

E.T.S. de Ingeniería Industrial,
Informática y de Telecomunicación

Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxidos de hierro



Grado en Ingeniería
en Tecnologías Industriales

Trabajo Fin de Grado

Nombre y apellidos del autor: Javier Cortés Barrena

Nombre y apellidos del director/es: Jesús C. Echeverría
Morrás y Paula Moriones Jiménez

Pamplona, 14 de junio de 2018

Agradecimientos

Quiero agradecer a Paula Moriones por toda la ayuda prestada en la preparación y caracterización de materiales, a Jesús Echeverría por su apoyo en estos meses dedicados al proyecto. Mi reconocimiento a los profesores Iñaki Pérez de Landazábal y Cristina Gómez Polo por su magisterio en magnetismo y por permitir el uso del equipamiento para caracterizar las muestras. Mi gratitud a Maitane Maisterra quien ha realizado los ensayos de rayos-X; también mi reconocimiento a Laura Cervera, Juan Jesús Beato y Eneko Garayo quienes han realizado las medidas magnéticas. Durante estos meses en el laboratorio he tenido el placer de compartir la investigación con Nerea Jiménez, Raúl Ansó, María José Cimminelly y Francesca Volpe, muchas gracias por vuestra colaboración.

También quiero mostrar mi agradecimiento a mi familia por haber estado a mi lado en todo momento, y por su apoyo y afecto durante todos estos años.

Resumen

Este trabajo fin de estudios aborda la síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de hierro por coprecipitación de sales de hierro en medio amoniacal. El contenido total de Fe se analizó por espectroscopia de absorción atómica, también se obtuvieron los espectros de FT-IR y los difractogramas de rayos-X. Las propiedades magnéticas evaluadas incluyen la respuesta en el SQUID y los ensayos de hipertermia. El mayor porcentaje de hierro correspondió a la muestra sintetizada con una concentración de Fe(III) 73 mM y de Fe(II) 36 mM, y un tiempo de ultrasonidos de 60 minutos. Los difractogramas de rayos X denotan la presencia de la estructura cristalina cúbica de la espinela inversa, típica de la magnetita y maghemita. El tamaño de los dominios cristalinos está comprendido entre 9,07 y 12,26 nm. Los ensayos de hipertermia y SQUID mostraron en todos los casos respuestas magnéticas en los materiales. Las nanopartículas de óxido de hierro tratadas con hidróxido de tetrametilamonio forman una suspensión coloidal estable. El tamaño medio de los coloides fue aproximadamente 100 nm.

Abstract

This final year project deals with the synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles that were obtained by co-precipitation from Fe(III) and Fe(II) salts in ammonia solution. The iron content in the iron oxides was measured by atomic absorption spectroscopy, we also obtained FT-IR spectra and X-ray diffractograms. The assessed magnetic properties include the response in the SQUID and the hyperthermia. The largest percentage in iron was found in the sample synthesized from 73 mM Fe(III) and 36 mM Fe(II) solution that was sonicated in a bath for 60 minutes. The X-ray diffractograms denote the presence of a cubic crystalline structure characteristic of the inverse spinel. The average size of the magnetic domains varied from 9.07 to 12.16 nm. All samples showed magnetic response under hyperthermia and SQUID experiments. The iron oxide nanoparticles were stabilized with a solution of tetramethylammonium hydroxide and the average size of the stabilized colloids was approximately 100 nm.

Palabras clave

Nanopartículas, óxidos de hierro, magnetita, SQUID, hipertermia

Key words

Magnetic iron-oxide nanoparticles, magnetite, SQUID, hyperthermia

Índice

1.	Introducción.....	1
1.1.	Origen del magnetismo en la materia	1
1.1.1.	Dipolos magnéticos	1
1.1.2.	Parámetros del campo magnético	2
1.1.3.	Momento magnético del electrón (espín)	3
1.1.4.	Tipos de magnetismo en la materia	4
1.1.1.	Dominios magnéticos	6
1.2.	Métodos de caracterización de propiedades magnéticas.....	7
1.2.1.	Superconducting quantum interference devices (SQUID)	7
1.2.2.	Hipertermia	8
1.3.	Óxidos de hierro	9
1.4.	Síntesis de los materiales magnéticos (co-precipitación).....	10
1.5.	Objetivos.....	14
2.	Materiales y métodos	15
2.1.	Síntesis de los materiales.....	15
2.2.	Caracterización estructural.....	17
2.2.1.	Contenido total de hierro.....	17
2.2.2.	Espectroscopia infrarroja	18
2.2.3.	Difracción de rayos X.....	19
2.3.	Propiedades magnéticas.....	20
2.3.1.	Hipertermia	20
2.3.2.	Imanación	20
2.4.	Estabilización de las nanopartículas	21
3.	Resultados y discusión	23
3.1.	Síntesis de los materiales.....	23
3.2.	Caracterización estructural.....	25
3.2.1.	Contenido total de hierro.....	25
3.2.2.	Espectroscopia infrarroja	26
3.2.3.	Difracción de rayos X.....	29
3.3.	Propiedades magnéticas.....	31
3.3.1.	Curvas de magnetización.....	31
3.3.2.	Ensayos de hipertermia.....	33
3.4.	Estabilización de las nanopartículas	35
4.	Conclusiones	37
5.	Bibliografía	39

1. Introducción

Los materiales magnéticos ya se conocían en la antigüedad. De hecho, el nombre procede de una colonia de la antigua Grecia situada en Asia Menor, llamada Magnesia. Aunque el fenómeno del magnetismo fue descrito por el filósofo griego Tales de Mileto, no fue hasta comienzos del siglo XIX cuando se empezó a investigar este campo en paralelo con el desarrollo de la electricidad. Ambas disciplinas acabarían uniéndose en aquella parte de la física que se denomina electromagnetismo. En la actualidad, el magnetismo tiene numerosas aplicaciones en la ingeniería y la medicina. En la ingeniería el magnetismo es el fundamento en la construcción de motores eléctricos, generadores y transformadores, mientras que en la medicina el magnetismo se aplica en tecnologías como la Imagen por Resonancia Magnética (IRM) y asimismo en un nuevo campo de estudio como son las nanopartículas magnéticas, que pueden llegar a ser un tratamiento clave para la transferencia de fármacos (Laurent et al., 2008).

Este capítulo se estructura en cinco apartados que tratan el origen del magnetismo en la materia, los métodos de caracterización de propiedades magnéticas, la estructura y propiedades de los óxidos de hierro, la síntesis de los materiales magnéticos y los objetivos.

1.1. Origen del magnetismo en la materia

Este apartado se basa en los libros Ciencia e Ingeniería de Materiales (Callister & Rethwisch, 2007) y Ciencia e Ingeniería de Materiales (Askeland, 2009).

1.1.1. Dipolos magnéticos

En la materia se crean campos magnéticos producidos por las cargas localizadas en la estructura interna de los átomos. El movimiento de estas cargas se puede modelar por una corriente estacionaria. Si la trayectoria de las cargas es una curva cerrada se puede asemejar esta situación al de una espira por la que circula una corriente (Fig. 1.1). En una espira circular, el campo generado evaluado en su centro viene expresado por la Ec. 1.1,

$$B = \frac{\mu_0 \cdot I}{2 \cdot R} \quad \text{Ec. 1.1}$$

donde μ_0 indica la permeabilidad del vacío ($4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$), I la intensidad de la corriente y R el radio de la espira. Dado que las líneas de campo generadas por la espira son cerradas, esta espira se puede representar mediante un dipolo magnético (Fig. 1.1), similar al dipolo eléctrico formado por dos cargas de valor igual y de signo opuesto.

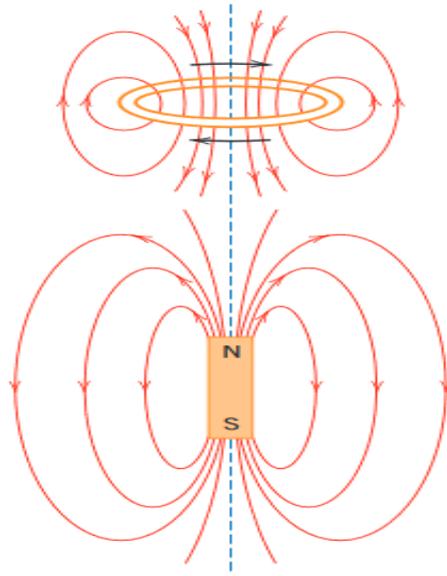


Fig. 1.1. Líneas de campo producidas por una espira y un dipolo magnético (Tomado de Callister & Rethwisch, 2007).

Si esta espira es sometida a un campo externo constante B_{ext} , la fuerza resultante es 0, pero el momento de las fuerzas (τ) total tiene un valor concreto, que se calcula mediante la Ec. 1.2, siendo S la superficie de la espira y θ el ángulo comprendido entre el campo B_{ext} y el vector normal a la superficie. El producto $I \cdot S$ se denomina momento magnético (m). Este parámetro es de gran importancia en la materia, ya que es encargado de producir campos magnéticos.

$$\tau = I \cdot S \cdot B_{ext} \cdot \text{sen}\theta \quad \text{Ec. 1.2}$$

1.1.2. Parámetros del campo magnético

El campo magnético B puede descomponerse en la suma de dos partes: la intensidad de campo magnético (H) y la magnetización (o imanación) (M) (Ec. 1.3).

$$\mathbf{B} = \mu_0 \cdot \mathbf{H} + \mu_0 \cdot \mathbf{M} \quad \text{Ec. 1.3}$$

La intensidad de campo magnético tiene relación con el campo externo aplicado, ya que aparece en la ecuación de Ampère (Ec.1.4), donde I_{ext} representa la corriente exterior a la materia.

$$\oint \mathbf{H} \cdot d\mathbf{l} = I_{ext} \quad \text{Ec. 1.4}$$

La magnetización representa la densidad del momento magnético total en la materia (Ec. 1.5), y está encargada de producir el campo magnético en la materia.

$$\mathbf{M} = \frac{\sum_{i=1}^n \mathbf{m}_i}{V} \quad \text{Ec. 1.5}$$

Es habitual que exista una relación lineal entre la intensidad de campo H y la magnetización M , sobre todo en los metales. Esta constante de proporcionalidad se denomina susceptibilidad magnética (χ_m) (Ec. 1.6) En este caso, la expresión del campo magnético es más sencilla (Ec. 1.7), apareciendo dos nuevos términos: la permeabilidad relativa (μ_r) (Ec. 1.8) y la permeabilidad del medio (μ) (Ec. 1.9).

$$\mathbf{M} = \chi_m \cdot \mathbf{H} \quad \text{Ec. 1.6}$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \cdot \mathbf{H} + \mu_0 \cdot \mathbf{M} = \mu_0 \cdot (1 + \chi_m) \cdot \mathbf{H} = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \mathbf{H} = \mu \cdot \mathbf{H} \quad \text{Ec. 1.7}$$

$$\mu_r = 1 + \chi_m \quad \text{Ec. 1.8}$$

$$\mu = \mu_r \cdot \mu_0 \quad \text{Ec. 1.9}$$

La permeabilidad del medio es un parámetro propio del material, cuyo nombre se debe a que juega el mismo papel que la permeabilidad del vacío cuando el medio es material.

