos	2
I.3. Metas	2
I.4. Hipótesis	2
II. ANTECEDENTES	3
II.1. Óxidos de hierro	3
II.1.1. La hematita	4
II.1.2. La magnetita	7
II.1.3. La maghemita	10
II.1.4. La goethita	11
II.1.5. La akaganeíta	13
II.2. Nanotecnología	13
II.3. Magnetismo	17
II.3.1. Ciclo de histéresis	36
II.3.2. Materiales magnéticos	39
II.3.3. Nanopartículas magnéticas en la Biomedicina	41
II.3.4. Método de síntesis de nanopartículas magnéticas	47
III. PARTE EXPERIMENTAL	49
III.1. Procedimiento experimental	49
III. 2. Análisis por espectroscopia de difracción de rayos-X	51
III. 3. Análisis por microscopía electrónica de barrido	52

CONTENIDO (continuación)

IV. RESULTADOS	53
V. DISCUSIÓN	58
VI. CONCLUSIONES	60
VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
VIII. APÉNDICES	64
VIII.1. El hierro	64
VIII. 2. Síntesis y Caracterización de Magnetita Fe₃O₄	67
VIII. 3. Tarjeta cristalográfica núm. 190629 de magnetita	71
VIII. 4. Tarjeta cristalográfica núm. 330664 de hematita	72

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1	Estructura tipo espín de la magnetita (A), hematita (B) y maghemita (C). 9
2	Materiales nanoestructurados: Fullerenos, nanopartículas, clúster, dendrímeros, quantum-dots, nanotubos de carbono, nanohilos y grafeno. 15
3	Momento magnético asociado (a) Un electrón en órbita (b) espín del electrón. 20
4	Comportamientos magnéticos en una curva de Histéresis. 22
5	Comportamiento de un material diamagnético. En ausencia del campo hay dipolos. En presencia se alinean en dirección contraria al campo aplicado. 24
6	Configuración de dipolos atómicos con (izquierda) y sin aplicación de campo magnético (derecha), para un material paramagnético. 25
7	Magnetización con campo aplicado del compuesto paramagnético LaCuO_3 a 100°K . Los cuadrados indican datos colectados al incrementar el campo, los símbolos con x son datos al disminuir el campo, es lineal y reversible. 26
8	Esquema de la densidad de Flujo en función del campo magnético aplicado para un paramagnético y un diamagnético. 27
9	Alineamiento entre dipolos para un material ferromagnético, el cual se conserva incluso en ausencia del campo magnético aplicado. 28
10	Curva de histéresis: Magnetización en función del campo en un material ferromagnético. La saturación hacia adelante, y en sentido contrario (S y S'). 29
11	Alineamiento antiparalelo del momento de espín del MnO antiferromagnético. 30
12	Esquema mostrando la configuración de momentos magnéticos para los iones hierro (II) Fe^{2+} y hierro (III) Fe^{3+} en la magnetita Fe_3O_4 . 31
13	B vs H en materiales ferro/ferri/dia/para/magnéticos. El pequeño campo B generado en materiales con comportamiento diamagnético o paramagnético. 31
14	Relación entre tamaño y coercitividad en monodominio y multidominios. 35
15	Efecto del tamaño en las propiedades magnéticas en materiales. 35
16	Ciclo de histéresis ferromagnético y efecto del campo en la inducción magnética. El alineamiento dipolar lleva a saturación magnética (3), remanencia (4), coercitividad (5), incremento de intensidad en dominios (6). 38

LISTA DE FIGURAS (continuación)

17	Aplicaciones de las nanopartículas magnéticas en biomedicina.	42
18	Método estándar de separación magnética: a) Imán unido a la pared del recipiente de biomateriales marcados magnéticamente (■), b) biomateriales que fluyen en un caudal, al aplicar un campo se logra separar las nanopartículas.	44
19	Entrega de fármacos hacia el interior del organismo aplicando un campo magnético para dirigir las nano partículas magnéticas.	46
20	Esquema para la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro.	50
21	Esquema de un horno eléctrico Lindberg Blue M y el intervalo de temperatura de 100 a 600 °C para la síntesis de los óxidos de hierro.	51
22	Figura 22. Difractómetro de rayos-X Philips X'Pert (derecha) y microscopio electrónico de barrido JEOL 5300 JSM (izquierda).	52
23	Patrones por DRX de las muestras E1-E6 preparadas de 100 a 600 °C.	53
24	Análisis elemental por EDS de las muestras E1, E2, E3, E4, E5, E6 sintetizadas en el intervalo de temperatura de 100 a 600 °C.	54
25	Micrografías por SEM de óxidos de hierro E1 hasta E6, obtenidos experimentalmente desde 100 a 600°C.	55
26	Curvas de histéresis para muestras E1 a E6, a 5 °K, H = 1 Tesla a -1 Tesla.	56
27	Coercitividades y remanentes magnéticos (B_r) de E1 hasta E6.	57

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Clasificación de las NPs basadas en su diámetro total.	17
2	Constantes de Pascal para algunos átomos.	24
3	Propiedades magnéticas de algunas NPs.	40
4	Condiciones de síntesis para obtener los óxidos de hierro (II) y (III).	49
5	Magnetización máxima, remanencia magnética, coercitividad magnética del material sintetizado. Temperatura a 5 °K, H = 1 Tesla a -1 Tesla.	57
6	Características de los materiales de E1 hasta E6 sintetizados a las temperaturas de 100 hasta 600°C, tamaño promedio de partícula (TPP), tamaño promedio de cristal (TPC) y el rendimiento porcentual.	59

LISTA DE ACRÓNIMOS

Abreviatura	Significado
°C	Grados Celsius
°K	Grados kelvin
μm	Micrómetros
Å	Armstrong
a^0, c^0, b^0	Parámetros de red
Al ₂ O ₃	Oxido de aluminio, alúmina
ADN	Acido desoxirribonucleico
<i>B</i>	Inducción magnética o densidad de flujo magnético
Br	Inducción magnética remanente
<i>C</i>	Calor específico
cal.	Calorías
cm	Centímetros
<i>C_p</i>	Capacidad calorífica molar a presión constante
<i>C_v</i>	Capacidad calorífica molar del líquido a presión constante
<i>D</i>	Dimensiones
DCRIT	Decrece hasta un valor crítico
<i>D_{SP}</i>	Segundo valor critico
EBSD	Electron backscatter diffraction (Difracción de retrodispersión de electrones)
emu	Unidad eléctrica múltiple
Fe	Hierro
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Nitrato férrico nonahidratado
Fe(SO ₄) 7H ₂ O	Sulfato ferroso heptahidratado
Fe ₂ CoO ₄	Oxido de cobalto hierro
Fe ₂ O ₃	Hematita
Fe ₂ O ₃ ·nH ₂ O	Limonita
Fe ₃ O ₄	Magnetita
FeAu	Nanopartículas de hierro y oro
FeCo	Nanopartículas de hierro y cobalto
FeCO ₃	Siderita
FePd	Nanopartículas de hierro y paladio
FePt	Nanopartículas de hierro y platino
FeS	Sulfuro de hierro (II)
FeS ₂	Pirita
g	Gramos
<i>H</i>	Campo magnético aplicado
H	Histéresis
H _c	Coercitividad magnética

LISTA DE ACRÓNIMOS (continuación)

IDA	Anemia por deficiencia de hierro
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
kg	Kilogramos
kV	Kilovoltio
L	Litro
LiO ₂	Oxido de litio (II)
MEB	Microscopia electrónica de barrido
mg	Miligramo
MMV	Magnetometría de masa vibrante
MnO	Óxido de manganeso (II)
MRI	Imagen de resonancia magnética
Nb ₂ O ₅	Óxido de niobio(V)
NH ₃	Amoniac
NH ₄ OH	Hidróxido de amonio
Nm	Nanómetros
NMR	Resonancia magnética nuclear
NO	Óxido de nitrógeno (II)
NPMs	Nanopartículas magnéticas
NPs	Nanopartículas
P ₂ O ₅	Óxido de fosforo (V)
pH	Potencial de hidrogeno
SO ₂	Dióxido de azufre
SPIONs	Nanopartículas Superparamagnéticas de óxido de hierro
T ^a	Tamaño
TPC	Tamaño promedio de cristal
TPP	Tamaño promedio de partícula
U.M.A.	Unidades de masa atómica
USPIONs	Nanopartículas ultra pequeñas superparamagnéticas de óxido de hierro
V ₂ O ₅	Óxido de vanadio (V)
-Fe ₂ O ₃	Especularita u oligisto
-FeOOH	Goethita
-FeOOH	Akaganeíta
-Fe ₂ O ₃	Maghemita
H _{fus}	Calor molar de fusión
<i>M</i>	Magnetización del sólido,
μ	Permeabilidad del sólido
μ_0	Permeabilidad en el espacio libre

I. INTRODUCCIÓN

Desde tiempos ancestrales, el magnetismo está ligado al desarrollo del hombre, los materiales magnéticos y sus fenómenos relacionados con ellos. Su estudio ha contribuido al desarrollo de la ciencia y tecnología. Al final del siglo pasado, la ciencia inició el estudio de nuevos materiales (el auge de lo nano). Actualmente, la investigación se ha centrado en la nanotecnología. El desarrollo de nanomateriales se divide en varios campos de interés debido a la diferencia en las propiedades de los materiales. Por ejemplo, el estudio de nanopartículas magnéticas, que con adecuada modificación de la superficie, pueden ser usadas en cintas magnéticas, ferrofluidos, catálisis, separación celular y ácido desoxirribonucleico, e incluso en aplicaciones bioquímicas como diagnóstico y tratamiento de cáncer [1]. Las aplicaciones de nanopartículas requieren características especiales que dictaminarán sus propiedades de tamaño, distribución, forma y biocompatibilidad. Surgen dos retos, el primero, la síntesis y producción controlada de nanopartículas biocompatibles en tamaño y forma por variación de las reacción tales como: concentración de reactivos, tiempo de reacción, temperatura, etc. El segundo reto es la relación del área superficial que trae como consecuencia las altas atracciones magnéticas entre las nanopartículas, que tienden a agregarse y que limita sus aplicaciones [2]. La finalidad de este trabajo es preparar nanopartículas de óxidos de hierro (II) y (III) con propiedades magnéticas, identificar el material por difracción de rayos-X (su sigla en inglés: XRD), espectroscopia de dispersión de energía (su sigla en inglés: EDS), microscopia electrónica de barrido (sigla en inglés: SEM) y caracterizar el material por magnetometría de masa vibrante (MMV).

I.1. Objetivo general

Desarrollar la metodología experimental para la síntesis de nanopartículas de óxidos de hierro (II) y (III) con características magnéticas que puedan tener aplicación en el campo de la biomedicina.

I.2. Objetivos específicos

I.2.1. Realizar la síntesis óxidos de hierro (II) y (III).

I.2.2. Caracterizar el material por MMV.

I.2.3. Identificar el material de síntesis por XRD.

I.2.4. Medir el tamaño promedio de cristal del material sintetizado.

I.2.5. Identificar el material de síntesis por EDS.

I.2.6. Identificar el material de síntesis por SEM.

I.3. Metas

I.3.1. Obtener el Grado de Maestro en Ciencias.

I.3. 2. Exponer los resultados de este trabajo de tesis en un congreso nacional.

I.3.2. Publicar un artículo de divulgación científica.

I.4. Hipótesis

La síntesis de óxidos a base de hierro puede producir fases cristalográficas a escala nanométrica con propiedades magnéticas en el estado oxidado de hierro II y III que puedan tener interés de aplicación en biomedicina.

II. ANTECEDENTES

II.1. Óxidos de hierro

El hierro tiene la capacidad de formar diversos compuestos óxidos, los cuales han sido usados por la humanidad desde tiempos lejanos como los pigmentos utilizados en las pinturas rupestres de las cuevas de Altamira en la Península Ibérica. Estos compuestos presentan una variada gama de colores que va desde el mineral blanco (akaganeíta), hasta el negro intenso (magnetita), pasando por diversas tonalidades naranjas (lepidocrocita), rojos (hematita), marrones (goethita) y verdes (wustita) [3,4]. Se presentan como óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos, con o sin agua de hidratación y en estado ferroso o férrico, con propiedades físicas también bastante variadas, como aislantes, semiconductores y conductores; antiferromagnéticas, paramagnéticas o ferrimagnéticas; todo ello asociado a las diferentes formas de cristalización, que incluyen el amorfismo de la limonita y el hexagonal desordenado de la ferroxihíta, como también el ordenamiento ortorrómbico de goethita y lepidocrocita y el cúbico de espinela invertida de la magnetita y de la maghemita. Con el transcurso de los años, y más en los últimos decenios se han multiplicado sus aplicaciones. Esto ha impulsado el desarrollo de diversas vías de síntesis que permiten obtener productos controlados a la medida, a partir de otros óxidos, de precursores oxálicos, por hidrólisis de sales de hierro, por descomposición de quelatos, etcétera. La mayoría de las veces se sigue la vía de la hidrólisis (en especial, para obtener hematita, magnetita y maghemita), aunque en los últimos años se ha incrementado la síntesis mediante la técnica sol-gel. A continuación, se presentan los resultados de una vasta búsqueda orientada a señalar la importancia científica y tecnológica de los compuestos químicos más relevantes: hematita, magnetita, maghemita, goethita y akaganeíta [5] (ver apéndice 1).

II.1.1. La hematita

Se conoce como óxido de hierro (III), especularita u oligisto, su fórmula química es $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (figura 1B), con una masa de 70 % Fe y 30 % O; es trigonal, del tipo del Al_2O_3 , con parámetros de red $a_0=5.038 \text{ \AA}$ y $c_0=12.272 \text{ \AA}$. Es paramagnética y aislante eléctrica, las partículas tienen forma de plaquetas hexagonales u octogonales, varía su color de marrón rojizo a negra. Se halla en depósitos independientes, como mineral asociado a rocas ígneas, o inclusión en muchos minerales, en forma de producto de sublimación de lavas y por alteración de siderita o magnetita. Por hidratación se transforma en limonita. El uso de hematita como pigmento en pinturas y barnices está muy extendido, debido a su resistencia a la acción de ácidos y bases. Es protector de interiores, exteriores y piezas metálicas. Resiste la acción del calor y los rayos ultravioleta, tiene la ventaja de bajos costos en la obtención de la materia prima y su procesamiento. Para obtener diferentes gamas de color se mezcla con sílice, alúmina y óxido de calcio. Los pigmentos de mejor calidad tienen un elevado contenido de partículas laminares. La acción protectora está asociada al empaquetamiento de las laminillas en la película de pintura, formando capas traslapadas. Esta distribución retrasa la penetración de la humedad y de sustancias corrosivas como los iones cloruro y sulfato. Las nuevas normas de prevención de la contaminación, reemplazaron los pigmentos para pinturas basados en plomo y cromatos por otros ambientalmente aceptables. Se ha acrecentado el interés por la utilización de pigmentos que actúan de "barreras" inertes, y el desarrollo de hematita sintética en forma de laminillas significativo en ese sentido. Igualmente, se han desarrollado pinturas de alto contenido en sólidos con tales pigmentos, los cuales, al igual que en las anteriores, aparte de su función como barrera inerte, reducen la aparición de ciertos defectos comúnmente observados en pinturas de alto contenido en sólidos. El descubrimiento del proceso para obtener óxidos de hierro laminares sintéticos ha

brindado oportunidades en el campo de las pinturas anticorrosivas. Poseen mayor capacidad de dispersión, una textura lisa y resistencia a la corrosión más elevada. En combinación con pigmentos a base de fosfato de zinc actúan de forma sinérgica aumentando las propiedades anticorrosivas del recubrimiento. En el caso específico de pinturas para mantenimiento y repintado de puentes, las que tienen base uretánica y están pigmentadas con óxidos de hierro laminares o micáceos muestran un comportamiento mejor que las epóxica, su uso presenta algunas ventajas como: pocas restricciones en cuanto al punto de rocío o humedad, inmersión al cabo de pocos minutos, aplicación en condiciones de niebla densa, aplicación rápida, habilidad para curar a temperaturas bajas como 15 °C, y niveles aceptables de compuestos orgánicos volátiles. La hematita también se usa en cosmética, donde se prefiere en la forma sintética, así se evita la presencia de trazas de arsénico que produce daños. También, utilizada como pigmento para caucho, papel, linóleo, cerámicas y baldosas. La hematita natural es de mejor calidad y la sintética se usa para pulir vidrio, metales preciosos y diamantes. Este y otros óxidos de hierro son principales colorantes utilizados para fabricar vidrios. Igualmente, se usa como catalizador en procesos químicos; entre otros, se utiliza en la licuefacción de carbones bituminosos, en la deshidrogenación del etilbenceno, en oxidación de alquilpiridinas y en descomposición de peróxido de hidrógeno, se encontró que las condiciones en las que se obtiene hematita determinan los parámetros de la subestructura y la composición de sus fases, que se relaciona con su acción catalítica. También es un buen adsorbente. Evaluado en la absorción de sulfatos en hematitas naturales y sintéticas, encontrando que a menor pH mayor capacidad de adsorción, y la absorción es irreversible. La hematita se utiliza, como adsorbente de sustancias orgánicas como la poliacrilamida y el p-hidroxibenzoato. La capacidad absorbente se aprovecha en fabricación de sensores. Se ha investigado su uso como sensor de flúor en mezclas gaseosas. La detección se basa en la

modificación de las características semiconductoras de la hematita, hecho que se produce a temperaturas superiores a 280 °C. Por su parte, se han estudiado la absorción de vapor de agua en hematita y otros óxidos de hierro. Además, se ha utilizado un material cerámico a base de hematita como detector de humedad, que presenta muy buena respuesta en el intervalo comprendido entre 0 y 95 % de humedad relativa, con una elevada reproducibilidad de los resultados. En la biotecnología, la hematita se ha utilizado para el tratamiento de aguas residuales. Se ha encontrado que una mezcla pulverulenta con goethita, agregada en cantidades que varían entre 25 y 50 mg.l⁻¹, logra intensificar la oxidación biológica en las aguas residuales y mejora las propiedades de sedimentación. También, se han probado en animales tres suplementos alimenticios preparados con hematita, sin efectos cancerígenos. Los imanes permanentes elaborados con ferritas hexagonales tipo M (materiales con fórmula química MO₆Fe₂O₃, donde M=Ba, Pb²⁺ o Sr), son los de mayor utilización industrial hoy día. Estas hexaferritas se obtienen, por procedimientos cerámicos en los que se emplea polvo de hematita de óxidos minerales y residuos de la industria siderúrgica o de procedimientos de síntesis. La hematita con Bi₂O₃ se utiliza en elaboración de cristales semiconductores. También se elaboran vidrios semiconductores al mezclar con MnO y P₂O₅, o Nb₂O₅, P₂O₅ y LiO₂. Se han desarrollado métodos para obtener compuestos poliméricos magnéticos con nanopartículas de hematita y maghemita, y pueden utilizar en dispositivos para interferencia electromagnética y absorción de microondas. Se evaluó la adición de hematita a vidrios de pentóxido de vanadio y su efecto en las propiedades electroquímicas al usar vidrio como cátodo en baterías recargables de litio, y encontró que los coeficientes de difusión química son de 1 a 2 órdenes de magnitud mayores que los de V₂O₅ puro. Mediante el proceso sol-gel es posible formar una película delgada de hematita dopada con litio (Li_xFe_{2-x}O₃), aplicada en electrodos para uso en electroquímica [3,4,5].

II.1.2. La magnetita

La magnetita, de fórmula Fe_3O_4 , $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}\cdot\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{O}_3$ ó $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{O}_4$, se conoce como tetróxido de trihierro u óxido ferroso férrico y su color es negro. De fórmula general AB_2O_4 (figura 1A) del grupo de la espinela (MgOAl_2O_3) [1]. Es cúbica, con parámetro $a_0 = 8.3963 \text{ \AA}$, ferrimagnética y semiconductor. El oxígeno forma la red cúbica de caras centradas, deja 32 espacios octaédricos y 64 tetraédricos; los octaédricos están ocupados por Fe^{2+} y Fe^{+3} , y los tetraédricos por Fe^{+3} . El hierro supone el 72.4 % y el oxígeno el 27.6 % en masa. A temperatura elevada puede cambiar ligeramente debido a que la red puede aceptar un exceso de iones trivalentes. Los iones ferrosos y férricos de las posiciones octaédricas comparten los electrones de valencia, lo que permite que sea un compuesto frecuentemente no estequiométrico y de elevada conductividad eléctrica. Se encuentra diseminada como mineral asociado a la mayoría de las rocas ígneas. Comúnmente está asociada a rocas metamórficas cristalinas formadas al abrigo del aire. Se encuentra como una placa fina o dendrita entre placas de mica, y es uno de los constituyentes de las arenas de los ríos, lagos y mares. Se altera pasando a limonita o hematita, teniendo como intermediaria a la maghemita, debido a la semejanza en la estructura cristalina. Este óxido es ampliamente utilizado como pigmento para pinturas, linóleo y en la industria textil. Además, existen estudios que demuestran que la incorporación de óxidos de hierro en la fabricación de vidrios con borosilicato de sodio tiene efectos favorables, pues la adición de magnetita incrementa notablemente la resistencia al agua, debido a que se forma una mezcla Fe-Si-O que incrementa las propiedades protectoras de las capas superficiales. Se utiliza como colorante en la producción de vidrios opacos y semiopacos, en los cuales produce las tonalidades verde, azul claro y negro. Por sus características abrasivas, es utilizada como compuesto para pulir, mientras que por sus propiedades magnéticas se emplea en la fabricación de

imanes permanentes. Además, se utiliza como partículas ultrafinas en algunos dispositivos para grabaciones magnéticas y almacenamiento de datos. Para obtener partículas con características morfológicas y magnéticas apropiadas para grabación de alta densidad se mezclan magnetita y maghemita obtenidas a partir de precursores oxálicos y el producto se dopa con cobalto y boro. La magnetita, junto con la hematita, son los óxidos de hierro más utilizados como catalizadores, siendo considerada como un excelente catalizador en la descomposición del peróxido de hidrógeno. Igualmente, se ha estudiado su comportamiento en la absorción de agua con resultados aceptables, por lo que se ha buscado su aplicación en sensores de gases. En el campo de la biotecnología, se ha reportado la preparación sintética de partículas de magnetita a partir de sales de hierro (II) y (III), tal como se lleva a cabo en este trabajo [7] (con las diferencias en concentraciones, atmósfera y temperaturas a la que fueron expuestas posteriormente las muestras una vez obtenidas) con un diámetro promedio comprendido entre 10 y 15 nm, que se utilizan como ayuda para la inmovilización enzimática. Además, se ha utilizado para la inmovilización de tirosinasa, un compuesto que se emplea en el tratamiento de aguas residuales. Por medio de estos procesos biomiméticos se pueden obtener fibras y barbas (whiskers) cerámicas de magnetita que se pueden emplear para la elaboración de los materiales compuestos que tienen aplicaciones dentro de áreas de investigaciones médicas (biomateriales) e industriales (por ejemplo, en dispositivos para hornos de microondas). El producto formado mediante este tipo de procesos tiene propiedades únicas debido a su estructura fibrosa. También en el campo de la medicina existen ya algunos trabajos sobre la utilización de los óxidos de hierro como agentes que pueden mejorar el contraste en las imágenes de órganos humanos que son obtenidas por resonancia magnética nuclear (NMR). Por otro lado, se realizaron algunos ensayos en

animales como un suplemento de hierro el cual contenía magnetita, con esto se llegó a la conclusión de que no tenía efectos cancerígenos sobre los mismos [4,5,6].