1.1.3. Momento magnético del electrón (espín)

Como se ha mencionado en los apartados anteriores, las cargas en movimiento de la materia crean campos magnéticos. Los electrones, al orbitar alrededor del núcleo de los átomos, crean dos momentos magnéticos: uno producido por la propia rotación del electrón (momento magnético intrínseco) (Fig. 1.2 (a)) y otro por el movimiento alrededor del núcleo (Fig. 1.2 (b)). El momento magnético total es múltiplo del magnetón de Bohr (μ_B), cuyo valor viene expresado en la Ec. 1.10.

$$\mu_B = \frac{e \cdot h}{4 \cdot \pi \cdot m_e} = 9,27 \times 10^{-24} \text{ A m}^{-2} \quad \text{Ec. 1.10}$$

En esta ecuación, e y m_e son la carga ($1,6 \times 10^{-19}$ C) y la masa ($9,11 \times 10^{-31}$ kg) del electrón, respectivamente, y h la constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ J s).

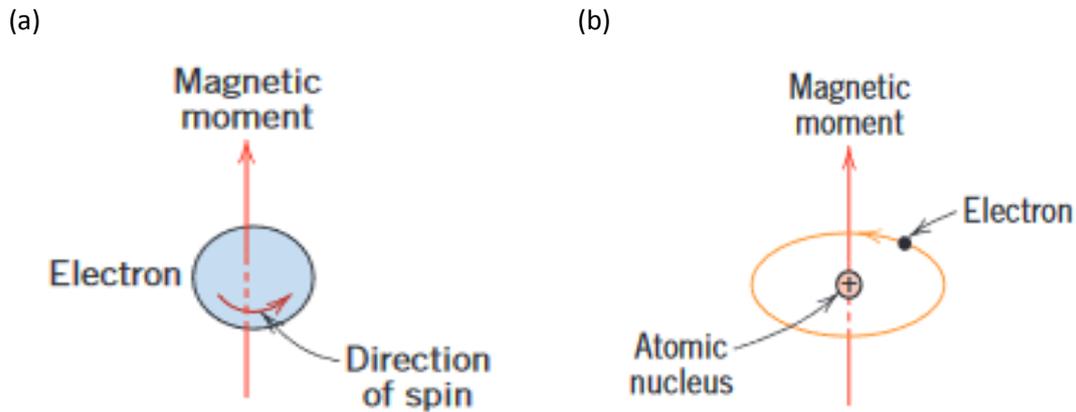


Fig. 1.2. Momento magnético del electrón: (a) momento magnético intrínseco y (b) momento magnético orbital (Tomado de Callister & Rethwisch, 2007).

La contribución al momento magnético provocado por la rotación del electrón sobre su propio eje se denomina espín. El valor de este número es $+1/2$ o $-1/2$, y corresponde al cuarto número cuántico (s). De aquí se deduce que un electrón tiene solo dos posibles momentos magnéticos intrínsecos, siendo del mismo valor, pero de sentido contrario.

1.1.4. Tipos de magnetismo en la materia

Existen ciertos materiales que, al aplicar un campo externo, sus momentos magnéticos se ven alterados y cambian su orientación. El comportamiento de los materiales frente al campo aplicado se clasifica en cinco tipos:

- **Paramagnetismo:** En este tipo de materiales los momentos magnéticos se orientan en el mismo sentido que el campo exterior y provocan que la magnetización se alinee con el campo. Cuando se deja de aplicar el campo, el sistema vuelve a su estado inicial. Este tipo de materiales tienen una susceptibilidad magnética de orden de magnitud en torno a 10^{-3} .
- **Diamagnetismo:** El campo externo provoca que los momentos magnéticos de la materia se orienten en sentido contrario, por lo que la magnetización también se orienta en sentido opuesto al campo. El comportamiento magnético desaparece cuando se anula el campo externo. Este tipo de magnetismo es débil, siendo la susceptibilidad magnética de un orden de magnitud 10^{-5} .

- **Ferromagnetismo:** Este tipo de magnetismo es característico de los metales de transición, sobre todo de elementos del grupo VIII de la tabla periódica, como el hierro, el cobalto y el níquel. Los momentos magnéticos de estos materiales se alinean fácilmente con el campo aplicado y mantienen su orientación tras anular el campo. La susceptibilidad magnética puede alcanzar órdenes de magnitud de hasta 10^6 . Este tipo de magnetismo se analiza con más detalle en el siguiente apartado.

- **Antiferromagnetismo:** Este tipo de magnetismo es propio de algunos materiales cerámicos, como el MnO. Este tipo de materiales no presenta magnetización, debido a que en la estructura cristalina los cationes están distribuidos de forma que los momentos magnéticos están alineados en sentido contrario.

- **Ferrimagnetismo:** Este comportamiento se da en materiales cerámicos y es similar al ferromagnetismo. El ejemplo más conocido es la magnetita (Fe_3O_4). En la estructura cristalina los iones están distribuidos de forma que los momentos magnéticos tienen orientación opuesta. Sin embargo, el momento magnético resultante no es nulo, por lo que aparece una magnetización.

- **Superparamagnetismo:** Este tipo de magnetismo es propio de partículas con un tamaño de orden de magnitud de nanómetros. Tienen un comportamiento similar a los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos (Benz, 2012).

1.1.1. Dominios magnéticos

En los materiales ferromagnéticos, los momentos magnéticos están orientados en una dirección. Sin embargo, las zonas en las que comparten los momentos la misma orientación están limitadas. A estas zonas se las denominan dominios. Como cada dominio tiene una orientación específica, la magnetización conjunta de los dominios es nula. Estos dominios tienen como frontera las paredes de Bloch, en las que los momentos magnéticos cambian de orientación.

La Fig. 1.3 muestra el ciclo de histéresis de un material ferromagnético. Este fenómeno aparece cuando al material se le aplica un campo magnético. Al principio, conforme se va aumentando la intensidad del campo magnético, la imanación comienza a aumentar lentamente, debido a que los dominios están empezando a alinearse con la dirección del campo. En esta situación, los dominios crecen con la orientación del campo magnético, provocando el movimiento de las paredes de Bloch. Cuando todos los momentos magnéticos se han alineado con el campo, la imanación llega a su máximo (imanación de saturación).

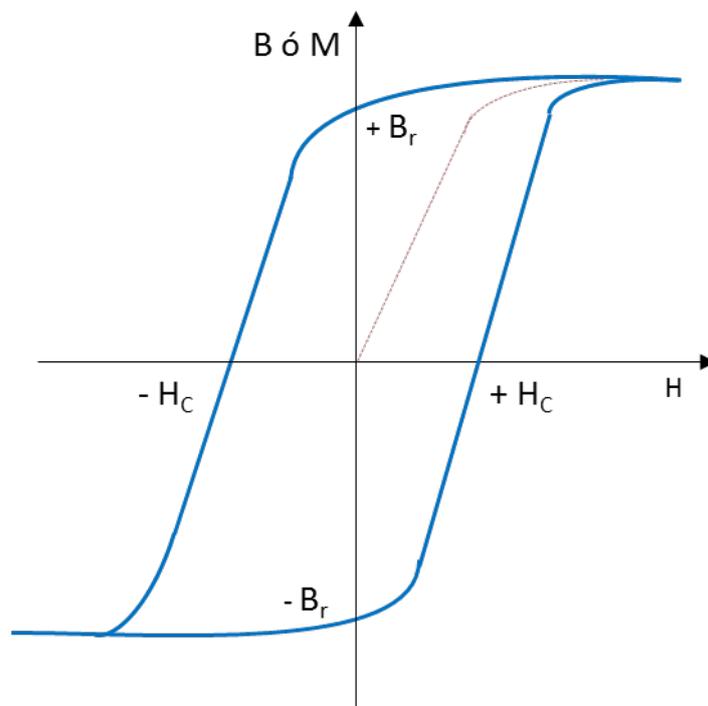


Fig. 1.3. Ciclo de histéresis de un material ferromagnético.

Una vez llegado al punto de máxima imanación, comienza a reducirse el campo externo, pero cuando éste llega al valor 0, la imanación no es nula, sino que tiene un valor llamado imanación de remanencia. Para eliminar la imanación, hay que seguir disminuyendo el campo hasta llegar al campo coercitivo, con signo negativo. Si se sigue disminuyendo el campo aplicado, se alcanza el punto de imanación de saturación, pero con signo negativo. Ahora, si se sigue aumentando el campo, cuando llega al valor 0, se obtiene la imanación de remanencia con signo negativo. Si se continúa aumentando el campo aplicado, se obtiene el valor de campo coercitivo con valor positivo. Aumentando aún más el campo aplicado se llega a la imanación de saturación, cerrando el ciclo de histéresis.

Se puede deducir de este fenómeno que se puede imanar el material sometiéndolo a un campo hasta que se alcance la imanación de saturación, y después anular el campo. Este resultado resulta de gran importancia, ya que se pueden obtener imanes permanentes de esta forma.

1.2. Métodos de caracterización de propiedades magnéticas

1.2.1. Superconducting quantum interference devices (SQUID)

Para medir las propiedades magnéticas de un material es usual utilizar un magnetómetro SQUID. Este dispositivo puede medir la imanación del material en función de la temperatura, aplicando los procesos Zero Field Cooling (ZFC) y Field Cooling (FC). En el ZFC el material está a temperatura ambiente inicialmente, pero se enfría hasta una temperatura cercana a los 0 K, sin aplicar ningún campo magnético. A continuación, se aumenta la temperatura hasta acercarse a la temperatura ambiente, a la vez que se mide la imanación. A continuación, se repite el mismo proceso, pero aplicando un campo magnético.

Algunas nanopartículas (NPs) tienen una dirección preferente de magnetización y presentan anisotropía uniaxial (Benz, 2012). A una determinada temperatura, la imanación de estas nanopartículas cambia de orientación debido a la energía térmica. El tiempo que tarda en alcanzar esa situación se denomina tiempo de relajación de Neél (τ_N) (Ec. 1.11). En esta expresión τ_0 es una constante, E es la energía necesaria para que cambie la imanación, k_B es la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) y T la temperatura a la que se encuentra el material.

$$\tau_N = \tau_0 \cdot e^{\frac{E}{k_B T}} \quad \text{Ec. 1.11}$$

Si el tiempo de medida del experimento coincide con el de relajación, se puede despejar de la Ec. 1.11 la temperatura, denominada temperatura de bloqueo (T_B) (Ec. 1.12):

$$T_B = \frac{E}{k_B \cdot \ln\left(\frac{\tau_N}{\tau_0}\right)} \quad \text{Ec. 1.12}$$

A esta temperatura el material cambia de comportamiento magnético, convirtiéndose en superparamagnético (Heeris, 2005). Esta temperatura se puede obtener también conociendo el punto de inflexión en la curva de magnetización que se obtiene de la diferencia de las curvas ZFC y FC (Bruvera, Mendoza Zélis, Pilar Calatayud, Goya, & Sánchez, 2015).

La energía E se puede obtener de la Ec. 1.13, donde K es la constante de anisotropía del material y V es el volumen de la partícula.

$$E = K \cdot V \quad \text{Ec. 1.13}$$

1.2.2. Hipertermia

Este ensayo consiste en someter al material a un campo magnético alternativo. Para ello, se introduce el material en una bobina que es alimentada por una fuente de tensión alterna. Al variar el campo magnético, los espines cambian su orientación continuamente, provocando un aumento de la temperatura del sistema. La forma de cuantificar este fenómeno es representar la temperatura del material en función del tiempo. Este proceso se lleva a cabo en dos etapas. En primer lugar, se genera un campo magnético provocado por una fuente de tensión que calienta el material. Al principio del calentamiento la pendiente de temperatura frente al tiempo es alta, pero llega un momento en el que la temperatura empieza a estabilizarse. Entonces, se desactiva el campo magnético y da lugar a la segunda etapa, en la que ocurre el enfriamiento hasta alcanzar la temperatura ambiente. Estas curvas se aproximan por dos funciones exponenciales, una correspondiente a la etapa de calentamiento y la otra a la de enfriamiento. En la Fig. 1.4 se muestra la temperatura en función del tiempo en un caso típico de hipertermia (Ebrahimisadr, Aslibeiki, & Asadi, 2018).

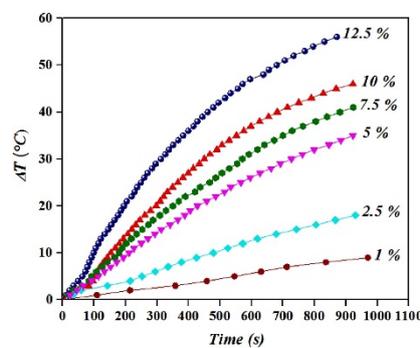


Fig. 1.4. Temperatura en función del tiempo de distintas concentraciones de Fe_3O_4 durante un ensayo de hipertermia (Tomado de Ebrahimisadr, Aslibeiki, & Asadi, 2018).

De esta curva se pueden obtener dos resultados: la temperatura máxima y la pendiente de temperatura frente al tiempo. El primer parámetro determina la temperatura final que alcanza el material durante el calentamiento. El otro parámetro indica la energía absorbida por el material por unidad de tiempo, ya que según la Ec. 1.14 se puede obtener la potencia calorífica (\dot{Q}),

$$\dot{Q} = C \cdot n \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad \text{Ec. 1.14}$$

donde C indica el calor específico del material ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), n los moles del material y $\Delta T/\Delta t$ la pendiente de la curva en el primer instante de tiempo. La pendiente se calcula al principio, ya que en este intervalo de tiempo se puede representar fácilmente la recta tangente a la curva.

1.3. Óxidos de hierro

De todos los óxidos de hierro que se conocen, la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y la magnetita (Fe_3O_4) son los que tienen más interés (Wu, Wu, Yu, Jiang, & Kim, 2015); (Cornell & Schwertmann, 2003).

- **Hematita:** La fórmula estequiométrica de este compuesto cerámico consta de dos átomos de Fe(III) y tres átomos de O(II). Su estructura es hexagonal compacta, en la que los iones Fe(III) ocupan 2 de los 3 huecos octaédricos (Fig. 1.5. (a)). Este material se suele utilizar como agente contra la corrosión y en aplicaciones electrónicas por sus propiedades de semiconductor.
- **Maghemita:** La fórmula estequiométrica de este óxido de hierro consta de dos átomos de Fe(III) y tres átomos de O(II). Su estructura es cúbica, conteniendo 21 y 1/3 iones de Fe(III), 32 iones de O(II), y 2 y 1/3 huecos. Los iones Fe(III) están distribuidos en huecos tetraédricos y octaédricos (Fig. 1.5. (b)). Este material se obtiene cuando se oxida la magnetita. Este material se usa en aplicaciones electrónicas por sus propiedades semiconductoras.

- **Magnetita:** Este compuesto cerámico tiene una estructura más compleja que las de los otros óxidos, siendo la proporción Fe(III)/Fe(II) 2:1. Presenta una estructura de espinela cúbica centrada en las caras, en la que los iones Fe (II) se encuentran en la mitad de los huecos octaédricos y los iones Fe(III) se encuentran en los huecos tetraédricos y los huecos octaédricos restantes (Fig. 1.5. (c)). El resto de la espinela la ocupan los iones de O(II). Este material presenta buenas propiedades magnéticas, y es por ello que es objeto de estudio en este trabajo.

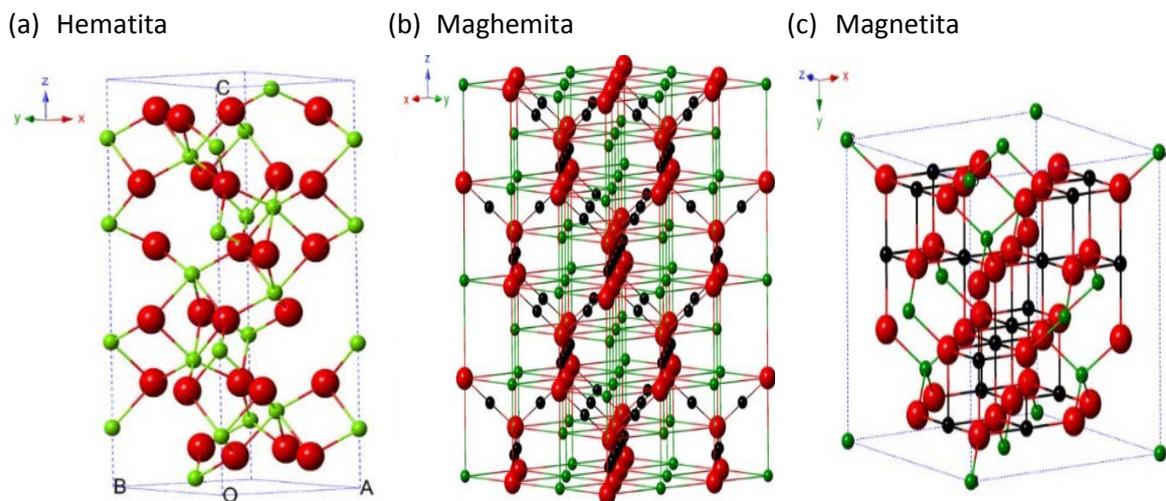
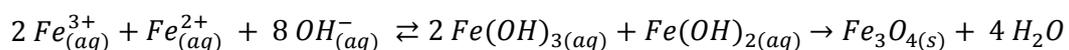


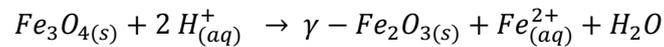
Fig. 1.5. Estructura cristalina y cristalográfica de (a) la hematita, (b) maghemita y (c) magnetita. (Las esferas negras representan los iones Fe(II), las verdes los iones Fe(III) y las rojas los iones O(II)) (Tomado de Wu et al., 2015).

1.4. Síntesis de los materiales magnéticos (co-precipitación)

Las nanopartículas magnéticas (NPMS) de óxidos metálicos pueden sintetizarse por coprecipitación que es el procedimiento más simple y eficiente para obtener nanopartículas magnéticas (Laurent et al., 2008). La preparación de nanopartículas se realiza habitualmente en medio acuoso a partir de una disolución de iones Fe(III) Fe(II), aunque los iones Fe(II) pueden sustituirse por otros cationes divalentes como Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} o Zn^{2+} . La reacción química puede expresarse según la siguiente ecuación (Burger, Emmerling, Fricke, & Weth, 1997):

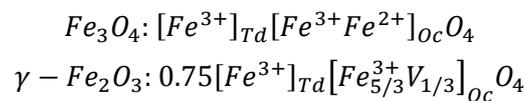


La reacción de precipitación se produce entre pH 8 y 14, con una relación estequiométrica de iones Fe(III)/Fe(II) 2 a 1, en un medio no oxidante (Tronc et al., 2004). Las nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) son inestables en condiciones atmosféricas y se oxidan para formar maghemita (γ - Fe_2O_3).



La oxidación de la magnetita incluye transferencia de electrones. En condiciones ácidas y anaeróbicas, los iones Fe(II) se desorben como hexa-aquo complejos. En medios alcalinos, la oxidación de la magnetita incluye los procesos redox superficiales. La oxidación de iones Fe(II) se relaciona con la migración de cationes a través de la red tridimensional y la formación de vacantes para mantener la carga; este fenómeno explica la estructura de la maghemita.

En la maghemita, los iones Fe(III) y Fe(II) se distribuyen en los sitios octaédricos (O) y tetraédricos (T) de la estructura espinela, pero la maghemita se diferencia de la magnetita por la presencia de vacantes en los sitios octaédricos. La formación de vacantes depende del método de preparación y siempre produce la pérdida de simetría (Morales et al., 1999)(Wu et al., 2015). Las fórmulas estructurales de la magnetita y la maghemita son las siguientes:



La principal ventaja de la co-precipitación es que la síntesis puede realizarse a gran escala. No obstante, el control del tamaño de partícula, la morfología y la composición está limitado por la cinética del crecimiento de las partículas (Wu et al., 2015). Dos procesos intervienen en la co-precipitación: la nucleación cuando la concentración de las especies en disolución supera el valor crítico de sobresaturación y el crecimiento de los núcleos por difusión del soluto hacia la superficie de los núcleos. Si el objetivo es obtener una distribución monodispersa de nanopartículas de óxidos de hierro, la nucleación y el crecimiento de los coloides deben separarse, en otras palabras, debe evitarse la nucleación durante la etapa de crecimiento.

Los fundamentos para la preparación de una distribución de partículas monodispersas se pueden racionalizar con el diagrama descrito por LaMer (Fig. 1.6). En la precipitación homogénea, la nucleación ocurre cuando la concentración supera el valor crítico de sobresaturación. El crecimiento de las partículas se realiza por la combinación de la difusión de los átomos hacia los núcleos y la agregación irreversible de los núcleos. Los requisitos para la formación de partículas monodispersas con una desviación relativa estándar inferior al 5% son los siguientes:

- La velocidad de nucleación debe ser suficientemente alta para que la concentración no aumente, puesto que la mayoría de los núcleos deben formarse en un tiempo muy breve.
- El crecimiento de los núcleos debe ser suficiente rápido para reducir la concentración de los iones por debajo de la concentración de nucleación. De esta forma, apenas se forman núcleos de precipitación nuevos.
- La velocidad de crecimiento debe ser lenta comparada con el periodo de nucleación.

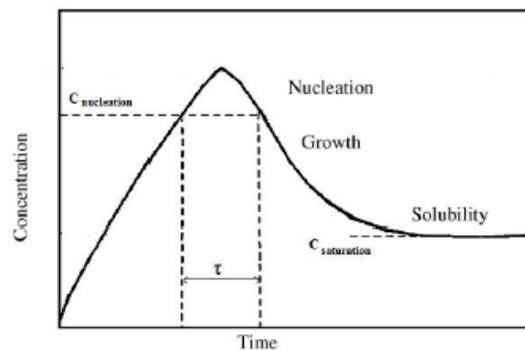


Fig. 2. LaMer diagram.

Fig. 1.6. Diagrama de LaMer (Tomado de Bumb et al., 2008).

En resumen, el control del tamaño de las nanopartículas debe realizarse durante la nucleación porque el tamaño final de las partículas queda fijado cuando termina la nucleación. Numerosos factores deben tenerse en cuenta durante la síntesis de las nanopartículas de óxidos de hierro para controlar el tamaño, las propiedades magnéticas y las características superficiales. En buena medida, el tamaño, forma y la composición de las NPs depende de la relación molar Fe(III)/Fe(II), las sales de Fe empleadas como reactivos (cloruros, sulfatos o nitratos), el pH, la temperatura de la reacción, la secuencia en la que se adicionan los reactivos, la fuerza iónica del medio, y la purga del medio con un gas inerte como el nitrógeno.

Massart describió por primera vez la preparación de nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas mediante la precipitación en medio alcalino de una disolución de FeCl_3 y FeCl_2 (Massart, 1981). Las partículas sintetizadas eran esféricas y el tamaño medio medido por difracción de rayos X fue de 8 nm. Massart demostró la influencia de la base utilizada (amoníaco, CH_3NH_2 , y NaOH), el pH, los cationes presentes y la relación Fe(III)/Fe(II) en el rendimiento de la reacción de coprecipitación, así como en el diámetro medio y la polidispersidad de las nanopartículas.