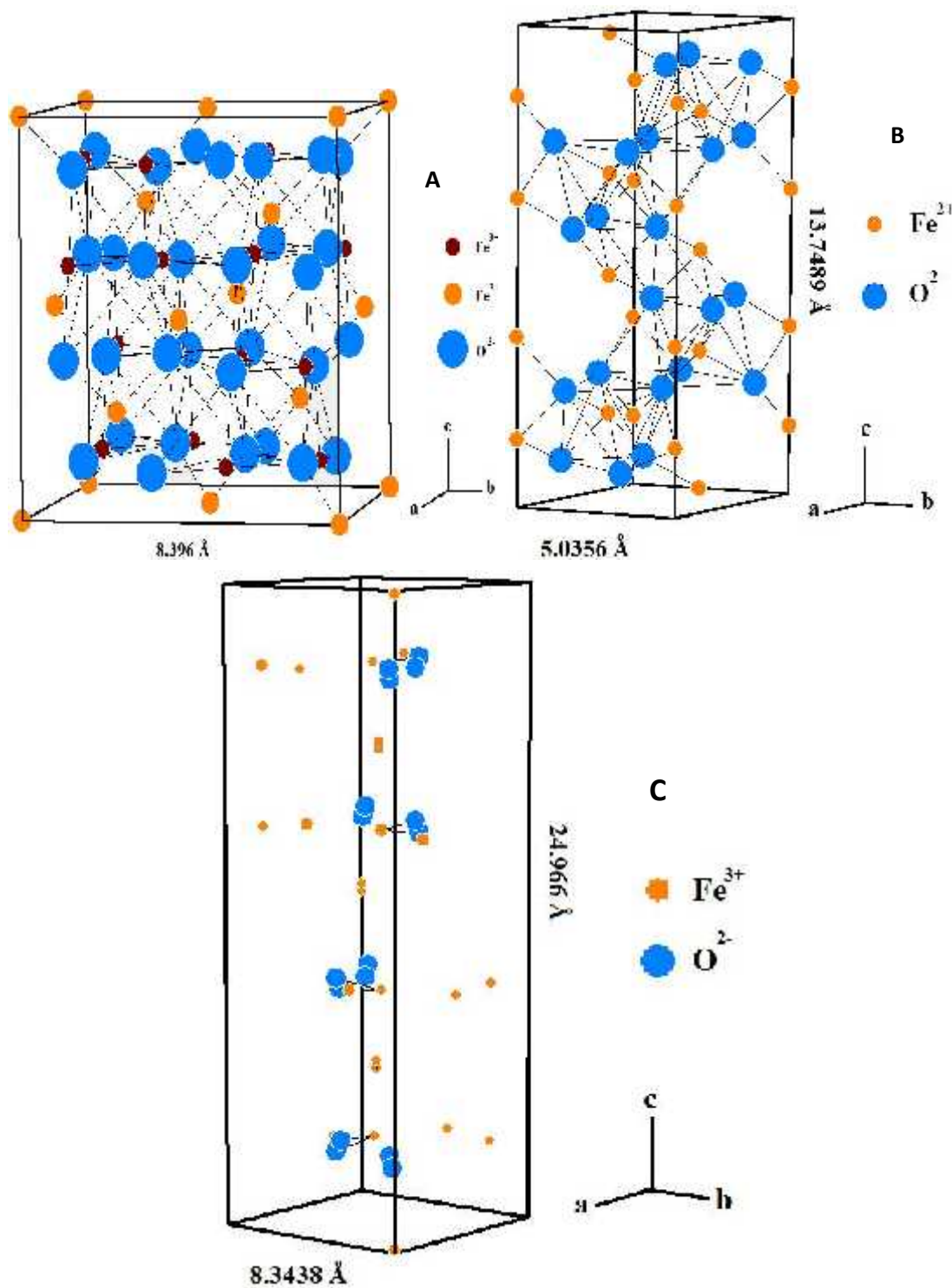


Figura 1. Estructura tipo espinela de la magnetita (A), hematita (B) y maghemita (C).

II.1.3. La maghemita

La maghemita es $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, de color marrón, formada por partículas octogonales, de carácter semiconductor a aislante y ferrimagnética, que también se la conoce como hematita magnética. Es cúbica, de parámetro $a_0 = 8.322 \text{ \AA}$, con estructura de espinela (Figura 1C), es poco abundante en la naturaleza, se puede obtener por oxidación de la magnetita o por deshidratación de la lepidocrocita. En 1960 el dióxido de cromo fue el primer material utilizable para grabaciones de alta densidad. Posteriormente, se estudió la aplicación de los óxidos de hierro para el mismo propósito. Se encuentran muchos trabajos en los que se estudian las características de la maghemita en dispositivos para grabación magnética: cintas de audio y de vídeo, así como discos duros y blandos de ordenadores. Las partículas de maghemita utilizadas son de grano acicular y presentan una resistencia, frente a distintos medios corrosivos, superior a la de otros materiales utilizados en grabaciones magnéticas. En las grabaciones de alta frecuencia, la porosidad y las condiciones de preparación del óxido son factores importantes para mejorar las características de grabación. Los disquetes tienen una capa magnética que contiene partículas de maghemita, y su vida útil depende de la fricción a la que esté sometida dicha capa. Algunos investigadores han estudiado recientemente las propiedades de la maghemita modificada con cobalto, y con aluminio, a pesar de que el dióxido de cromo posee unas características semejantes y a veces superiores como medio de grabación magnética. Para estos estudios se ha recurrido a la deposición en fase vapor de películas delgadas de maghemita con cobalto, a partir de hematita, y a la obtención de maghemita modificada con cobalto, a partir de precursores oxálicos. Es posible la utilización de placas delgadas de maghemita y Fe_2CoO_4 , como fluidos magnéticos, en imágenes activas que se producen por medio de rayos láser. La maghemita exhibe un comportamiento en la adsorción de vapor de agua. Por este motivo, también se busca su

aplicación en la fabricación de sensores de gases. Recientemente, se prepararon un compuesto polimérico magnético que contiene nanopartículas de maghemita, que se puede utilizar en dispositivos para interferencia electromagnética y absorción de microondas [4,5,6].

II.1.4. La goethita

La goethita, de fórmula -FeOOH , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ó HFeO_2 , es óxido férrico hidratado u óxido de hierro e hidrógeno, de estructura ortorrómbica, isomorfa de la diáspora (HA_1O_2), con parámetros de red $a_0 = 4.64 \text{ \AA}$, $b_0 = 10.0 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.03 \text{ \AA}$. Es paramagnética y aislante eléctrica. Su composición, es de: 89.9% Fe_2O_3 y 10.1% H_2O ó 62.9% Fe, 27% O, 10.1% H_2O . Constituida por partículas aciculares color marrón amarillo a marrón oscuro. Está formada en condiciones oxidantes, como producto de meteorización de siderita, pirita, magnetita y glauconita, por acción del agua, del dióxido de carbono, de los ácidos orgánicos y del oxígeno. Es uno de los óxidos de hierro más usados en estudios de laboratorio. Sirve como sistema modelo para una gran variedad de investigaciones en parte porque su química superficial y morfología están bien caracterizadas, y también, porque es el óxido de hierro más común en la naturaleza. Por esa razón, muchos estudios se encaminan a la producción de goethitas con características morfológicas diferentes o con un reemplazo parcial el hierro por otros iones metálicos que pueden modificar sus propiedades. La goethita se utiliza como adsorbente, aplicándola sobre fibras de carbón activado, colectoras de gases como NO, SO_2 y NH_3 , mostrando una acción bastante efectiva sobre todo en el último caso. Al doparla con cobre incrementa notablemente la capacidad de adsorción de NO, debido posiblemente a cambios en los defectos de red. Su capacidad adsorbente también ha sido demostrada en los trabajos sobre el enriquecimiento del oro laterítico y la formación de oro coloidal, lo mismo

al estudiar la adsorción del azufre. También es utilizada como adsorbente del p-hidroxibenzoato y de monoésteres fosfatados. La goethita se puede utilizar como pigmento o colorante, sobre todo la obtenida de forma sintética; también se usa para purificar el agua y como contraveneno del arsénico. La mezcla con hematita, agregada en cantidades que varían entre 25 y 50 mgL⁻¹, logra intensificar la oxidación biológica en las aguas residuales y mejora propiedades de sedimentación. Para la separación de metales pesados y tóxicos se puede usar goethita, que coprecipita con ellos. Luego, se puede aplicar lixiviación bacteriana, se describe un método para la separación de cadmio, cromo, níquel, plomo y zinc, coprecipitados con goethita por medio de un microbio anaerobio. Se ha utilizado la goethita para la precipitación de selenio, uranio, plomo y cromo, afirmando que la elevada reactividad de los oxihidróxidos de hierro se debe a que los grupos hidroxilos forman unos espacios entre ellos donde se acomodan los metales pesados. Otro estudio sobre la adsorción de Cr³⁺, Cd²⁺ y Pb²⁺, en diferentes condiciones de fuerza iónica y de valores de pH, concluye que ésta es fuertemente dependiente del pH. El oxihidróxido se emplea como material de partida en la producción de ferritas hexagonales de tipo M por métodos hidrotérmicos, los cuales se utilizan ampliamente en imanes permanentes y en dispositivos para grabaciones magnéticas y magnetoópticas. En estos casos, se puede emplear el producto obtenido a partir de aguas de decapado. Se sintetizaron y caracterizaron membranas cerámicas obtenidas a partir de goethita, que se puede emplear como capa intermedia de soporte en sistemas cerámicos multicapas para catálisis. Se han realizado pruebas de un medicamento que sirve como suplemento de hierro, elaborado a partir de la goethita. Las pruebas con animales muestran que no tiene efectos cancerígenos [4,5].

II.1.5. La akaganeíta

La akaganeíta, su fórmula es: -FeOOH , es un óxido férrico hidratado, tetragonal, probablemente isomorfa del -MnO_2 , de parámetros $a_0 = 10.535 \text{ \AA}$ y $c_0 = 3.030 \text{ \AA}$. Paramagnética y aislante eléctrica; constituida por partículas aciculares de color que va del marrón pálido al blanco. Se forma en presencia de haluros, principalmente CF y F^- . Tiene muy poca estabilidad, de manera que es bastante difícil encontrarla en la naturaleza. Por poseer una estructura tubular, la akaganeíta se puede utilizar como catalizador en la síntesis de sustancias orgánicas (por ej., en polipéptidos). Su morfología permite captación de moléculas orgánicas alargadas, lo que facilitaría la formación de péptidos a partir de aminoácidos. Los compuestos de hierro obtenidos como subproductos en la separación de hierro, desde lixiviados ácidos de la industria del zinc electrolítico, ofrecen elevada actividad catalítica en el hidrogenación del carbón. La akaganeíta es un buen sustrato en cromatografía e intercambio iónico. Sin embargo, su aplicación en estos casos está restringida a sistemas líquidos, ya que su estructura es extremadamente sensible a la pérdida de agua. En medicina se estudia su utilización en sustancias que se inyectan a pacientes para obtener imágenes de resonancia magnética del organismo con un mejor contraste [3,4,5].

II.2. Nanotecnología

Es un área interdisciplinar dedicada al estudio, diseño, creación, manipulación y aplicación de materiales y sistemas funcionales mediante el control de la materia a escala menor que un micrómetro, así como su uso a escala de laboratorio como industrial. La preparación de nuevos materiales con microestructura controlada cuasi-atómica ha dado lugar a nuevos campos de investigación multidisciplinar donde concurren la física del estado sólido, la química, la ciencia de materiales y algunos casos, la biología. Ésta área del

conocimiento se centra en el desarrollo y estudio de nanomateriales. Una de las clasificaciones más acertada para estos materiales esta dividida respecto a sus dimensiones o a sus constituyentes. Se establecen cuatro categorías: 0D: fullerenos, nanopartículas (NPs) o clústeres, 1D: nanofibras, nanohilos, nanotubos, 2D: grafeno y películas delgadas y 3D: indicándose con esta nomenclatura cuántas de las dimensiones de la nanoestructura superan el rango de la nanoescala (los 100 nm, ver figura 2). Así, y según la definición de nanomaterial, no se deberían incluir en la categoría de nanoestructuras los materiales llamados 3D, ya que sus dimensiones son mayores de 100 nm. Sin embargo, se consideran materiales nanoestructurados 3D a aquellos en los que se utilizan nanoestructuras (0D, 1D o 2D) como bloques de construcción. Adicional a esta clasificación, las partículas suelen dividirse en términos de su tamaño (diámetro); las partículas finas cubren el rango entre los 100 y 2500 nm, las partículas ultrafinas presentan tamaños entre 1 y 100 nm. Las moléculas individuales no son referidas como NPs. Por otro lado, los nanoclusters tienen dimensión entre 1 y 10 nm. Los nanopolvos son aglomeraciones de partículas ultrafinas, nanopartículas y/o nanoclusters. Finalmente, los cristales individuales con tamaños en nanoescala con monodominio, son llamados nanocristales [8]. Los nanomateriales poseen al menos una de sus dimensiones en el rango de 1 a 100 nm, tienen propiedades únicas como resultado de su tamaño y poseen características estructurales y morfológicas que los hacen ideales para cierto tipo de aplicaciones. Las NPs son un puente entre los materiales en bulto y la estructura atómica o molecular. Un material en bulto tiene propiedades físicas constantes independientes del tamaño. Sin embargo las propiedades de las NPs dependen de su tamaño. En términos generales su preparación se realiza a partir de dos esquemas: el método de arriba hacia abajo que parte de un material de escala mayor reduciéndolo a escala nanométrica, y del método de abajo hacia arriba que se parte de átomos que son

ensamblados hasta obtener partículas a escalas nanométricas con una estructura cristalina o amorfa [9,10].

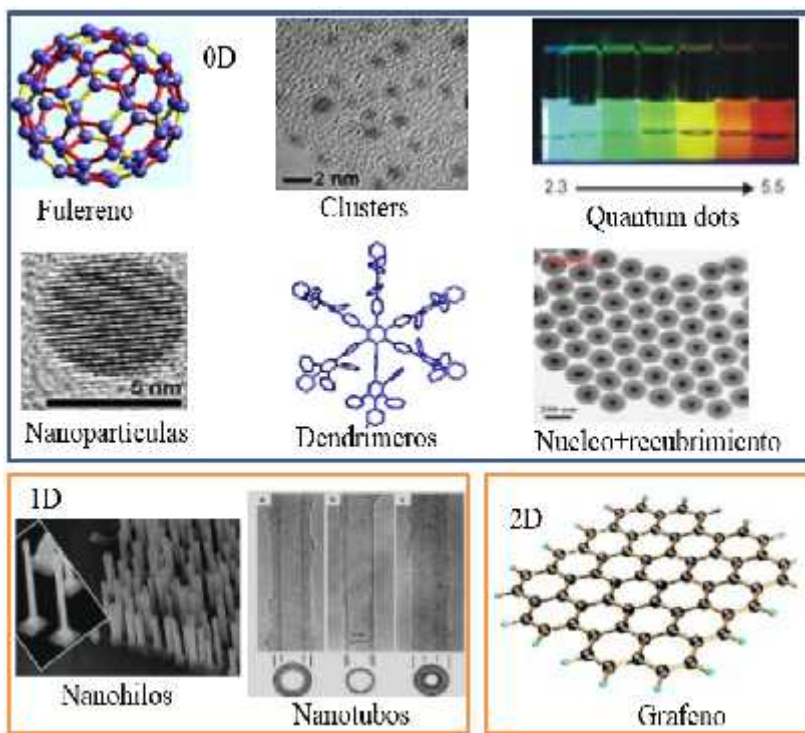


Figura 2. Materiales nanoestructurados: Fullereno, nanopartículas, clúster, dendrimeros, quantum-dots, nanotubos de carbono, nanohilos y grafeno.

A finales de 1959, en la reunión anual de la American Physical Society, Richard Feynman pronunció un famoso discurso en el Instituto Tecnológico de California, titulado “There is plenty of room at the bottom” (Abajo hay espacio de sobra), en el cual invitaba a entrar en un nuevo campo de la física: el estudio de los materiales de unos pocos nanómetros de tamaño. Esta conferencia se considera el nacimiento de la nanociencia y la nanotecnología. El origen de las propiedades de las NPs se debe a los cambios en los niveles electrónicos y al incremento de los átomos de superficie respecto a los de volumen. La energía superficial se vuelve factor dominante, se define la interacción con otros medios, lo que permite varias aplicaciones, pero también promueve la aglomeración de NPs que

modifica sus propiedades y reduce las potenciales aplicaciones. A diferencia del material masivo, que se emplea para el mismo tipo de aplicaciones, las NPs poseen una gran variedad de aplicaciones dependiendo de su diámetro (efecto de tamaño). Los cambios en los niveles electrónicos de las NPs modifican las propiedades ópticas, luminiscentes y de transporte de carga. Un ejemplo es la capacidad de sintonización del color de la señal emitida por NPs semiconductoras como función del tamaño. La emisión se corre hacia el azul a menor diámetro de la NP. Además es posible introducir defectos en la estructura cristalina de las NPs, lo que significa introducir estos dos intermedios localizados dentro de la banda prohibida y que da lugar a nuevas señales luminiscentes independientes del tamaño de la partícula, pero dependientes del proceso de fabricación. Las dos últimas décadas se ha estudiado las propiedades magnéticas presentes en un tipo de partículas denotadas como “nanoiron”. Este término tiene un significado integral e involucra todas las NPs a base de hierro, las NPs de hierro metálico o valencia cero (Fe^0 , ZVI), y las NPs superparamagnéticas de óxido de hierro (SPIONs). Las NPs ZVI son sintetizadas por diversas técnicas logrando un tamaño $<100\text{nm}$. Estas NP se exhiben típicamente. Una morfología núcleo-recubrimiento, donde el núcleo está compuesto de hierro metálico, y el recubrimiento se conforma de óxido de hierro. Actualmente se está utilizando como tratamiento para combatir la contaminación del suelo y subsuelos. Estas NPs degradan contaminantes como solventes orgánicos, pesticidas y tintes. Pueden removerse rápidamente y reducir iones inorgánicos como: Cd, Ni, y Pb. Las NPs tienen propiedades antimicrobianas contra el Gram-Positivo (bacilos y estafilococos) y Gram-Negativo (E. Coli y pseudomonas). Las SPIONs contienen dos componentes: un núcleo de óxido de hierro de uno o más cristales incrustados. El núcleo de las SPIONs puede estar compuesto por magnetita (Fe_3O_4) o maghemita (Fe_2O_3).La

maghemita es la forma cúbica ferrimagnética óxido de hierro (III), y difiere de la estructura de espín inversa de la magnetita a través de vacancias del catión en la red cristalina. Las NPs superparamagnéticas tienen mayor susceptibilidad que los materiales para magnéticos cuando se alinean completamente al campo aplicado debido a que poseen un dominio único [9]. El tamaño de las SPIONs determina la función que pueden tener en el organismo. Debido a esta contribución las SPIONs se clasifican como se muestra en la tabla 1, basado en su diámetro total (núcleo y el recubrimiento). Las NPs de óxido de hierro son exploradas en gran número de aplicaciones biomédicas, debido a su estabilidad química y baja toxicidad. Las SPIONs en la química de superficies pueden utilizar en aplicaciones en vivo, como: mejora de contraste de MRI, la hipertermia, administración de fármacos, reparación de tejidos, inmunoensayo, y separación de células. Además los SPIONs se utilizan para el tratamiento de la anemia por deficiencia de hierro (IDA) [10,11].

Tabla1. Clasificación de las NPs basadas en su diámetro total.