La relación molar de iones Fe(III)/Fe(II) afecta a la composición, el tamaño, la morfología y las propiedades magnéticas de las nanopartículas. Cuando la relación molar es igual a 2, la relación estequiométrica correspondiente a la magnetita, las nanopartículas tienen composición y tamaño homogéneos. Si la relación molar Fe(III)/Fe(II) aumenta, las nanopartículas tienen la estructura de la magnetita, pero la proporción de iones no es estequiométrica. Para relaciones molares superiores a 3, el sólido formado es multifásico, es decir, es una mezcla de magnetita, donde los iones Fe(III) y Fe(II) no están en proporción estequiométrica. La concentración de iones también afecta al tamaño y las propiedades magnéticas de las nanopartículas. Los valores óptimos están entre 39 y 78 mM.

El tamaño medio de las nanopartículas depende del pH y de la fuerza iónica. Cuanto mayores son el pH y la fuerza iónica, menores son el tamaño de las NPs y la anchura de la distribución del tamaño. La adición de amoníaco concentrado para ajustar el pH previene la formación de goethita, reduce el tamaño de las partículas y aumenta la imanación de saturación. Si la concentración de NH_3 (aq) añadida no está en exceso, se forma un precipitado amorfo de color rojizo que indica la presencia de Fe_2O_3 .

1.5. Objetivos

Los objetivos de este trabajo son los siguientes:

1. Sintetizar cuatro materiales magnéticos, variando la concentración inicial de las sales de hierro empleadas como reactivos y el tiempo de reacción en un baño de ultrasonidos.
2. Caracterizar las propiedades estructurales de los materiales por espectroscopia de absorción atómica, espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X.
3. Caracterizar las propiedades magnéticas de los materiales mediante los ensayos de hipertermia y las curvas de magnetización frente a la temperatura.
4. Estabilizar nanopartículas de los materiales utilizando como agente el hidróxido de tetrametilamonio (TMA).

2. Materiales y métodos

En este apartado se detallan el procedimiento para preparar los materiales, los métodos de caracterización estructurales, así como los métodos para evaluar las propiedades magnéticas. El contenido total de hierro en las muestras se analizó por espectroscopia de absorción atómica; los métodos de caracterización estructurales fueron la espectroscopia infrarroja (FT-IR) y la difracción de rayos X. Las propiedades magnéticas evaluadas incluyen la hipertermia y la respuesta en el magnetómetro con el dispositivo de interferencia cuántica superconductora (SQUID – superconducting quantum interference device). El capítulo termina con el procedimiento de estabilización de las nanopartículas.

2.1. Síntesis de los materiales

Uno de los objetivos de este trabajo fin de grado fue investigar el efecto de la concentración inicial de las sales de hierro y del tiempo de ultrasonidos en el rendimiento de la reacción, así como las propiedades magnéticas de los materiales sintetizados. Con este fin, el diseño experimental incluyó cuatro reacciones. Las masas de las sales de hierro y el tiempo de ultrasonidos se detallan en la Tabla 2.1. La notación de las muestras incluye la concentración de Fe(III) en mmol L^{-1} y el tiempo de ultrasonidos. La concentración de Fe(II) fue siempre la mitad de la concentración de Fe(III).

Tabla 2.1. Diseño experimental para la síntesis de los materiales, que incluye la masa inicial de sales de hierro y el tiempo de ultrasonidos.

Material	Masa FeCl_3 (g)	Masa FeSO_4 (g)	Tiempo ultrasonidos (min)
NPS-73-10	1,09	0,56	10
NPS-73-60	1,09	0,56	60
NPS-146-10	2,18	1,12	10
NPS-146-60	2,18	1,12	60



Fig. 2.1. Baño de ultrasonidos (Selecta, mod. 26557).



Fig. 2.2. Centrifugadora Hermle Z 320.

Se sintetizaron los materiales por coprecipitación de sales de Fe(III) y Fe(II), tomando como punto de partida el procedimiento descrito por Massart (Massart, 1981). En primer lugar, se preparó una disolución acuosa de etanol añadiendo 12,5 mL de etanol (Merck) a un matraz aforado de 50 mL que se enrasó con agua. En otro matraz aforado de 50 mL se echaron 6260 μL de una disolución acuosa de amoníaco (29% de pureza, $d=0,9 \text{ g mL}^{-1}$, $PM=35,05 \text{ g mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich), que se enrasó con la disolución etanólica anterior. La disolución amoniacal se trasvasó a un tubo de centrífuga de 100 mL con paredes gruesas de vidrio, se cubrió la boca del tubo de centrífuga con una capa de parafilm, y se calentó el tubo a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, al baño maría en una placa calefactora (IKA C-MAG HS 7) con control de temperatura mediante una sonda. La disolución se purgó con nitrógeno gaseoso.

Paralelamente, se pesaron las cantidades prefijadas de FeCl_3 hexahidratado ($PM=270,3 \text{ g mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich) y de FeSO_4 heptahidratado ($PM=278,01 \text{ g mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich), cuyos valores se recogen en la Tabla 2.1. La mezcla de los reactivos sólidos se adicionó a 5 mL de una disolución acuosa de HCl 2 M. Para facilitar la disolución, la mezcla se agitó con un imán mientras se purgó con N_2 (g) para prevenir la oxidación del Fe(II).

Cuando la disolución amoniacal alcanzó la temperatura objetivo, el tubo de centrífuga se colocó en un baño de ultrasonidos (Selecta, mod. 26557, Fig. 2.1), siempre con purga de N_2 y se vertió de golpe la disolución de sales de hierro en la disolución amoniacal. Se dejó funcionando el baño de ultrasonidos el tiempo correspondiente al ensayo (Tabla 2.1).

Una vez transcurrido el tiempo en el baño de ultrasonidos, se extrajo el imán y se centrifugó la mezcla resultante a una velocidad de 4000 r.p.m. durante 15 min (Hermle, modelo Z 320, Fig. 2.2). Mientras tanto se preparó la disolución de lavado que consistió en agua destilada purgada con N_2 gaseoso. Una vez terminado el centrifugado, se eliminó el sobrenadante y se lavó el residuo con agua. Se agitó la disolución con una varilla de teflón hasta que la mezcla fue homogénea, y se repitió el proceso. Las muestras se secaron en un desecador termostatzado a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ (Vacuo-Temp P Selecta). La cámara de secado se evacuó con una bomba de vacío (Adixen Pascal 2005SD), que se activó durante 20 h. Se pesó la muestra y se guardó en un frasco de cristal.

2.2. Caracterización estructural

2.2.1. Contenido total de hierro

Para cada muestra, los ensayos se realizaron por duplicado, se pesaron en torno a 10 mg de cada material (Tabla 2.2) en un vaso de precipitados de 100 mL. A continuación, se añadieron 4 mL de HCl 6 M, se introdujo un imán y se colocó el vaso en una placa calefactora con agitación. La temperatura se fijó en 100 °C y la velocidad de agitación en 500 r.p.m. Una vez que el ácido disolvió el material, la disolución se trasvasó a un matraz aforado de 100 mL y se enrasó con agua destilada. La disolución se guardó en un bote de plástico.

Tabla 2.2. Masa del material para el análisis del contenido total de Fe.

Material	Masa de las muestras (mg)	
	(a)	(b)
NPS_73_10	9,6	9,6
NPS_73_60	10,7	9,8
NPS_146_10	10,8	9,6
NPS_146_60	10,6	9,9

Para el análisis de la concentración de Fe en disolución por espectroscopia de absorción atómica, se diluyó la disolución madre 1:25. Con este fin, se vertieron 9,6 mL de agua destilada en un tubo de centrifuga y se añadieron 0,4 mL de la mezcla madre de hierro. Se preparó una recta de calibrado en el intervalo 1 – 5 mg L⁻¹ a partir de una disolución patrón de Fe 1,000 g L⁻¹ (Merck, ref. 1.19781.0500). Por último, se guardaron las disoluciones patrón en 6 botes de plástico.

Tabla 2.3. Volumen de la disolución madre de Fe y concentración de los patrones para la recta de calibrado.

Muestra patrón	V disolución patrón (μL)	C (mg L ⁻¹)
0	0	0
1	100	1,00
2	200	2,00
3	300	3,00
4	400	4,00
5	500	5,00

Los patrones y las disoluciones del material se analizaron en el equipo de espectroscopia de absorción atómica (Perkin Elmer, modelo 2100, Fig. 2.3). Se utilizó un caudal de aire de $8,5 \text{ L min}^{-1}$ y un caudal de acetileno de $2,5 \text{ L min}^{-1}$. La longitud de onda fue $248,3 \text{ nm}$ y la rendija $0,2 \text{ nm}$. En primer lugar, se midió la absorbancia de cada muestra patrón y se anotaron los valores para graficar la recta de calibrado, representando la absorbancia frente a la concentración. A continuación, se midió la absorbancia de la disolución del tubo de centrifuga y se interpoló el valor de su concentración a través de la recta de calibrado. Finalmente, se calculó el porcentaje de hierro del material.



Fig. 2.3. Equipo de espectroscopia de absorción atómica Perkin Elmer 2100.

2.2.2. Espectroscopia infrarroja

Los espectros FT-IR se obtuvieron con un espectrómetro Nicolet Avatar 360 FT-IR (Madison, USA) (Fig. 2.4). Se prepararon las pastillas de los materiales de forma que tuvieran una concentración de 1% en masa, mediante una mezcla con KBr. Las pastillas se mantuvieron en una estufa a 423 K durante 2 horas para minimizar la cantidad de agua absorbida. Los espectros se registraron con 32 barridos y una resolución de 2 cm^{-1} . Antes de medir los espectros se corrigió la señal debida a la presencia de dióxido de carbono y agua en la atmósfera.



Fig. 2.4. Espectrómetro Nicolet Avatar 360 FT-IR.

2.2.3. Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X (XRD) se obtuvieron a temperatura ambiente utilizando un difractómetro Siemens D-5000 (Fig. 2.5), equipado con un ánodo de cobre giratorio y un monocromador de grafito utilizado para seleccionar la longitud de onda $\text{Cu K}\alpha$ 1, 2. El dispositivo trabajó con un potencial de 40 kV e intensidad de 30 mA. Las mediciones se registraron de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ con un desplazamiento $\Delta(2\theta)$ de paso de 0.02° y un tiempo de integración de 20 s.

La estimación del tamaño de los dominios magnéticos se realizó con la ecuación de Scherrer (Ec. 2.1), una fórmula que relaciona el tamaño de las partículas submicrométricas, en un sólido con el ensanchamiento de un pico en un patrón de difracción. Se utiliza en la determinación del tamaño de partículas de cristales en forma de polvo.

$$D_N = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad \text{Ec. 2.1}$$

D_N es el tamaño medio de los dominios ordenados (cristalinos), que pueden ser más pequeños o iguales al tamaño del grano; K es un factor de forma adimensional, que en este trabajo es 0,89; λ es la longitud de onda de rayos X, que tiene un valor de 0,15418 nm; y β es la anchura del pico a la mitad de la intensidad máxima (FWHM), después de restar la línea instrumental que ensancha, en radianes; θ es el ángulo de Bragg.



Fig. 2.5. Equipo de rayos X Diffraktometer D5000.

2.3. Propiedades magnéticas

2.3.1. Hipertermia

Se pesaron 40 mg de cada material y se depositaron en un recipiente de plástico que, a continuación, se introdujo en el centro de la bobina en el sistema de hipertermia (Fig. 2.6). Se sometió la muestra a un campo magnético alternativo de frecuencia 330 kHz provocado por una fuente de tensión de 0,7 mV. A la vez, se midió la temperatura que alcanzaba la muestra en función del tiempo mediante una sonda, dibujando la curva mediante un ordenador con el programa Neolink. Cuando se estabilizó la temperatura, se apagó la fuente de tensión y se anotaron los valores de temperatura hasta que se alcanzó la temperatura inicial.