Nombre	Tamaño
SPIONs micrométricas	Entre 3 -3.5 μ
SPIONs pequeña o estándar (SSPIONs)	Entre 60-150 nm
Ultra pequeñas SPIONs (USPIONs)	Entre 10-50 nm
NPs de óxido de hierro nanocristalinas (MION subconjunto de USPIONs)	Entre 10-30 nm

II.3. Magnetismo

Es conocido que la naturaleza de la materia es electrónica. Es decir, todos los átomos están hechos de cargas positivas y negativas que están enlazados fuertemente a través de fuerzas electrostáticas. Esta fuerza es una consecuencia del campo eléctrico, el cual surge de la carga para ocasionar una fuerza sobre una segunda carga. Es también conocido que la

electricidad y el magnetismo están íntimamente relacionados como diferentes aspectos de una misma cosa, la interacción electromagnética. De forma interesante, existe un rompimiento en esta simetría en el hecho que, mientras los campos eléctricos surgen espontáneamente de las cargas eléctricas, en el magnetismo no existen cargas magnéticas, es decir, no existen monopolos magnéticos. Debido a esto, la única fuente de campos magnéticos es el movimiento relativo de una carga eléctrica respecto a un observador. La manifestación más conocida del magnetismo son las fuerzas de atracción o repulsión entre materiales [10]. Las fuerzas magnéticas son producidas debido al movimiento de partículas cargadas eléctricamente; estas fuerzas magnéticas se suman a todas las fuerzas electrostáticas que puedan estar presentes en un material. Por conveniencia se piensan las fuerzas magnéticas en términos de campos; vectores que indican la dirección de la fuerza implicada en las inmediaciones de una fuente de campo magnético. Así como sucede con la formación de dipolos eléctricos, los materiales magnéticos presentan dipolos magnéticos, los cuales son más un concepto matemático que físico: no pueden ser separados para medirlos, no están localizados en un punto y por lo tanto la distancia de separación entre ellos es indeterminada. Dentro de un campo magnético la fuerza del campo ejerce un torque que tiende a orientar los dipolos en sentido del campo aplicado. Generalmente el campo magnético aplicado se designa con H , la inducción magnética o densidad de flujo magnético representada por B , simboliza la magnitud del campo magnético interno del material que es sometido a la fuerza de un campo externo H . Las unidades de B son teslas y tanto B como H son considerados vectores, caracterizados no sólo por su magnitud, sino también por su dirección. En el vacío H y B se pueden relacionar así: $B = \mu_0 H$, donde la constante μ_0 es la permeabilidad en el espacio libre que tiene un valor de $4\pi \times 10^{-7}$ Wb/A.m. Para un sólido, B

será compuesto de 2 partes, relación que se puede expresar como: $B = \mu_0(H + M)$, donde M es la magnetización del sólido, definida como el momento magnético neto por unidad de volumen: $M = \mu_{ion}/V$. En sólidos paramagnéticos y diamagnéticos, B es una función lineal de H , así que se cumple: $B = \mu H$, donde μ es la permeabilidad del sólido. Ahora la susceptibilidad magnética se puede definir como: $\chi_{mag} = M/H$, y la permeabilidad relativa μ_r está dada por: $\mu_r = \mu/\mu_0$, lo que permite comparar la permeabilidad de un medio con la del vacío [12]. Esta cantidad es análoga a la constante dieléctrica relativa de la ecuación $D = \epsilon_0 E + P$ (Al aplicar la ley de Gauss a una región que contiene cargas libres dentro de un material dieléctrico se incluyen la carga de polarización y la carga libre, se define el vector D y es llamado desplazamiento eléctrico, el cual tiene las mismas unidades de P y difiere de $\epsilon_0 E$ debido a los leves desplazamientos de carga en los dipolos eléctricos). Es importante resaltar que M y H tienen las mismas unidades, pero en contraposición a H que es generado por corrientes eléctricas o magnetos permanentes por fuera del material, M es generado a partir de espines descompensados y el momento angular de los electrones dentro del sólido. En un medio isotrópico B , H y M son vectores que apuntan en la misma dirección, mientras que χ y μ son cantidades escalares [6,10,13,14]. Las propiedades magnéticas macroscópicas son consecuencia de momentos magnéticos asociados a cada electrón de forma individual, sin embargo y de manera sencilla, los momentos de un electrón dentro del átomo se originan de dos fuentes. Una está relacionada con el movimiento alrededor del núcleo, es básicamente un movimiento de carga, lo que puede ser considerado como una pequeña corriente que genera un pequeño campo magnético con un momento a lo largo del eje de rotación, como se esquematiza en la figura 3(a). El otro momento magnético es originado por el espín del electrón, a lo largo de su propio eje, figura 3(b). El momento magnético de espín puede estar

en dirección paralela al campo o antiparalela a este. En resumen, cada electrón del átomo puede considerarse como un pequeño magneto con un momento magnético de espín y de orbital permanente. El momento magnético fundamental es el magnetón de Bohr (μ_B), que tiene una magnitud de $9.27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$. Para cada electrón en el átomo el momento magnético de espín es $\pm\mu_B$, adicionalmente la contribución del momento magnético de orbital es igual a $m_l\mu_B$, con m_l siendo el número cuántico magnético del electrón [13].

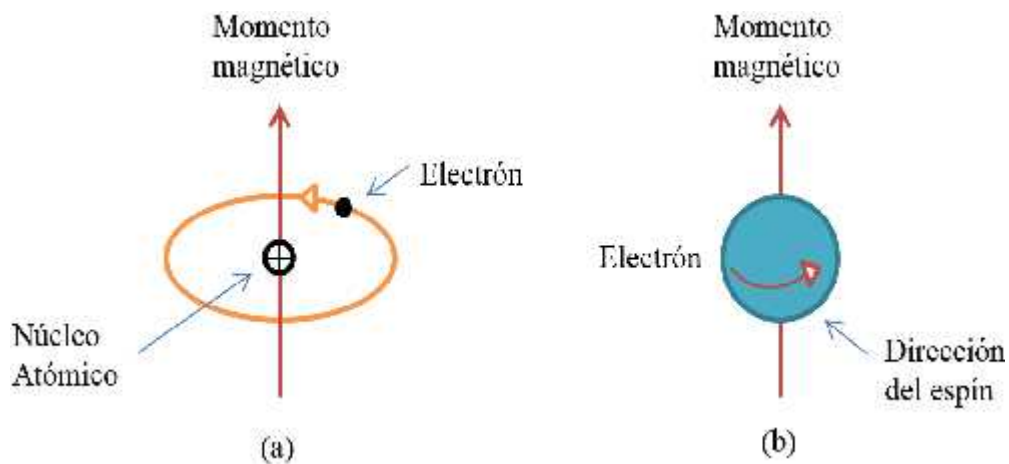


Figura 3. Momento magnético asociado (a) un electrón en órbita (b) espín del electrón.

El comportamiento magnético de un material depende de los electrones de los átomos que lo constituyen, en concreto del número de electrones desapareados que pose a cada átomo, y del orbital en el que se encuentren. Los efectos magnéticos son causados por los movimientos de aquellas partículas que poseen masa y cargas eléctricas. Al aplicar un campo magnético externo al material, los dipolos magnéticos se ordenan con el campo dando lugar a un momento magnético dentro del material. Un electrón presenta dos tipos de momentos angulares: el momento de orbital y el momento de espín. Ambos interactúan como cualquier par de dipolos y produce un acoplamiento espín-orbital, del que surgen las

propiedades magnéticas de los átomos y moléculas; y los materiales se clasifican según la respuesta a un campo magnético externo en: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo y superparamagnetismo [15]. En términos de la configuración electrónica, el diamagnetismo se observa en aquellos materiales que tienen completas las subcapas electrónicas, esto hace que los momentos magnéticos estén apareados y se contrarrestan con los otros. Los materiales diamagnéticos tienen una susceptibilidad magnética negativa ($\chi < 0$), y repelen débilmente un campo magnético aplicado (Figura 4. color rojo). La susceptibilidad magnética es una constante de proporcionalidad adimensional que indica el grado de magnetización en respuesta a un campo aplicado. Matemáticamente, $\chi = M/H$, donde M es la magnetización del material (momento dipolar magnético por unidad de volumen) y H es la fuerza del campo magnético, ambos expresados en Am^{-1} . El resto de comportamientos magnéticos se observan en materiales que tienen uno que otro electrón desapareado en sus capas atómicas, a menudo en las capas 3d o 4f de cada átomo. Los materiales cuyos momentos magnéticos atómicos no están apareados muestran paramagnetismo; en éstos, el momento magnético es diferente de cero y se magnetizan en presencia de un campo magnético (Figura 4. color verde). Las dos propiedades que definen al paramagnetismo son: una susceptibilidad magnética ligeramente positiva ($\chi > 0$), que es directamente proporcional al campo magnético, y una magnetización nula en la ausencia de campo magnético. La causa de que estos materiales no presenten una magnetización remanente se debe a que, en un campo magnético, los espines se orientan en la dirección del campo por ser el estado de más baja energía. Sin embargo, en ausencia de campo magnético, la agitación térmica fuerza a los espines a disponerse en una orientación aleatoria. Por esta razón, a bajas temperaturas no se observa paramagnetismo, debido al comportamiento cooperativo entre los espines, que se produce por debajo de una temperatura

de transición específica (temperatura de Curie). Por debajo de dicha temperatura, el acoplamiento de los espines produce uno de estos tres tipos de magnetismo: ferromagnetismo, ferrimagnetismo y antiferromagnetismo. Los materiales que poseen ferromagnetismo (hierro, níquel y cobalto) presentan, por debajo de la temperatura de Curie, momentos magnéticos atómicos de igual magnitud y alineados de manera paralela (incluso en ausencia de campo magnético externo) debido a que sus estructuras cristalinas permiten un acoplamiento directo de las interacciones entre los momentos. Los electrones interactúan mediante un mecanismo de intercambio en el caso de los metales (superintercambio en el caso de óxidos metálicos ya que interactúan a través de los átomos de oxígeno), hecho que hace aumentar fuertemente la densidad de flujo magnético. Los fuertes acoplamientos de los espines persisten después de eliminar el campo magnético externo, dando lugar a una magnetización permanente (Figura 4 color negro). Los materiales que conservan una magnetización permanente en ausencia de un campo magnético, se conocen como imanes duros. Por el contrario, los materiales que tienen momentos magnéticos atómicos de igual magnitud y dispuestos de manera antiparalela muestran, por debajo de la temperatura de Néel; el comportamiento antiferromagnetismo, es caracterizado por una magnetización neta nula. Por encima de la temperatura de Néel, la energía térmica es suficiente para producir que los momentos magnéticos atómicos alineados de manera opuesta fluctúen de manera aleatoria, comportando la desaparición de su ordenación de largo alcance. En este estado, los materiales exhiben comportamiento paramagnético. Si los electrones, por debajo de la temperatura de Curie, están alineados de forma antiparalela, pero el momento magnético resultante no se anula, el material es ferrimagnético. Por encima de la temperatura de Curie, la sustancia se transforma en paramagnética [16,17].

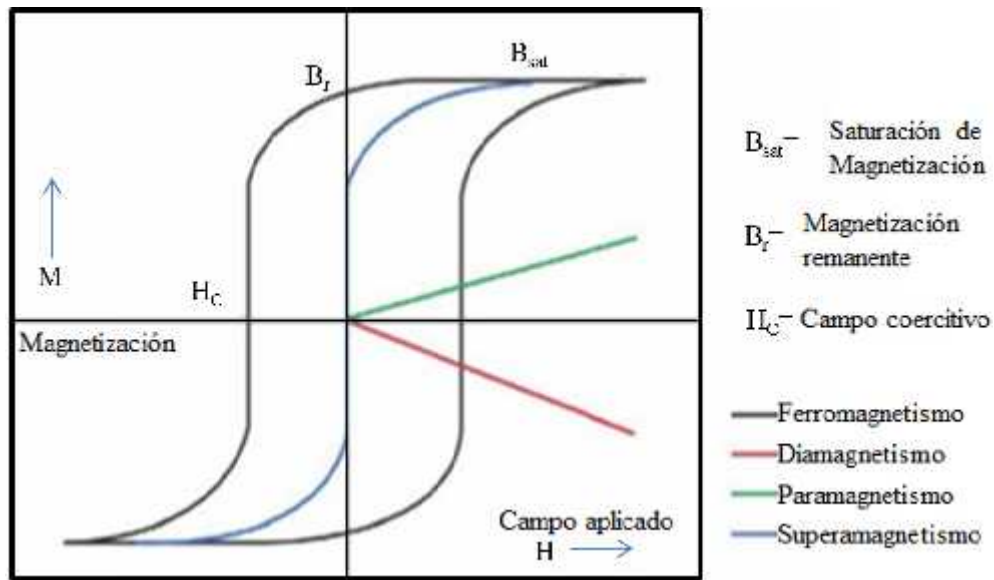


Figura 4. Comportamientos magnéticos en una curva de Histéresis.

El diamagnetismo es una forma muy débil de magnetismo, no es permanente y persiste sólo cuando un campo magnético externo está siendo aplicado. Es inducido por el cambio en el movimiento orbital de los electrones por efecto de la aplicación de un campo externo. La magnitud del momento magnético inducido es extremadamente pequeña y es opuesta a la dirección de aplicación del campo. Así, el valor de la permeabilidad relativa μ_r , es menor que la unidad y el valor de la susceptibilidad magnética es negativa, esto significa, que la magnitud de la densidad de flujo magnético B en un sólido diamagnético es menor que en el vacío. La susceptibilidad χ_m para sólido diamagnéticos es del orden de -10^{-5} ; así pues, cuando un material diamagnético se coloca entre los polos de un electromagneto fuerte, este es atraído hacia las regiones donde el campo magnético es débil. Cuando una gráfica de magnetización en función de la temperatura es lineal y reversible, pero su pendiente negativa, el comportamiento magnético es descrito como diamagnético. Esto significa que la susceptibilidad es negativa. La figura 5 muestra, la configuración del dipolo

magnético atómico, para un material diamagnético en ausencia y no de un campo eléctrico. En la tabla 2 se presenta las contribuciones x_A de algunos átomos, usualmente llamadas tablas de constantes de pascal [10,13,17].

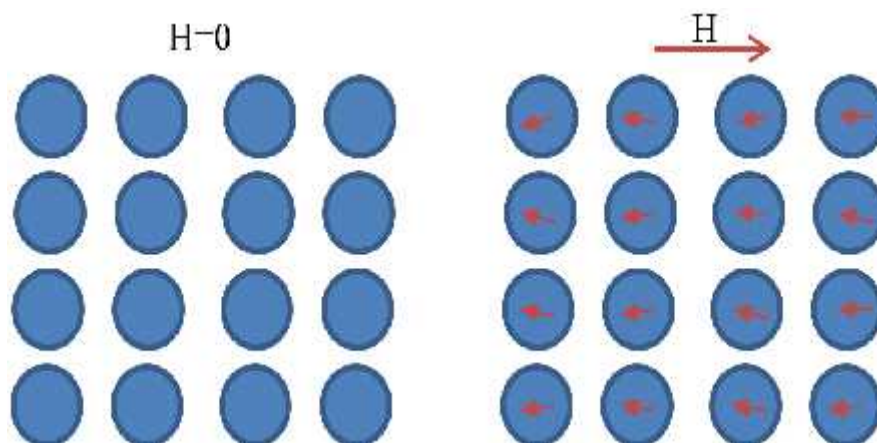


Figura 5. Comportamiento de un material diamagnético. En ausencia del campo hay dipolos. En presencia se alinean en dirección contraria al campo aplicado.

Tabla 2: Constantes de Pascal para algunos átomos.

Átomo	$x_A(10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	Átomo	$x_A(10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})$
H	-2.93	F	-6.3
C	-6.00	Cl	-20.1
C (Aromático)	-6.24	Br	-30.6
N	-5.57	I	-44.6
N (Aromático)	-4.61	Mg ²⁺	-5
N (Monoamida)	-1.54	Zn ²⁺	-15
O	-4.61	Pb ²⁺	-32
O ₂ (Carboxilato)	-7.65	Ca ²⁺	-10.4
S	-15	Fe ²⁺	-12.8
P	-26.3	Cu ²⁺	-12.8
Ni ²⁺	-12.8	Co ²⁺	-12.8

El paramagnetismo se presenta cuando, cada átomo posee un dipolo permanente en virtud de la cancelación incompleta de los momentos magnéticos de espín y de orbital. En ausencia de un campo magnético externo, las orientaciones de estos momentos magnéticos son aleatorias, en consecuencia, cada pieza del material posee una magnetización macroscópica neta. Los dipolos atómicos poseen una rotación libre y el paramagnetismo se da de la alineación que adopten, en virtud del campo magnético externo. Estos dipolos se comportan de forma individual, sin interacción con los dipolos adyacentes y en la medida en que los dipolos se alinean con el campo externo, se observa incremento de la permeabilidad μ_r , hasta que se hace mayor que la unidad y el valor de la susceptibilidad es pequeño, pero de valor positivo. La figura 6 se muestra el comportamiento de dipolos con y sin campo magnético en un material paramagnético.

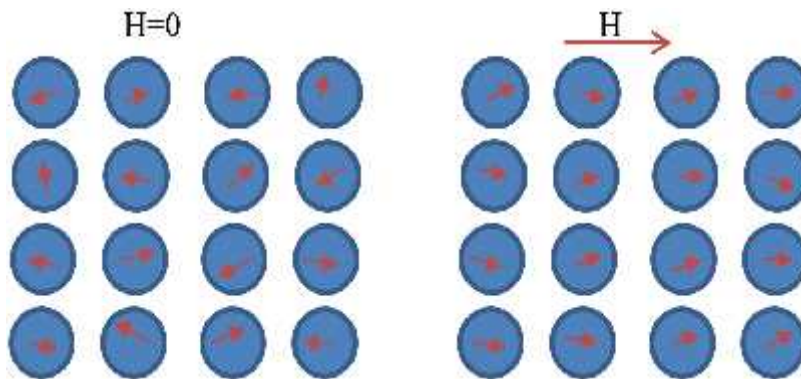


Figura 6. Configuración de dipolos atómicos con (izquierda) y sin aplicación de campo magnético (derecha), para un material paramagnético.

La figura 7, muestra una gráfica de (H) para un material paramagnético. Las principales particularidades son que la curva es lineal, la línea intercepta el origen y la magnetización es reversible; significando como reversible el comportamiento donde se encuentra la misma curva al aumentar y disminuir el campo. Cuando la curva de (H) es lineal, la susceptibilidad magnética sigue la relación descrita por la ecuación $B = \mu H$. Los

materiales diamagnéticos y paramagnéticos son considerados no magnéticos en virtud a que exhiben magnetización sólo en presencia de un campo magnético externo; para ambos la densidad de flujo B dentro de ellos es casi la misma que el valor en el vacío. La figura 8 muestra una representación esquemática de la curva B vs H para las dos clases de materiales descritos anteriormente [13,17,18].

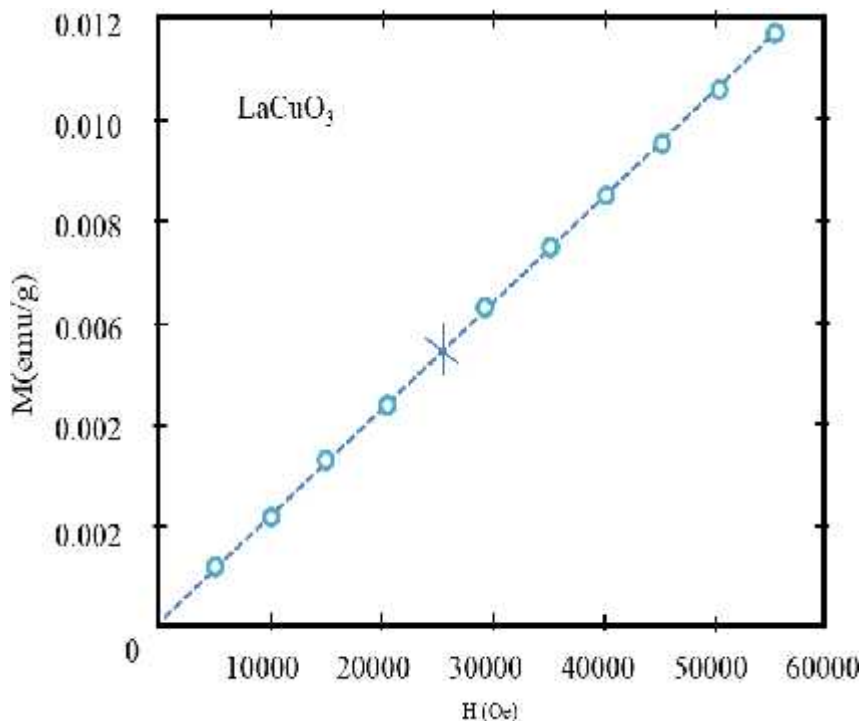


Figura 7. Magnetización con campo aplicado del compuesto paramagnético LaCuO_3 a 100°K . Los cuadrados indican datos colectados al incrementar el campo, los símbolos con x son datos al disminuir el campo, es lineal y reversible.

El ferromagnetismo lo poseen ciertos materiales metálicos que poseen un momento magnético permanente y de gran valor en ausencia de un campo externo y manifiestan grandes valores de magnetización. Las características anteriormente mencionadas son de materiales ferromagnéticos y comunes en metales de transición como: hierro, cobalto, níquel y algunas tierras raras como gadolinio.

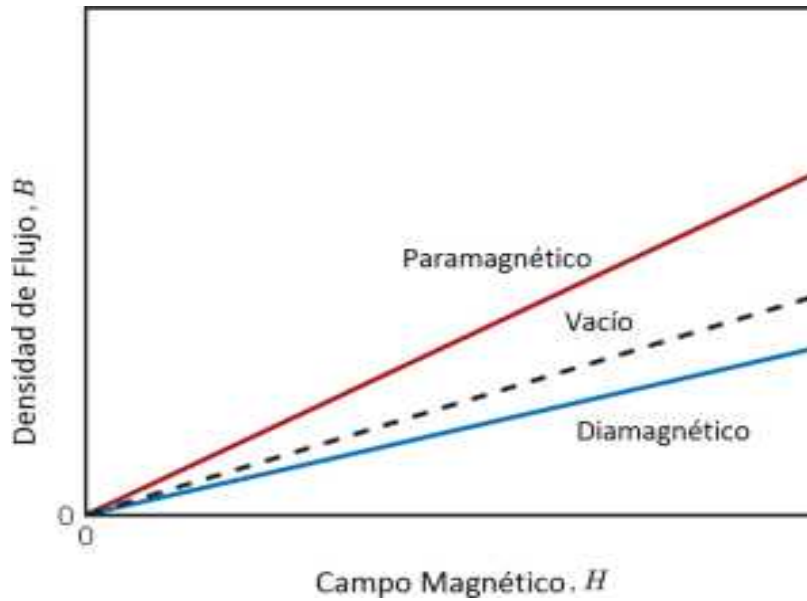


Figura 8. Esquema de la densidad de Flujo en función del campo magnético aplicado para un paramagnético y un diamagnético.

Las susceptibilidades magnéticas están alrededor de 10^6 . Los momentos magnéticos permanentes son el resultado de momentos atómicos debidos al espín del electrón, en consecuencia, la contribución del momento magnético orbital es pequeña en comparación con la contribución del momento magnético de espín. Como se mencionó, las interacciones de acoplamiento causan momentos magnéticos de espín entre átomos adyacentes para alinearse unos con otros, incluso en ausencia del campo externo. En este caso, el alineamiento de los espines cubre vastas regiones del cristal, lo que se denomina dominios. La máxima magnetización posible o magnetización de saturación M_s , de un material ferromagnético representa el valor de magnetización donde todos los dipolos magnéticos están mutuamente alineados bajo la acción de un campo externo. A este punto corresponde una densidad de flujo de saturación B_s . La magnetización de saturación es igual al producto del momento magnético neto de cada átomo por el número de átomos presentes. La Figura 9 muestra la configuración de dipolos para un material ferromagnético.

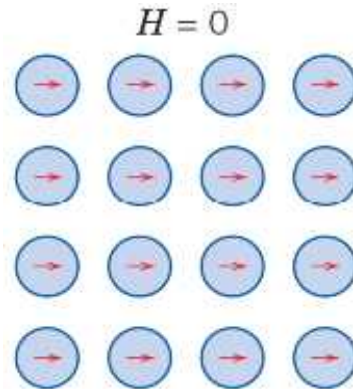


Figura 9. Alineamiento entre dipolos para un material ferromagnético, el cual se conserva incluso en ausencia del campo magnético aplicado.

Los materiales ferromagnéticos presentan curvas de magnetización en función del campo y magnetización en función de la temperatura característica. La Figura 10, muestra una curva típica de magnetización en función del campo para un ferromagnético a una determinada temperatura. En este caso la curva no es lineal como los paramagnéticos y no es reversible; la falta de irreversibilidad es llamada histéresis magnética. En la Figura 10 se muestra el incremento de la magnetización hasta alcanzar un máximo y al disminuir el campo a cero desde el punto de saturación, se puede ver la generación de una curva diferente que toma un valor de magnetización diferente a cero cuando el campo toma este valor. El valor de la magnetización en este punto se llama magnetización remanente B_r y puede llegar a depender del procedimiento de preparación del material. Los materiales con una alta magnetización remanente son llamados ferromagnéticos fuertes. La magnetización del ferromagnético no vuelve a ser cero reduciendo el campo hasta cero Sin embargo al aplicar un campo magnético suficientemente grande en dirección opuesta, el valor de la magnetización puede volver a ser cero. El campo magnético requerido para lograr lo anterior es llamado campo coercitivo y se denomina H_c , el cual no constituye una propiedad

intrínseca y tiene una dependencia con la velocidad de cambio del campo magnético aplicado [10,13,17,18].

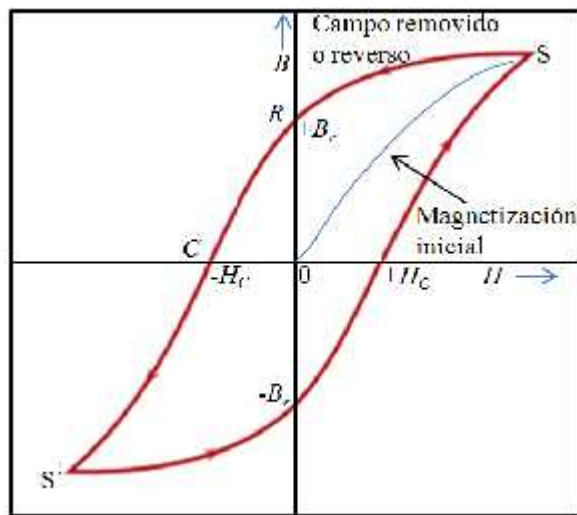


Figura10. Curva de histéresis: Magnetización en función del campo en un material ferromagnético. La saturación hacia adelante, y en sentido contrario (S y S').

El fenómeno de acoplamiento entre momentos magnéticos adyacentes ocurre en materiales que sean ferromagnéticos. A veces el acoplamiento resulta en un alineamiento antiparalelo, es decir, el alineamiento de los momentos de espín de los átomos vecinos se encuentra en dirección opuesta, es el caso del antiferromagnetismo. Un ejemplo de este comportamiento lo representa por el óxido de manganeso (MnO). El MnO es un material de carácter iónico, constituido por Mn^{2+} y O^{2-} . En este caso no existe un momento magnético asociado a los iones O^{2-} en virtud a la cancelación de sus momentos de espín y orbital, sin embargo, en el Mn^{2+} existe un momento magnético atribuido principalmente al momento de espín. La estructura de organización del MnO , muestra un arreglo donde los momentos de los iones adyacentes están organizados de forma antiparalela, este arreglo se observa en la figura 11. Obviamente, los momentos magnéticos opuestos se cancelan y en consecuencia el sólido no posee momento magnético neto [10,13,17,18].

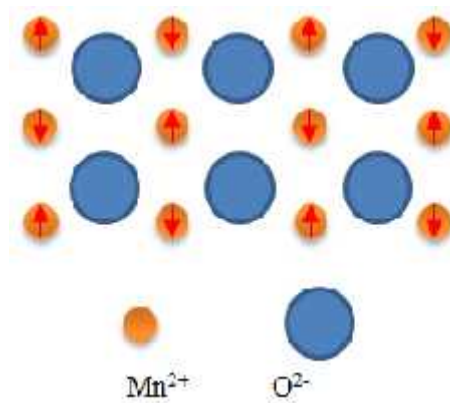


Figura 11. Alineamiento antiparalelo del momento de espín del MnO antiferromagnético.

El ferrimagnetismo se observa una magnetización permanente. Las características magnéticas macroscópicas para ferromagnéticos y ferrimagnéticos son similares; la distinción yace en la fuente del momento magnético. Los principios del ferrimagnetismo se ilustran con las ferritas (cerámica magnética). Estos materiales iónicos pueden ser representados por la fórmula MFe_2O_4 , donde M representa un catión metálico. En este caso el átomo de hierro puede estar como Fe^{2+} y Fe^{3+} que corresponde a 4 y 5 magnetones de Bohr. Adicionalmente, existe un acople antiparalelo entre los dos cationes hierro, similar al comportamiento antiferromagnético, pero el momento magnético aumenta debido a la cancelación incompleta de los momentos magnéticos. Un ejemplo de sería el mostrado por las ferritas cúbicas, en donde todos los momentos magnéticos de los iones Fe^{3+} en posición octaédrica se cancelan con los momentos magnéticos de los iones Fe^{3+} en posición tetraédrica, el resultado neto es una cancelación del momento magnético en virtud del acople antiparalelo que se muestra; el momento magnético neto es atribuido a los iones Fe^{2+} los cuales están alineados en la misma dirección, ver la figura 12. En la figura 13 se muestra el resumen de los comportamientos para B en función de H , para materiales diamagnéticos y paramagnéticos [10,13,17,18].

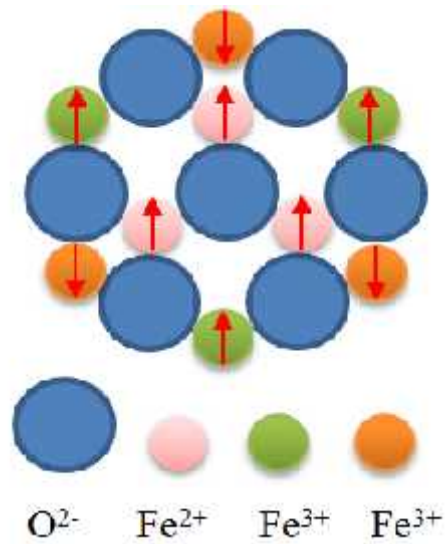


Figura 12. Esquema mostrando la configuración de momentos magnéticos para los iones hierro (II) Fe^{2+} y hierro (III) Fe^{3+} en la magnetita Fe_3O_4 .

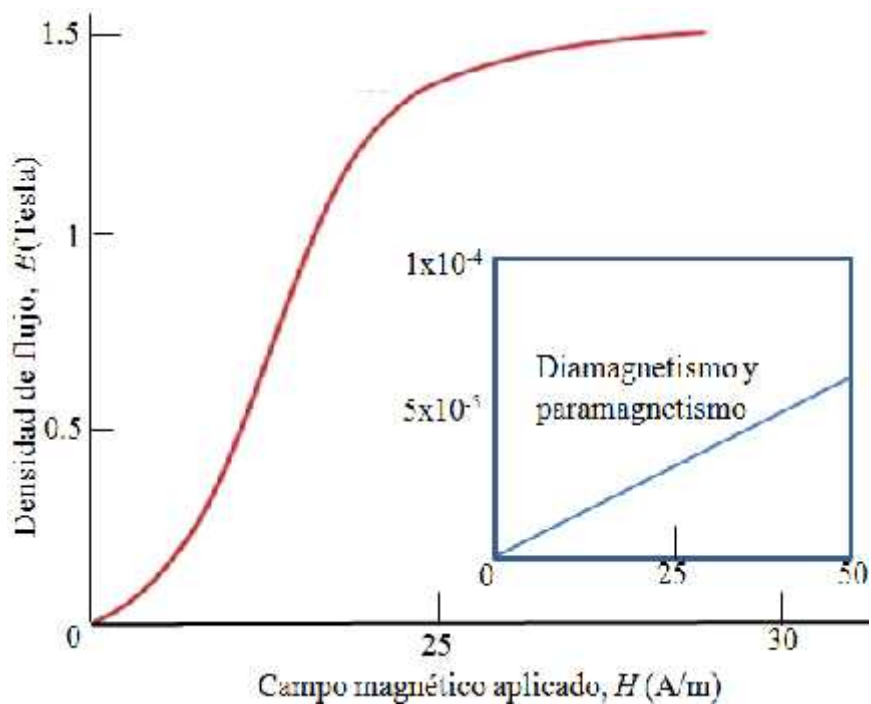


Figura 13. B vs H en materiales ferro/ferri/dia/para/magnéticos. El pequeño campo B generado en materiales con comportamiento diamagnético o paramagnético.

El superparamagnetismo se da si todos los momentos magnéticos se orientasen en la misma dirección se generaría una gran cantidad de energía magnetostática, el material agrupa los magnetrones en dominios magnéticos. Un dominio magnético es un volumen de material ferromagnético en el que todos los magnetrones se alinean en la misma dirección (magnetización uniforme). El superparamagnetismo se comporta similar al paramagnetismo, pero su intensidad es mucho mayor [19]. En la figura 15, las NPs con diámetro entre 2-10 nm presentan superparamagnetismo debido al dominio único presente en ese tamaño, lo que provoca una curva de histéresis cerrada. El superparamagnetismo se presenta en nanocristales de 1-20 nm, se caracteriza por tener alta saturación de magnetización y remanencia igual a cero. Dentro de cada dominio los espines están orientados en la misma dirección pero distinta a la de otros dominios magnéticos (Figura 14). El concepto de dominio permite distinguir el ferromagnetismo del paramagnetismo. Cada región de magnetización uniforme está separada por una pared. La formación de las paredes de dominio es un proceso condicionado por el equilibrio entre la energía magnetostática, que aumenta proporcionalmente con el volumen de los materiales, y la energía superficial de la pared del dominio, que aumenta proporcionalmente con el área interracial entre dominios. Aunque se genere energía interracial de unos dominios con otros, esta configuración multidominio dentro del materiales la más favorable desde el punto de vista energético. Este se presenta por debajo de un cierto diámetro crítico. Las nanopartículas con diámetro superior al diámetro crítico se consideran multidominios. El diámetro crítico, se define como el tamaño al cual las fronteras de dominio dejan de ser energéticamente favorables, es dependiente de la anisotropía de las partículas, y varía en diferentes materiales. Por tanto cuando el tamaño de la partícula de material disminuye, el número de dominios magnéticos de crece hasta un valor crítico (DCRIT) en el que el elevado valor de la energía asociada con

la pared de los dominios es termodinámicamente desfavorable, y el material se convierte en monodominio (Este tamaño se alcanza cuando se igualan las energía magnetostática con la superficial). Así, el valor D_{CRIT} indica el tamaño de la transición monodominio-multidominio. Por debajo, el material posee todos sus momentos magnéticos orientados en la misma dirección cuando se le aplica un campo magnético. Esto da lugar a un dipolo permanente dentro del material de una magnitud similar a la de los materiales ferromagnéticos y unas 100 veces mayor que los paramagnéticos. En ausencia de campo magnético, este se mantiene (comportamiento ferromagnético dentro de monodominio). El valor crítico D_{CRIT} para dos de los materiales magnéticos más usados, la magnetita y la maghemita, es de 128 y 166 nm, respectivamente. Por lo tanto las partículas ferromagnéticas presentan magnetización uniforme en aquellas partículas de tamaño inferior a un determinado D_{CRIT} , y magnetización no uniforme en partículas mayores. Las primeras son las consideradas partículas de dominio único o monodominio, mientras que las últimas son partículas de dominio múltiple o multidominio. Por otra parte, la respuesta de los materiales ferromagnéticos a la acción de un campo aplicado queda definida por la existencia de un ciclo de histéresis, caracterizado por dos parámetros principales: la remanencia y la coercitividad (Figura 14), que a su vez, está relacionada con la anchura del ciclo de histéresis. La coercitividad es la intensidad del campo magnético que se debe aplicar a un material para reducir su magnetización a cero luego de que la muestra ha sido magnetizada hasta su saturación. Por lo tanto la coercitividad mide la resistencia de un material ferromagnético a ser desmagnetizado. Cuando se trata con partículas de tamaño nano, la coercitividad es la propiedad de mayor interés, y depende enormemente del tamaño. Se ha encontrado que cuando se reduce el tamaño de partícula, aumenta, en un principio, la coercitividad, y a continuación tiende a 0 tal como puede verse en la figura 14. Cuando el

tamaño de las partículas de monodominio continua disminuyendo se llega a un segundo valor crítico (D_{SP}) que indica la transición de material ferro a superparamagnético. Por debajo de D_{SP} , los dipolos, en ausencia de campo externo, se orientan al azar ya que la energía térmica es superior a la energía por partícula, que es la energía responsable de mantener los momentos magnéticos de una partícula en una determinada dirección. En consecuencia, el momento magnético resultante es nulo, al igual que ocurre en los materiales paramagnéticos. Este comportamiento es propio de los materiales superparamagnéticos. En estos materiales, la coercitividad llega a cero (Figura 4 color azul). En las partículas superparamagnéticas son lo suficientemente fuertes para desmagnetizar espontáneamente un conjunto previamente saturado; por consiguiente, estas partículas tienen coercitividad 0 y no presentan histéresis. Las nanopartículas se convierten en magnéticas en presencia de un imán externo, pero vuelven al estado no magnético cuando deja de actuar el imán externo. Esto evita un comportamiento activo de las partículas cuando no hay ningún campo aplicado. Introducidas en sistemas vivos, las partículas son magnéticas solo en presencia de un campo externo, hecho que representa una excepcional ventaja al trabajar en entornos biológicos [17,18]. Otro factor importante en el superparamagnetismo es la temperatura, por encima de la temperatura de Curie la energía térmica es suficiente para superar las fuerzas de acoplamiento, provocando que los momentos magnéticos se alineen al azar. La energía necesaria para cambiar la dirección de la magnetización de los cristales se denota energía de anisotropía cristalina y depende de las propiedades del material y del tamaño de los cristales. A medida que el tamaño de los cristales disminuye, también lo hace la energía de anisotropía cristalina, lo que provoca una disminución de la temperatura a la cual el material se convierte en superparamagnético [5,9,19,20].

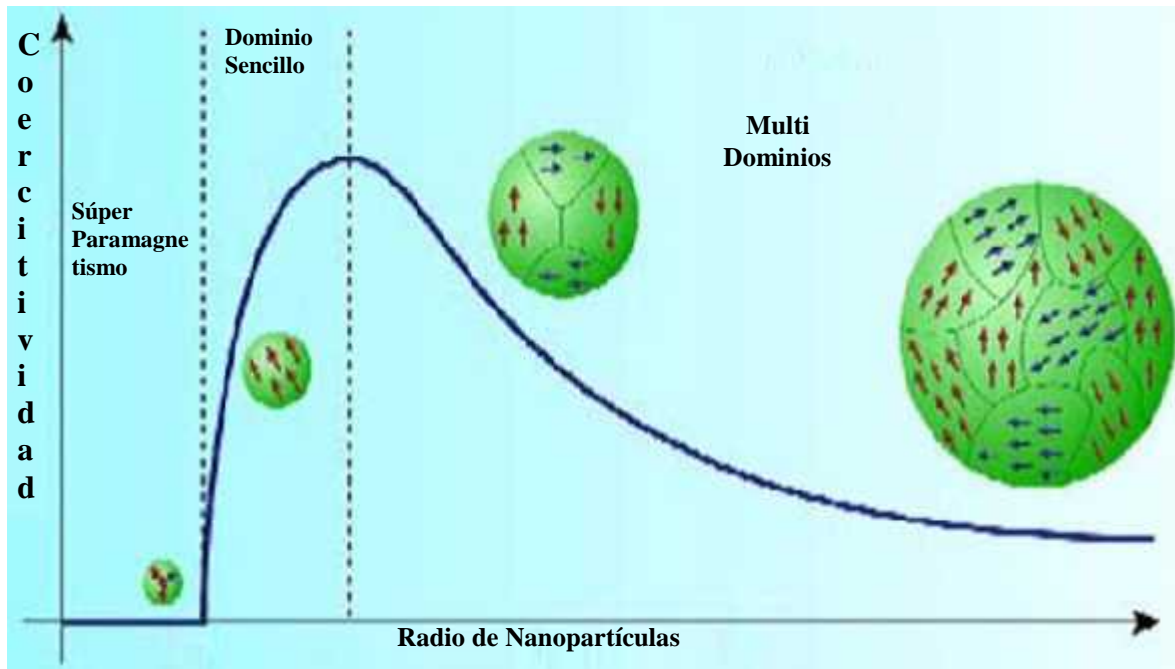


Figura 14. Relación entre tamaño y coercitividad en monodominio y multidominios.

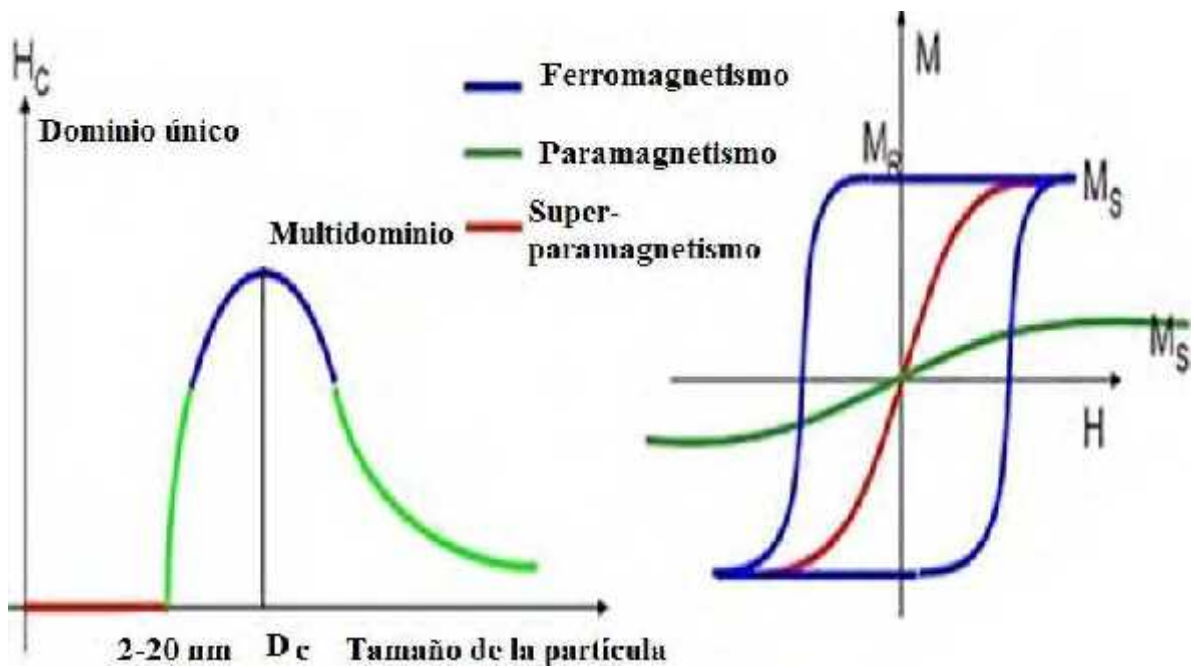


Figura 15. Efecto del tamaño en las propiedades magnéticas en materiales.

II.3.1. Ciclo de histéresis

Los dominios son regiones en el material donde todos los dipolos se encuentran alineados, si un material no ha sido expuesto a un campo magnético los dominios se encuentran alineados en forma aleatoria. Estos dominios individuales son separados por las llamadas paredes de Bloch, que son zonas estrechas donde la dirección del momento magnético cambia continuamente de un dominio al siguiente. Cuando se aplica un campo magnético externo al material, los dominios que están alineados con el campo crecen a expensa de los dominios no alineados. Para que los dominios crezcan, deben desplazarse las paredes de Bloch. El campo magnético aplicado proporciona la fuerza requerida para que las paredes logren desplazarse. Mientras mayor sea el campo, los dominios crecen y aumenta la magnetización neta. La mayor cantidad de magnetización que puede tener un material se produce cuando los dominios están orientados apropiadamente, a esta magnetización se le conoce como magnetización de saturación. Cuando el campo es suprimido, la resistencia de las paredes de los dominios impide el nuevo crecimiento de los dominios en orientaciones aleatorias. Como resultado de esto, muchos de los dominios permanecen orientados en la dirección del campo original y se presenta en el material una magnetización residual conocida como remanencia que actúa como un imán permanente. Si aplicamos un campo magnético en la dirección opuesta, los dominios crecen ahora con una alineación en dicha dirección. Por lo tanto, para forzar a los dominios a orientarse aleatoriamente y cancelar los efectos entre sí es necesario aplicar un campo opuesto llamado campo coercitivo. Un incremento mayor en la intensidad de este campo alinea los dominios hacia la saturación en dirección opuesta como se muestra en la figura 16, además en la figura 16 se muestra las diferentes etapas en el ciclo de histéresis. Si el campo aplicado se alterna continuamente, la

relación de magnetización con el campo magnético nos permite trazar una nueva curva de histéresis. La histéresis suele suceder cuando un material o una sustancia adquieren una propiedad por estímulos externos y, cuando al retirarle dicho estímulo, continúa está manteniendo cierta magnitud o una cantidad de esa propiedad generada a raíz del campo magnético aplicado. La causa de este ciclo es la dificultad que presenta el desplazar las paredes entre los dominios. Las imperfecciones del cristal normalmente tienden a anclar las paredes, que como consecuencia no se mueven suavemente con el campo magnético aplicado. Esta histéresis, cuando es muy grande, permite la existencia de imanes permanentes. Dentro del ciclo de histéresis magnético podemos distinguir los siguientes puntos básicos, esquematizados en la figura 16. H_c es conocido como campo coercitivo, es definido como el campo necesario para anular la inducción magnética o magnetización remanente del material (punto 5). B_r es la inducción magnética remanente, es el valor de B para $H=0$. En este punto toda la inducción magnética presente es debido a la imanación remanente en el material (punto 4). B_s es inducción magnética de saturación, es el valor límite de $B-\mu_0H$ para valores grandes de campo magnético; este valor es la suma de la imanación de saturación en el material más el campo aplicado (punto 3). M_s es la imanación de saturación. M_s está dada por la relación $\frac{B}{\mu_0}$, en este punto tenemos en el material un dominio único con su imanación apuntando en la dirección del campo aplicado (punto 3). μ_r es la permeabilidad relativa, definida como pendiente de la recta asociada al movimiento irreversible de paredes de dominios en el primer ciclo de aplicación del campo (figura 16). El ciclo de histéresis es una representación gráfica de los estados por los que pasa un material a lo largo del ciclo de trabajo. De acuerdo al ciclo de histéresis que presentan los materiales éstos pueden utilizarse en aplicaciones específicas. Un ciclo de histéresis que

presenta una curva ancha resulta adecuado para equipos de memoria magnética e imanes permanentes. Un ciclo de histéresis con una curva en el rango medio (se magnetiza y desmagnetiza con mayor facilidad) se puede utilizar en memorias de computadora. Finalmente, un ciclo de histéresis estrecho (implica una pequeña cantidad de energía disipada, invirtiendo repetidamente la magnetización) es útil en transformadores y otros dispositivos de corriente alterna, donde una histéresis nula sería óptima [9,15].