2.3.2. Imanación

Se pesó la cantidad de material señalada en la Tabla 2.4 en una cápsula de plástico de diámetro 5 mm y longitud 15 mm. La cápsula se introdujo en un tubo de plástico de diámetro 5 mm y longitud 195 mm. A continuación, se introdujo el tubo en la máquina de Squid (Fig. 2.7). El procedimiento que se llevó a cabo es el Zero Field Cooling, que constó de dos partes: por un lado, se midió la magnetización del material sometido a un campo magnético de 100 Oe en función de la temperatura desde 10 K hasta 300 K y desde 300 K hasta 10 K; y por otro lado, se midió la imanación desde 10 K hasta 300 K con un campo magnético de 60.000 Oe. Se representaron en un ordenador los puntos de magnetización e imanación en función de la temperatura mediante el programa MPMS MultiVu.



Fig. 2.6. Sistema de hipertermia.



Fig. 2.7. Equipo de Squid Quantum Design MPMS XL.

Tabla 2.4. Masa del material para el análisis de imanación.

Material	Peso de la muestra (mg)
NPS_73_10	8,3
NPS_73_60	4,5
NPS_146_10	9,6
NPS_146_60	6,1

2.4. Estabilización de las nanopartículas

Se pesaron 22 mg del material NPS-146-10 en un matraz aforado de 100 mL por duplicado, y se le añadieron 5 mL de hidróxido de tetrametilamonio (TMA, 10% de pureza, $d=1,006 \text{ g mL}^{-1}$, $PM=91,15 \text{ g mol}^{-1}$, marca Sigma-Aldrich). A continuación, se colocó el matraz en el baño de ultrasonidos durante 5 minutos. Después, se enrasó el matraz con agua y se guardó la disolución en un frasco de cristal.

Se determinó el tamaño de las partículas por espectroscopia de correlación fotónica (Zetasizer 3000, Malvern Inglaterra, Fig. 2.8). El equipo utiliza una radiación de longitud de onda de 633 nm procedente de un láser de He-Ne. El instrumento mide el coeficiente de difusión (D) y lo convierte en tamaño (S) usando la ecuación de Stokes-Einstein. Para la medida se añadieron 2,5 mL de muestra a una cubeta de poliestireno con un paso óptico de 1 cm. El resultado final es el promedio de 10 medidas parciales.

*Fig. 2.8. Espectrofotómetro de correlación fotónica Zetasizer 3000.*

3. Resultados y discusión

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de los experimentos descritos en el capítulo 2. Este capítulo se ha dividido en cuatro apartados: síntesis de los materiales, caracterización estructural, caracterización magnética y estabilización de las nanopartículas.

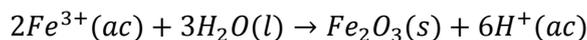
3.1. Síntesis de los materiales

La masa de los materiales y el rendimiento en cada reacción se incluyen en la Tabla 3.1. Para calcular el rendimiento de la reacción de coprecipitación se parte del supuesto de que todo el Fe^{3+} se transforma en Fe_2O_3 y que el Fe^{2+} se transforma en FeO . El reactivo $FeCl_3$ está hexahidratado, por lo que su formulación correcta es $FeCl_3 \cdot 6H_2O$; de la misma manera el reactivo $FeSO_4$ está heptahidratado, por lo que su formulación debe ser $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Sabiendo que la masa molar del reactivo $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ es $270,3 \text{ g mol}^{-1}$ y que la del reactivo $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ es $278,01 \text{ g mol}^{-1}$ se pueden calcular las cantidades teóricas de Fe_2O_3 y FeO que se deberían obtener en la reacción.

Tabla 3.1. Masa de los materiales y rendimiento de las reacciones.

Material	Masa reactivos (g)		Masa producto (g)		Rendimiento (%)
	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Teórica	Experimental	
NPS_73_10	1,09	0,56	0,461	0,2479	54
NPS_73_60	1,09	0,56	0,461	0,3163	69
NPS_146_10	2,18	1,12	0,922	0,8372	91
NPS_146_60	2,18	1,12	0,922	0,6924	75

La reacción para la obtención de Fe_2O_3 se descompone en dos fases:



Sabiendo la masa pesada y la masa molar de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, y la masa molar del Fe_2O_3 , la cantidad teórica de Fe_2O_3 se puede calcular de la siguiente manera, introduciendo un factor X, cuyo valor es 1 para los materiales NPS_73_10 y NPS_73_60 y 2 para los materiales NPS_146_10 y NPS_146_60.

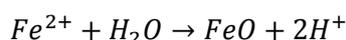
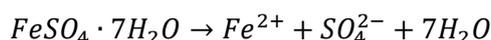
$$\text{moles } FeCl_3 \cdot 6H_2O = \frac{X \cdot 1,09 \text{ g}}{270,3 \text{ g mol}^{-1}} = X \cdot 4,033 \text{ mmol}$$

$$\text{moles } Fe^{3+} = \frac{1 \text{ mol } Fe^{3+}}{1 \text{ mol } FeCl_3 \cdot 6H_2O} \cdot X \cdot 4,033 \text{ mmol } FeCl_3 \cdot 6H_2O = X \cdot 4,033 \text{ mmol}$$

$$\text{moles } Fe_2O_3 = \frac{1 \text{ mol } Fe_2O_3}{2 \text{ mol } Fe^{3+}} \cdot X \cdot 4,033 \text{ mmol } Fe^{3+} = X \cdot 2,016 \text{ mmol}$$

$$\text{masa } Fe_2O_3 = X \cdot 2,016 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 159,69 \text{ g mol}^{-1} = X \cdot 316 \text{ mg}$$

De forma similar, la reacción para la obtención de FeO se descompone en dos fases:



Incluyendo el factor X, se puede calcular la cantidad teórica de FeO sabiendo su masa molar, y la masa molar y la masa pesada del $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

$$\text{moles } FeSO_4 \cdot 7H_2O = \frac{X \cdot 0,56 \text{ g}}{278,01 \text{ g mol}^{-1}} = X \cdot 2,014 \text{ mmol}$$

$$\text{moles } Fe^{2+} = \frac{1 \text{ mol } Fe^{2+}}{1 \text{ mol } FeSO_4 \cdot 7H_2O} \cdot X \cdot 2,014 \text{ mmol } FeSO_4 \cdot 7H_2O = X \cdot 2,014 \text{ mmol}$$

$$\text{moles } FeO = \frac{1 \text{ mol } FeO}{1 \text{ mol } Fe^{2+}} \cdot X \cdot 2,014 \text{ mmol } Fe^{2+} = X \cdot 2,014 \text{ mmol}$$

$$\text{gramos } FeO = X \cdot 2,014 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 71,845 \text{ g mol}^{-1} = X \cdot 145 \text{ mg}$$

Sabiendo las dos masas, se puede calcular el peso teórico total de la reacción:

$$\text{Peso total} = \text{Peso } Fe_2O_3 + \text{Peso } FeO = X \cdot 316 \text{ mg} + X \cdot 145 \text{ mg} = X \cdot 461 \text{ mg}$$

Por último, el rendimiento de la reacción (η) se calcula de la siguiente manera:

$$\eta(\%) = \frac{\text{Peso total real}}{\text{Peso total teórico}} \cdot 100$$

Sabiendo la masa teórica total y midiendo la masa obtenida experimentalmente se calcula el rendimiento de la reacción. Todos estos valores se exponen en la Tabla 3.1.

3.2. Caracterización estructural

3.2.1. Contenido total de hierro

El contenido total de hierro en las muestras se determinó por espectroscopia de absorción atómica. Los análisis se realizaron por duplicado y los datos experimentales se muestran en la Tabla 3.2. El porcentaje de hierro total varió entre 69,6% para la muestra NPS-73-60 y 60,0% para la muestra NPS-146-10. El mayor contenido de hierro corresponde a la muestra sintetizada con una concentración de Fe(III) 73 mM y Fe(II) 36 mM, siendo el tiempo de ultrasonidos 60 minutos (NPS-73-60). Además, esta muestra es la que tiene un color negro más intenso, característico de la magnetita. La muestra con menor contenido de hierro es NPS-146-10. Esta muestra se sintetizó con concentraciones de Fe(III) y Fe(II) 146 y 73 mM, respectivamente. Dado que el contenido de hierro de la muestra NPS-146-10 se encuentra entre el porcentaje de hierro teórico para el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (62,2%) y para el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (52,3%), esta muestra debe de tener un contenido elevado de hidróxidos. Como el tiempo de ultrasonidos en esta síntesis fue 10 minutos, probablemente no se completó la transformación de los hidróxidos de hierro a óxidos. Esta muestra es la que presentaba un color marrón más rojizo, propio de la maghemita.

Tabla 3.2. Contenido total de hierro en las muestras sintetizadas medido por espectroscopia atómica.

Muestra	Masa (mg)	C (mg/L)	Masa Fe (mg)	Fe (%)	Fe medio (%)
NPS-73-60a	10,7	2,990	7,475	69,86	69,62
NPS-73-60b	9,8	2,720	6,800	69,39	
NPS-146-60a	10,6	2,823	7,056	66,57	68,24
NPS-146-60b	9,9	2,769	6,922	69,92	
NPS-73-10a	9,6	2,581	6,452	67,20	66,15
NPS-73-10b	9,6	2,500	6,250	65,10	
NPS-146-10a	10,8	2,554	6,384	59,11	60,01
NPS-146-10b	9,6	2,339	5,847	60,90	

3.2.2. Espectroscopia infrarroja

La Figura 3.1. muestra los espectros FT-IR de las muestras sintetizadas con dos concentraciones de Fe(III), 73 y 146 mM, y tiempos de ultrasonidos de 10 y 60 minutos. Los espectros muestran la absorbancia en función del número de onda ($\bar{\nu}$). Dado que los espectros se prepararon manteniendo constantes la masa de muestra y bromuro potásico, y que se ha fijado la escala de cada figura, las absorbancias sirven para la comparación cuantitativa de un determinado pico. En la Tabla 3.3. se incluyen las frecuencias de vibración características y la asignación de las bandas de los materiales magnéticos (Petcharoen & Sirivat, 2012); (Magdalena et al., 2018); (Xuan Nui, Tan Phuoc, Tuyet Nhung, Thi Thuy Nga, & hi Van Thi, 2016); (Zhang et al., 2013); (Xu et al., 2005); (Andrade et al., 2009); (Li et al., 2015).