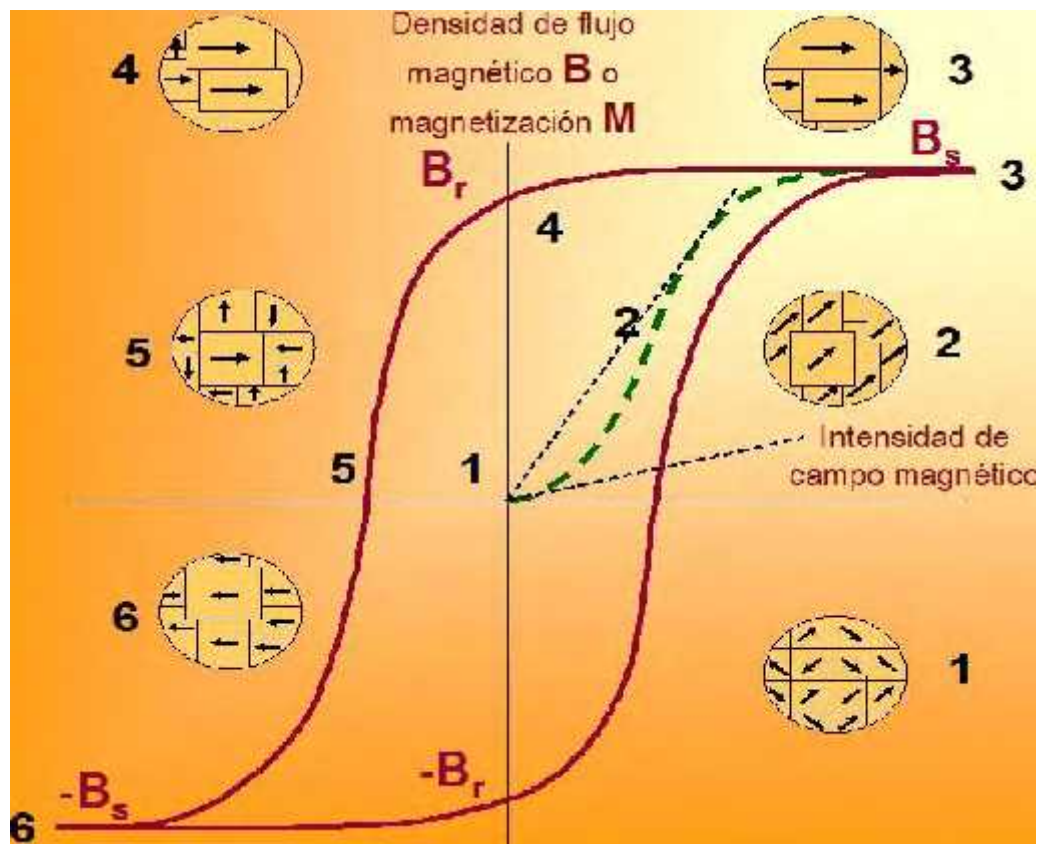


Figura 16. Ciclo de histéresis ferromagnético, y efecto del campo en la inducción magnética. El alineamiento dipolar lleva a saturación magnética (3), remanencia (4), coercitividad (5), el incremento de intensidad en dominios (6).

II.3.2. Materiales magnéticos

La reducción de tamaño de las partículas magnéticas trajo consigo un cambio en el comportamiento magnético del material que permite potencializar como el almacenamiento de información, remediación ambiental y aplicaciones biomédicas. Existen diversos tipos de NPs magnéticas, las mismas que se muestran en la tabla 3. En aplicaciones biomédicas se han utilizado NPs formadas por un núcleo de óxido de hierro (Fe_3O_4 o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) con un recubrimiento biocompatible, con esta premisa la combinación del AuFe podría ser una alternativa de las NPs de óxido de hierro, pues el oro presenta la propiedad de ser detectable. El hecho de combinar la detección óptica con el magnetismo conduciría a obtener un material multifuncional. Pese a estas cualidades que presenta, la manipulación de las NPs es complicada. Las NPs de FePt poseen buena estabilidad química, utilizadas para aplicaciones biomédicas y sensores. La síntesis de NPs preparadas mediante solución de fase ofrece un amplio rango de propiedades magnéticas y estabilidad química. El platino es un elemento poco abundante en la naturaleza así como la alta temperatura requerida para su síntesis hace que el precio sea elevado. La aleación de FeCo presenta buena coercitividad, estabilidad térmica y buena magnetización de saturación. Se han sintetizado NPs para aplicaciones biotecnológicas y varios campos de la industria. Sin embargo, el cobalto carece de una distribución homogénea (estrecha distribución de tamaño), su método de síntesis es tardado y requiere de alta temperatura, actualmente la principal aplicación del FeCo es el almacenamiento de datos. El FePd disminuye la saturación de magnetización, pero el paladio es caro y tóxico para la salud. Posee estabilidad química y alta anisotropía magnética. Su principal aplicación está orientada a imanes permanentes de alto desempeño y almacenamiento de datos de alta densidad. Las NPs de óxido de hierro (magnetita y maghemita) se caracterizan por su paramagnetismo y gran susceptibilidad magnética, con

magnetización que carece de histéresis, lo que las hace ideales para aplicaciones biomédicas. Este tipo de NPs encuentran aplicaciones en distintas áreas por sus propiedades interesantes asociadas al tamaño. Como ejemplo, una partícula de 16 nm a 27 °C permite que los espines se acoplen y logre un momento total mucho mayor, logrando que la partícula se mueva libremente. Las NPs con tamaño mayor a 50 nm son útiles para la detección con imágenes de tumores en el hígado y la metástasis. Actualmente se ha prestado atención a las NPs ZVI debido a sus propiedades magnéticas y gran potencial en múltiples aplicaciones, dentro de los que incluye ferrofluidos, agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética, en comunicación medios de grabación magnética, catalizadores heterogéneos y remediación ambiental. Un problema en la obtención de hierro ZVI es su alta energía superficial y reactividad, lo que provoca fácilmente su oxidación, que es inconveniente para aplicaciones prácticas. Sin embargo, las ZVI se están convirtiendo en una opción cada vez más popular para el tratamiento de desechos peligrosos y tóxicos (contaminación del suelo y el agua). La mejor comprensión de las NPs magnéticas permite la adaptación como agentes de contraste [9,16,20].

Tabla 3. Propiedades magnéticas de algunas NPs.

Composición de NPs	Propiedades Magnéticas	Biocompatibilidad
Fe ₃ O ₄	Superparamagnetismo y gran susceptibilidad magnética, con magnetización que carece de histéresis.	Sí
FeAu	Mantiene comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente.	Sí
FePt	Cuentan con un amplio rango de propiedades magnéticas.	Sí
FePd	Disminuyen la saturación de magnetización	No
Fe ⁰	Superparamagnetismo, magnetización con histéresis pequeña.	Sí
FeCo	Alta anisotropía, coercitividad, magnetización de saturación.	No

II.3.3. Nanopartículas magnéticas en la Biomedicina

El desarrollo de este campo en áreas de la salud y medicina han dado lugar a la aparición de un nuevo término: Nanomedicina. Que tiene como objetivo el desarrollo de herramientas para diagnosticar, prevenir y tratar enfermedades. Uno de los retos es el desarrollo de “nanoterapias”, que se dirijan de forma selectiva a tejidos y órganos enfermos, y evitar efectos secundarios de los tratamientos actuales. El nanodiagnóstico consiste en desarrollar sistemas analíticos y de imagen que detecte enfermedades en etapas tempranas tanto in vivo como in vitro. La nanoterapia pretende dirigir sistemas de liberación de fármacos de forma activa que contengan elementos de reconocimiento para actuar o transportar y liberar medicamentos en las células o zonas afectadas, a fin de conseguir un tratamiento más efectivo, evitando los efectos secundarios. La medicina regenerativa tiene como objetivo reparar o reemplazar tejidos y órganos dañados [15]. La utilización de NPMs en el campo de la biomedicina se realiza desde los 90. Debido a que el hierro es fácilmente metabolizado dentro del cuerpo [17], su tamaño comparable a proteínas, células, virus y ADN, que la superficie pueda ser modificada a fin de unir moléculas de interés biológico, que posean un elevado momento magnético, así como que las líneas de campo puedan atravesar el cuerpo humano, hace que las partículas posean un futuro prometedor en la búsqueda de métodos no invasivos en asistencia al diagnóstico y tratamiento. Recientemente, han aparecido aplicaciones que combinan la terapéutica y diagnóstico, y permiten un elevado control de la eficacia de un tratamiento individual. La combinación se conoce como *teranosis*. En ausencia de recubrimiento, las NPMs muestran superficies hidrofóbicas facilitando la fuerza atractiva de Van der Waals y dan lugar a la formación de aglomerados que llegan a alcanzar valores micrométricos. Esta agregación se produce especialmente en fluidos biológicos, debido a la presencia de sales y proteínas plasmáticas. Las aplicaciones

de NPMs pueden clasificarse según si se aplican dentro o fuera del cuerpo. El principal uso en aplicaciones in vitro es la selección y separación en aplicaciones in vivo pueden separarse en aplicaciones terapéuticas, en la figura 17, se resume las aplicaciones [16,17,21].

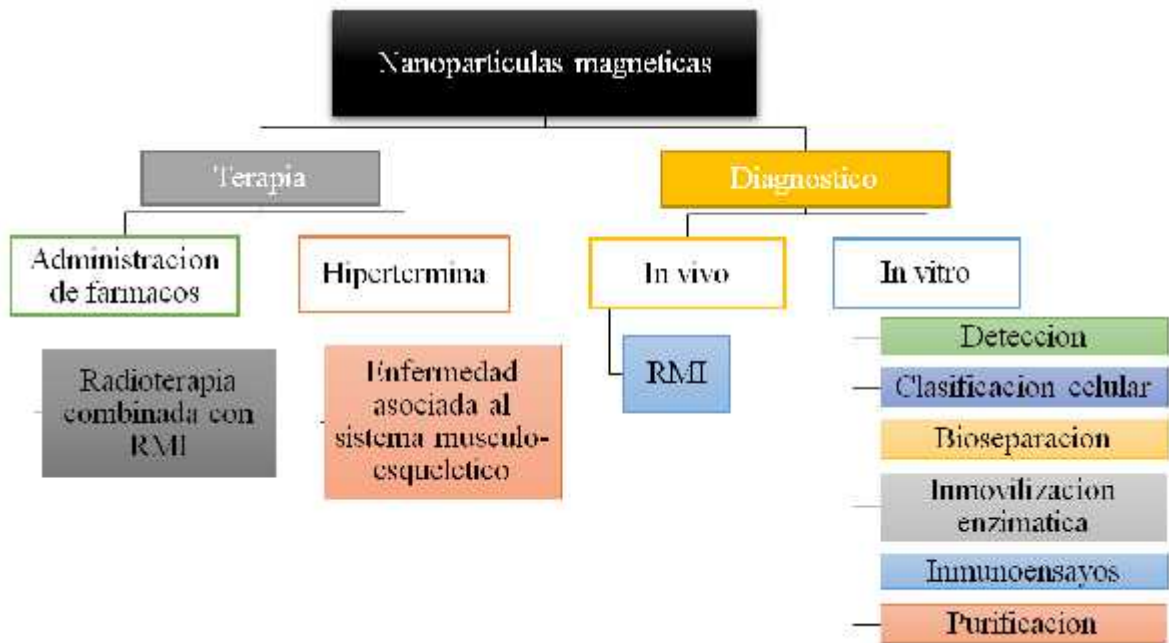


Figura 17. Aplicaciones de las nanopartículas magnéticas en biomedicina.

Las principales aplicaciones biomédicas “in vitro” son enfocadas al diagnóstico, que a su vez se divide en la separación y selección de células, virus y NPs unidas al virus. Las NPs de óxido de hierro se consideran inertes. Una de las características que hace que sean útiles para la separación y formación de MRI de sistemas biológicos. Separación y selección de células: En biomedicina es a menudo ventajoso separar determinadas entidades biológicas de su entorno con el fin de concentrar las muestras para su análisis. La separación magnética puede lograrse por medio de NPs funcionalizadas, conjugadas y biocompatibles que se adhieran en forma selectiva. Este proceso consiste en dos pasos: a) Marcar a la identidad biológica en forma selectiva, y b) Separación de las entidades etiquetadas a través de la

aplicación de un campo magnético. El proceso de marcaje selectivo de una entidad biológica es posible mediante la modificación química de la superficie de la nanopartícula magnética generalmente mediante el recubrimiento con alguna molécula diseñada para adherirse a otra molécula expresada por la entidad biológica que se desea marcar. El material marcado se separa de la solución en la que se encuentra suspendida pasando las mezclas de fluidos a través de una región en la que hay un gradiente de campo magnético que pueden movilizar e material marcado a través de una fuerza magnética. Esta fuerza tiene que superar la fuerza de arrastre hidrodinámico que actúa sobre la partícula magnética en la solución del flujo $F_d = 6\pi\eta R_m \Delta v$ donde η representa la viscosidad del medio que rodea a la célula, R_m el radio de la nanopartícula magnética y $v = v_m - v_w$ indica la diferencia entre las velocidades de la entidad biológica y la solución. El diseño de un separador magnético puede ser tan simple como la aplicación de un imán permanente en la pared de un tubo de ensayo, seguido de la eliminación del material flotante. Sin embargo, este método puede ser limitado debido a su lenta acumulación de NPs, ver la figura 17. Con la finalidad de aumentar la eficiencia de separación de las NPs magnéticas donde el caudal es su medio de transporte, se coloca un cable y posteriormente se aplica un campo magnético en éste para atraparlas NPs. La separación magnética se ha aplicado con éxito en aspectos de la investigación biomédica y biológica, esta ha mostrado ser una técnica altamente sensible para la selección de las células tumorales de la sangre y adecuada para la separación de células objetivo, ver la figura 18 [6,12,16]. Dentro de las aplicaciones biomédicas “in vivo” destacan las de terapia (administración de fármacos e hipertermia intracelular) y de diagnóstico (imágenes MRI), algunas aplicaciones de NPs magnéticas se describen a continuación [9].

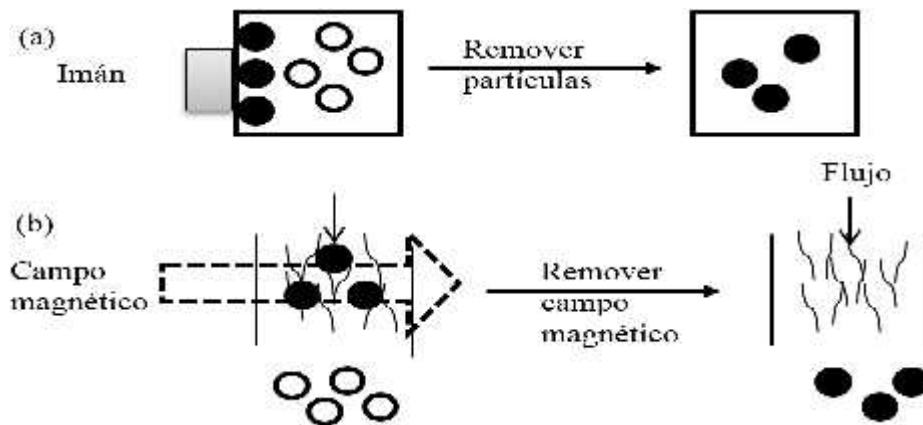


Figura 18. Método estándar de separación magnética: a) Imán unido a la pared del recipiente de biomateriales marcados magnéticamente (●), b) biomateriales que fluyen en un caudal, al aplicar un campo se logra separar las nanopartículas.

En la aplicación de administración de fármacos, La mayor desventaja de los tratamientos que implican transporte de medicamentos o radioisótopos es la inadecuada distribución de los medicamentos dentro del organismo. Los fármacos son administrados en forma intravenosa distribuyéndose por el torrente sanguíneo, con el consecuente efecto no deseado de atacar a todo tipo de célula, en ambos casos, con efectos secundarios. Sin embargo, con control de la aplicación en el área afectada se contaría con un fármaco efectivo y potente de manera continua [5,6,9]. A finales de los años 70s, se propusieron el uso de portadores magnéticos para llevar medicamentos a sitios específicos en el cuerpo como por ejemplo tumores cancerosos. Los principales objetivos planteados fueron, por un lado reducir la distribución del fármaco citotóxico a regiones no deseadas con el fin de eliminar los efectos secundarios y además reducir la dosis requerida. En una terapia dirigida magnéticamente, el fármaco se enlaza a una nanopartícula magnética previamente funcionalizada y conjugada que funciona como portador. Esta unión fármaco-portador se administra al paciente por medio de una inyección al sistema sanguíneo. Una vez que las

partículas han entrado al torrente sanguíneo se aplica un campo magnético externo para concentrar el ferrofluido en un sitio específico del cuerpo. Cuando el sitio ha sido localizado, el fármaco puede liberarse mediante alguna actividad enzimática, cambios en las condiciones fisiológicas o por variación de temperatura, pudiendo ser absorbido por el órgano dañado. El reconocimiento a una molécula destino puede ocurrir en diferentes niveles: a nivel del órgano o a nivel de cierto tipo de células específicas. La efectividad de la terapia dependerá de varios parámetros físicos incluyendo la fuerza del campo, propiedades volumétricas, gradiente y propiedades magnéticas de las partículas. Debido a que los portadores se administran por vía intravenosa o intra-arterial, los parámetros hidrodinámicos como el caudal de sangre, circulación, tiempo de recorrido y concentración de las NPs también jugaran un papel muy importante. Los parámetros fisiológicos como la profundidad del tejido al sitio de destino, la fuerza de la unión del fármaco y el volumen del tumor son parámetros que deben considerarse para la entrega dirigida. La figura 19, describe un sistema transportar magnético in vivo que dirígelos fármacos hacia lugares específicos en el organismo. a) Se introducen NPs con ciertos medicamentos adheridos dentro del cuerpo b) se puede utilizar fuerzas magnéticas para dirigitas a ciertas zonas del cuerpo y c) hacer que los medicamentos se liberen y actúen en la zona afectada, aumentando la eficacia del tratamiento. Es importante remarcar que el uso in vivo de las NPs también puede ejercer algunos efectos tóxicos en el organismo humano, lo cual es un tema de vital importancia.

Otra aplicación terapéutica es el método de hipertermia intracelular. Esta aplicación resulta interesante para el tratamiento localizado del cáncer (eliminación específica de las células tumorales). Este método reconoce las células cancerosas acumuladas en el interior de la zona afectada y calienta localmente hasta disipar las células cancerígenas. Este calentamiento se logra aplicando un campo magnético variable externo de baja intensidad,

hasta que se alcance una temperatura suficiente (42-45°C) para destruir las células cancerosas. La explicación a este fenómeno es que un campo magnético variable permite que los dominios dentro del núcleo de las NPs se alternen, generando una reacción exotérmica. Eliminar las células cancerosas sin dañar las células normales es una de las principales metas en la terapia contra el cáncer desde hace ya muchos años [9].

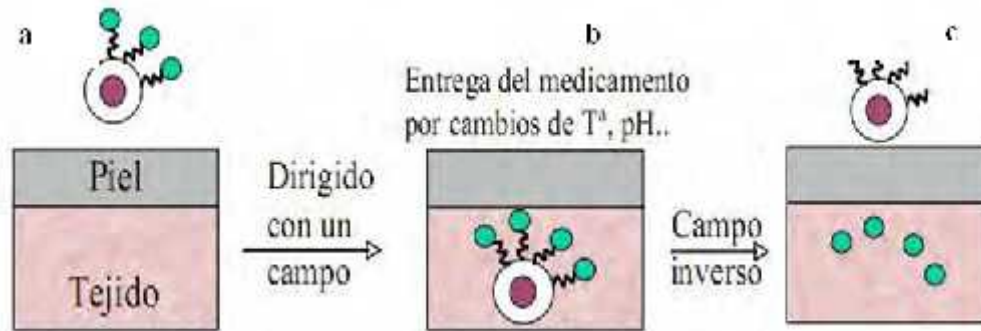


Figura 19. Entrega de fármacos hacia el interior del organismo aplicando un campo magnético para dirigir las nanopartículas magnéticas.

El potencial de la hipertermia como un tratamiento contra el cáncer fue logrado siguiendo observaciones de varios tipos de células cancerígenas, las cuales eran más sensibles a temperaturas superiores a 41°C que el resto de las células [22]. Hoy día las investigaciones se han centrado en la inyección de fluidos magnéticos dirigidos hacia el tumor o alguna arteria que llegue directamente. Este método se basa en la teoría de que cualquier objeto metálico en presencia de un campo magnético alterno producirá corrientes inducidas. La corriente necesaria es proporcional a la intensidad del campo magnético y al tamaño del objeto. A medida que la corriente fluye en el metal, éste se opone a su flujo y se calienta por un proceso llamado calentamiento por inducción. Si el metal es magnético, como el hierro, la magnitud del fenómeno es mucho mayor. Así cuando un fluido magnético está expuesto a un campo magnético alterno las partículas se vuelven poderosas fuentes de

calor, lo que permitiría destruir las células tumorales. La cantidad de material magnético necesario para producir altas temperaturas depende de la forma de administración. Por ejemplo, la inyección directa presenta la ventaja de que permite una cantidad sustancialmente mayor de material detectable en un tumor, a diferencia de los métodos como la administración intra-vascular o los anticuerpos dirigidos. Un consumo de entre 5-10 mg de material magnético concentrado en cada cm^3 de tejido tumoral es apropiado para el tratamiento de hipertermia en pacientes. Las partículas magnéticas de óxido de hierro (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4) son las más estudiadas hasta la fecha debido a sus apropiadas propiedades magnéticas y compatibilidad biológica. Partículas menores a $10 \mu\text{m}$ han sido consideradas lo suficientemente pequeñas para la entrega efectiva al sitio de cáncer, aunque presentan la desventaja de requerir encapsulados o suspensiones en fluidos portadores, mientras que las NPs pueden actuar sin estos recubrimientos [6,9,16].

II.3.4. Método de síntesis de nanopartículas magnéticas

Es probable que la baja exploración de los usos de las nanopartículas superparamagnéticas para la preparación de nanocompuestos se deba a la alta cantidad de material nanoparticulado que es requerido para su proceso y limitaciones que actualmente la síntesis de nanopartículas superparamagnéticas presenta. Para la aplicación de las nanopartículas superparamagnéticas en el área biológica son indispensables los requisitos de uniformidad y una estrecha distribución de tamaños a la vez que se requiere que sean dispersables en agua o fluidos biológicos, dificultando el escalado a nivel industrial de los métodos de síntesis que involucran su producción. En la literatura se reporta la síntesis de una gran variedad de nanopartículas con comportamiento magnético, entre las que se

encuentran las nanopartículas de FePt con estructura planar, monodispersas y diámetro medio de 4.7 nm., nanopartículas esféricas de MnZnFe₂O₃ con tamaño medio de 10.8 nm, comportamiento superparamagnético y magnetización a saturación de 43 emu/g, y nanopartículas de óxido de hierro (Fe₂O₃, Fe₃O₄) con comportamiento superparamagnético, magnetización a saturación que varía entre 30 y 80 emu/g (dependiendo de la concentración de los elementos) y baja citotoxicidad, entre otras. Otras partículas especiales como las dopadas con renio (Re) y oro (Au) han sido desarrolladas. De las anteriores, las nanopartículas más estudiadas hasta el momento son las de magnetita (Fe₃O₄); este tipo de nanopartículas destaca por su bajo coste, bajo campo coercitivo, facilidad de modificación superficial y niveles de magnetización aceptables. Sin embargo, algunos autores han reportado algunas limitaciones de dichas partículas asociadas a la pérdida de poder específico [3]. En el caso de las NPs de óxidos de hierro existe otra ventaja a considerar; su baja toxicidad [5,10,17], por lo cual no queda descartada la idea de introducirlas en algún organismo. De hecho es bien sabido que el cuerpo necesita un poco de hierro en la dieta como un receptáculo en el sistema de transporte de oxígeno en la sangre. Los óxidos de hierro a menudo forman cristales muy pequeños tanto en la naturaleza y en la industria, por lo tanto, pueden tener zonas de alta superficie específica (mayores de 100 m²/g) haciéndolos adsorbentes eficaces para muchos iones disueltos, moléculas y gases [23]. Las Nps pueden ser preparadas mediante los métodos físico y Químico. El método físico consiste principalmente en la subdivisión del precursor masivo hasta alcanzar los tamaños nanométricos deseados. El método químico consiste en el crecimiento de NPs a partir de los átomos constituyentes. Desde el punto de vista de producción en masa de NPs, el método químico es el más eficiente [8].

III. PARTE EXPERIMENTAL

Esta sección explica la metodología de síntesis de las nanopartículas de óxido de hierro, en la tabla 4 se especifican las condiciones de síntesis para obtener los óxidos de hierro (II) y (III), asimismo se describe los diferentes métodos de identificación del material por XRD, SEM y EDS.

III.1. Procedimiento experimental

La síntesis de las nanopartículas de óxido de hierro se llevó a cabo a partir de los precursores sulfato ferroso heptahidratado $[\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ y nitrato férrico nonahidratado $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ a un pH alcalino con hidróxido de amonio NH_4OH a la temperatura de 100°C durante 1 hora, ver la tabla 4. Reposar y enfriar a 25°C para filtrar y secar el producto en una estufa a 100°C durante 3 hs. El material sólido se divide en 6 muestras para darle un tratamiento atérmico en el intervalo de 100 a 600°C , variándose la temperatura cada 100°C en un horno eléctrico Thermo Scientific Lindberg Blue M, en buen acuerdo con la reacción general de la ecuación 1. Las muestras se etiquetaron de acuerdo a la temperatura de síntesis como E1, E2, E3, E4, E5 y E6, en ese orden. Las figuras 27 y 28 muestran los esquemas para la síntesis de óxidos de hierro y la temperatura involucrada en el proceso de síntesis.

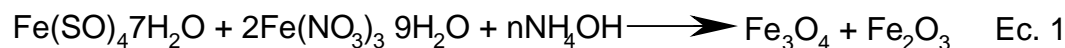


Tabla 4. Condiciones de síntesis para obtener los óxidos de hierro (II) y (III).

Nombre	Compuesto	Moles	Cas	Marca
Sulfato ferroso hepta hidratado	$\text{Fe}(\text{SO}_4) 7\text{H}_2\text{O}$	1	7782-63-0	ALDRICH
Nitrato férrico nona hidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	2	7782-61-8	FERMONT
Hidróxido de amonio	NH_4OH		1336-21-6	ALDRICH
Agua destilada	H_2O			

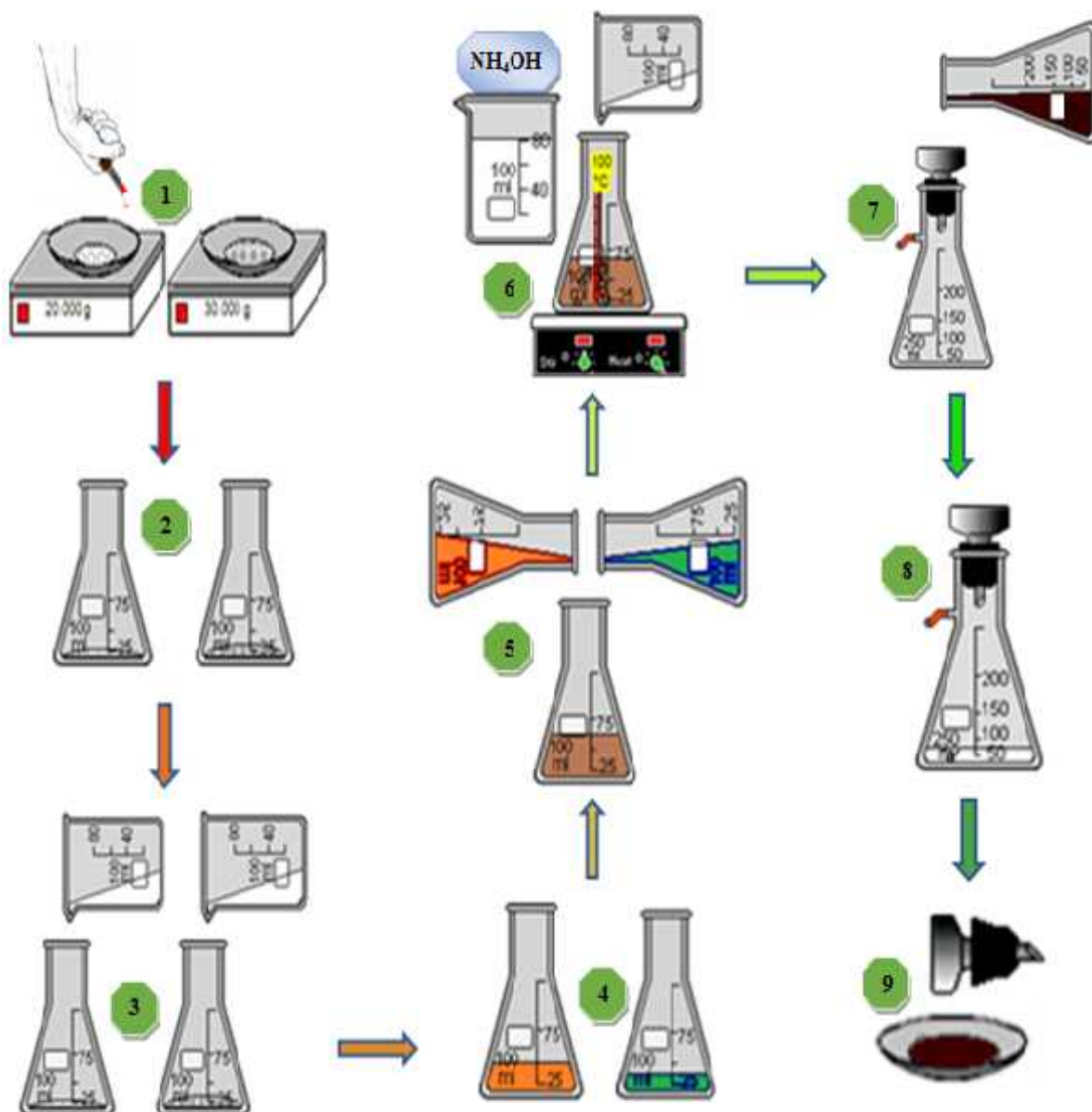
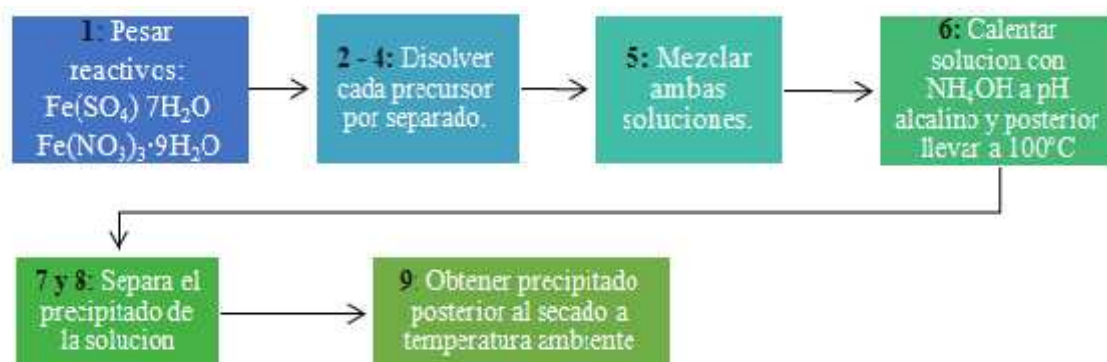


Figura 20. Esquema para la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro.

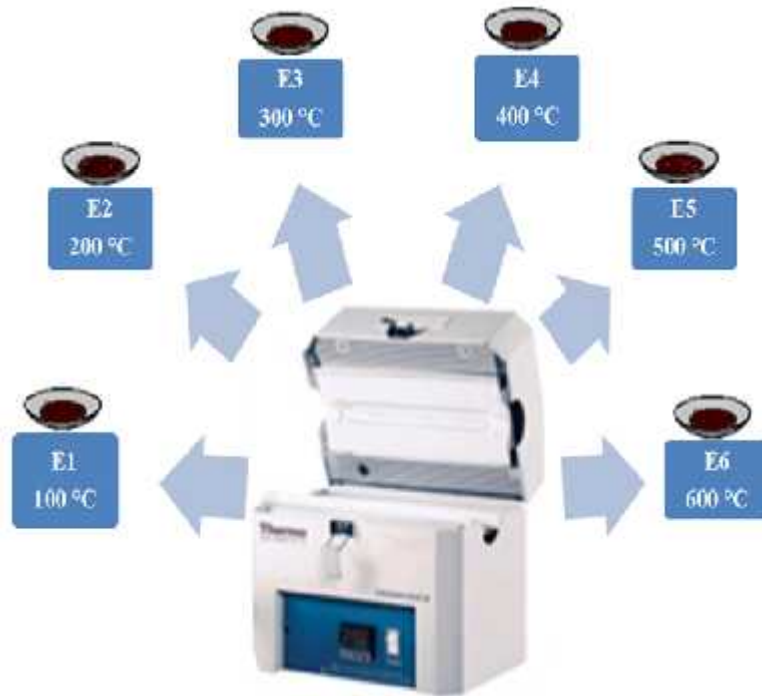


Figura 21. Esquema de un horno eléctrico Lindberg Blue M y el intervalo de temperatura de 100 a 600 °C para la síntesis de los óxidos de hierro.

III. 2. Análisis por espectroscopia de difracción de rayos-X

Los espectros por difracción de rayos-X de los materiales E1, E2, E3, E4, E5, E6 se obtienen mediante un difractómetro, marca Philips, modelo X'pert, que posee una fuente de radiación proveniente de la línea $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 20 mA) de longitud de onda= 0.154 nm. La muestra en forma de polvo se dispersa, compactándose sobre un portamuestra de aluminio, éste se inserta dentro del difractómetro y se mueve gradualmente de 10° a 100° de 2θ al mismo tiempo que el haz monocromático de rayos-X incide sobre la muestra. Los rayos-X difractados se colectan mediante el detector, la señal se procesa y se envía a un sistema de cómputo GATEWAY 2000 P5-60, marca PHILIPS PW1877, para la identificación y/o cuantificación del difractograma.

III. 3. Análisis por microscopía electrónica de barrido

La composición elemental y la morfología superficial de los materiales etiquetados E1, E2, E3, E4, E5, E6 se determina por espectroscopia de dispersión de energía y microscopia electrónica de barrido en un microscopio electrónico de barrido, marca Jeol 5300 JSM, con un voltaje de 10 kV. Para realizar el análisis, cada material se monta en un portamuestra cilíndrico de 10x10 mm sobre cinta adhesiva de doble cara, que contiene carbón. Al término de este pretratamiento, el portamuestra y su contenido se introducen a la cámara de vacío y se colocan en un pedestal de geometría conocida.



Figura 22. Difractómetro de rayos-X Philips X'Pert (derecha) y microscopio electrónico de barrido JEOL 5300 JSM (izquierda).

IV. RESULTADOS

En la figura 29 se observa la imagen correspondiente a los difractogramas por XRD de los materiales sintetizados etiquetados E1, E2, E3, E4, E5, E6. Los difractogramas de las muestras E1, E2, E3, E4 son correspondientes al óxido de hierro de la fase magnetita Fe_3O_4 de acuerdo con las señales que se reportan en la tarjeta cristalográfica con número 190629 (ver apéndice 3) en la base de datos cristalográficas [24]. Las señales de los difractogramas E5 y E6 son pertenecientes al óxido de hierro en la fase Hematita Fe_2O_3 también en acuerdo con las señales que son reportadas en la tarjeta cristalográfica con número 330664 (ver apéndice 4) en la base de datos cristalográficos [24].

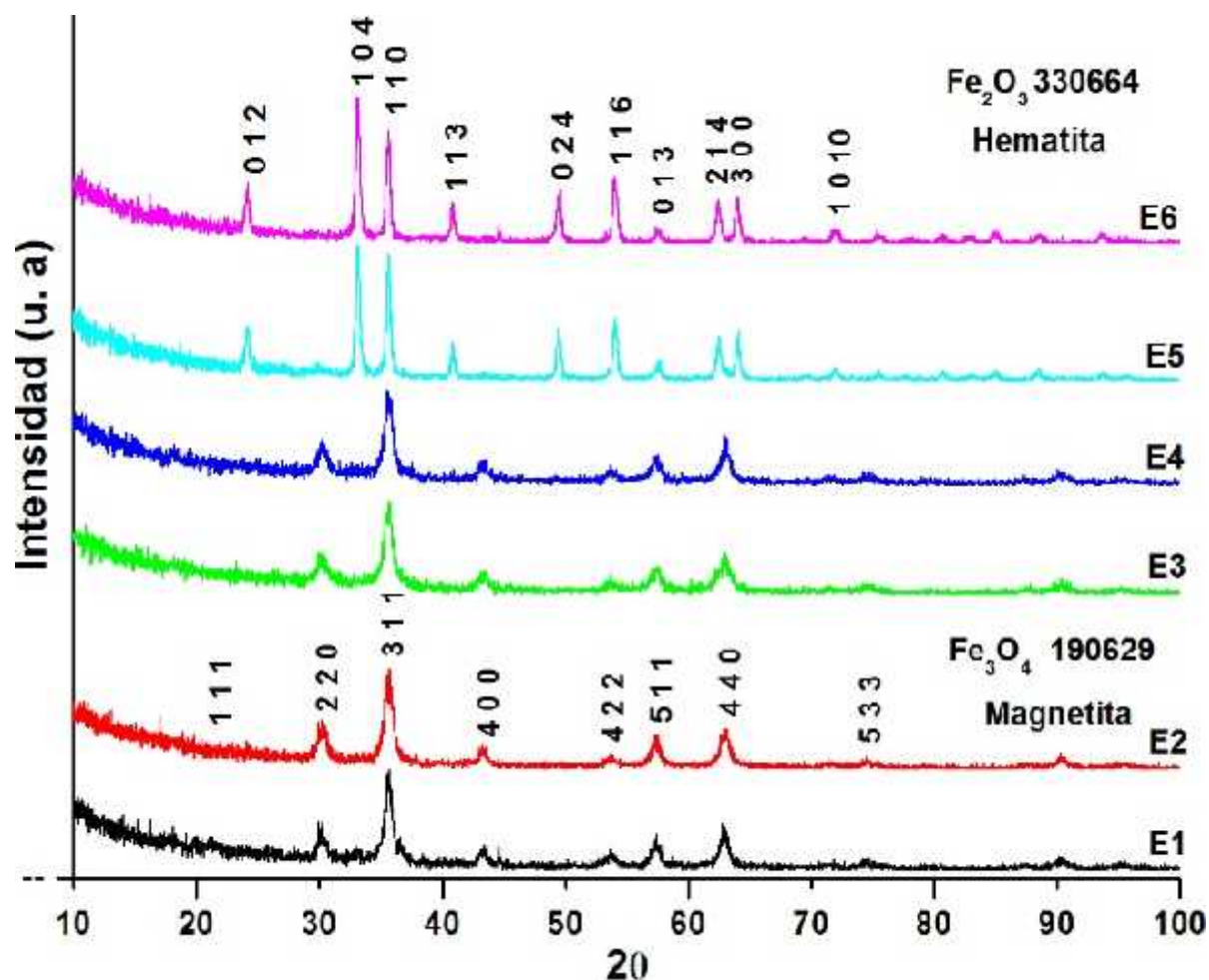


Figura 23. Patrones por DRX de las muestras E1-E6 preparadas de 100 a 600 °C.

En la figura 30 se muestra los espectros por EDS de la serie de experimentos obtenidos de la síntesis de óxidos de hierro etiquetados E1, E2, E3, E4, E5, E6 de acuerdo a las temperaturas 100, 200, 300, 400, 500 y 600 °C, respectivamente. Las señales que se muestran en los espectros son características de hierro elemental; tanto para la forma Fe^{2+} así como para Fe^{3+} (0.705L, 6.404K, 6.391K) KeV y también es evidente la señal para oxígeno elemental a 0.53K KeV. Además, podemos observar otras señales ajenas al hierro y al oxígeno y que son correspondientes a las impurezas de azufre S y silicio Si, ambas impurezas obtenidas durante la molienda en mortero del producto óxido de hierro en la etapa previa al tratamiento térmico de 100 a 600 °C.

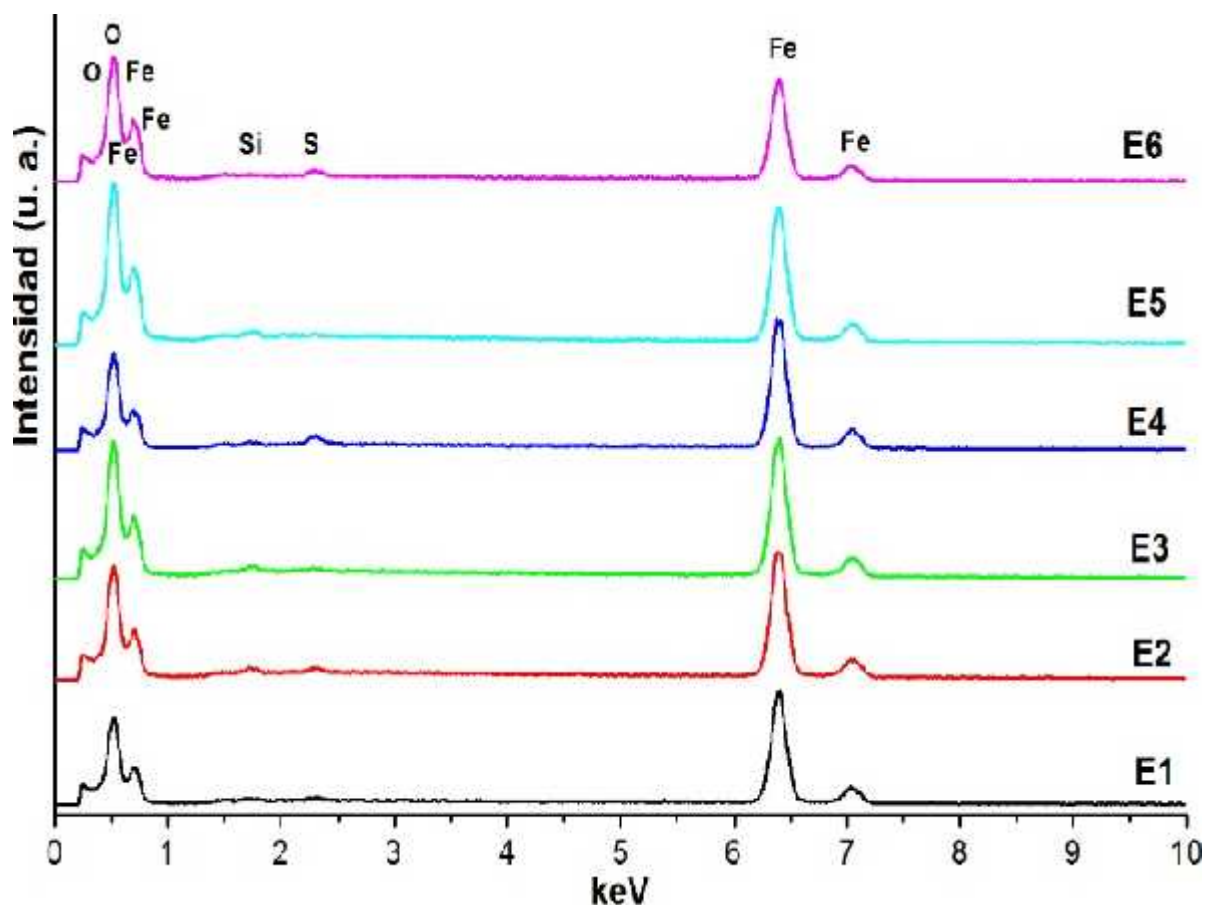


Figura 24. Análisis elemental por EDS de las muestras E1, E2, E3, E4, E5, E6 sintetizadas en el intervalo de temperatura de 100 a 600 °C.

En la figura 31 se observa las micrografías de las muestras E1-E6, en su morfología presentan partículas sin forma definida.