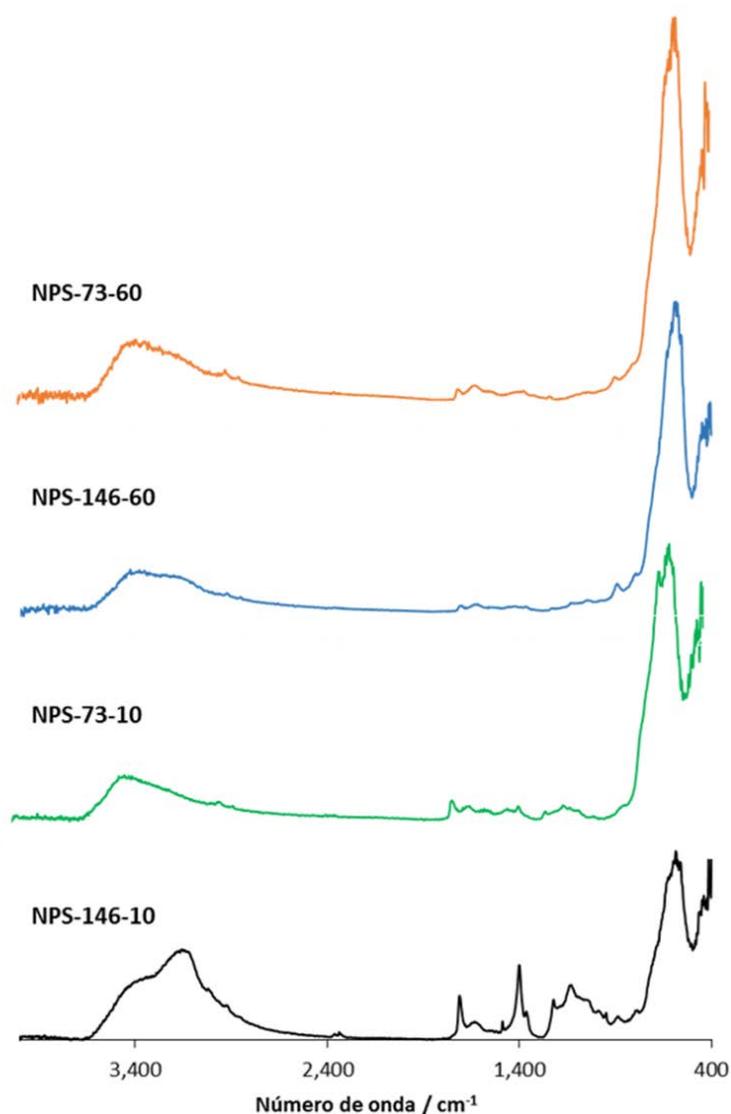


Fig. 3.1. Espectros FT-IR de las cuatro muestras.

Tabla 3.3. Frecuencias de vibración características y asignación de bandas de los materiales magnéticos.

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Tipo de vibración	Unidad estructural
3385	ν (O–H ...O)	$\equiv\text{Fe–O–H ...O}$
3171	ν (N–H ...N)	$\equiv\text{Fe–N–H ...N}$
2900	ν (C–H)	$\equiv\text{Si–C–H}_2$ (impurezas siliconas del parafilm)
1713		
1626	T_δ (O–H)	
1400	T_δ (O–H)	
1130	Fe–O–H	
592	ν_s (Fe(II)–O)	Tetraedro
585-575	ν_s (Fe(III)–O)	Tetraedro $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ maghemita
470	ν_s (Fe(II)–O)	
459	ν_s (Fe(II)–O)	Tetraedro y octaedro
440	ν_s (Fe(II)–O)	Octaedro

ν , vibración de estiramiento; ν_s , vibración de estiramiento simétrico; ν_{as} , vibración de estiramiento asimétrico; δ , flexión; T_δ , flexión fuera del plano.

Para facilitar la comparación de los espectros y el análisis de las bandas características, los espectros se pueden dividir en tres regiones. Las bandas de máxima absorbancia aparecen entre 400 y 900 cm⁻¹ (Fig.3.2). En esta zona destaca la banda cuyo máximo se encuentra en torno a 584 cm⁻¹ y que se asigna al estiramiento simétrico del enlace Fe–O en las estructuras tetraédricas. La intensidad de la absorbancia crece en el orden siguiente: NPS-146-10 < NPS-73-10 < NPS-146-60 < NPS-73-60. Cuando se representa la absorbancia de esta banda en función del porcentaje de hierro total en las muestras, se observa que la absorbancia puede describirse como una función polinómica de segundo grado del porcentaje de hierro (Figura 3.3). Sabiendo que el mínimo de la función polinómica se da para $x = -b/2a$, se deduce que la mínima absorbancia de esta banda corresponde a un porcentaje de hierro del 60%, que se aproxima al contenido de hierro del Fe(OH)₂.

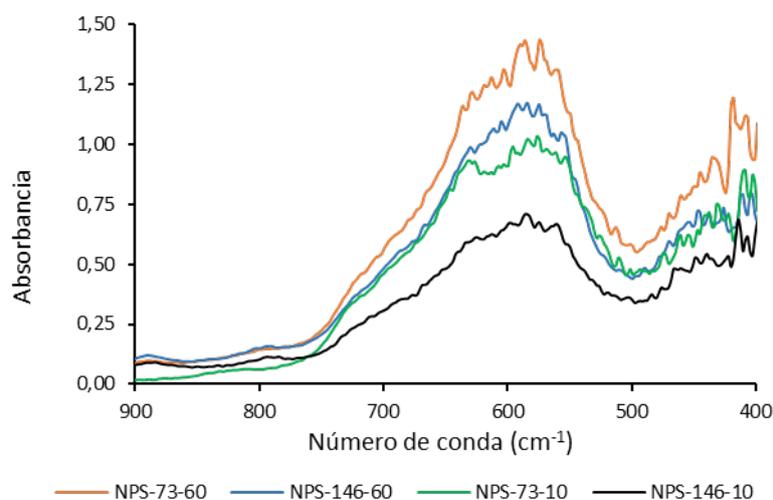


Fig. 3.2. Detalle de los espectros FT-IR en el intervalo 400-900 cm^{-1} .

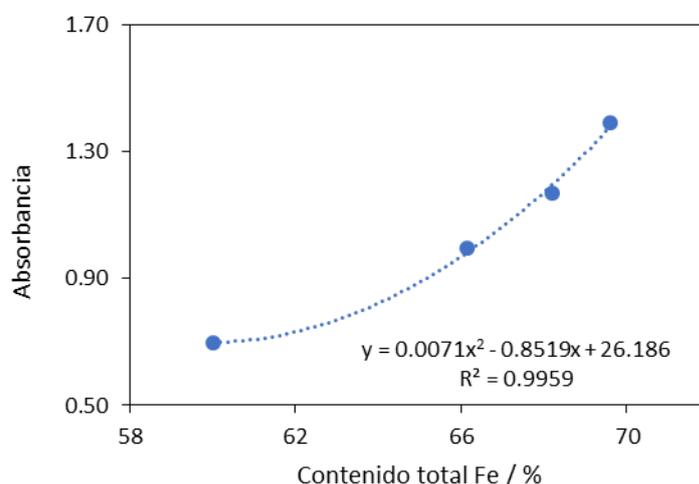


Fig. 3.3. Valores de absorbancia de la banda cuyo máximo aparece en torno a 584 cm^{-1} en función del contenido total de Fe, expresado en porcentaje.

Entre 1900 y 900 cm^{-1} aparecen algunas bandas débiles que tienen mayor intensidad en la muestra NPS-146-10, es decir, cuando el material se sintetizó con una concentración de Fe(III) 146 mM, una concentración de Fe(II) 73 mM, y el tiempo de ultrasonidos de 10 minutos. En la Figura 3.1. se aprecia que la absorbancia aumenta en orden inverso al contenido total de hierro en el material. Estas bandas corresponden a modos de vibración Fe-OH de oxihidróxidos. Una hipótesis de este comportamiento sería que la formación de magnetita se produce en dos etapas, en la primera los iones Fe(III) y Fe(II) reaccionarían con los iones OH^- para precipitar los hidróxidos que, en una segunda etapa, perderían agua y formarían el óxido correspondiente. Los resultados parecen indicar que los 10 minutos de ultrasonidos no son suficientes para completar la transformación de los hidróxidos en óxidos mixtos de Fe(III) y Fe(II).

La región entre 3700 cm^{-1} y 2900 cm^{-1} incluye una banda ancha localizada que corresponde a las vibraciones de estiramiento O-H. El ensanchamiento de la banda se asocia con la formación de puentes de hidrógeno entre los átomos de hidrógeno con carga parcial positiva y los átomos de oxígeno vecinos con carga parcial negativa. En la muestra NPS-146-10 la máxima absorbancia en esta región se da en torno a 3160 cm^{-1} , que corresponde a la tensión de estiramiento del enlace N-H. La presencia de esta vibración podría explicarse por la formación de complejos amoniacales con los iones Fe(III) y Fe(II). No obstante, serían necesarios otro tipo de análisis como espectroscopia Raman para confirmar o rechazar esta hipótesis.

3.2.3. Difracción de rayos X

Los difractogramas de rayos X de las cuatro muestras sintetizadas se muestran en la Fig. 3.4. Las muestras mostraron picos de difracción a los ángulos 2θ siguientes: $30,52^\circ$, plano (200); $35,82^\circ$, plano (311); $43,58^\circ$, plano (400); $54,04^\circ$, plano (422); $57,52^\circ$, plano (333); $63,16^\circ$, plano (440). Estos picos de difracción denotan la presencia de la estructura cristalina cúbica de la espinela inversa, típica de la magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). No hay evidencia de la presencia de otros óxidos como la goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) y la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que presentan picos característicos a $2\theta=21,22^\circ$ y $33,15^\circ$, respectivamente (Neto et al. 2018 JAC). Los difractogramas de las muestras NPS-73-60, NPS-146-60 y NPS-146-10 son similares y el pico de más intensidad es el (311), por tanto, estas tres muestras tienen una estructura cristalina similar. Sin embargo, en el difractograma de la muestra NPS-73-10 el pico de más intensidad es $2\theta=63,16^\circ$ (440).

Las constante reticular y el tamaño de los dominios cristalinos de cada muestra se recogen en la Tabla 3.4. La constante reticular se determinó a partir de la distancia d_{hkl} para el plano (311), según la Ec. 3.1.

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Las muestras NPS-73-60, NPS-146-60 y NPS-73-10 presentan un parámetro de red similar, entre 0,8323 y 0,8343, inferiores a la magnetita ($a = 0,8394\text{ nm}$) y a la maghemita ($a = 0,8346\text{ nm}$) (Mürbe, Rechtenbach, & Töpfer, 2008); (García-Jimeno, Escribano, Queralt, & Estelrich, 2012). Tanto la magnetita como la maghemita poseen una estructura cristalina cúbica espinela inversa en la cual los iones óxido forman un empaquetamiento cúbico centrado en las caras a lo largo de la dirección [111]. Sin embargo, la muestra NPS-73-10 tiene un parámetro de red de 0,8456, mayor que el de la magnetita y la maghemita. La constante de red experimental también depende del tamaño de los dominios cristalinos.

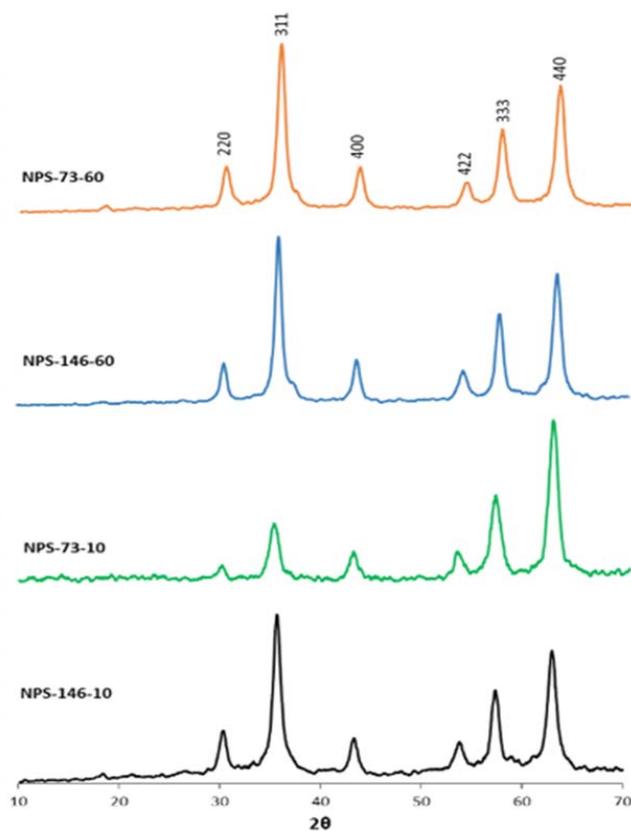


Fig. 3.4. Difractogramas de rayos X.