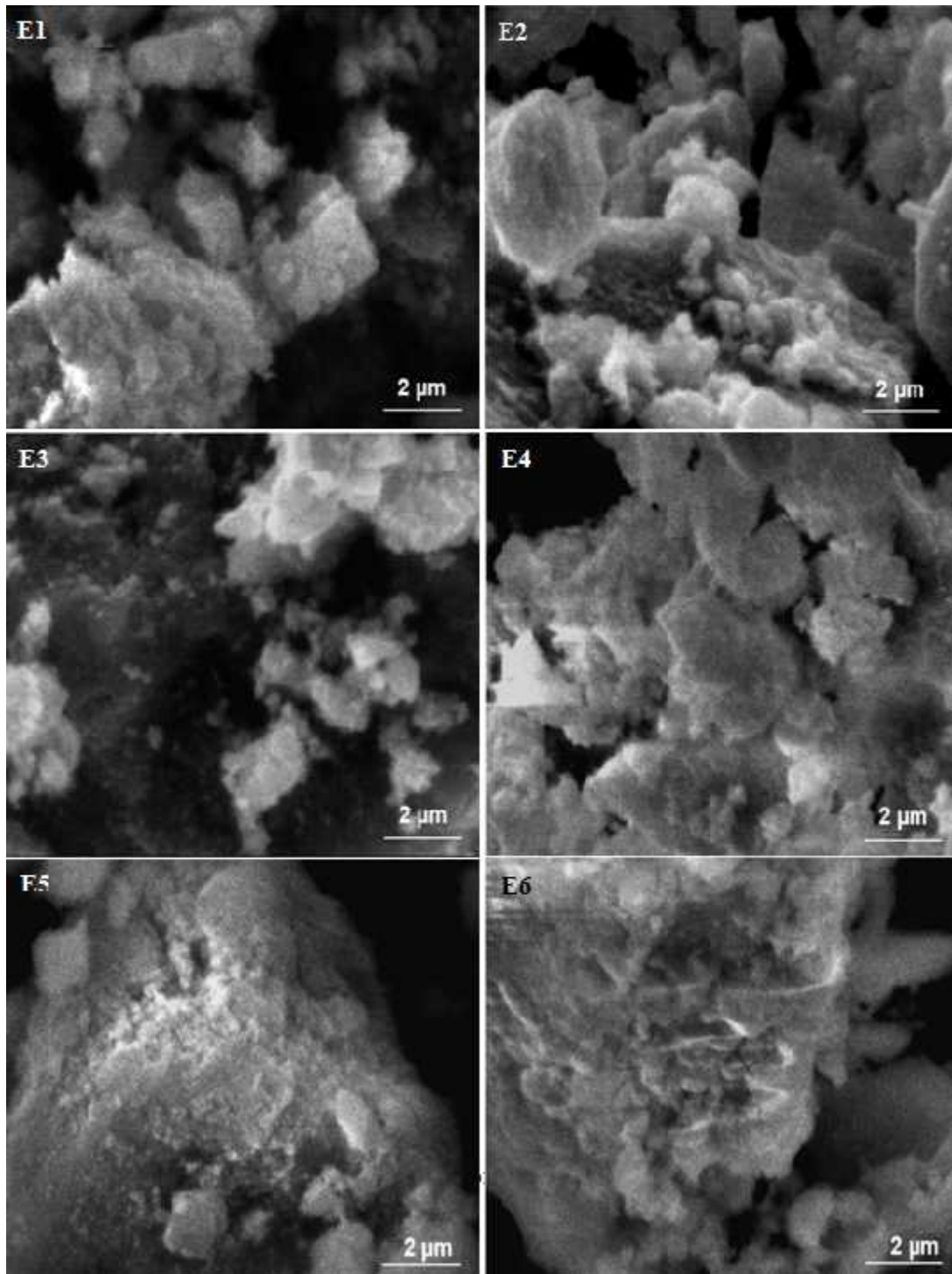


Figura 25. Micrografías por SEM de óxidos de hierro E1 hasta E6, obtenidos experimentalmente desde 100 a 600°C.

En la figura 26 se presenta las curvas de histéresis E1, E2, E3, E4, E5 y E6 de los materiales sintetizados, las primeras 5 muestras son magnéticas. La E2 es 0.02002 emu/g más magnética que E1, con una remanencia inferior de 0.027042 emu/g y una coercitividad superior de 5.554321Oe. En la tabla 5, se aprecian los valores cuantitativos de cada fase y en la figura 27 se observa la coercitividad y remanencia magnéticas de los óxidos de hierro.

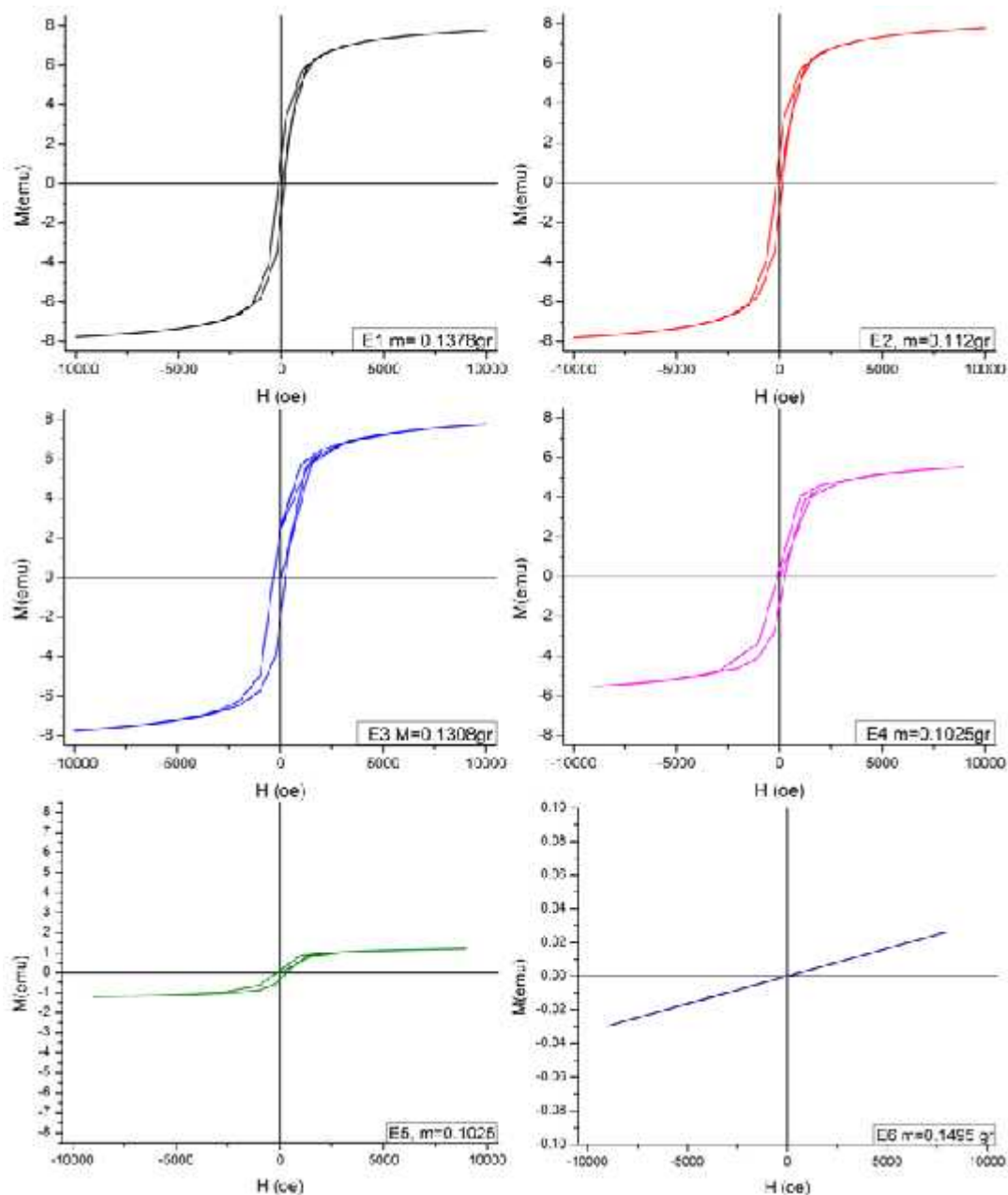


Figura 26. Curvas de histéresis para muestras E1 a E6, a 5 °K, H = 1 Tesla a -1 Tesla.

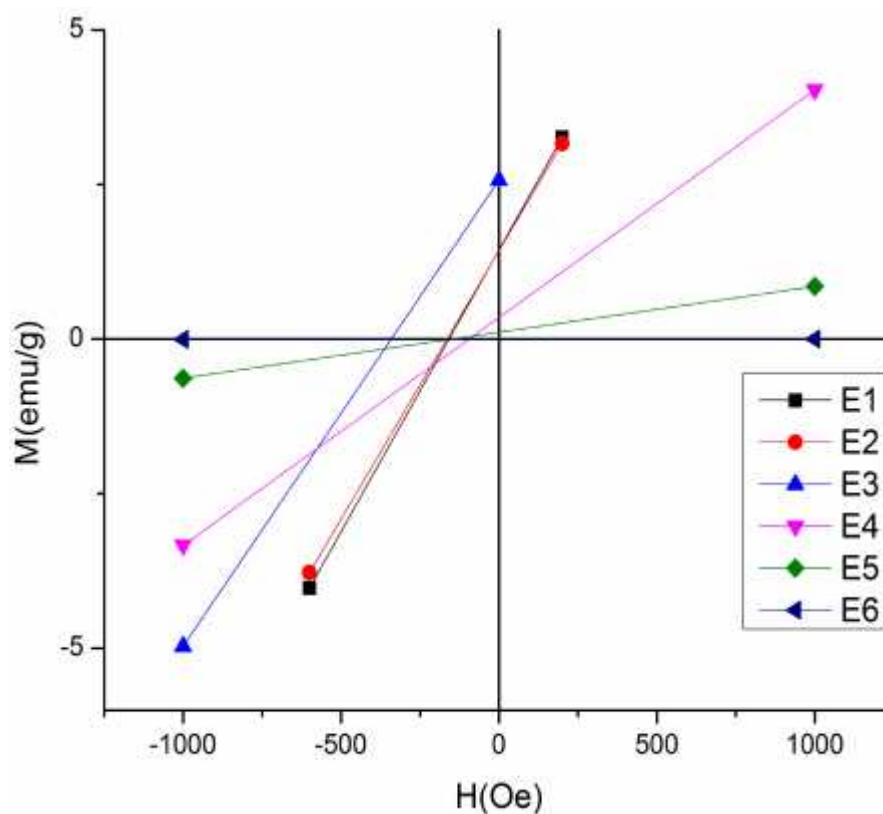


Figura27. Coercitividads y remanentes magnéticos (B_r) de E1 hasta E6.

Tabla 5. Datos de la fase de las muestras, la magnetización máxima, remanencia magnética, coercitividad magnética. Temperatura a 5 °K, H = 1 Tesla a -1 Tesla.

Muestra	Fase de las muestras	Magnetización máxima (emu/g)	Remanencia magnética	Coercitividad magnética (Oe)
E1	Fe_3O_4	7.76491	1.454520	158.575872
E2	Fe_3O_4	7.78493	1.427478	164.130193
E3	Fe_3O_4	7.74504	2.575350	340.202177
E4	Fe_3O_4	5.52933	0.348811	92.479449
E5	Fe_2O_3	1.193	0.114449	147.467230
E6	Fe_2O_3	0.02634	0	0

V. DISCUSIÓN

Como se pudo comprobar por XRD las fases encontradas en las muestras corresponden a magnetita y hematita, y por EDS se comprobó la existencia de los elementos que componen a las fases de óxido de hierro (magnetita y hematita), pero mediante un análisis por MMV, se constató que existe un grado de saturación magnética mostradas en las curvas de histéresis de las primeras 5 muestras y se encontró que estas tienen características ferromagnéticas mientras que la sexta muestra tiene un carácter completamente paramagnético; y con ello se aprecia que existe la presencia de saturación magnética más elevada en las muestras E1, E2, E3 y E4 que corresponden a la fase de magnetita, siendo la muestra E2 la que posee mayor magnetización seguida de la E1, y una coercitividad magnética relativamente muy baja, esta es una característica de materiales ferromagnéticos. En mucho menor grado la E5 también posee una saturación magnética muy a pesar de que este óxido de hierro está en fase de hematita, la muestra E6 tiene un comportamiento completamente paramagnético y también está en fase de hematita, las características mencionadas hace un momento, las hace viables en el campo de la biomedicina, ver la tabla 5. Dentro de las técnicas mencionadas y en comparación con la propuesta en este trabajo, cabe destacar que para llevar a cabo la síntesis de magnetita por el método de este método tiene como ventaja la ausencia y uso de pasos adicionales para aumentar la dispersión e inducir la precipitación del material buscado, por tanto con esta propuesta se logra la obtención de la fase deseada de forma más directa. Así también existe reportes donde el tiempo de espera para la formación de los óxidos de hierro, ha llegado a tomar varios días; con el método propuesto en este trabajo de investigación, y el cuidado necesario, se logró la obtención tanto de la magnetita como la hematita en un intervalo de tiempo no mayor de 48

horas. La importancia del tamaño para las fases magnetita y hematita del óxido de hierro ha sido bastante reportada debido a su aplicación en la biomedicina y que ya se ha abordado anteriormente, por ello es inevitable destacar su la importancia en este apartado de los resultados obtenidos en este trabajo, pues se ha logrado obtener tamaños deseados que posibilita su uso en pruebas dentro del área de la biomedicina, esto de acuerdo con lo que se ha reportado, sumado a esto, que el campo coercitivo sea bastante bajo, resulta favorable. Los tamaños de partículas estables reportados anteriormente van a partir de 20 nm [10], para la magnetita (de interés biológico); para cristales de hierro de 30 hasta 80 nm [18], que es el caso de la hematina; en este proyecto los resultados obtenidos oscilan de 22 a 30 nm para la magnetita y de 47 a 51 nm para la hematita. Los resultados se especifican en la tabla 6, donde también se observa no solo el tamaño que corresponde a cada muestra si no también el tamaño promedio de partícula, tamaño promedio de cristal y los rendimientos obtenidos en la síntesis de cada muestra.

Tabla 6. Características de los materiales de E1 hasta E6 sintetizados a las temperaturas de 100 hasta 600°C, tamaño promedio de partícula (TPP), tamaño promedio de cristal (TPC) y el rendimiento porcentual.

Muestra	T (°C)	TPP l x a () (µm)	TPC (nm)	Rendimiento (%)
E1	100	0.87 ± 0.38 x 0.59 ± 0.26	30	92.38
E2	200	0.74 ± 0.19 x 0.46 ± 0.10	22	95.61
E3	300	0.71 ± 0.16 x 0.46 ± 0.13	23	51.93
E4	400	1.14 ± 0.45 x 0.62 ± 0.23	23	60.62
E5	500	0.37 ± 0.05 x 0.21 ± 0.04	51	85.63
E6	600	0.34 ± 0.06 x 0.20 ± 0.05	47	81.44

VI. CONCLUSIONES

Se confirma la síntesis de magnetita Fe_3O_4 y hematita Fe_2O_3 con la metodología propuesta en el intervalo de temperatura de 100 a 600 °C en un rendimiento de reacción total del 78 %. Además se hace evidente gracias a prueba de magnetometría de masa vibración al que las 5 primeras muestras tienen saturación magnética en las condiciones de temperatura de 5 °K, y campo aplicado de $H=1$ a -1 Tesla, también un campo remanente corto y además presentan un campo coercitivo bastante bajo según las curvas de histéresis que son congruentes para materiales ferromagnéticos, salvo por la muestra E6 que es la hematita la cual es paramagnética, adicionalmente el método de síntesis de magnetita garantizo un tamaño de cristal aceptable correspondiente a las muestras E1, E2, E3 y E4. Con el tamaño de promedio de cristal, su campo coercitivo y su remanencia magnética, se concluye que la muestra E1 formada a 100°C no se acerca al superparamagnetismo, debido a su transición monodominio-multidominio en contra posición con la coercitividad menor siendo completamente ferromagnético en comparación a la muestra E2, que con un tamaño promedio de cristal menor, una coercitividad mayor y con una menor remanencia magnética, se acerca más al superparamagnetismo en una transición multidominio-monodominio la cual está dada menor a 20 nm, así pues la muestra E2 resulta tener ligeramente mayor capacidad de saturación magnética que la E1. De acuerdo con los resultados de este trabajo de investigación se recomienda la metodología de síntesis de la magnetita, asimismo su factibilidad para uso de pruebas en el área de la biomedicina.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mazo, J. *Revista EIA*, **2011**, *16*, 207-223.
2. Chia, L. L. Chia F. L. Wen, C. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, *291*, 411-420.
3. Katz, M. En: *Guía práctica: Materiales y materias prima*, 2011, capítulo 5, 10 y 11.
4. Cornell, R. M. Schwertmann, U. En: *The Iron Oxides In The Laboratory, Preparation And Characterization*. Weinheim, 2000, chapter 1, pp 5-13.
5. Castaño, J. Arroyave, C. *Rev. Metal. Madrid*, 1998, *34*, 274-278.
6. García, R. A. Mina, A. Félix, N. Serrano, J. J. Pozo, F. *BioTecnología*, 2010, *14*, 43-59.
7. Wani, K., Kadu, B., Mansara, P., Gupta, P., Deore, A., Poddar, P., Dhole, S., Kaul-Ghanekar, R. *Plos one* **2014**, *9*, 1-13.
8. Castrillón-García, M. Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, 2012, p 6-34.
9. Chamé-Fernández, K. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas. Tesis de Maestro en Ciencias, Centro de Investigación en Óptica, A.C. 2013, p 3, 5-13, 19-31.
10. Buendía-Aceves, S. Síntesis de nanopartículas de hierro con propiedades de hierro magnéticas obtenidas vía precursores organometálicos. Tesis de Maestro en Ciencias, Instituto Politécnico Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, 2009, p 14-25.
11. Petri-Fink A. Chastellain, M. Juillerat-Jeanneret, L. Ferrari, A. Hofmann, H. *Biomaterials*, 2005, *26*; 2686-2694.
12. Pankhurst, Q. A., Connolly, J., Jones, S. K., Dobson, J. *JPhysD*. 2003, *36*, R167 R181.
13. Alarcón-Suesca, C. Síntesis y caracterización estructural, eléctrica y magnética de la perovskita compleja Sr₂TiMoO₄ utilizando el método de reacción de estado sólido. Tesis de Magister en Ingeniería – Materiales y Procesos, Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Bogotá, Colombia, 2011, p 29-39.
14. García, R.A. Mina, A. Félix, N. Serrano, J. J. Pozo, F. *BioTecnología*, 2010, *14*, 43-59.
15. Ruiz-Estrada, G. Desarrollo de un sistema de liberación de fármacos basado en nanopartículas magnéticas recubiertas con polietilenglicol para el tratamiento de diferentes enfermedades. Tesis de Doctorado, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, Madrid, España, 2014, p 2-19.
16. Arruebo, M., Fernández, R. Ibarra, M. R. Santamaría J, *NanoToday*, 2007, *2*, 22 32.
17. García-Jimeno, S. Nanopartículas magnéticas para aplicaciones biomédicas. Tesis de Doctorado en Biotecnología, Universitat de Barcelona, Facultad de Farmacia Departamento de Físicoquímica, 2012, p 1-

- 13.
18. Gómez-Roca, A. Preparación de nanopartículas magnéticas uniformes y de alta cristalinidad para biomedicina. Tesis Doctoral, Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Departamento de Materiales Particulados, Universidad Complutense de Madrid, Departamento de Química Física I, 2009, p.
 19. Akbarzadeh A, Samiei M, Davaran S, *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7, 3.
 20. Maturana-Duarte, R. Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas para aplicaciones biomédicas. Tesis de Ingeniería Química, Universidad Industrial De Santander Facultad De Ingenierías Fisicoquímicas Escuela De Ingeniería Química Bucaramanga, Colombia, 2009, p 1-10.
 21. Shubayev, V.I. Pisanic, T.JinS. *Adv Drug Deliver Rev*, 2009, 61, 467-477.
 22. Ramos, M. y C. Castillo, Aplicaciones biomédicas de las nanopartículas magnéticas, *Ide@s CONCYTEG*, 2011, 72, 629-646.
 23. Pérez-Caballero, I. Síntesis de nanopartículas de magnetita para la remoción de arsénico en agua. Tesis de Licenciatura en Ciencias Ambientales. Universidad de la Sierra Juárez, 2012, p 19-24.
 24. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)-International Centre for Diffraction Data (ICDD). 1996,15-0755.
 25. Alvarez, A. Díaz, S. Santiago, P. Reguera, E. *Cub. Física*2008, 25, 117-122

APÉNDICE 1. El hierro

El hierro existente constituye cerca del 1.51% del peso total de la corteza terrestre. Es uno de los siete metales conocidos desde tiempos ancestrales. Aunque muy a pesar de que raramente se encuentra libre en la naturaleza, la facilidad con la que sus óxidos son reducidos por el carbón y la abundancia de los mismos en la superficie terrestre, que hicieron posible antiguamente su descubrimiento y así también su aplicación en la fabricación de utensilios y armas. El hierro podemos encontrarlo en numerosos minerales y mineraloides, tal como la magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), limonita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), siderita (FeCO_3), pirita (FeS_2), etc. Si bien hay una diversidad de minerales de hierro distribuidos sobre la corteza terrestre (óxidos, carbonatos, sulfuros, sulfatos, silicatos, etc.) realmente son pocos los minerales usados comercialmente como fuente de hierro. La razón estriba en la cantidad de metal, o la ley, que el mineral contenga. Para ser utilizados en la industria siderúrgica estos materiales minerales deben contener un mínimo de 40 % de hierro. Las impurezas (conocida como ganga), que siempre acompañan a los minerales y que disminuyen el porcentaje de hierro en los mismos y por ende la capacidad de ser utilizado. Los diferentes materiales encontrados tienen diferentes porcentajes de hierro. Por ejemplo, la magnetita contiene, teóricamente 72,3 % de hierro, la hematita 69,9 %. En cambio, el contenido teórico de hierro en la pirita es de apenas 46,6 %. Los porcentajes reales disminuyen debido a la ganga. Otro factor que puede condicionar el uso de un mineral de hierro como materia prima para la obtención de acero, es la presencia de ciertos elementos que puedan dificultar el proceso o que le comuniquen al producto características indeseadas [3,25]. Las principales propiedades físicas y químicas del hierro se representan a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del hierro [3]

Símbolo	Fe
Número de registro CAS:	7439-89-6
Masa atómica promedio (U.M.A.)	55.847
Masas isotópicas (U.M.A.) y abundancia relativa.	
⁵⁴ Fe	53.939612 - (5.82%)
⁵⁶ Fe	55.934939 - (91.18%)
⁵⁷ Fe	56.935396 - (2.1%)
⁵⁸ Fe	57.933277 - (0.28%)
Densidad a 20 °C (g.cm ⁻³)	7.869
Punto de fusión (°K)	1.809
Punto de ebullición (°K)	3.273
El c 0-100 °C (cal g ⁻¹ °C ⁻¹)	0.111
La C _p entre 298 y 1809 °K en J. °K ⁻¹ mol ⁻¹	23.97449 + 8.67750t + 0.000277t ² - 0.000096t ³ - 0.000005/t ² (t=k/1.000)
La C _v entre 1.809 y 3.133 °K en J. °K ⁻¹ mol ⁻¹	46.024 - 1.884667x10 ⁻⁸ t + 6.09475x10 ⁻⁹ t ² - 6.640301x10 ⁻¹⁰ t ³ - 8.246121x10 ⁻⁹ /t ² (t=k/1.000)
H _{fus} (a 1.809 °K y 1 bar)	12.40 kJ.mol ⁻¹
Conductividad térmica a 18 °C (cal.cm ⁻¹ . °C ⁻¹ .s ⁻¹)	0.16
Coefficiente de dilatación lineal (°C ⁻¹)	1.3 x 10 ⁻⁵
Módulo de elasticidad longitudinal (kg.mm ⁻²)	21.070
Resistencia a la tracción (kg.mm ²)	22.0
Alargamiento a rotura (L=5D)	50.0%
Dureza Brinell (H _d)	60

El hierro cristaliza en el sistema cúbico. Por debajo de los 910 °C, la celdilla elemental es cúbica intracentrada. Hasta los 768 °C tiene propiedades magnéticas (hierro) donde desaparecen las propiedades magnéticas y la arista de la celdilla elemental aumenta ligeramente de 2,86 a 2,90 Angstrom (Å). A los 910 °C se produce la transformación a hierro en el cual la celdilla es cúbica de caras centradas. A partir de los 1.401 °C es cúbica intracentrada (hierro estructura que se mantiene hasta los 1.530 °C temperatura a la que se

funde). El hierro tiene sólo tres formas alotrópicas la estable hasta 910 °C y, desde 1.401 hasta 1.530 °C y la que es estable únicamente entre 910 y 1.401 °C. Sin embargo, los cambios de estado son relativamente lentos, especialmente a medida que disminuye la temperatura del metal, es frecuente encontrar ambas formas fuera de sus límites de temperatura. Se puede obtener hierro de elevada pureza electrolizando soluciones de sus sales (cloruros, sulfatos, etc.). El hierro puro, es muy frágil. Sin embargo, sometido al proceso de recocido se vuelve dúctil, adquiriendo buenas propiedades eléctricas y magnéticas [3,25].