Tabla 3.4. Constante reticular (a) y tamaño de los dominios cristalinos (d_{XRD}).

Muestra	2θ (°)	a (nm)	β (rad)	d_{XRD} (nm)
NPS-73-60	35,72	0,8337	0,0134	10,73
NPS-146-60	35,78	0,8323	0,0118	12,26
NPS-73-10	35,20	0,8456	0,0159	9,07
NPS-146-10	35,69	0,8343	0,0136	10,64

El tamaño de los dominios cristalinos comprendidos entre 9,07 y 12,26 nm es consistente con los resultados de Tronc et al., 2004, quienes obtuvieron partículas de magnetita de 10 nm de diámetro por coprecipitación de una disolución de Fe(III)/Fe(II) con relación molar 2:1, a temperatura ambiente con una disolución acuosa de amoníaco. Para este tipo de precipitación, el pH del medio afecta al tamaño de partícula. En las condiciones experimentales de este trabajo el mayor pH corresponde a la menor concentración de sales, aunque el tiempo de ultrasonidos también afecta a las condiciones.

3.3. Propiedades magnéticas

3.3.1. Curvas de magnetización

Las curvas de magnetización de enfriamiento a campo cero “Zero Field Cool (ZFC)” y de enfriamiento con campo “Field Cool (FC)” se muestran en la Figura 3.5. Las curvas de imanación están representadas en un intervalo de temperaturas de 10 K a 300 K. Las muestras NPS73-10, NPS-73-60 y NPS-146-10 tienen curvas ZFC-FC similares; para una temperatura inicial de 10 K, el valor de imanación fue en torno a $1,54 \text{ emu g}^{-1}$, con ligeras variaciones. Al aumentar la temperatura, se incrementó la imanación. Las curvas tienen un punto de inflexión en el cual la pendiente es máxima, siendo su magnitud mayor para la muestra NPS-73-60. Las temperaturas del punto de inflexión fueron las siguientes: NPS-73-10, 100 K; NPS-73-60, 161 K; y NPS-146-10, 163 K. La curva ZFC – FC de la muestra NPS-146-60 difiere de las curvas descritas anteriormente. La pendiente es inferior a la de otras muestras y disminuyó conforme aumentó la temperatura. El punto de inflexión fue 245 K.

Un análisis de la respuesta de la magnetización, teniendo presentes los espectros FT-IR, revela que la muestra con mayor imanación, NPS-73-60, es la de mayor absorbancia para la banda 580 cm^{-1} (Fig. 3.2). Sin embargo, la muestra NPS-146-10 tiene un espectro FT-IR en el que aparecen bandas de mayor intensidad que con las otras muestras en la región $900 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3.1), aunque tiene un comportamiento magnético similar a la muestra NPS-73-10. Según esta comparación, el tiempo de ultrasonidos puede afectar a la magnetización. Cuando se analiza la magnetización y se tiene en cuenta el tamaño de los dominios cristalinos se observa que la muestra con peor respuesta magnética, NPS-146-60, es la que presenta mayor diámetro, 12,26 nm.

El material NPS-146-60 tiene el valor más bajo de imanación ($5,01 \text{ emu g}^{-1}$) (Tabla 3.5). El orden de imanación de menor a mayor según el material es $\text{NPS-146-60} < \text{NPS-146-10} < \text{NPS-73-10} < \text{NPS-73-60}$. Por otro lado, se observa que los valores de imanación de NPS-146-10 y NPS-73-10 difieren poco, mientras que NPS-73-60 y NPS-146-60 tienen los valores máximo y mínimo, respectivamente. Esto indica que a bajos valores de tiempo de ultrasonidos la diferencia en la imanación es pequeña, mientras que a valores más altos es considerable. De este resultado se puede deducir que cuando el tiempo de ultrasonidos es suficiente, una mayor concentración de Fe implica un valor de imanación a 10 K más bajo.

Otro resultado que se obtiene de las gráficas es que parece ser que la temperatura de bloqueo más baja se da para el material NPS-146-10, ya que las curvas de Zero Field Cool y Field Cool están muy próximas a la temperatura de 300 K. El material NPS-146-60 también parece tener una temperatura de bloqueo cercana a 300 K, pero no se puede saber con certeza, ya que no se ha medido.

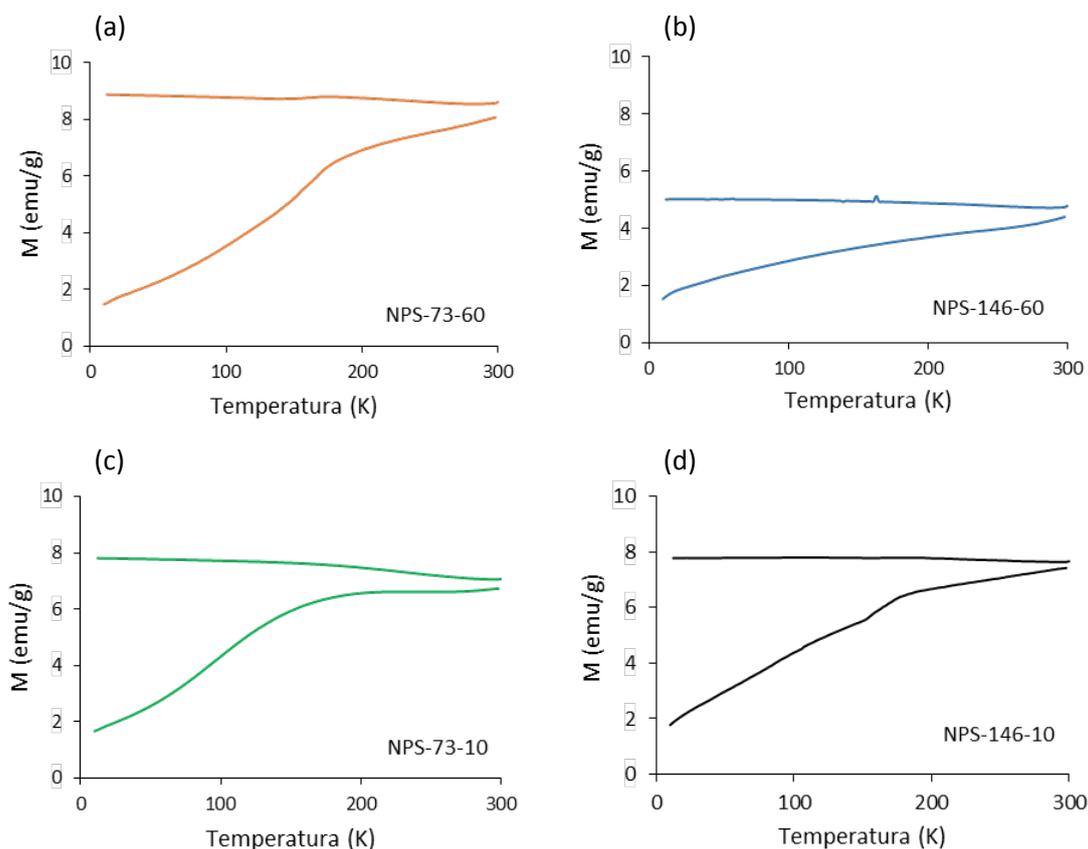


Fig. 3.5. Curvas de magnetización con enfriamiento a campo cero (ZFC) y enfriamiento con campo (FC) de las muestras (a) NPS-73-60, (b) NPS-146-60, (c) NPS-73-10 y (d) NPS-146-10.

Tabla 3.5. Propiedades magnéticas y térmicas de los materiales. La imanación se obtuvo a 10 K en el proceso FC.

Material	Imanación (emu g ⁻¹)	Pendiente (°C s ⁻¹)	Q (W mol ⁻¹)
NPS-73-60	8,88	5.90	845
NPS-73-10	7,81	4.62	662
NPS-146-10	7,78	2.63	377
NPS-146-60	5,01	0.78	112

3.3.2. Ensayos de hipertermia

La Fig. 3.6. muestra las curvas de los ensayos de hipertermia en las que se representa (a) la variación de la temperatura frente al tiempo y (b) un detalle en el intervalo de tiempo inicial. Las curvas pueden describirse por dos curvas exponenciales, una cuando se aplica el campo magnético, y la segunda en el enfriamiento sin campo. Como la cantidad de muestra para el ensayo fue la misma, 40 mg, la pendiente inicial (Tabla 3.5) y la temperatura asintótica permiten comparar cuantitativamente la respuesta de las muestras. La pendiente varió entre $5,90 \text{ K s}^{-1}$ para la muestra NPS-73-60 y $0,78 \text{ K s}^{-1}$ para la muestra NPS-146-60. Las muestras sintetizadas con una concentración de Fe(III) 73 mM tienen mayor pendiente que las muestras sintetizadas con el doble de concentración de hierro.

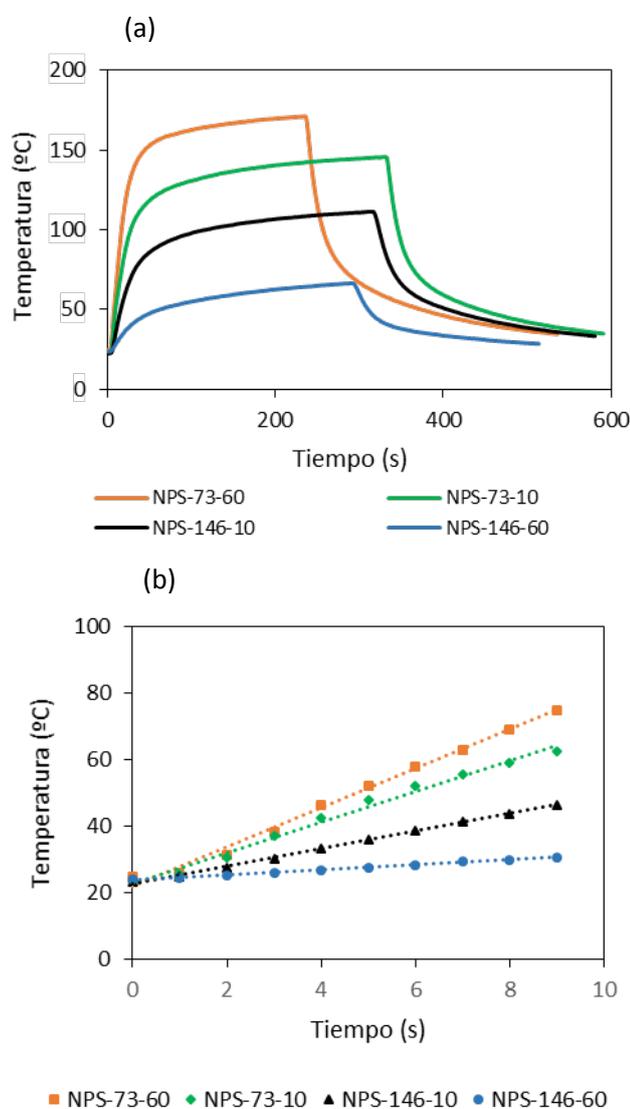


Fig. 3.6. Curvas de hipertermia: (a) representa la variación de la temperatura en función del tiempo y (b) el detalle de la pendiente inicial.

La hipertermia se estimó también a partir de la extrapolación de la rama asintótica hasta cortar con el eje de ordenadas a tiempo cero. La secuencia de temperaturas sigue la misma tendencia que la descrita para la pendiente inicial de las curvas. La mayor temperatura es 161 °C para la muestra NPS-73-60 y 57 °C para la muestra NPS-146-60.