APÉNDICE 2. Síntesis y Caracterización de Magnetita Fe₃O₄

Congreso Internacional de Investigación Tijuana. Revista Aristas: Investigación Básica y Aplicada. ISSN 2007-9478, Vol. 5, Núm. 9. Año 2016.



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MAGNETITA Fe₃O₄.

Jonathan Galindo Quezada ^a, Juan Manuel Quintana Melgoza ^b, Luis Antonio Flores Sánchez ^c, María Guadalupe Moreno Armenta ^d, Dolnald Homero Galvan ^e, José Manuel Cornejo Bravo ^f.

^aLic. Químico Farmacobiólogo; Universidad Autónoma de Baja California; México. jonathan.galindo@uabc.edu.mx

^bLic. Químico Industrial; Dr. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada; México. quintana@uabc.edu.mx

^cLic. Químico Industrial; Dr. Universidad Autónoma de Baja California, México. lflores94@uabc.edu.mx

^dLic. Químico Farmacobiólogo; Dr. Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, México. moreno@cryn.unam.mx

^eLic. Físico Matemático, Dr. Universidad del Sur de Illinois, Carbondale, Illinois, USA; dolnald@cryn.unam.mx

^fLic. Química, Dr. Universidad de California, San Francisco. jmcornejo@uabc.edu.mx

Información del artículo

Historia del artículo:

Recibido: 24 Julio 2015

Aceptado: 26 Noviembre 2015

Publicado: 17 Febrero 2016

Palabras clave: Nanocristales, magnetita, co precipitación.

Datos de contacto del primer autor:

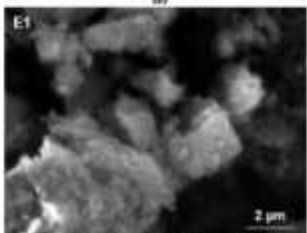
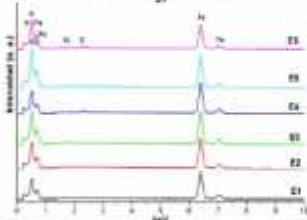
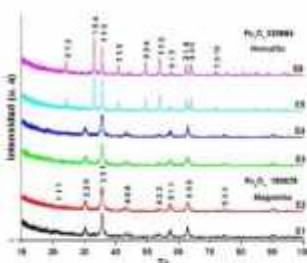
Jonathan Galindo

Quezada jonathan.galindo@uabc.edu.mx

México

Resumen

En este trabajo de investigación se realizó la síntesis de magnetita Fe₃O₄ y hematita Fe₂O₃ a partir de Fe (SO₄) 7H₂O, Fe (NO₃)₃•9H₂O y NH₄OH respectivamente, por el método de co precipitación en el intervalo de temperatura desde 100 hasta 600°C. El tamaño promedio de cristal es de 22 a 30 nm para magnetita y de 47 a 51 nm para hematita, la propiedad de magnetismo y el tamaño cristalino de la magnetita la hacen apta para su posible aplicación biomédica. Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos-X, espectroscopia de dispersión de energía y por microscopía electrónica de barrido.



17 al 20 de febrero 2016. Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería. UABC. Copyright 2016. Tijuana, Baja California, México.

1. INTRODUCCIÓN

La investigación de materiales a escala nanométrica presenta aplicaciones en numerosos campos de la ciencia dentro de las cuales se encuentran las relacionadas con las ciencias de la salud [1]. Las aplicaciones industriales y biomédicas de las nanopartículas (NPs) de magnetita residen en sus propiedades, por lo cual, es necesario el estudio de los materiales magnéticos [2]. Para fabricar estos últimos es necesario manipular objetos del tamaño de los átomos y moléculas; aquellos cuya longitud va desde 1 a 100 nanómetros (nm). La finalidad es crear materiales para dispositivos y sistemas (biosensores para diagnóstico, mecanismos de transporte de fármacos) que permitan funciones específicas que emulen, o no, a la naturaleza [3, 4]. Una partícula cargada eléctricamente crea un dipolo magnético cuando gira, el llamado magnetón. Al aplicar un campo magnético externo al material, los dipolos magnéticos se ordenan con el campo dando lugar a un momento magnético dentro del material. Un electrón presenta dos tipos de momentos angulares de orbital y de espín. Ambos pueden interactuar como cualquier par de dipolos y producir un acoplamiento espín-orbital [5]. La posibilidad de manipular NPs a distancia al aplicar un campo magnético externo abre un amplio campo para aplicaciones biomédicas pudiéndose utilizar grupos específicos de estabilizadores para enlazar diferentes especies a la superficie de la NP. Fármacos, anticuerpos, etc., pueden ser ancladas a las nanopartículas magnéticas (NPMs) y pueden ser dirigidas a regiones del cuerpo donde se requieran por medio de campos magnéticos. Las NPs funcionalizadas pueden ser enlazadas a un tumor canceroso y calentadas mediante un campo magnético, resultando en la termoablación del tumor (hipertermia de fluido magnético). Las NPs magnéticas acopladas con oligonucleótidos (nanopartículas de hierro) han sido utilizadas como nanosensores para la detección y separación de oligonucleótidos específicos [6]. Las NPMs más utilizadas en biomedicina oscilan entre 5 y 100 nm de diámetro. Su pequeño tamaño posibilita su interacción con estructuras celulares, ofreciendo una herramienta de trabajo útil para manipular diferentes funciones e interactuar con estructuras subcelulares y moleculares. Las NPMs más utilizadas e investigadas hasta el momento son las partículas con núcleo magnético formado por óxido de hierro, típicamente estas NPs están formadas por magnetita. Además, las NPs de óxido de hierro presenta alta biocompatibilidad y biodegradación en el organismo [7]. La finalidad de este trabajo es preparar NPs de óxido de hierro con propiedades magnéticas. El material se ha caracterizado por difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia por dispersión de energía (EDEX) y las mediciones de tamaño promedio de cristal.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1 SÍNTESIS DE MAGNETITA

La síntesis de óxidos de hierro se llevó a cabo a partir de los precursores: $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ núm. CAS 7782-63-0, marca

ALDRICH núm. 44970; y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ núm. CAS 7782-61-8 marca FERMONT núm. 41542, en una relación molar 1:2, colocados en un matraz con agitación constante y se calentó para llevar después a un pH alcalino, con NH_4OH manteniendo la temperatura anterior, posteriormente alcanzada la alcalinidad se aumentó la temperatura por una hora. Se dejó enfriar a temperatura ambiente, se separó el precipitado, y posterior se dio un tratamiento térmico a diferentes temperaturas (100, 200, 300, 400 500 y 600) °C en un horno eléctrico Thermo Scientific Lindberg Blue M. Las muestras se etiquetaron como E1, E2, E3, E4, E5 y E6.

2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La composición elemental y la estructura morfológica de las partículas se estudiaron por EDEX y MEB en un microscopio JEOL 5300. DRX se utilizó para identificar las fases cristalógicas Fe_3O_4 y Fe_2O_3 y medir su tamaño promedio de cristal en base al ancho medio de los picos (311) y (104) en ese orden, se realizó usando el análisis de Scherrer [8, 9]. Para este trabajo, se utilizó un difractómetro Philips con radiación $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 30 mA) con $\lambda = 0.154$ nm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra los difractogramas por XRD de los materiales sintetizados E1 a E6. En los difractogramas E1, E2, E3, E4 se observa las señales correspondientes a magnetita Fe_3O_4 de acuerdo con las señales reportadas en la tarjeta cristalográfica núm. 190629 en la base de datos cristalográficos [10]. Las señales en E5 y E6 pertenecen a la fase Hematita Fe_2O_3 en acuerdo con las señales reportadas en la tarjeta cristalográfica núm. 330664 en la base de datos cristalográficos [10].

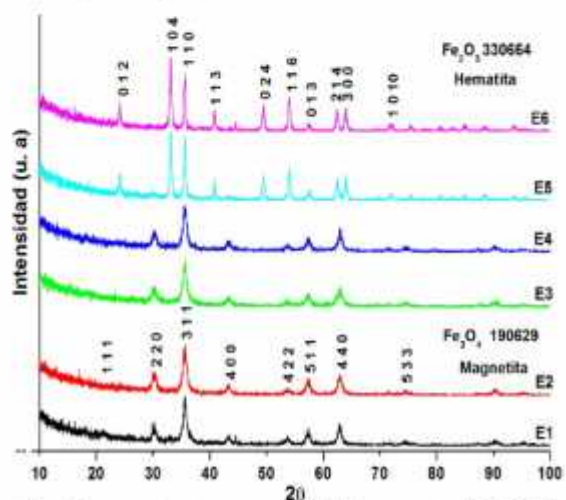


Fig. 1. Se presenta patrones por DRX de las muestras: E1, E2, E3, E4, E5 y E6 sintetizadas en intervalo de temperatura 100-600 °C.

En la figura 2 presenta los espectros por EDEX de la serie de experimentos de E1 a E6. Los espectros muestran las señales características de los elementos de hierro (0,705 L, 6,404 K, 6,391 K) KeV y oxígeno (0.53 K) KeV.

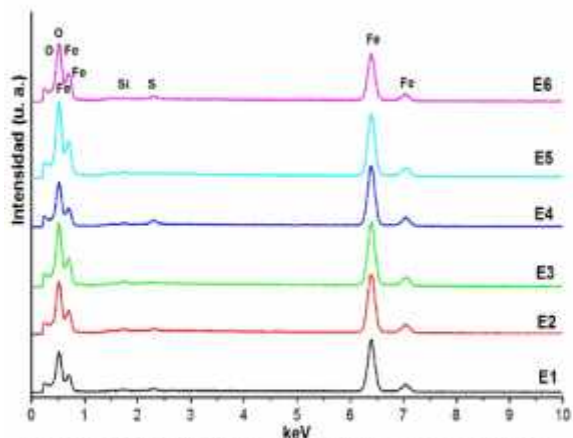


Fig. 2. Espectros por EDEX, de las muestras E1-E6, obtenidas experimentalmente.

En la figura 3 se observa las micrografías donde se aprecia la morfología de los experimentos de E1 hasta E6 por MEB, donde también se establece el tamaño promedio cristalino.

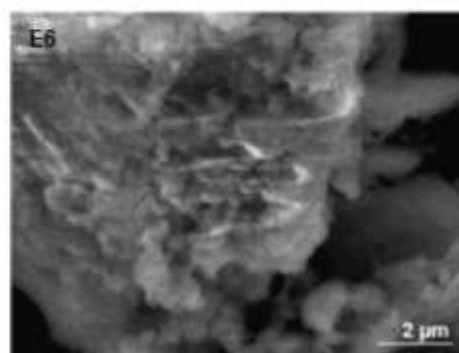
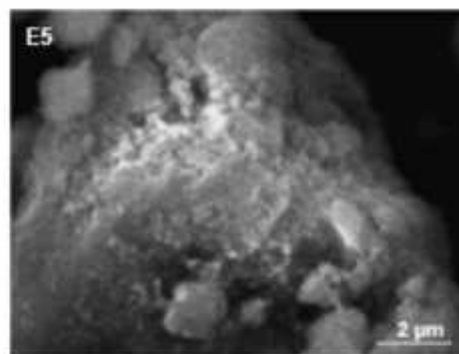
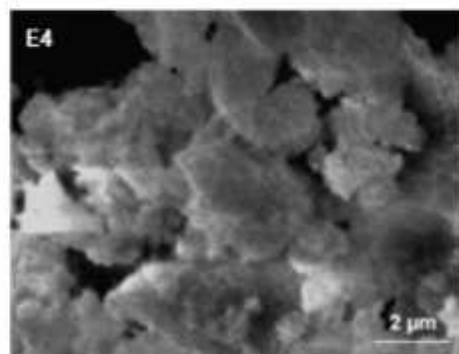
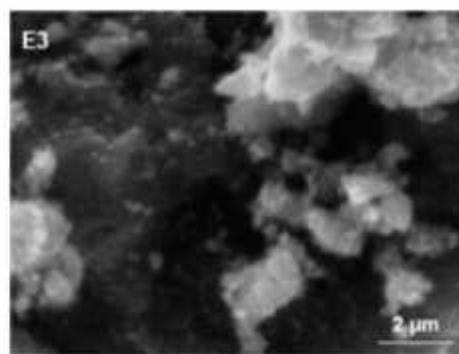
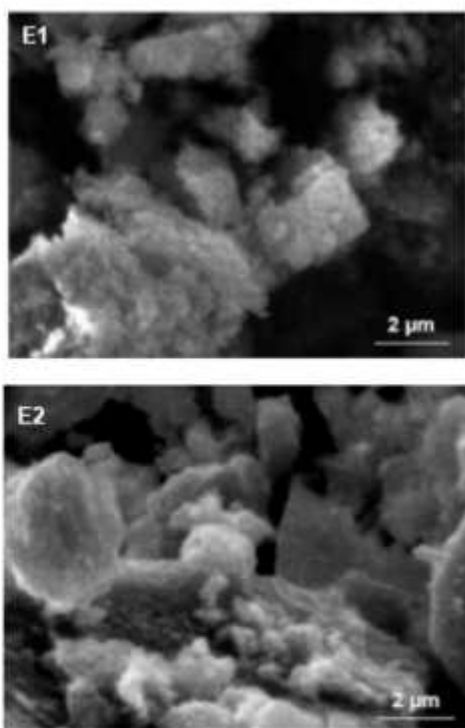


Fig. 3. Micrografías por SEM de óxidos de hierro E1-E6, obtenidos experimentalmente desde 100 a 600°C.

Las técnicas reportadas por otros autores [11] para la síntesis de magnetita por el método de coprecipitación tiene como desventaja el uso de pasos adicionales para disminuir la dispersión e inducir la precipitación, en este trabajo la precipitación de la fase es directa.

Este método de síntesis, posibilita su uso en pruebas del área de la biomedicina, debido a que su campo coercitivo es estable a partir de 20 nm para cristales de hierro [6] y en general un tamaño cristalino de 30 hasta 80 nm [12] y de acuerdo con los resultados que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Características de los materiales de E1 hasta E6 sintetizados a las temperaturas de 100 hasta 600°C, tamaño promedio de partícula (TPP), tamaño promedio de cristal (TPC) y el rendimiento porcentual.

Muestra	T (°C)	TPP $l \times a$ (σ) (μm)	TPC (nm)	Rendimiento (%)
E1	100	$0.87 \pm 0.38 \times 0.59 \pm 0.26$	30	92.38
E2	200	$0.74 \pm 0.19 \times 0.46 \pm 0.10$	22	95.61
E3	300	$0.71 \pm 0.16 \times 0.46 \pm 0.13$	23	51.93
E4	400	$1.14 \pm 0.45 \times 0.62 \pm 0.23$	23	60.62
E5	500	$0.37 \pm 0.05 \times 0.21 \pm 0.04$	51	85.63
E6	600	$0.34 \pm 0.06 \times 0.20 \pm 0.05$	47	81.44

4. CONCLUSIONES

Se confirma la presencia de la magnetita y hematita por DRX a la temperatura de síntesis de 100°C hasta 400°C y hematita a las temperaturas de 500°C y 600°C. El método de síntesis de magnetita con tamaño de cristal de 22 a 30 nm presentado en este trabajo hace factible su uso en pruebas del área de la biomedicina, debido a su campo coercitivo que es estable a partir de 20 nm hasta 80 nm para cristales de hierro de acuerdo con Buendía A. y col. y López M. [6, 12].

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a CONACYT por otorgar la beca para los estudios de posgrado JGQ y por el apoyo financiero a través del proyecto CB-2010-01-151551. Estamos muy agradecidos con E. Aparicio, F. Ruiz e I. Gradilla por su ayuda técnica. Agradecemos a MYDCL-FCQI-UABC por proporcionar instalaciones de laboratorio para la síntesis de los materiales.

6. REFERENCIAS

[1] Akbarzadeh A, Samiei M, Davaran S. Magnetic nanoparticles: preparation, Physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale Research Letters*. 7:144. 2012
 [2] V. Nassekina, J. Guijarro, S. A. Gómez-Lopera, Propiedades de nanopartículas monodispersas esféricas de

ferrita de hierro (Fe₃O₄), Investigación ETSII, 111 Jornadas de Introducción a la Investigación de la UPCT.

[3] Rodolfo D Sánchez y Roberto D Zysle, "Magnetismo de sistemas nanoscópicos, algunas aplicaciones" *Ciencia Hoy*, Vol. 85. pp. 40-51. 2005.

[4] Antonio Hernando Grande, Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: La física actual en lucha contra la enfermedad. *Rev. R. Acad. Cienc. Exact. Fis. Nat.* Vol. 101, N°. 2, pp 321-327, 2007.

[5] Sonia García Jimeno, Joan Estelrich Latrás Nanopartículas magnéticas para Aplicaciones biomédicas, Universitat De Barcelona Facultat De Farmàcia Departament De Fisicoquímica

[6] Sarahí Buendía Aceves, Ma. Elena de la Luz Navarro Propiedades de Hierro Magnéticas Obtenidas vía Precursores Organometálicos. 2009

[7] Ramos, M. y C. Castillo, Aplicaciones biomédicas de las nanopartículas magnéticas, *Ide@s CONCYTEG*, vol. 6 (72), pp. 630 y 631, 2011

[8] A. L. Patterson. The Scherrer Formula for I-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*, volume 56 pp 978-982. 1939.

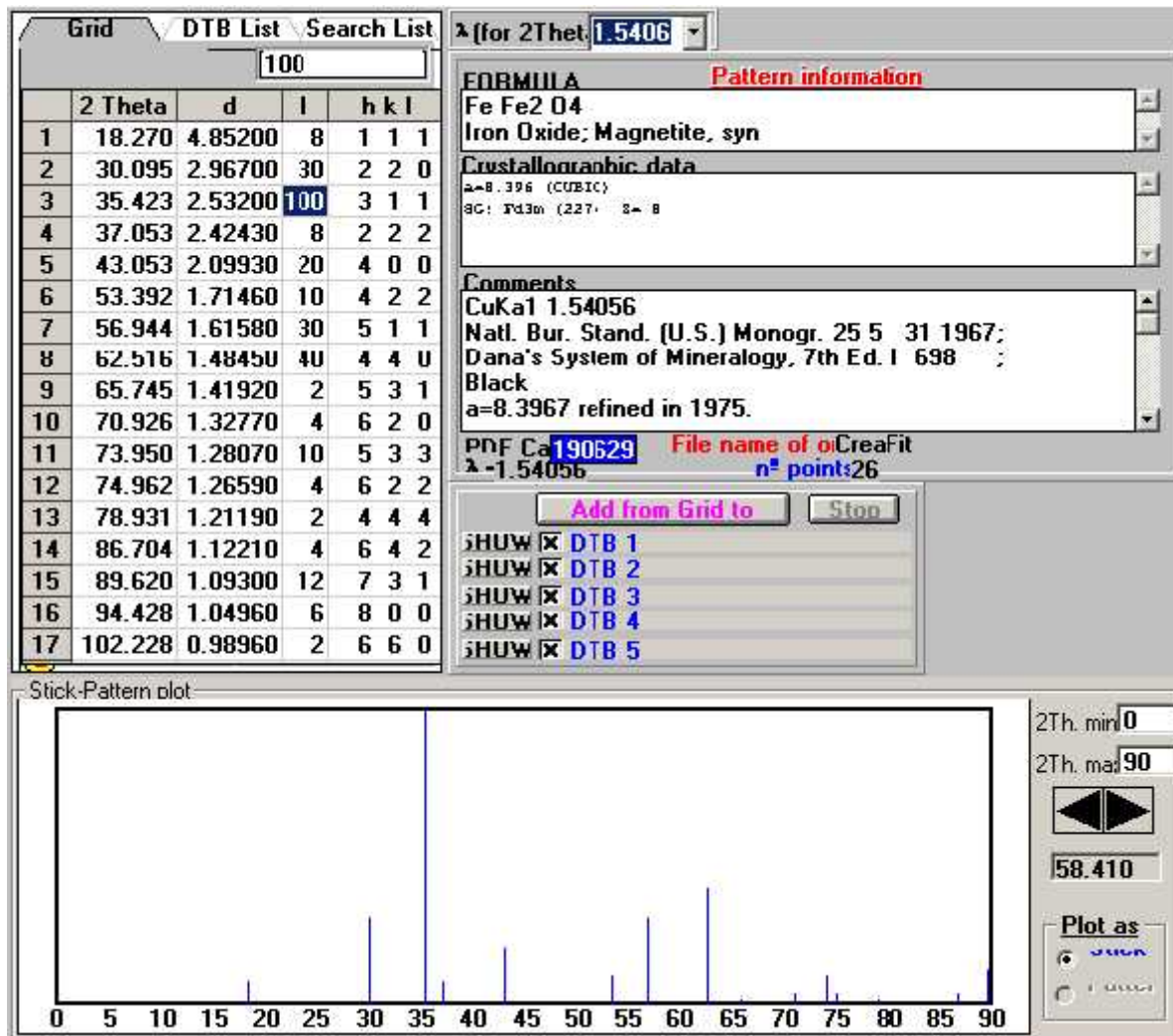
[9] B. D. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*, second edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. Notre Dame, Indiana USA, pp 1-555

[10] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)-International Centre for Diffraction Data (ICDD). 15-0755 1996.

[11] Alenjandro Gómez Roca, Preparación de Nanopartículas Magnéticas Uniformes y de Alta Cristalinidad para Biomedicina. 2009

[12] Javier Alonso López Medina, Síntesis y Caracterización de Nanofluidos de Ferritas de Co(1-x)ZnxFe₂O₄ (0= x =0.75). 2010

APÉNDICE 3. Tarjeta cristalográfica núm. 190629 de magnetita.



APÉNDICE 4. Tarjeta cristalográfica núm. 330664 de hematita.