La pendiente inicial de las curvas de hipertermia permite calcular la potencia calorífica absorbida por las muestras a partir de la masa pesada (40 mg) y del calor específico de la magnetita ($143,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). El cálculo de la potencia calorífica (W mol^{-1}) se realizó con la Ec. 3.2. y los valores obtenidos, expresados como potencia calorífica molar, se recogen en la Tabla 3.5.

$$\frac{\dot{Q}}{n} = C \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} = 143,3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Los materiales tienen un comportamiento frente a la potencia calorífica absorbida similar al que se daba en el SQUID con la imanación a 10 K en el proceso FC. El orden de menor a mayor del valor de la potencia calorífica es NPS-146-60 < NPS-146-10 < NPS-73-10 < NPS-73-60. Se observa una relación inversa de la energía absorbida frente a la concentración de hierro. Cuando el material está expuesto a un mayor tiempo de baño de ultrasonidos, la diferencia entre las muestras con diferente concentración de Fe se hace más notable.

3.4. Estabilización de las nanopartículas

El ensayo de estabilización de las nanopartículas se realizó para la muestra NPS-146-10, a la que se le añadió una disolución de hidróxido de tetrametilamonio, como se ha descrito en el Apartado 2.4. La suspensión de las partículas coloidales es estable desde el día de la preparación hasta hoy, más de tres meses. Las Fig. 3.7 (a) y (b) muestran la distribución de tamaño para los coloides en dos ensayos diferentes de preparación. En la Fig. 3.7 (a) se observa que aparecen dos picos de intensidad. Esto indica que hay dos tipos de partículas, siendo los valores de tamaño correspondientes a los picos de máxima intensidad 97,9 nm y 618 nm. El valor medio de tamaño medido fue 87,2 nm (Tabla 3.6). En la Fig. 3.7 (b) aparece solamente un pico de intensidad, a 160,6 nm. En este caso, el valor medio del tamaño fue 134,4 nm.

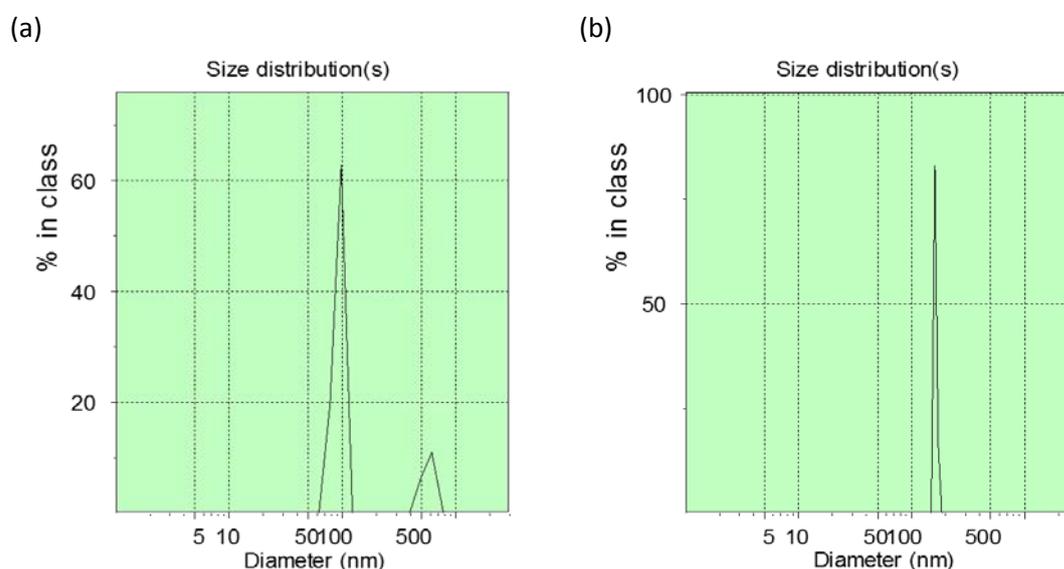


Fig. 3.7. Distribuciones del tamaño de partícula de las muestras estabilizadas: (a) NPS-146-10 (I) y (b) NPS-146-10 (II).

Tabla 3.6. Tamaño medio de las muestras estabilizadas.

Muestra	Tamaño medio (nm)
NPS-146-10 (I)	87,2
NPS-146-10 (II)	134,4

De estos resultados se puede decir que existe reproducibilidad, ya que los tamaños de ambas muestras estabilizadas son de un orden de magnitud parecido, además de que se consiguió la estabilización en ambas muestras. El tamaño de las partículas estabilizadas es de en torno a 100 nm, lo que es indicador de que el TMA es un estabilizador adecuado.

4. Conclusiones

Este proyecto fin de estudios ha abordado la síntesis de nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro por el método de coprecipitación. La estructura de los materiales se ha caracterizado por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y difracción de rayos-X (DRX). Se han determinado las propiedades magnéticas y se han ensayado los materiales para aplicaciones de hipertermia. El análisis de los resultados y la discusión de los mismos permiten alcanzar las siguientes conclusiones:

1. El mayor porcentaje de hierro correspondió a la muestra sintetizada con una concentración de Fe(III) 73 mM y de Fe(II) 36 mM, y un tiempo de ultrasonidos de 60 minutos. La muestra sintetizada con doble concentración de sales de hierro y 10 minutos en el baño de ultrasonidos presentó el menor porcentaje de Fe, que es del orden del porcentaje de Fe en los hidróxidos de Fe(III) y Fe(II).
2. La banda de mayor absorbancia en los espectros infrarrojos apareció en torno a 584 cm^{-1} y se asocia con el estiramiento asimétrico del enlace Fe-O en las estructuras tetraédricas.
3. Los difractogramas de rayos X de las cuatro muestras denotan la presencia de la estructura cristalina cúbica de la espinela inversa, típica de la magnetita y la maghemita. No hay evidencia de la presencia de otros óxidos como la goethita y la hematita. El tamaño de los dominios cristalinos está comprendido entre 9,07 y 12,26 nm.
4. Los ensayos de hipertermia y SQUID mostraron en todos los casos respuestas magnéticas en los materiales. La muestra con mayor imanación en los ensayos de hipertermia fue la que contenía mayor porcentaje de hierro y mayor absorbancia en la banda de 584 cm^{-1} del espectro de infrarrojo.
5. Las nanopartículas de óxido de hierro tratadas con hidróxido de tetrametilamonio forman una suspensión coloidal estable. El tamaño medio de los coloides fue aproximadamente de 100 nm.

5. Bibliografía

- Andrade, a L., Souza, D. M., Pereira, M. C., Fabris, J. D., Domingues, R. Z., Federal, U., ... Horizonte, B. (2009). Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with silica through a sol-gel approach (Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas revestidas com sílica através de um processo sol-gel). *Nano*, 55, 420-424. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132009000400013>
- Askeland, D. R. (2009). *Essentials of Material Science and Engineering*.
- Benz, M. (2012). Superparamagnetism : Theory and Applications. *Superparamagnetism : Theory and Applications*, 1-27.
- Bruvera, I. J., Mendoza Zélis, P., Pilar Calatayud, M., Goya, G. F., & Sánchez, F. H. (2015). Determination of the blocking temperature of magnetic nanoparticles: The good, the bad, and the ugly. *Journal of Applied Physics*, 118(18), 1-7. <https://doi.org/10.1063/1.4935484>
- Bumb, A., Brechbiel, M. W., Choyke, P. L., Fugger, L., Eggeman, A., Prabhakaran, D., ... Dobson, P. J. (2008). *Synthesis and characterization of ultra-small superparamagnetic iron oxide nanoparticles thinly coated with silica*. Recuperado a partir de <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2600798>
- Burger, T., Emmerling, A., Fricke, J., & Weth, M. (1997). Aerogels – Production, properties and applications. *KONA Powder and Particle Journal*, 15(May), 32-42. <https://doi.org/10.14356/kona.1997008>
- Callister, W., & Rethwisch, D. (2007). *Materials science and engineering: an introduction. Materials Science and Engineering* (Vol. 94). [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(87\)90343-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(87)90343-0)
- Cornell, R. M. (, & Schwertmann, U. ((2003). *The Iron oxides : structure, properties, reactions, occurrences and uses / R. M. Cornell, U. Schwertmann*. Recuperado a partir de <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cat03043a&AN=bupn.00188446&site=eds-live>
- Ebrahimisadr, S., Aslibeiki, B., & Asadi, R. (2018). Magnetic hyperthermia properties of iron oxide nanoparticles: The effect of concentration. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 549(March), 119-121. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2018.02.014>
- García-Jimeno, S., Escribano, E., Queralt, J., & Estelrich, J. (2012). *External magnetic field-induced selective biodistribution of magnetoliposomes in mice*. Recuperado a partir de <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3479069>
- Heeris, J. (2005). The Use of Magnetometry Techniques to Characterise the Size Distribution of Magnetic Nanoparticles, 1-36.
- Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., & Muller, R. N. (2008). Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chemical Reviews*, 108(6), 2064-2110. <https://doi.org/10.1021/cr068445e>

- Li, S., Zhang, T., Tang, R., Qiu, H., Wang, C., & Zhou, Z. (2015). Solvothermal synthesis and characterization of monodisperse superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 379, 226-231. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.12.054>
- Magdalena, A. G., Silva, I. M. B., Marques, R. F. C., Pipi, A. R. F., Lisboa-Filho, P. N., & Jafelicci, M. (2018). EDTA-functionalized Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 113(June 2017), 5-10. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2017.10.002>
- Massart, R. (1981). Preparation of Aqueous Magnetic Liquids in Alkaline and Acidic Media. *IEEE Transactions on Magnetics*, 17(2), 1247-1248. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1981.1061188>
- Morales, M. P., S., Montero, M. I., Serna, C. J., Roig, A., Casas, L., ... Sandiumenge, F. (1999). Surface and Internal Spin Canting in γ -Fe₂O₃ Nanoparticles. *Chemistry of Materials*. Recuperado a partir de <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=edo&AN=ejs1064694&site=eds-live>
- Mürbe, J., Rechtenbach, A., & Töpfer, J. (2008). Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications. *Materials Chemistry and Physics*, 110(2), 426-433. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.02.037>
- Petcharoen, K., & Sirivat, A. (2012). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Materials Science & Engineering B*, 177(5), 421-427. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.01.003>
- Tronc, E., Noguès, M., Chanéac, C., Lucari, F., D'Orazio, F., Grenèche, J. M., ... Testa, A. M. (2004). Magnetic properties of γ -Fe₂O₃ dispersed particles: size and matrix effects. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 272(Part 2), 1474-1475. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.12.171>
- Wu, W., Wu, Z., Yu, T., Jiang, C., & Kim, W. S. (2015). Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16(2), 23501. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/2/023501>
- Xu, X. Q., Shen, H., Xu, J. R., Xu, J., Li, X. J., & Xiong, X. M. (2005). Core-shell structure and magnetic properties of magnetite magnetic fluids stabilized with dextran. *Applied Surface Science*, 252(2), 494-500. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.01.027>
- Xuan Nui, P., Tan Phuoc, N., Tuyet Nhung, P., Thi Thuy Nga, T. T., & hi Van Thi, T. (2016). Synthesis and characterization of chitosan-coated magnetite nanoparticles and their application in curcumin drug delivery. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 7(4), 1-9. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/7/4/045010>
- Zhang, S., Zhang, Y., Liu, J., Xu, Q., Xiao, H., Wang, X., ... Zhou, J. (2013). Thiol modified Fe₃O₄@SiO₂ as a robust, high effective, and recycling magnetic sorbent for mercury removal. *Chemical Engineering Journal*, 226, 30-38. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.060>

